

学校编码: 10384  
学号: 32420141152233

分类号\_\_\_密级\_\_\_  
UDC\_\_\_

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

硅基量子点异质结太阳能电池的关键材料制备及性能研究

Research on the fabrication and performance of the key materials of silicon-based quantum dot heterojunction solar cells

渠亚洲

指导教师姓名: 程 其 进 副教授  
专 业 名 称: 光 伏 工 程  
论文提交日期: 2017 年 04 月  
论文答辩时间: 2017 年 05 月  
学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_  
评阅人: \_\_\_\_\_

2017 年 05 月

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

## 摘要

传统化石能源的存储量逐渐减少，其消耗所产生的环境污染日趋严重，发展能源的新形式成了世界各国能源发展的一致共识。在各种新能源中，太阳能发电技术在革新着能源的构成。

本论文重点是研究一种新型硅基量子点异质结太阳能电池的关键材料制备及性能研究，这种电池的结构是采用 P 型单晶硅作为衬底，在其上生长纳米晶体硅薄膜作为本征层，N 型镶嵌有硅量子点的非晶碳化硅薄膜作为窗口层，然后使用氧化锌纳米棒阵列作为太阳能电池的减反射层。

为了制备出所设计的太阳能电池，本论文进行了如下的实验研究：

1. 本文应用等离子体增强化学气相沉积系统（PECVD），制备了一系列的富硅非晶碳化硅薄膜，研究了不同功率及退火温度下碳化硅薄膜的结构及性能。通过各种表征设备对薄膜的结构及性能进行分析，发现随着功率的增加，薄膜内晶化率随之降低，且薄膜内硅量子点的尺寸随之减小，同时薄膜的光学带隙随着功率的增加而增大，这与硅量子点的量子尺寸效应有关。另外，在退火温度为 800 °C 时，薄膜内非晶相占很大比例，随着退火温度从 800 °C 升高到 900 °C，薄膜内非晶态逐渐向晶态转变，且退火温度到达 1000 °C 时，薄膜的晶粒尺寸变大，薄膜的光学带隙随之减小。
2. 本文应用 PECVD 系统，制备了不同功率变化下氢化纳米晶体硅薄膜。通过各种表征设备对薄膜的结构及性能进行分析，随着功率的增加，薄膜内硅纳米晶粒的尺寸随着减小，且薄膜的晶化率也在降低，这主要是由于随着功率的增加，反应气体加速电离，薄膜沉积速率加快，临界成核自由能降低，导致薄膜的临界晶核尺寸减小。
3. 本文应用化学水浴法制备氧化锌纳米棒阵列，同时制备了三种多晶硅太阳能电池以研究氧化锌纳米棒阵列的减反射性能。通过各种表征设备对氧化锌纳米棒阵列的结构及性能进行分析，发现所制备的氧化锌纳米棒

阵列有较好的纤锌矿结构，纳米棒择优沿着 [0001]方向生长。以氧化锌纳米棒阵列作为减反射层的多晶硅太阳能电池，有较好的电学性能，将光电转换效率从 2.27%提升到 6.61%。经过实验对比，发现氧化锌纳米棒阵列具有极好的减反射效果。

关键词：太阳能电池；硅量子点；异质结；氧化锌

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

With the decrease of traditional fossil energy storage and accompanying increase of serious environmental pollution arising from the consumption of fossil energy, development of new forms of energy has become a consensus of world energy development. Among a variety of new kinds of energy, solar energy revolutionizes the constituent of new energy sources.

This paper focuses on the research of the key materials of a new type of silicon-based heterojunction quantum dot solar cells. In this solar cell, we utilize p-type single crystal silicon as a substrate, nanocrystalline silicon thin film as an intrinsic layer, n-type silicon quantum dots embedded in an amorphous silicon carbide matrix as a window layer, as well as ZnO nanorod arrays (NRAs) as an antireflective layer.

In order to fabricate the designed solar cells, the experimental research of the thesis is as follows:

1. We have prepared a series of silicon-rich amorphous silicon carbide thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition system (PECVD). Structure and properties of these thin films were studied under different RF powers and annealing temperatures. Through a variety of advanced facilities to characterize the structure and properties of thin films, it is found that with the increase of RF power, thin film crystallization rate and grain size of silicon quantum dots decrease, while optical band gap of thin films increases. In addition, when the annealing temperature is 800 °C, amorphous phase in thin films occupies a large part. However, when the annealing temperature increases to 900 °C, much of the amorphous phase in thin film gradually transforms into crystalline phase. When the annealing temperature reaches 1000 °C, grain size becomes large and thin film optical band gap decreases.
2. We have prepared a series of hydrogenated nanocrystalline silicon films under

different RF powers by PECVD. Through a variety of advanced facilities to characterize the structure and properties of thin films, it is found that with the increase of RF power, both the grain size and the crystallization rate of thin film decrease. This is because the increased RF power accelerates the ionization of reactive gas, increases the deposition rate of thin films, and therefore decreases the critical nucleation free energy, which gives rise to the decrease of critical nucleus size of thin films.

3. In this work, we have employed a simple and cheap chemical bath deposition method to prepare ZnO nanorod arrays and fabricated three types of polycrystalline silicon solar cells to investigate the antireflective performance of ZnO NRAs. Through a variety of advanced facilities to characterize ZnO NRAs, it is found that the synthesized ZnO NRAs feature a perfect crystalline wurzite structure and have a preferential growth along [0001] direction. The photovoltaic conversion efficiency increases from 2.27% for the polycrystalline silicon solar cells without using any antireflective layer to 6.61% for the polycrystalline silicon solar cells using ZnO NRAs as an antireflective layer. Through experimental comparison, we find that ZnO NRAs have a very good antireflective effect.

Key words: Solar cells; silicon quantum dots; heterojunction; zinc oxide.

# 目 录

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 摘 要.....                          | I   |
| Abstract.....                     | III |
| 第一章 绪 论.....                      | 1   |
| 1.1 引言.....                       | 1   |
| 1.2 太阳能电池的发展历史.....               | 2   |
| 1.3 硅基太阳能电池.....                  | 4   |
| 1.4 本论文主要内容.....                  | 7   |
| 第二章 样品的制备及表征.....                 | 10  |
| 2.1 引言.....                       | 10  |
| 2.2 样品的制备.....                    | 10  |
| 2.2.1 等离子体增强化学气相沉积.....           | 10  |
| 2.2.2 磁控溅射.....                   | 16  |
| 2.3 样品的表征.....                    | 18  |
| 2.3.1 X 射线衍射仪 (XRD).....          | 18  |
| 2.3.2 拉曼光谱 (Raman).....           | 19  |
| 2.3.3 傅里叶变换红外光谱 (FTIR).....       | 19  |
| 2.3.4 扫描电子显微镜 (SEM).....          | 20  |
| 2.3.5 透射电子显微镜 (TEM).....          | 20  |
| 2.3.6 紫外-可见分光光度计 (UV-VIS).....    | 21  |
| 2.3.7 IV 测试仪.....                 | 21  |
| 2.3.8 外量子效率测试仪.....               | 22  |
| 2.4 本章总结.....                     | 22  |
| 第三章 硅量子点镶嵌于富硅非晶碳化硅薄膜的制备及性能研究..... | 23  |
| 3.1 引言.....                       | 23  |
| 3.2 硅量子点镶嵌于富硅非晶碳化硅薄膜的制备.....      | 24  |



|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| 3.3 功率对薄膜结构及性能的影响 .....               | 26        |
| 3.3.1 薄膜的结构 .....                     | 26        |
| 3.3.2 薄膜的光学性质 .....                   | 31        |
| 3.3.3 小结 .....                        | 33        |
| 3.4 退火温度对薄膜的结构及性能的影响 .....            | 33        |
| 3.4.1 薄膜的结构 .....                     | 33        |
| 3.4.2 薄膜的光学性质 .....                   | 38        |
| 3.4.3 小结 .....                        | 38        |
| 3.5 本章总结 .....                        | 39        |
| <b>第四章 氢化纳米晶体硅薄膜的制备及性能研究</b> .....    | <b>40</b> |
| 4.1 引言 .....                          | 40        |
| 4.2 氢化纳米晶体硅薄膜的制备 .....                | 40        |
| 4.3 XRD 结果分析 .....                    | 41        |
| 4.4 Raman 结果分析 .....                  | 42        |
| 4.5 本章总结 .....                        | 44        |
| <b>第五章 氧化锌纳米棒阵列作太阳能电池减反射层研究</b> ..... | <b>45</b> |
| 5.1 引言 .....                          | 45        |
| 5.2 样品的制备 .....                       | 46        |
| 5.2.1 实验原料及实验仪器 .....                 | 46        |
| 5.2.2 多晶硅太阳能电池减反射层的制备 .....           | 47        |
| 5.3 氧化锌纳米棒阵列结构 .....                  | 51        |
| 5.4 氧化锌纳米棒阵列的减反射性能研究 .....            | 53        |
| 5.5 多晶硅太阳能电池的电学性能研究 .....             | 55        |
| 5.5.1 太阳能电池的基本参数 .....                | 56        |
| 5.5.2 多晶硅太阳能电池的测试 .....               | 57        |
| 5.6 本章总结 .....                        | 60        |
| <b>第六章 结果与展望</b> .....                | <b>61</b> |
| <b>参 考 文 献</b> .....                  | <b>63</b> |

硕士期间获得的科研成果.....70

致 谢.....71

厦门大学博硕士论文摘要库

# Contents

|  |     |
|--|-----|
| <b>Abstract in Chinese</b> .....   | I   |
| <b>Abstract in English</b> .....   | III |
| <b>Chapter 1 General introduction</b> .....  | 1   |
| <b>1.1 Preface</b> .....   | 1   |
| <b>1.2 History of the development of solar cells</b> .....   | 2   |
| <b>1.3 Silicon-based solar cells</b> .....   | 4   |
| <b>1.4 Main contents of the dissertation</b> .....   | 7   |
| <b>Chapter 2 Fabrication and characterization of samples</b> .....   | 10  |
| <b>2.1 Introduction</b> .....  | 10  |
| <b>2.2 Fabrication of samples</b> .....  | 10  |
| 2.2.1 Plasma-enhanced chemical vapor deposition .....  | 10  |
| 2.2.2 Magnetron sputtering.....  | 16  |
| <b>2.3 Characterization of samples</b> .....   | 18  |
| 2.3.1 X-ray diffractometer .....   | 18  |
| 2.3.2 Raman spectra.....   | 19  |
| 2.3.3 FTIR spectra .....   | 19  |
| 2.3.4 Scanning electron microscope .....   | 20  |
| 2.3.5 Transmission electron microscope.....  | 20  |
| 2.3.6 UV-VIS spectrophotometer .....   | 21  |
| 2.3.7 IV Tester.....   | 21  |
| 2.3.8 External quantum efficiency measuring instrument .....   | 22  |
| <b>2.4 Chapter summary</b> .....   | 22  |
| <b>Chapter 3 Fabrication and performance of silicon quantum dots embedded in silica-rich amorphous silicon carbide films</b> ..... | 23  |
| <b>3.1 Introduction</b> .....  | 23  |
| <b>3.2 Fabrication of silicon quantum dots embedded in silica-rich amorphous silicon carbide films</b> .....                       | 24  |
| <b>3.3 Effects of power on structure and performance of films</b> .....  | 26  |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.3.1 Structure of thin films .....   | 26        |
| 3.3.2 Optical properties of thin films .....  | 31        |
| 3.3.3 Brife summary .....   | 33        |
| <b>3.4 Effects of annealing tempreture on structure and performance of films</b> .....            | <b>33</b> |
| 3.4.1 Structure of thin films .....   | 33        |
| 3.4.2 Optical properties of thin films .....  | 38        |
| 3.4.3 Brife summary .....   | 38        |
| <b>3.5 Chapter summary</b> .....  | <b>39</b> |
| <b>Chapter 4 Fabrication and performance of hydrogenated nano-crystalline silicon films</b> ..... | <b>40</b> |
| <b>4.1 Introduction</b> .....   | <b>40</b> |
| <b>4.2 Fabrication of hydrogenated nanocrystalline silicon films</b> .....                        | <b>40</b> |
| <b>4.3 Results of XRD</b> .....   | <b>41</b> |
| <b>4.4 Results of Raman</b> .....   | <b>42</b> |
| <b>4.5 Chapter summary</b> .....  | <b>44</b> |
| <b>Chapter 5 Research on ZnO nanorod arrays for antireflection layer of solar cells</b> .....     | <b>45</b> |
| <b>5.1 Introduction</b> .....   | <b>45</b> |
| <b>5.2 Fabrication of samples</b> .....   | <b>46</b> |
| 5.2.1 Experimental materials and instruments .....  | 46        |
| 5.2.2 Fabrication of antireflection laye of polycrystalline silicon solar cells .....             | 47        |
| <b>5.3 Structure of ZnO nanorod arrays</b> .....  | <b>51</b> |
| <b>5.4 Research on antireflection of ZnO nanorod arrays</b> .....                                 | <b>53</b> |
| <b>5.5 Research on electrical performance of polycrystalline silicon solar cells</b> .....        | <b>55</b> |
| 5.5.1 Basic parameters of solar cells .....   | 56        |
| 5.5.2 Performance of polycrystalline silicon solar cells .....                                    | 57        |
| <b>5.6 Chapter summary</b> .....  | <b>60</b> |
| <b>Chapter 6 Results and outlook</b> .....  | <b>61</b> |
| <b>References</b> .....   | <b>63</b> |
| <b>Scientific research achievements</b> .....   | <b>70</b> |
| <b>Acknowledge</b> .....  | <b>71</b> |

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

在人类社会发展到信息技术的时代，能源成了不可能避免的问题。一切技术没有能源的供给，都会有停滞不前的可能，当前世界范围内，对于能源的争夺一直在悄无声息地进行着。另外，传统化石能源的存储量日益减少，化石能源的消耗所产生的环境污染日趋严重，发展新型能源成了全世界各国能源发展的共识<sup>[1]</sup>。

虽然传统的化石能源供给已经不能满足未来人们的需求，但是新型能源对于化石能源的替代却有很长的路要走。新能源是相对于传统能源之外的各种能源形式，包括太阳能、风能、生物质能、地热能等。与传统化石能源比较，新能源具备环保、储量大等特点<sup>[2]</sup>。

随着传统能源的使用，全球能源储备和环境变化面临着前所未有考验。在我国，能源消费结构中，天然气与水、风、电、核比重逐渐上升，石油比重相对平稳，煤炭比重趋于下降，与世界能源消费结构变化趋势基本相符，但我国的一次性能源构成中煤炭依然占据主导地位，所占比重依然徘徊在 70%左右<sup>[3]</sup>。

从表 1.1 可以看出，水电、核电、风电、太阳能发电及其他发电装机量逐年提升，从 2009 年的 25.5% 增长至 2015 年的 34.3%。其中太阳能发电装机量有跨越式的发展，从 2009 年所占发电装机总量的 0.003% 增长到 2015 年的 2.762%，实现了快速发展。2014 年，我国颁布了《能源发展战略行动计划（2014-2020）》，未来 6 年，我国将能源发展战略定位为绿色低碳，将可再生能源的消费比重提升，争取到 2020 年，光伏发电的装机容量达到 100 GW，生物质能发电达 30 GW，风力发电的装机达到 2 亿 KW 以上。

由此可见，太阳能发电在未来几年甚至十几年内，一直处于快速发展的阶段。太阳能发电技术的关键主要依赖于太阳能电池这一单元，电池的效率，成本及稳定性一直是影响太阳能电池大规模应用的重要因素，在太阳能电池的研究上，这也是占据着主要的研究方向。

表 1.1 发电装机容量 单位: MW

Table 1.1 power generation capacity unit: MW

| 年份   | 发电装机容量  | 火电      | 水电     | 核电    | 风电     | 太阳能发电 | 其他  |
|------|---------|---------|--------|-------|--------|-------|-----|
| 2009 | 874100  | 651080  | 196290 | 9080  | 17600  | 30    | 30  |
| 2010 | 966410  | 709670  | 216060 | 10820 | 29580  | 260   | 30  |
| 2011 | 1062530 | 768340  | 232980 | 12570 | 46230  | 2120  | 190 |
| 2012 | 1146760 | 819680  | 249470 | 12570 | 61420  | 3410  | 200 |
| 2013 | 1257680 | 870090  | 280440 | 14660 | 76520  | 15890 | 80  |
| 2014 | 1370180 | 923630  | 304860 | 20080 | 96570  | 24860 | 190 |
| 2015 | 1525270 | 1005540 | 319540 | 27170 | 130750 | 42180 | 90  |

资料来源: 中华人民共和国国家统计局:《2016 我国统计年鉴》, 我国统计出版社, 2016 年

## 1.2 太阳能电池的发展历史<sup>[4-6]</sup>

太阳能电池的由来, 可以追溯到 1839 年, 法国科学家 A. E. Becquerel 发现了一种现象: 在电解液中, 插入两块电极, 在其中一块电极上照射可见光, 可以产生电能。在 1954 年, 美国 Bell 实验室研制出了最早的单晶硅太阳能电池, 当时的光电转换效率仅有 4.5%。早先太阳能电池的研发动机主要是为偏远地区提供电力, 可是由于转换效率低, 成本高, 缺乏市场的大范围推广。在 1958 年, 美国将单晶硅太阳能电池应用到人造卫星上面, 作为人类探索外太空的动力来源之一。此时的太阳能电池的价格依旧昂贵, 无法使其在其他领域进行应用, 到了二十世纪七十年代, 中东战争爆发, 导致世界大范围内的能源危机, 由此人们再度对太阳能的应用给予重视。时间推进到二十世纪八九十年代, 太阳能电池的开发研究不断发展, 澳大利亚新南威尔士大学研制出了转换效率达到 24.5% 的单晶硅太阳能电池<sup>[7]</sup>, 此后, 晶硅太阳能电池的效率提升放缓。为了减少硅材料在制备过程中产生的能量消耗, 在其它太阳能电池材料方面, 化合物及有机半导体材料的研究在快速发展, 如 CIGS 薄膜太阳能电池<sup>[8, 9]</sup>、钙钛矿太阳能电池<sup>[10, 11]</sup>等, 这些材料的应用研究可以在很大范围内减少硅材料的制备产生的能量消耗, 进而降低太阳能电池的成本。

随着科学技术的发展，太阳能电池的应用也得到了越来越多国家的关注<sup>[12]</sup>。德国是全球光伏市场的引领者，早在 1990 年，德国政府就提出了“2000 太阳屋顶计划”，之后在 1997 年提出“十万屋顶计划”，2000 年初通过了可再生能源法，在法律上对太阳发电及其补贴进行了规定，在 2004 年又提出了上网电价法，对太阳能发电用户给予不同的补贴，期限为 20 年，这些举措都很大程度上刺激了太阳能电池在市场上大规模的应用。美国克林顿政府在 1997 年提出“百万太阳能屋顶”计划以及“净流量表”体制，推动了光伏与建筑一体化的应用。其它国家如日本、荷兰等，都在不同程度上实施着推动太阳能光伏发电的发展。在我国太阳能电池的发展时间较为晚，2004 年在全球可再生能源发展会议上开始提出“到 2010 年太阳能装机规模达到 0.45 GW”，2006 年颁布实施《可再生能源法》，之后在 2010 年实施金太阳示范工程，2015 年提出光伏领跑者计划等。

在各国政府的大力支持，太阳能光伏发电的发展得到了极大的保障，在 2015 年，全球累计新增装机 48 GW，同比增长 2.13%，总装机达到 236.8 GW，预计 2015 年~2020 年，全球累计新增装机量达到 369 GW。

虽然全球光伏发电装机量快速上升，但是太阳能电池的光电转换效率较低，无法全部将太阳能转换为电能。如图 1.1 所示为最新纪录太阳能电池效率图，可见实验室所制备的太阳能电池效率最高不超过 50%，达不到理想的 100%，这也进一步限制了太阳能电池的应用。太阳能电池效率的限制，主要是由于太阳光在转化为电能的过程中产生的损耗，如透过损失，这是由于半导体材料都存在一定的带隙宽度，对应光的波长，超过这一波长的太阳光就会透过材料，不会产生电子-空穴对；还有就是由于反射或者散射造成的损失；另外还有热能损失等因素<sup>[13]</sup>。这一系列的因素导致了电池的效率提升成为研究的一个主要方向，如何获得更高的太阳能电池的效率，成为科研工作者所攻坚的目标。

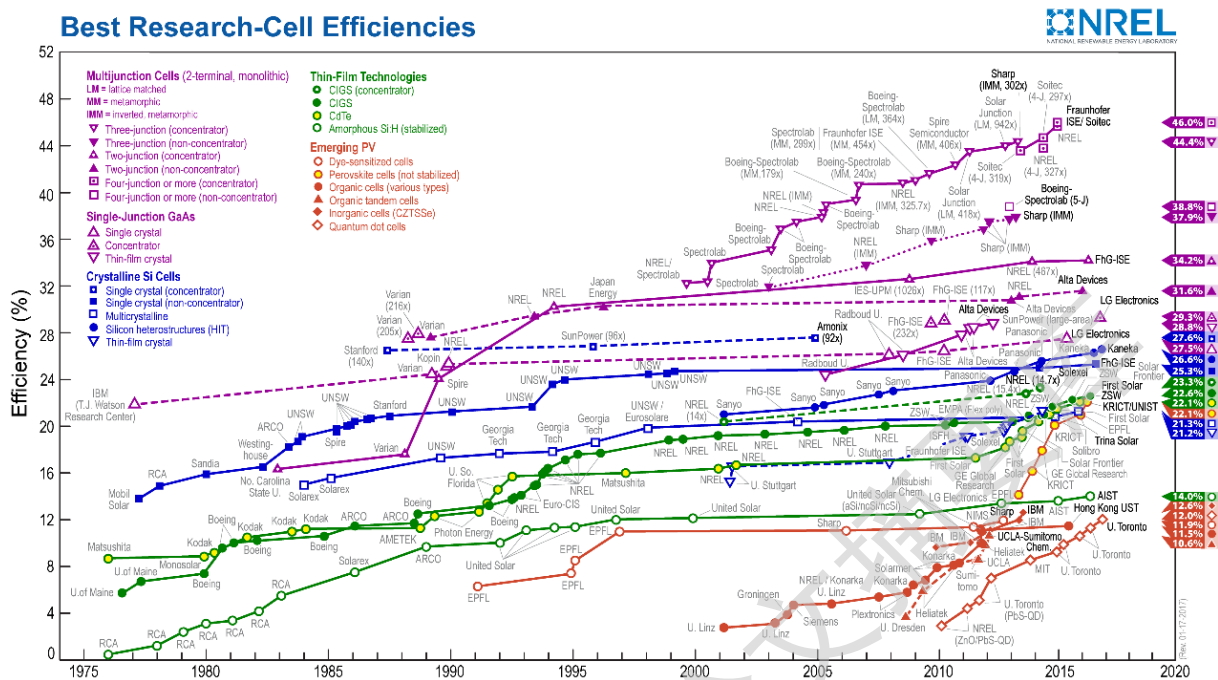


图 1.1 最新纪录太阳能电池效率图<sup>[14]</sup>

Figure 1.1 Research solar cell record efficiency chart<sup>[14]</sup>

### 1.3 硅基太阳能电池

硅太阳能电池是目前应用范围最广的太阳能电池，也是开发研究最早的一类。目前主要分为晶体硅太阳能电池、薄膜硅太阳能电池以及混合型太阳能电池<sup>[15-17]</sup>。

晶体硅太阳能电池又细分为单晶硅和多晶硅太阳能电池。单晶硅太阳能电池转换效率高，技术成熟，稳定性高，但是成本相对较高。虽然存在成本的问题，但是单晶硅太阳能电池一直是人们研究的热点，主要在于如何使得太阳能电池具有高效的光电转换效率。为此，人们研究开发各种新型结构以提升晶硅太阳能电池的光电转换效率<sup>[18]</sup>。

早在二十世纪八十年代，就提出了激光刻槽埋栅电池概念<sup>[19]</sup>。这种结构的太阳能电池具有转换效率高、工艺简单易工业化生产等优势，获得广泛的关注。这种电池的结构除了常规的绒面、钝化层、背场等，还有其独特性，即用激光在硅片表面刻槽，然后在槽内制作电极<sup>[20]</sup>。在 1985 年，新南威尔士大学的 M. Green



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库