

Si NWs/PEDOT : PSS 杂化太阳能电池的发展现状及问题研究

李瑞科¹, 付鹏飞¹, 黄睿¹, 王泰¹, 李英峰¹, 宋丹丹¹, 申超², 赵彦², 李美成¹

(¹华北电力大学新能源电力系统国家重点实验室, 新能源材料与光电技术研究中心, 北京 102206;

²重庆材料研究院, 重庆 400707)

摘要: 硅基太阳能电池作为当前主流的光伏器件, 进一步降低成本并提升效率仍是人们努力的方向。基于此, 一方面, 可以从太阳能电池材料入手, 用硅纳米线阵列代替平板硅, 硅纳米线阵列具有优异的光学和电学性能, 可大幅减少光反射, 增加光的吸收和利用, 有望提高光伏器件的效率, 并可降低硅原料消耗, 降低材料成本; 另一方面, 将硅微纳结构与有机材料进行复合, 充分利用两种材料的优势, 制备杂化太阳能电池, 以达到增强稳定性、提高效率 and 降低成本的目的。本文概括了 Si 纳米线阵列 SiNWs/PEDOT : PSS 杂化太阳能电池的发展现状和存在的问题, 并针对相应问题的解决思路和发展方向进行了讨论。

关键词: 光伏发电; 硅纳米线阵列; 有机/无机; 杂化太阳能电池

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2014.06.006

中图分类号: TM 314

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2014) 06-602-05

Status and research development of Si NWs/PEDOT : PSS hybrid solar cells

LI Ruike¹, FU Pengfei¹, HUANG Rui¹, WANG Tai¹, LI Yingfeng¹, SONG Dandan¹, SHEN Chao², ZHAO Yan², LI Meicheng¹

(¹New Materials and Photoelectric Center, State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

²Chongqing Materials Research Institute, Chongqing 400707, China)

Abstract: At present, silicon-based solar cells are widely used, but their high cost and low efficiency limit the promotion of solar power generation still. To solve these problems, there are two approaches: first, use silicon nanowire arrays instead of planar silicon for reducing the reflection of light effectively, increasing light absorption and utilization because silicon nanowire arrays have excellent optical and electrical properties. second, using organic/inorganic hybrid solar cell materials for improving stability/efficiency and reducing costs. This paper summarized the status and the problems of the present Si NWs/PEDOT: PSS hybrid solar cells, and discussed the possible solutions and research areas.

Key words: silicon nanowire arrays; organic/inorganic; hybrid solar cells, Si NWs/PEDOT : PSS

如今人类的能源消耗 80%以上由化石燃料所提

供^[1-2]。众所周知, 化石燃料储量有限, 将逐渐消耗殆尽; 与此同时, 化石燃料燃烧会释放出大量二氧化碳和有毒气体, 使环境污染和温室效应日益严重, 这一系列问题都促进了全球可再生能源的开发与利用。

太阳能因其清洁无污染, 储量丰富、可再生等独特优势受到人们的广泛关注与青睐。据估计, 一年中太阳辐射到地球表面的能量相当于全球每年消耗能量的上万倍^[3-4]。如何利用好太阳能, 使它逐渐取代化石燃料, 成为全球几十亿人能源消耗的

收稿日期: 2014-08-25; 修改稿日期: 2014-09-20。

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目 (91333122)、面上及青年项目 (51372082, 51172069, 50972032, 61204064, 51202067); 中央高校基本科研重点及面上项目; 高等学校博士学科点专项科研基金 (201110036110006, 20120036120006, 20130036110012) 及苏州市科技计划 (SYG201215) 项目。

第一作者: 李瑞科 (1987—), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机/无机杂化太阳能电池, E-mail: rocky1986@126.com; 通讯联系人: 李美成, 教授, 博士生导师, 研究方向为太阳能电池、锂离子电池等新能源材料与器件, E-mail: mccli@ncepu.edu.cn。

主要来源,已成为科学研究的重点。太阳能电池(也称太阳电池)作为利用太阳能的主要手段之一,在过去几十年得到很大发展。近年来光伏发电在各个领域广泛应用,光伏发电站也如雨后春笋般相继建成,但光伏发电也存在不足之处。目前光伏电站使用的传统单晶硅太阳能电池板转换效率在 15%~18%,且电池板面积巨大,因此如何节省材料资本和空间资源,降低成本和提高光电转换效率成为光伏发展的首要任务^[5]。相对于传统的平板硅太阳能电池,径向纳米线阵列结构太阳电池可以利用更薄的材料而实现相同的吸收功能,因而在未来太阳能电池的研发中备受瞩目。近几年有机/无机杂化电池发展迅速,尤其是利用硅纳米线和 PEDOT:PSS 形成的异质结来分离载流子的 Si NWs/PEDOT:PSS 杂化太阳电池引起了人们的广泛关注,由于其独特的载流子传输和光吸收特性,这种新型电池在提高电池的转换效率、降低生产成本等方面将可能成为很有发展潜力的太阳电池^[6-9]。

1 传统硅太阳能电池

从 1954 年开始直至 1960 年,Prince、Loferski、Wysocki、Shockley 和 Queisser 等系统地讲述了以 pn 结为基础的太阳能电池工作的基本原理,并在 1960 年年底首次实现了硅太阳能电池的并网运行^[10-14]。传统 PN 结硅基太阳能电池的工作原理如图 1 所示。

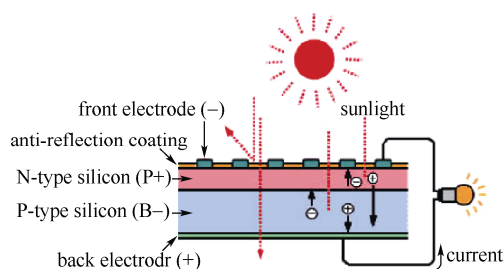


图 1 传统 PN 结硅太阳能电池的工作原理^[15]

Fig.1 Traditional PN junction silicon solar cell's working schematic^[15]

电池的主要部分可分为两种不同掺杂类型的半导体材料,工作原理是基于 PN 结的光生伏打效应:当 N 型半导体与 P 型半导体接触时,在两者的界面处就会形成 PN 结;由于存在浓度差异,多数载流子将会发生扩散,形成空间电荷区,建成从 N 型半导体指向 P 型半导体的内建电场,导致多数载流子

反向漂移;当扩散产生的电流和漂移产生的电流相等时,载流子的流动达到平衡状态;如果入射的光子能量大于 PN 结的禁带宽度,光照在 PN 结上,将会在 PN 结附近产生电子空穴对,由于内建电场的存在,光照产生的电子和空穴将向空间电荷区两端漂移,产生光生电势。此时若在两种半导体上引出电极并接上负载,负载中就会有“光生电流”通过,继而得到可利用的电能。

由于传统硅基太阳电池需要 200 μm 左右的厚度才能把光吸收完全,且电池板的面积通常都较大,所以需要大量的晶硅材料,造成初投资很大;另外传统平板硅基电池的结区离电极比较远,载流子要想有效分离需要传输很远的距离,这样就造成载流子在传输过程中复合较多,使电流减小,同时也会提高对晶硅纯度的要求,增加成本,故而需要对其进行改进。

2 Si NWs/PEDOT:PSS 杂化太阳电池发展过程

2.1 硅纳米结构的光学性能

太阳电池的光学吸收能力决定了电池性能的好坏。硅纳米阵列结构具有较大的表面积以及小于可见光波长的直径,在太阳能电池应用中展现出了独特优异的光学吸收性能。现在最常用的是利用金属催化化学刻蚀方法制备硅纳米线阵列,经研究发现其具有良好的减反射性质^[16-21]。图 2 所示是本文作者课题组对硅纳米线阵列、多孔硅、具有表面金字塔结构的单晶硅片及平面抛光单晶硅片的反射性能对比。

通过图 2 可以发现,在 300~1000 nm 的可见光

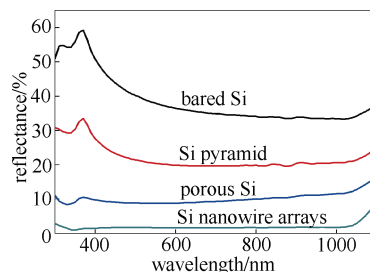


图 2 硅纳米线阵列、多孔硅、具有表面金字塔结构的单晶硅片及平面抛光单晶硅片的反射性能对比

Fig.2 The reflective properties contrast of Silicon nanowire arrays, porous silicon, the pyramid structure of silicon wafers and flat polished silicon wafer

区,硅纳米线阵列的平均反射率在3%以下,可以有效抑制光的反射,这主要得益于其独特的结构:①硅线阵列具有大的表面积;②硅线阵列具有较好的陷光效应;③入射光在硅线阵列中多次反射,逐渐被吸收,实际传播路程超过阵列的厚度。总之,无需采用抗反射层,硅纳米线阵列就表现出很好的减反射性能。

2.2 径向PN结纳米阵列结构太阳能电池

早在1978年,Shehetinin等^[25]就得出了利用径向PN结可以大幅度提高太阳能电池的转换效率的结论,随着硅纳米线技术研究的逐渐深入,2009年,Kayes等^[26]报道称基于硅纳米线阵列的径向PN结太阳电池的理论转换效率可以达到24.7%。

图3所示为载流子在传统PN结太阳电池和径向PN结硅纳米线阵列太阳电池中流动的示意图。如图所示,在传统的平面PN结硅太阳电池中,光的吸收方向与载流子的传输方向平行,因硅属于间接带隙半导体材料,为提高硅对入射光的吸收以及减少载流子在传输过程中的复合损失,需使用厚度及纯度较高的硅片,以保证大部分载流子能分离并移动到两端的电极,从而提高电池的转化效率;与之不同的是,径向PN结硅纳米线阵列结构中,光的吸收的方向和电荷收集的方向正交,在保证对入射光充分吸收的同时,也尽可能地减少了少数载流子在传输过程中的损失。如果电池中所使用材料的扩散长度小于其光学厚度,采用径向PN结硅纳米线阵列结构可以大幅度优化器件的性能,器件最佳的结构是硅纳米阵列中线体的半径与少数载流子的扩散长度相当。如对于少数载流子的扩散长度只有100 nm的低纯度硅,基于硅纳米阵列结构制备的太阳电池的转化效率可达11%,而平面硅电池的效率

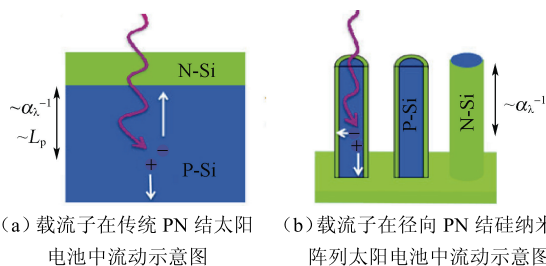


图3 载流子在传统PN结电池和径向PN结硅纳米线阵列太阳电池中流动的示意图^[15]

Fig.3 A schematic view of the carrier in the conventional PN junction solar cell and a radial PN-junction silicon nanowire arrays flowing in the battery^[15]

只有1.5%。基于以上理论研究,可在低纯度的硅材料上实现10%以上的光电转换效率。

2.3 有机/无机杂化太阳能电池

硅电池成本高的原因有两方面:一方面是原始材料的成本高,另一方面是电池的制作成本高,需要高温(>1000 °C)、高真空以及繁琐的光刻工艺等。据估计硅电池的加工成本占据了硅电池整个成本的30%左右。为降低硅太阳能电池的加工成本,人们将有机物引入硅太阳能电池,利用有机薄膜可以溶液制备的特点,将其旋涂在硅的表面作为少数载流子的传输层,其制备方法大大简化了硅电池的加工工艺。目前将有机物引入硅太阳能电池中,引起了人们的广泛兴趣,出现了百花齐放的状态,最近该杂化电池的转化效率已达到13%。

有机/无机杂化太阳能电池是一类以有机半导体材料和无机半导体材料为复合材料制备的太阳电池。其中Si NWs/PEDOT:PSS杂化电池是研究最多的结构之一,该电池既具有共轭聚合物低成本、易加工的优势,又具有无机半导体优异的光电性能,将两者的优势结合在一起,为用低成本的方式生产出高效率的电池提供了新的可能性。如图4所示为我们将Si纳米线旋涂PEDOT:PSS前后的样品的横截面扫描电镜图。

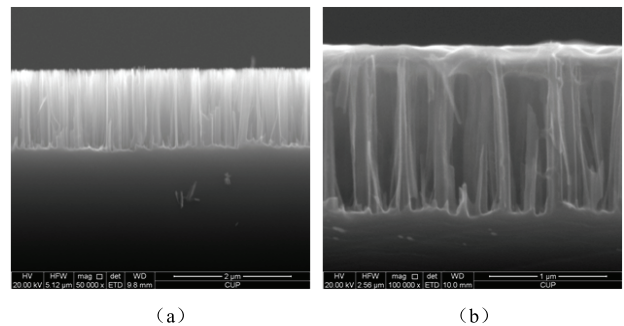


图4 硅纳米线旋涂PEDOT:PSS前后的横截面扫描电镜图
Fig.4 The cross-section SEM images of silicon nanowires before and after spin-coated PEDOT:PSS

PEDOT:PSS具有良好的成膜性和导电性,在可见光区透明度高、成本低,可采用旋涂方式在多类基片上成膜,作为新型光、电材料,PEDOT:PSS已成为目前最具应用前景的聚合物之一。近年来,PEDOT:PSS因其优异的性能,被引入硅基太阳电池中,代替P型硅与N型硅形成异质结,制备工艺要求低,降低了制作成本。目前制备的全固态硅纳米线/有机物杂化电池中,使用栅极制备大面积器件时,一

般会在器件中引入 PEDOT:PSS, 利用其高导、高透明的特性, 将其作为上电极使用以增加栅极对电荷的收集作用。在电池中, PEDOT:PSS 有两方面的作用: ① 是作为电极材料; ② 是作为空穴的传输层。因为金属栅极器件表面有 90% 以上的区域没有被金属覆盖到, 故需要通过 PEDOT:PSS 将产生的电荷收集传输到金属电极上。Si NWs/PEDOT:PSS 杂化太阳电池的示意图如图 5 所示。

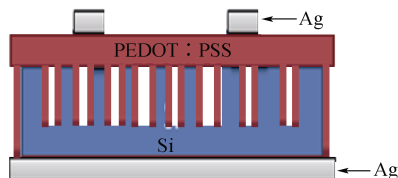


图 5 Si NWs/PEDOT:PSS 杂化电池示意图

Fig.5 The schematic of a Si NWs/PEDOT:PSS hybrid solar cell

3 Si NWs/PEDOT:PSS 太阳能电池稳定性的研究及改进

众所周知, 在有机/无机杂化太阳电池中, PEDOT:PSS 因其优异的性能, 被引入硅太阳电池, 用以简化硅太阳电池的制备工艺, 降低硅太阳电池的制作成本^[24-26]。但在制作过程中, 本文作者课题组发现基于 Si NWs/PEDOT:PSS 制备的电池的性能很不稳定, 不同课题组所报道的电池转化效率有很大差别。经过研究发现造成这种现象的原因除了与硅的表面有关, 还与 PEDOT:PSS 膜的性能有关。当 PEDOT:PSS 膜的导电率和功函数提高时, 器件的性能会得到改善, 但 PEDOT:PSS 膜的性能与它的组分和制备环境有关。PEDOT:PSS 极易吸水, 退火后能快速吸收环境中的水分, 导致薄膜的性能变差。因此, 如何制备出稳定的 PEDOT:PSS 膜, 使其性能稳定, 并在此基础上对其进行改性, 是制备稳定而又高效率 Si NWs/PEDOT:PSS 太阳电池的关键技术之一。从硅纳米线和 PEDOT:PSS 膜两方面改善的角度出发, 下一步的研究可以考虑如下发展方向。

3.1 硅纳米线表面钝化

硅纳米线阵列比表面积较大, 利于电荷的分离和收集。但在溶液中, 硅纳米线表面的钝化效果不好, 导致载流子复合增加, 制备的电池性能不是很好, 因此在未来的研究中, 需加强对硅表面钝化的研究, 进一步改善成结质量, 提高电池效率^[27-30]。使用掺杂浓度较高的硅片制备 Si NWs/PEDOT:

PSS 太阳电池时, 由于硅片中费米能级位置的提高, 电池的开路电压提高, 同时由于电阻率的降低, 电池的电流和转化效率也得到提高。

3.2 改善退火气氛

PEDOT:PSS 膜在空气中退火后能快速吸收空气中的水分, 导致膜的功函数改变和导电率降低。为了制备稳定的 PEDOT:PSS 膜, 使电池的性能稳定, 可以将 PEDOT:PSS 的退火过程转移到氮气环境的手套箱中进行。实验结果显示, 在氮气气氛中制备的 PEDOT:PSS 膜的性能高于在空气和氧气中制备的膜的性能, 器件的填充因子显著增加, 在手套箱中的二次退火, 可将 PEDOT:PSS 在空气中退火时所吸收的水除去, 使 PEDOT:PSS 膜的性能与直接在氮气中退火的 PEDOT:PSS 膜的性能相近^[31]。

3.3 PEDOT:PSS 溶液中加入活性剂

硅纳米线的直径和间距量级很小, 都在几十个纳米左右, PEDOT:PSS 由于表面张力的作用很难有效填充形成很好的核壳结构, 如果加入表面活性剂, 如曲拉通、碳氟表面活性剂等, 可以有效降低 PEDOT:PSS 表面的张力, 使其填充硅纳米线的效果得到明显改善。

4 总结与展望

本文围绕 Si NWs/PEDOT:PSS 杂化电池的优势和现状展开讨论, 可以看出 Si NWs/PEDOT:PSS 杂化电池近几年取得了较大的发展, 但是相关工作仍然存在着一些问题, 有待深入研究, 可以总结为如下 4 点。

(1) 在异质结杂化太阳电池中, 有机物材料的功函数是影响器件性能的重要因素, 可以尝试通过调节有机物材料的功函数来进一步提高器件的性能。

(2) 文中讨论了异质结界面对器件性能的影响因素, 以及可以通过表面钝化来消除部分影响, 但是硅和背电极以及有机层和上电极这两个界面对器件性能也有重要的影响, 可以通过对这两个界面进行进一步的研究以提高器件的性能。

(3) 通常使用的 PEDOT:PSS 薄膜是通过旋转方式覆盖在硅纳米线表面, 这就会造成界面有可能产生较为严重的相分离, 可以尝试探索一种更科学有效的方法使有机物成膜来避免这个问题的出现。

(4) 可以尝试将硅纳米线阵列通过特殊的方法转移至柔性基底上, 然后利用柔性基底的硅纳米线阵列与导电有机物来制备柔性的杂化光伏器件。

参 考 文 献

- [1] Energy Information Administration. International energy outlook 2011[R]. 2011.
- [2] Cheng Zhixiu (成志秀), Wang Xiaoli (王晓丽). Solar summary[J]. *Information Recording Materials* (信息记录材料), 2007, 8(2): 41-47.
- [3] Kim P, Polavarapu H. Solar photovoltaic industry 2011 outlook-FIT cuts in key markets point to over-supply[R]. 2011.
- [4] Green M A. Silicon photovoltaic modules: A brief history of the first 50 years[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2005, 13.
- [5] Mark Waters, Cass Turner. Solar Cells: Materials, Manufacturing Process and Testing[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2009.
- [6] Peng Bo (彭博). Characterization and optimization of photovoltaic devices[D]. Hunan: Central South University, 2011.
- [7] Lei Xiaofei (雷晓飞). Preparation and characterization of micro-nano silicon based solar cell structure[D]. Suzhou: Soochow University, 2012.
- [8] Li Xiaojuan (李小娟). Research on Si/PEDOT-based hybrid core/shell nanowire arrays photochemical hydrogen batteries and solar cells[D]. Nanning: Guangxi University, 2013.
- [9] Huang Z P, Geyer N, Werner P. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review[J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23: 285-308.
- [10] Prince M. Silicon solar energy converters[J]. *J. Appl. Phys.*, 1955, 26(5): 534-540.
- [11] Loferski J J. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion[J]. *J. Appl. Phys.*, 1956, 27(7): 777-784.
- [12] Wysocki J J, Rappaport P. Effect of temperature on photovoltaic solar energy conversion[J]. *J. Appl. Phys.*, 1960, 31(3): 571-578.
- [13] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of P-N junction solar cells[J]. *J. Appl. Phys.*, 1961, 32(3): 510-519.
- [14] Cusano D. CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II-VI compounds[J]. *Solid-State Electronics*, 1963, 6(3): 217-218.
- [15] Zhang Fute (张付特). Research in interface effects and regulation of organic-inorganic hybrid solar cells[D]. Suzhou: Soochow University, 2013.
- [16] Geng Xuewen (耿学文), Li Meicheng (李美成), Zhao Liancheng (赵连城). Research development of light trapping structures for thin film silicon solar cells[J]. *Infrared and Laser Engineering* (红外与激光工程), 2010, 5(41): 751-754.
- [17] Bai Fan, Li Meicheng, Song Dandan, Yu Hang, Jiang Bing, Li Yingfeng. Metal-assisted homogeneous etching of single crystal silicon: A novel approach to obtain an ultra-thin silicon wafer[J]. *Applied Surface Science*, 2013(273): 107-110.
- [18] Geng Xuewen (耿学文), Li Meicheng (李美成). Research development of Si antireflective layer produced by metal particle catalytic etching[J]. *Functional Materials* (功能材料), 2010, 1(41): 6-10.
- [19] Bai Fan, Li Meicheng, Huang Rui, Li Yingfeng, Trevor Mwenya, Kevin P M. A one-step template-free approach to achieve tapered silicon nanowire arrays with controllable filling ratios for solar cell applications[J]. *RSC Adv.*, 2014, 4: 1794-1798.
- [20] Bai Fan, Li Meicheng, Huang Rui. Template-free fabrication of silicon micropillar/nanowire composite structure by one-step etching[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7: 557.
- [21] Zhang M L, Peng K Q, Fan X. Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(12): 4444-4450.
- [22] Bai Fan, Li Meicheng, Huang Rui, Yu Yue, Gu Tiansheng, Chen Zhao, Fan Huiyang, Jiang Bing. Wafer-scale fabrication of uniform Si nanowire arrays using the Si wafer with UV/Ozone pretreatment[J]. *J. Nanopart Res.*, 2013, 15: 1915.
- [23] Geng Xuewen (耿学文), Li Meicheng (李美成), Shang Chunyu (尚春宇). Platinum nanoparticles-assisted chemical wetting produces an antireflective coating on silicon surface[J]. *Infrared and Laser Engineering* (红外与激光工程), 2010, 39(6): 1096-1099.
- [24] Bai Fan, Li Meicheng, Song Dandan, Yu Hang, Jiang Bing, Li Yingfeng. One-step synthesis of lightly doped porous silicon nanowires in HF/AgNO₃/H₂O₂ solution at room temperature[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 196: 596-600.
- [25] Shehetinin A A, Drozhzhin A I, Sedykh N K, Novokreshchenova E P. Photo-converters based on silicon-crystal whiskers[J]. *Measurement Techniques*, 1978, 21(4): 502-504.
- [26] Kayes B M. Radial pn junction, wire array solar cells[D]. Pasadena: California Institute of Technology, 2009.
- [27] Groenendaal L, Jonas F, Freitag D, Pielartzik H. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future[J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12(7): 481-494.
- [28] Kirchmeyer S, Reuter K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15(21): 2077-2088.
- [29] He L N, Jiang C Y, Wang H, et al. High efficiency planar Si/organic heterojunction hybrid solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(7): 073507.
- [30] Shen X, Sun B, Liu D, Lee S T. Hybrid heterojunction solar cell based on organic-inorganic silicon nanowire array architecture[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(48): 19408.
- [31] Lining H, Rusli, Changyun J, Hao W, Lai D. Simple approach of fabricating high efficiency Si nanowire/conductive polymer hybrid solar cells[J]. *Electron Device Letters, IEEE*, 2011, 32(10): 1406-1408.
- [32] Bashouti M Y, Stelzner T, Berger A, Christiansen S, Haick H. Chemical passivation of silicon nanowires with C1-C6 alkyl chains through covalent Si-C bonds[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(49): 19168.
- [33] Royea W J, Juang A, Lewis N S. Preparation of air-stable, low recombination velocity Si(111) surfaces through alkyl termination[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(13): 1988.
- [34] Huang J S, Miller P F. Investigation of the effects of doping and post-deposition treatments on the conductivity, morphology, and work function of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(2): 290.