

Si/PEDOT : PSS 杂化太阳能电池的研究进展*

曹如水¹,高中亮²,崔梦其¹,刘文健¹,郑宇鹏¹,罗佑楠¹,陈雷²,李英峰¹,李美成¹

(1.华北电力大学 可再生能源学院,新能源电力系统国家重点实验室,北京 102206;

2.华北电力大学 数理学院,北京 102206)

摘要: 硅有机/无机杂化太阳能电池结合了硅材料载流子迁移率高的优势,以及有机物的材料易合成、光电特性可调的特点,具有制备工艺简单、成本低以及柔性等适合未来应用发展的潜力特征。在介绍硅基杂化太阳能电池的基本结构和工作原理的基础上,从硅基材料的优化、有机导电聚合物 PEDOT : PSS 改性、硅与 PEDOT : PSS 界面修饰和结构优化,以及杂化太阳能电池的稳定性 4 个方面概况了近期的研究进展,重点针对 Si/PEDOT : PSS 杂化太阳能电池结构优化及性能改进方面的最新研究热点,分析了当前硅基杂化电池发展的问题,指出了 Si/PEDOT : PSS 杂化太阳能电池的发展方向。

关键词: 硅基杂化太阳能电池;PEDOT : PSS 改性;界面接触;结构优化

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2019.01.002

0 引言

硅基太阳能电池作为商业化程度最高的光伏器件具有光电转换效率高、生产工艺成熟以及原材料丰富的优点。但是单晶硅材料制备过程中存在高污染、高能耗问题,电池制备工艺相对复杂,生产成本进一步降低的空间有限^[1],这些问题制约了其进一步的发展。

硅基杂化太阳能电池是从传统单晶硅太阳能电池中衍生出的一种新型太阳能电池。有机导电聚合物材料与单晶硅衬底组成异质结,与上下金属电极构成有机/无机杂化太阳能电池的基本结构。杂化电池以硅材料作为主要吸光层,对其表面进行织构化处理,例如制备金字塔和纳米线结构,能够增强电池的光吸收、提高电池效率。有机材料的物理化学性质可塑性强,通过选择性掺杂可以调控器件的光电特性。常用的有机导电聚合物材料有聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT : PSS)^[2-4]和聚-3-己基噻吩(poly(3-hexylthiophene), P3HT)^[5]等。与传统晶体硅太阳能电池相比,杂化太阳能电池摒弃了高温制结及掺杂过程,具有制备工艺简单、成本低以及潜在的机械柔性等特点^[6],成为颇具发展潜力的一类新型太阳能电池。

1 硅有机/无机杂化太阳能电池结构及原理

在众多硅有机/无机杂化太阳能电池研究中,由于 PEDOT : PSS 溶液具有良好的导电性和透光率,且加

工过程简单、易成膜,Si/PEDOT : PSS 杂化电池成为研究最多的一类硅基杂化太阳能电池结构。图 1 为典型的 Si/PEDOT : PSS 杂化太阳能电池结构及工作原理图。杂化电池由金属上电极,有机导电聚合物 PEDOT : PSS 层,硅衬底层和金属背电极组成。

Si/PEDOT : PSS 杂化太阳能电池的具体工作原理已有相关表征模型的研究,将 Si/PEDOT : PSS 和 Si/Au 的电学性质进行比较分析^[7],研究两种异质结的阻抗特性和 $J-V$ 特性发现,Si/PEDOT : PSS 的 $J-V$ 特性曲线在低偏压条件下更符合 Schottky 结常用的热激发(thermionic emission)模型而不是 p-n 结适用的空间电荷限制传导(space-charge limited conduction)模型。人们通过分析 Si/PEDOT : PSS 的反向恢复暂态(reverse recovery transient, RRT)过程,发现 Si/PEDOT : PSS 异质结存在 8.3~23.5 μs 的稳定时间,这与和 Schottky 结模型相矛盾;而其 DC-IV 特性与 p-n 结的扩散和复合相关的暗电流模型一致,因此,由扩散主导的电荷传输过程使得 PEDOT : PSS/Si 异质结的性质更接近与 p-n 结的特征^[8]。由此可见,Si/PEDOT : PSS 杂化太阳能电池的更深入的工作机理涉及有机/无机杂化结构的相关电流输运过程,尚需进一步探究。

光照条件下,硅衬底吸收透过有机薄膜的光子激发的电子空穴对在内建电场的作用下分离;电子通过硅衬底传输到背电极,空穴通过 PEDOT : PSS 层传输到上电极,和负载形成完整电池回路。高效的太阳能电池要求高的短路电流、开路电压和填充因子,而这

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51772096);教育部联合基金资助项目(6141A020225);北京市国家重大研发计划匹配课题资助项目(Z161100002616039)

收到初稿日期:2018-08-30

收到修改稿日期:2018-11-20

通讯作者:李美成,E-mail: mcli@ncepu.edu.cn

作者简介:曹如水(1994-),女,湖北荆州人,在读硕士,师承李美成教授,主要从事硅基太阳能电池研究。

3 个参数与电池材料、几何参数以及制备工艺密切相关。

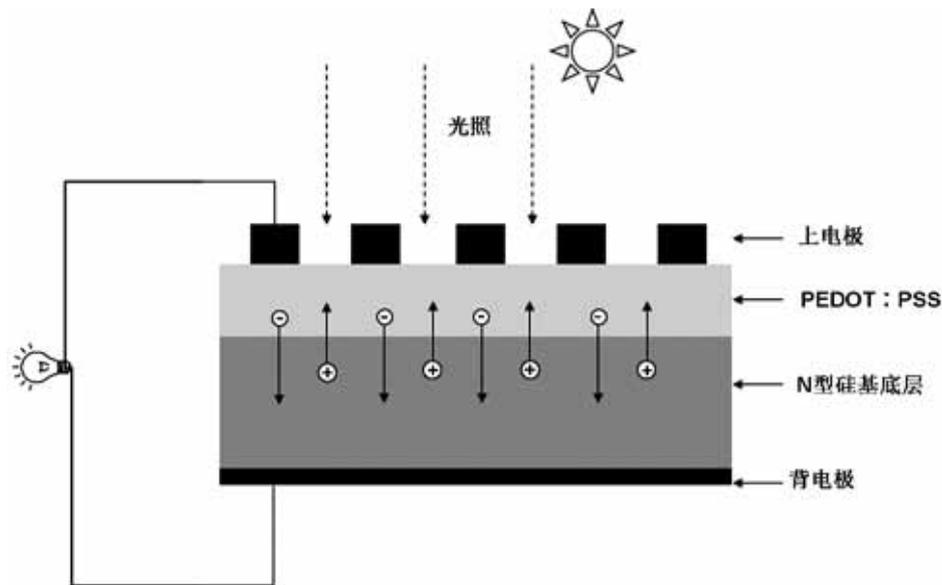


图 1 Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池结构图

Fig 1 Device structure of Si/PEDOT:PSS hybrid solar cells

太阳能电池可以等效为一个如图 2 所示的双电流二极管。

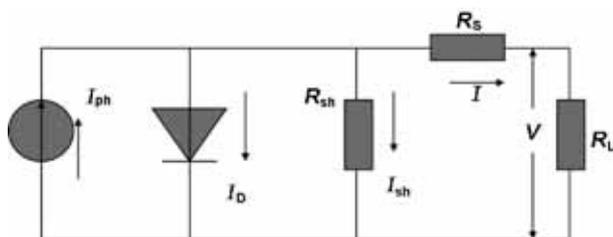


图 2 完整的太阳能电池等效电路图

Fig 2 Equivalent circuit diagram of Si/PEDOT:PSS hybrid solar cells

$I=0$ 时, 电池的输出电压为开路电压, 可由式(1)

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{SC} + I_{01}}{I_{01}} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{SC}}{I_{01}} \quad (1)$$

式中, I_{01} 为与中性区复合相关的暗饱和电流。

寄生电阻——串联电阻(R_s)和并联电阻(R_{sh})对电池性能的影响是不可忽略的, 串联电阻来源于电池本身的体电阻、前电极栅线的接触电阻、栅线之间横向电流对应的电阻、背电极的接触电阻及金属本身的电阻。并联电阻主要来源于电池异质结内部的漏电流(晶体缺陷与外部掺杂物)和结边缘的漏电流。 R_{sh} 表现为使电池的整流特性变差。考虑这两个因素后, 电流 I 可由式(2)表示成为

$$I = I_{SD0} - I_{01} \left[e^{\frac{q(V+IR_s)}{kT}} - 1 \right] - I_{02} \left[e^{\frac{q(V+IR_s)/2kT} - 1} - \frac{(V+IR_s)}{R_{sh}} \right] \quad (2)$$

式中, I_{SD0} 是不考虑寄生电阻时的短路电流, I_{02} 是与耗尽区复合相关的暗饱和电流。

太阳能电池的效率受材料、器件结构和制备工艺的影响, 包括电池的光损失、材料有限的迁移率、复合损失、串联电阻和并联电阻损失等。对于一定的材料, 电池结构与工艺改进对提高效率是重要的。本文从硅基杂化太阳能电池不同功能层的性质及性能改进方法出发, 简述了 Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池研究进展和存在的问题。

2 基于不同硅衬底的杂化太阳能电池

硅材料是最常见的无机半导体材料, 具有合适的带隙和较高的光吸收系数, 平滑的表面带来了较高的反射系数, 用 HF 或 HNO_3 等酸性液体或 KOH 等碱性液体可实现体硅材料的刻蚀, 获得具有不同表面形貌的硅衬底, 这样硅衬底增加了表面积、提高光子的吸收和俘获; 另一方面, 采用类似的溶液刻蚀技术也可对

硅材料进行减薄处理, 获得超薄硅衬底材料, 可用于柔性电池的制备。

2.1 基于平板硅衬底的杂化太阳能电池

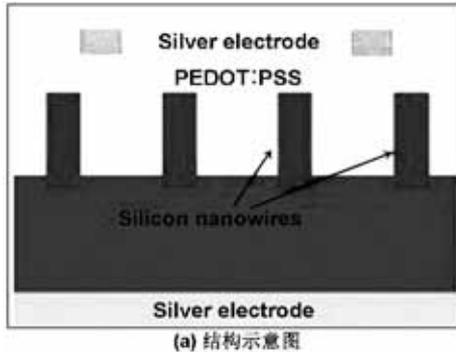
平板 Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池是结构最简单的一种硅基杂化太阳能电池。通过在硅衬底材料上旋涂 PEDOT:PSS 薄膜来制备异质结, 实现太阳能电池的光电转换和载流子的传输。平板硅衬底反射损失严重, 因此有机物 PEDOT:PSS 层的导电性和膜的厚度等物理化学参数是影响平板杂化太阳能电池性能的重要因素^[9]。此外, 为了弥补平板硅衬底光吸收的不足, 减小前栅线电极的遮光面积也有助于提升电池效率。目前, 平板 Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池一般采用正面栅线电极, 可以通过调整栅线的宽度和间距来减小电极的遮光损失^[2,10]。

2.2 基于硅微纳结构的杂化太阳能电池

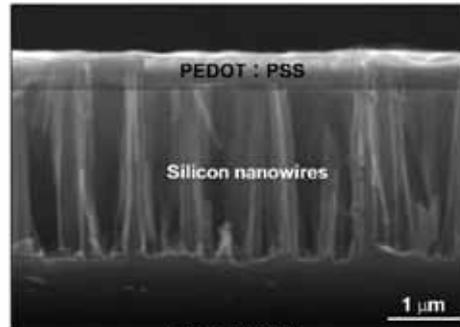
硅表面微纳结构如传统的金字塔结构^[11], 新型的纳米线 (SiNWs)^[12-14]、纳米孔 (SiNH)^[15]、纳米锥

(SiNC)^[16-18]结构,以及硅微米柱/纳米线^[19-20]、硅金字塔/纳米线^[21-22]复合结构等,通过改变光的传播路径,光在微纳结构内部多次反射增加光程,起到较好的陷光作用,从而提高电池的短路电流。

硅微纳结构作为骨架与 PEDOT:PSS 形成径向



(a) 结构示意图



(b) SEM实物图

图3 径向 Si/SiNW/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池结构图

Fig 3 Device structure and SEM image of radial Si/SiNW/PEDOT:PSS solar cells

近年来,硅微纳结构设计及优化的理论研究工作取得一定进展^[29-36]。采用离散偶极子近似(DDA)的方法计算硅纳米线和纳米锥结构的光电性能,两种微纳结构光学特性如图4所示^[37-38]。光吸收谱显示纳米锥对光的吸收弱于纳米线,因此,基于硅纳米线的太阳

能电池表现出更优的光电性能。同时,分析硅表面氧化层的光吸收发现在不影响光俘获的情况下,氧化层能将光损失从 58.4% 降低至 12.1%,这对硅微纳结构的设计制备及基于此的新型太阳能电池性能的提升提供了理论依据。

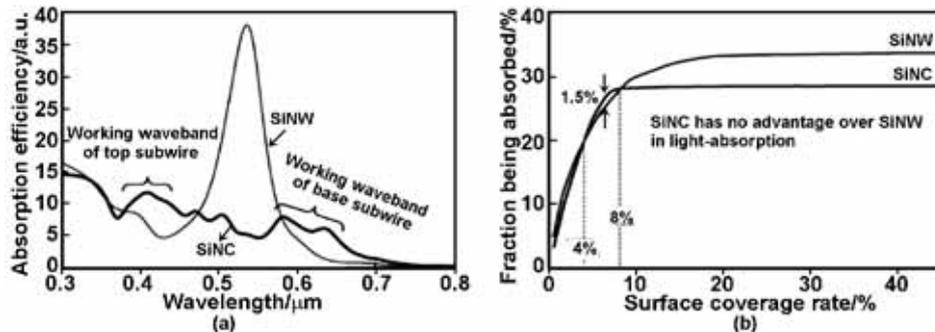


图4 (a)单根硅纳米锥和纳米线结构光吸收谱,(b)不同表面覆盖率硅纳米锥和纳米线结构光吸收效率^[37]

Fig 4 (a) Absorption efficiency spectra of monomer SiNC and SiNW, (b) The fraction of sunlight being absorbed by the SiNC and SiNW arrays, under different surface coverage rates^[37]

纳米球光刻技术和湿法化学刻蚀技术常用于周期性硅微纳结构的制备^[39-47];非周期性硅纳米线结构常用贵金属催化刻蚀的方法^[48]。作为杂化太阳能电池的窗口层,可以通过控制硅微纳结构形貌影响电池的光电特性。调控纳米线的疏密度发现,稀疏的纳米结构虽然反射率稍高,但是光伏器件效率更高^[48]。如图5所示的纳米柱/纳米锥双重复合结构^[49]复合微纳结构在可见和近红外太阳光谱范围(375~1100 nm)的光电性能优异,基于这种复合微纳结构,制备了效率为 12.2% 的高效杂化太阳能电池。

在 nc-Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池中, PEDOT:PSS 与微纳结构不完全接触形成空隙,直接影响载流子的分离和传输,造成严重的载流子复合问题。通过调控硅衬底表面形貌,如优化微纳结构密度^[50-52],可制备具有低表面积微纳结构,这样可以减少表面缺陷,提高 Si/PEDOT:PSS 界面的接触性能。对纳

米孔阵列进行化学抛光处理,制备纳米尖结构^[53]、蜂巢型纳米线阵列^[54],减小了纳米结构表面粗糙度,采用低压辅助镀膜的方法制备 PEDOT:PSS 薄膜,有效改善了 Si/PEDOT:PSS 界面接触,提高了电池的短路电流密度和填充因子,得到了 13.36% 的高效杂化太阳能电池。

采用物理加压的方式改善了 Si/PEDOT:PSS 界面接触性能,如图6所示。加压使 PEDOT:PSS 溶液更好地进入硅纳米线之间的间隙,有助于形成良好的界面接触,改善成结质量。

2.3 基于柔性超薄硅衬底的杂化太阳能电池

单晶硅是间接带隙半导体材料,在近红外和红外波段的光吸收能力很差。为了增强电池的光吸收能力,硅衬底的厚度在 200 μm 左右,对电池的成本有很大影响。柔性太阳能电池具有质量轻、可弯曲、便携易安装等优势,具有广阔的应用前景。因此,相比于平板

硅基太阳能电池, 具有优异机械柔性的高效超薄硅太

阳能电池的开发受到广泛关注^[55-56]。

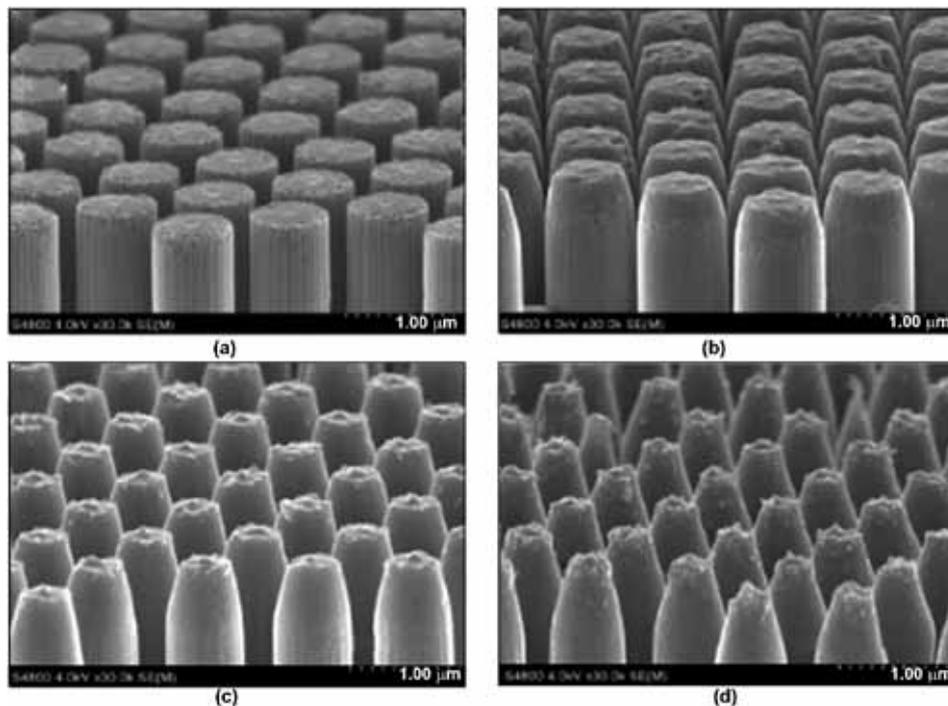


图5 硅纳米柱/纳米锥复合结构^[49]

Fig 5 SEM images of (a) nanopillar array, (b)-(d) nanocone/nanopillar dual-structured arrays after the first- to third-round chemical reconstruction^[49]

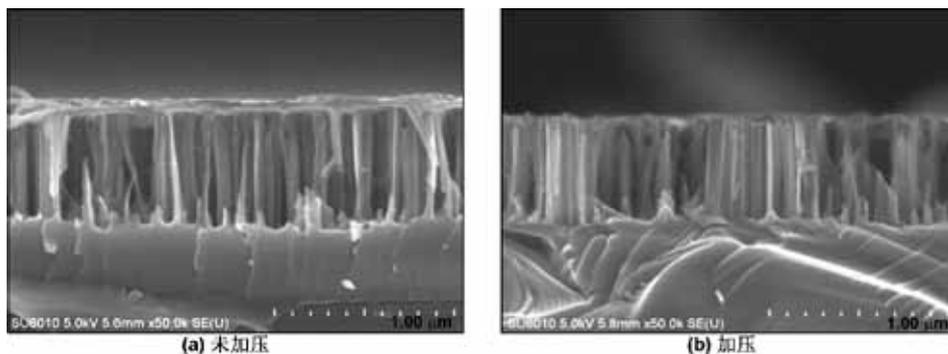


图6 加压对 Si/PEDOT:PSS 界面接触性能的影响

Fig 6 Effect of unpressurized and pressurized on Si/PEDOT:PSS interface

超薄硅太阳能电池虽然具有材料成本低的优势, 但严重的表面光反射和不充分的光吸收影响了电池的性能, 硅微纳结构为高效柔性超薄硅太阳能电池的开发创造了条件。一方面, 硅微纳结构优异的减反特性, 弥补了超薄硅电池光吸收的不足; 另一方面, 硅微纳结构的间隙有助于释放弯曲应力, 增强了器件的机械柔性。He 等^[49, 57]在 $20\ \mu\text{m}$ 厚的柔性超薄单晶硅片上制备了碗状纳米孔和纳米锥/纳米柱复合阵列, 同时引入背场, 实现了 13.63% 的高效柔性超薄硅杂化太阳能电池。我们团队通过计算证明了扁球型金属纳米颗粒阵列, 相比于球形颗粒, 对超薄硅衬底的光吸收增幅更大^[58]。超薄硅表面的微纳结构虽然能够增加陷光能力, 但是引入了大量的缺陷, 采用有机溶剂 TMAH^[59] (tetramethylammonium hydroxide) 能够在室温条件下平滑其表面, 在 $14\ \mu\text{m}$ 超薄硅上制备的电池效率达到 9.1%。

平板硅基太阳能电池表面反射率高, 光吸收能力弱; 但是微纳结构引入了大量的缺陷态, 同时由于浸润性的原因, 在没有引入其它钝化材料或者修饰层的情况下, 基于微纳结构的电池器件的优势并不明显。虽然如此, 随着技术的进步, 硅微纳结构依然是一种有效的增加电池效率的方法, 也期望在柔性等新功能光伏器件方面发挥更大作用。

3 PEDOT:PSS 的改性研究

在 Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池中, 有机导电聚合物材料 PEDOT:PSS 具有电导率高, 透光性好和易成膜特点。但由于有机无机材料固有的属性差异, 为了保证良好的成结特性, 通过对 PEDOT:PSS 进行掺杂改性调控 PEDOT:PSS 功函数, 提高膜的浸润性、导电性和透光性。一方面, PEDOT:PSS 具有优异的空穴传输能力, 通过掺杂有机溶剂可以提升

其电导率;另外,在保证构成异质结的前提下,尽可能的减小 PEDOT:PSS 层的厚度,有利于缩短载流子的传输距离,提高光电流的转换效率。目前,通过掺杂实验室所使用的 PEDOT:PSS 的电导率已经达到 10^3 S/cm。

3.1 基于有机添加剂的 PEDOT:PSS 掺杂改性

PEDOT:PSS 悬浮液旋涂后的电导率一般为 10^{-2} S/cm。添加不同有机溶剂改性后,发现电导率随着溶剂的变化有着不同程度的增加^[60],如图 7 所示。研究发现,在溶液中添加 5% 浓度的二甲基亚砜(DMSO)能够有效地提高其电导率,同时增加电池的并联电阻,提升空穴传输能力,减少载流子界面复合,电导率可以达到 80 S/cm^[61]。

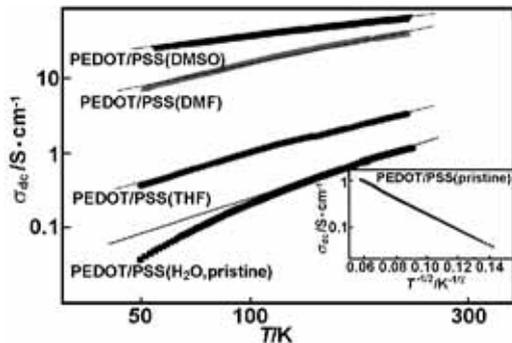


图 7 不同有机溶剂混合 PEDOT/PSS 膜的电导率^[60]

Fig 7 Temperature dependence of $\sigma_{DC}(T)$ of PEDOT/PSS films prepared from various organic solvents^[60]

固液接触的浸润性直接影响 PEDOT:PSS 溶液的成膜特性。含氟表面活性剂(zonyl)能够加强高分子溶液在硅表面的附着能力,制备的杂化电池实现了 11.34% 的光电转化效率^[62]。同时,人们发现用具有较高的电子亲和势的氟离子聚合物(PFI)还能增加 PEDOT:PSS 溶液的功函数,促进了有机/无机界面载流子的分离^[63]。

研究发现小分子醇类如甲醇、乙醇、乙二醇能够通过降低 PEDOT:PSS 中 PSS 的含量,提升 PEDOT:PSS 层的电导率^[9, 64];乙二醇和降低串联电阻的表面活性剂 Triton-X100(TX)和含氟表面活性剂(FS)共同作用制备出转化效率高达 13.3% 的平板硅杂化太阳能电池^[4]。除了短链醇类外,多羟基的山梨糖醇能够改善 PEDOT:PSS 薄膜易受到水汽的影响的问题;制备的杂化电池具备更好的环境稳定性,同时将 PEDOT:PSS 薄膜的电导率提高了 3 个数量级^[65]。山梨糖醇降低了聚合物材料各向异性,将聚合物链重定向至更宏观的随机状态,同时增加了聚合物链间的相互作用^[66]。

由此可见,对 PEDOT:PSS 溶液进行掺杂可以很好地调控功函数,从而改变内建电场强度,改善载流子传输性能。不同的有机溶剂可以从电导率、浸润性

和稳定性等不同方面改善 PEDOT:PSS 的性能,选择合适的添加剂并优化不同添加剂在溶液中的占比是提高有机膜性能的有效方法。

3.2 基于金属/无机半导体的 PEDOT:PSS 掺杂改性

3.2.1 金属单质掺杂改性

有机半导体具有激子扩散长度小,载流子迁移率低的缺点,将其和金属,如 Au 或者 Ag 纳米颗粒(AuNPs 或 AgNPs)结合起来,利用表面等离子激元效应,纳米颗粒周围的电磁场能有效增加有机半导体的光吸收^[67-68]。但是研究发现表面等离子激元效应产生的电场主要在 PEDOT:PSS 膜内横向分布而不是纵向存在,因此金属纳米颗粒对光电性能的改善主要是由于引入的掺杂态修饰了电极界面,改善了 PEDOT:PSS 表面的形貌^[69-70]。

室温合成 PEDOT:PSS-AuNPs 复合物^[71]和 PEDOT:PSS-AgNPs 溶液^[72],图 8(a)为 PEDOT:PSS-Au NPs 原位合成流程图,研究发现金属颗粒的掺杂浓度对 PEDOT:PSS 膜的光吸收没有明显影响;进一步分析所制备电池的性能参数,发现金属纳米颗粒主要改善了器件的串联电阻(R_s),增加 PEDOT:PSS 的表面粗糙度,增强载流子的收集,采用金属颗粒改性后的电池效率在 11% 左右^[71-74]。分析可知金属纳米颗粒可以增强有机膜的导电性,但是在纳米颗粒较小的情况下,对光吸收没有明显的影响,表面等离子激元效应不明显。

AuNPs 和 AgNPs 作为添加剂对 PEDOT:PSS 的导电性均有较高的提升,因此如果将两者结合起来,采用 Au-Ag 可以有效改善 PEDOT:PSS 的物理化学性能^[75]。金属颗粒的固有属性使得其对电池效率的增加十分明显,但是贵金属的使用对电池成本的影响也是显然可见的。

3.2.2 无机非金属掺杂改性

近年来,具有优异导电性和稳定的物理化学性质的无机非金属单质纳米材料,如氧化石墨烯、碳纳米管和碳纳米颗粒等被广泛运用于光电器件中。

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是一种具有独特物理运输特性的零带隙半导体。GO 可以增加 PEDOT:PSS 的导电性,提高在可见光和红外区域的光吸收,对光电流的增幅达到了 34.29%^[76]。碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)作为能量转换材料能够代替有机物直接和 Si 材料接触形成异质结^[77-80],和 PEDOT:PSS 复合后,纳米材料大的比表面积为有机物提供传输通道,在没有制备上电极的情况获得了 5.35% 的电池效率^[81]。在硅表面直接热解制备碳纳米颗粒(CNPs)作为添加剂可以提升电池的性能^[82]。sp²杂化的碳纳米颗粒能够有效提高异质结界面的电导率,降低串联电阻,提高载流子的收集^[83],CNPs 和 AuNPs、AgNPs 类似,对 PEDOT:PSS 层的电学性能

有明显的提升,而对光学性能的影响较小。

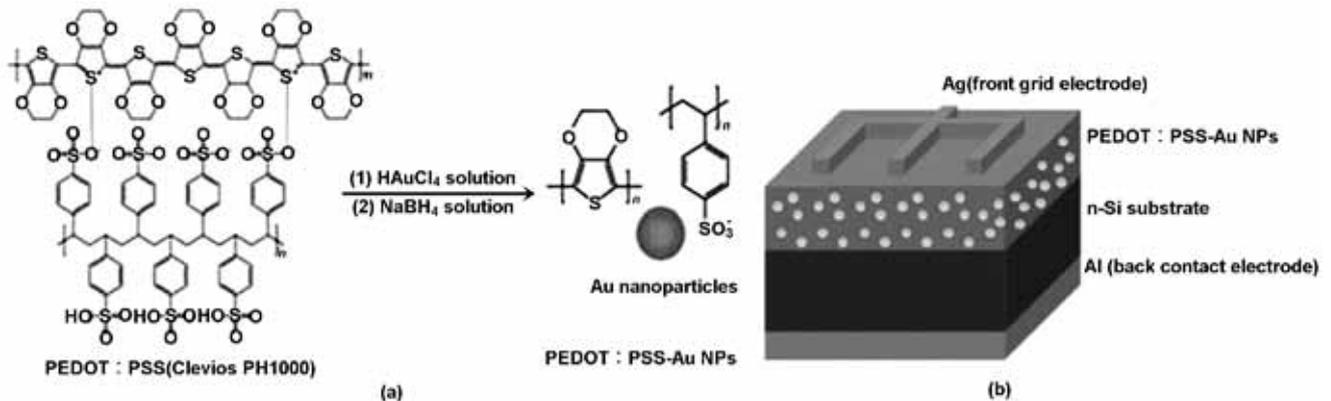


图 8 (a) PEDOT:PSS-Au NPs 原位合成流程, (b) PEDOT:PSS-Au NPs/Si 杂化太阳能电池结构示意图^[71]

Fig 8 (a) In situ preparation of PEDOT:PSS-Au nanoparticles composite solution, (b) Structure PEDOT:PSS/n-Si hybrid solar cell devices^[71]

这三种碳族材料分别从光吸收、电导率和载流子的传输等不同方面提升了电池的性能,证明碳族材料在光电器件中应用的多样性。

3.2.3 过渡金属氧化物半导体掺杂改性

采用旋涂法制备的 PEDOT:PSS 膜具有低的表面和电学均一性,对电子的阻挡作用有限^[84-85],导致较高的漏电流^[86-89]。在 PEDOT:PSS 中添加 SnO₂、TiO₂ 等半导体纳米颗粒后,SnO₂ 纳米颗粒和 PEDOT:PSS 发生了强耦合,在几乎不影响光学性能的情况下,能够获得和 SiN_x:H 接近的钝化效果;相比于 TiO₂、SnO₂ 在掺杂浓度更低的情况下获得更高的载流子寿命^[90]。另外, PEDOT:PSS 的弱酸性和吸水性对电池材料会造成一定的损害,可以利用其它过渡金属氧化物和 PEDOT:PSS 的混合,改善表面形貌,减缓 PEDOT:PSS 性能的衰退^[91]。

PEDOT:PSS 材料作为一种常用的有机高分子材料,虽然经过诸多掺杂改性,电学特性不断得到提高,但是相比于无机材料,电导率仍然存在一定的差距,而高分子材料的稳定性也是其商业化应用的障碍之一。

4 有机/无机界面修饰和结构优化

4.1 有机/无机界面钝化和修饰

太阳能电池的光电转换效率受到由扩散距离小 (<10 nm) 引起的激子衰退和界面复合的制约;而这又是杂化太阳能电池中普遍存在的问题。异质结接触带来无法避免的晶格失配和 Si 表面大量的悬挂键形成的复合中心影响载流子的分离。因此,表面钝化在杂化电池中是不可或缺的。

最简单的钝化方式是硅氧化生成 SiO_x,不同的氧化方式得到的钝化层在形貌结构上有一定差别,利用氢氟酸可以优化 SiO_x 层厚度^[92-95]。用双氧水和浓硝酸溶液分别对硅衬底进行表面钝化,发现经硝酸处理效果最佳^[96]。相比于 H-钝化的硅表面,本征 SiO_x 形

成的能带弯曲更有利于电荷分离,但厚度高于 2 nm 的 SiO_x 的绝缘性能会影响电荷传输^[97];而且 PEDOT:PSS 会促进 Si 氧化,随着时间增加表面氧化层的厚度会逐渐增加,不利于电池的稳定性^[98]。虽然 SiO_x 增强了 PEDOT:PSS 在 Si 表面的浸润性,但是 SiO_x 的质量,如亲水性和厚度受环境湿度、温度和氧含量的影响^[96, 99];因此 SiO_x 钝化方式虽然简便,但是并不是最佳的钝化方法。

HIT 电池常用非晶硅作为钝化层,利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)沉积 5 nm 左右的非晶硅层,可获得良好的钝化效果^[100]。比较了自然氧化、氢氟酸处理和非晶硅的钝化性能,发现非晶硅钝化制备的器件少数载流子寿命最长,钝化效果最佳^[101]。非晶硅和甲基钝化具有工艺复杂、设备要求高的缺点,也可采用其它非硅基无机化合物材料进行钝化,如 Al₂O₃^[98, 102] 和 TiO₂^[103]。

Al₂O₃ 具有独特的化学和场效应钝化特性,通过增加内建电势、抑制载流子的逆向传输改善电荷的收集^[98],当 Al₂O₃ 的厚度为 2.3 nm 时,与 PEDOT:PSS 接触的浸润角为 28.59°,远低于 SiO₂^[102]; Al₂O₃ 层还能阻止 Si 的氧化,在放置了 72 h 后,电池的效率仅从下降了 0.04%^[98]。采用低温液相过程制备的 TiO₂ 和 Si 纳米结构形成共形接触, TiO₂ 的亲水性有利于 PEDOT:PSS 在 Si 纳米结构上的流动,退火后,开路电压达到了 0.63 V,获得了 14.7% 的效率^[103]。

与无机物钝化材料相比,有机物钝化材料在杂化电池界面能级调控方面更具优势,能实现良好的能带弯曲,保证载流子的有效分离,从而提高电池效率。在硅纳米线杂化太阳能电池界面中引入 1,1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl] cyclohexane (TAPC)^[26],进行界面的能级调控, TAPC 改善了溶液的浸润性,得到了光电转化效率为 13.01% 的电池器件。另外,硅烷偶联剂 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(GOPS)易水解和 Si 可形成 Si—O—Si 键,另一端的环氧键断裂形成

双羟基结构,和 PEDOT:PSS 通过氢键相连;双羟基结构增加 Si/PEDOT:PSS 的接触面积,增加硅衬底表面的浸润性,增强硅和有机物之间的黏附力,降低暗饱和电流,电池效率达到了 14.1%^[104]。

4.2 有机/无机杂化太阳能电池的结构优化

在杂化电池结构中引入其他功能层进行能带结构优化,提高光生载流子的收集和分离效率,也是普遍应用于硅基杂化太阳能电池增效的方法。

4.2.1 空穴传输层(hole transport layer, HTL)插入

Spiro-OMeTAD 作为一种非晶态小分子,有利于 SiNWs 和 PEDOT:PSS 的接触,小分子在有机溶剂中的高溶解性有利于 PEDOT:PSS 到达 SiNWs 底部,Spiro-OMeTAD 的光学带隙和光吸收系数都很小,但是作为 HTL 层,空穴迁移率较低,因此 PEDOT:PSS 主要作用是增加载流子的收集^[105]。

MoO₃ 在有机聚合物太阳能电池(OPV)和有机发光二极管(OLED)中常用作空穴传输层。为了提高电池的短路电流密度,将 MoO₃ 层作为减反层应用于杂化太阳能电池中,MoO₃ 同时能够作为保护层隔绝环境^[10]。在 PEDOT:PSS 上热沉积了一层 WO₃ 形成选择发射极,同样具有提高载流子浓度,降低串联电阻的作用,获得了更高的填充因子,效率提高达到了 11.5%(PCE=11.65%)^[106]。

在 PEDOT:PSS 层上旋涂黑磷量子点溶液(BPQDs)作为空穴传输层后,界面会出现了 0.25 eV 的能带弯曲,降低了 PEDOT:PSS 和 Ag 电极之间的能垒,有利于空穴传输。BPQDs 增强了可见光区域的吸收,同时,内建电势的增加使得所制备的电池开路电压和填充因子均有明显增长,所制备电池效率为 13.60%^[107]。

4.2.2 电子传输层(electron transport layer, ETL)插入

硅微纳结构提高了 Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池的光吸收,但引入的复合中心,影响了载流子的有效分离,因此电极对载流子的收集效率对光电转化效率的影响愈加明显。电池正面的银栅线电极和 PEDOT:PSS 容易形成有效的欧姆接触,杂化太阳能电池的背电极通常是 Ga:In 合金、Al 或 Ag,高功函的金属与硅衬底很难形成欧姆接触而非欧姆接触界面电阻较高,不利于电子的收集^[108],且对空穴的阻挡作用有限,和 p-n 结界面相比,暗饱和电流更高。在高温下用 POCl₃ 对 n-Si 进行背掺,由于隧穿效应,重掺界面的势垒高度急剧下降,能有效降低暗饱和电流,在纳米锥上获得的效率为 11.1%^[57]。但高温扩散对硅材料的质量有损伤,同时也是一种高能耗、高污染的工艺方法。

聚环氧乙烷(PEO)水溶液也可优化 Al/Si 界面^[109],通过界面偶极子调控降低金属 Al 电极的功函数,促使 Al/Si 形成欧姆接触。在 Cs₂CO₃ 作为 ETL

层的基础上引入空穴选择传输层 N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine(TPD),这种电池结构提升了少数载流子的寿命,得到了 13.23% 的高效杂化太阳能电池器件^[110]。

除了直接热沉积或旋涂功能层,还可以预沉积金属 Ti,用低温氧化的方法制备多晶态金属氧化物 TiO₂ 作为背部钝化层,对 Si/TiO₂ 进行界面分析,优异的界面钝化性能来自于非晶 TiO₂ 和掺 Ti 的 SiO_x 界面,具有 PEDOT:PSS/n-Si/TiO₂ 结构的电池效率为 14.6%^[111]。采用 SnO₂ 作为插入层,SnO₂ 能够同时作为界面钝化层和电子传输层存在的主要原因是界面形成了 Si—O—Sn 和 Si—O—Si 键。SnO₂ 和 Si 接触形成的表面电势和界面缺陷均明显降低,在没有陷光结构等其他增效功能层的情况下,获得了 14.1% 的平面型 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池当前最高效率^[112]。

通过引入插入层——钝化层、空穴传输层(电子阻挡层)、电子传输层(空穴阻挡层)对 Si/PEDOT:PSS 的界面缺陷态和能带结构进行修饰,调控界面缺陷态、载流子浓度、能带结构,是当前电池效率提升的主要方式之一。

4.2.3 电极材料优化

电极材料是载流子的主要收集层,在 Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池中,基于能带匹配的原则,Ag 的功函数和 PEDOT:PSS 的 HOMO 能级接近,Al 的功函数和 Si 的导带能级(E_v)接近,常用 Ag 作为上电极,Al 作为下电极,如图 8(b)所示。但是为了简化制备工艺,降低成本,人们用金属微纳材料如 Ag-NWs^[113-114] 旋涂制备电极替代 Ag 栅极。AgNWs 具有更优异的光学透性和电导率,EQE 测试显示,纳米线电极产生的光电流具有优异的空间均匀性,有利于大面积电池的制备。为了进一步提高 AgNWs 电极的电荷收集能力,在 AgNWs 上旋涂氧化石墨烯(GO)颗粒,以增加 AgNWs 之间以及 AgNWs 和 Si 之间的接触,降低接触电阻,在平板硅基太阳能电池上获得了 13.3% 的效率^[115]。

电极材料多采用沉积或者溅射的方法进行制备,通过合理控制栅极的面积和密度,能够提高太阳能电池的效率;而采用 AgNWs 作为电极,可为太阳能的电池的大面积和低成本制备做准备,可以预见 AgNWs 等金属纳米颗粒作为电极材料在柔性太阳能电池中将会获得应用。

5 Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池稳定性研究

Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池制备工艺简单,可以大幅降低硅基太阳能电池生产成本;有机导电聚合物 PEDOT:PSS 虽然具有良好的透光性和导电性,且制备成本低、易成膜,但成膜特性易受光照、温

度、湿度等外界环境因素的影响。研究发现 Si/PEDOT:PSS 杂化电池性能存在不稳定的问题^[97],器件的稳定性制约着电池器件的商业化应用。除了电池封装外,如前文所述, SiO₂ 在空气环境中易氧化,采用其它更稳定的钝化层如致密的 Al₂O₃^[98]能够有效阻止 Si 在大气环境下的持续氧化对电池性能的影响。

近期制备的基于硅表面金字塔结构的杂化太阳能电池^[116],通过包覆低表面张力的邻苯二甲酸酯(diethyl phthalate, DEP)溶液,得到了 16.2% 的高效杂化电池器件。研究发现,DEP 涂层能够减少 PSS 对水汽的吸收、降低 PEDOT 的聚合,抑制 SiO_x 的生成;在高湿度条件下,未封装的电池器件性能保持 300 h 的稳定。同时,DEP 层的表面张力有助于 PEDOT:PSS 在金字塔结构有效填充,提升 Si/PEDOT:PSS 间的物理接触,有效抑制载流子的界面复合促进载流子的吸收。

PSS 中的—SO₃H 的氧化是引发器件性能衰退的主要原因之一^[117],用化学性质稳定的聚合物分离、去除 PSS 是一种提高有机物性能的方法,离子液体^[76,118-121]如山梨醇、乙二醇作为添加剂或二甲基亚砜(DMSO)、p-甲基苯磺酸(PTSA)^[122]后处理均可实现该目的,但存在 PEDOT 聚合和膜损伤的问题。利用两亲性全氟磺酸共聚物(Nafion)可以包覆 PEDOT:PSS^[117],Nafion 中亲水的磺酸基团和 PSS 结合,疏水的氟碳键和 PEDOT 结合,降低了 PEDOT 和 PSS 之间的库伦作用力;它们共同作用延伸了 PEDOT 的 π -共轭链长度。由于 Nafion 的疏水性和更好的化学稳定性,能够避免异质结受到水汽的影响。

经过对电池材料的优化、器件结构的设计,硅基杂化太阳能电池的效率不断提高;稳定性作为影响硅基杂化太阳能电池商业化成本的重要因素,将逐渐成为新的研究热点。

6 结 语

硅基有机/无机杂化太阳能电池因兼具了晶硅和有机半导体的优点,受到广泛关注,近年来不断取得突破。基于微纳结构的杂化太阳能电池制备工艺逐渐成熟,但是,硅微纳结构在实现良好陷光的同时带来严重的载流子界面复合问题。在氧化钝化和甲基钝化的基础上,衍生出了采用 Al₂O₃、TiO₂ 等其它金属氧化物钝化层的低成本、高效的钝化方法。同时,有机物在硅微纳结构表面成膜质量差的问题也制约了电池效率的进一步提高。通过化学方法在硅表面引入特殊的官能团或者有机层改善表面的浸润性,增加 Si 表面和 PEDOT:PSS 层之间的相互作用力,有利于有机/无机界面的性能的改善;也可以通过物理加压增加 PEDOT:PSS 和 Si 界面的接触面积。当前,有机/无机界面接触问题,仍然是 Si/PEDOT:PSS 杂化太阳能电池的重点研究方向。

在进一步提高电池稳定性的同时,对有机/无机杂

化太阳能电池的实际应用也提出了更高的要求。采用新型的封装技术,引入新型界面修饰材料等方法可以提高电池的稳定性,延长电池寿命。其次,目前报道的高效杂化太阳能电池面积较小(1 cm²),难以满足商业化应用的需求,因此高效硅基杂化电池的大面积制备工艺有待完善。另外,柔性超薄硅电池可应用于多种复杂结构基体中,安装方便、便于携带,环境适应力强,因此柔性超薄硅基杂化太阳能电池具有良好发展前景。

参考文献:

- [1] Fthenakis V M, Kim H C. Photovoltaics: life-cycle analyses[J]. *Solar Energy*, 2011, 85(8):1609-1628.
- [2] Zhang Y, Cui W, Zhu Y, et al. High efficiency hybrid PEDOT:PSS/nanostructured silicon Schottky junction solar cells by doping-free rear contact[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(1):297-302.
- [3] Liu Y, Zhang Z G, Xia Z, et al. High performance nanostructured silicon-organic quasi p-n junction solar cells via low-temperature deposited hole and electron selective layer[J]. *ACS Nano*, 2015, 10(1):704-712.
- [4] Thomas J P, Leung K T. Defect-minimized PEDOT:PSS/planar-Si solar cell with very high efficiency[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(31):4978-4985.
- [5] Avasthi S, Lee S, Loo Y L, et al. Role of majority and minority carrier barriers silicon/organic hybrid heterojunction solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(48):5762-5766.
- [6] Krebs F C. Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(4):394-412.
- [7] Price M J, Foley J M, May R A, et al. Comparison of majority carrier charge transfer velocities at Si/polymer and Si/metal photovoltaic heterojunctions [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(8):083503.
- [8] Prakoso A B, Ke L, Wang J X, et al. Reverse recovery transient characteristic of PEDOT:PSS/n-Si hybrid organic-inorganic heterojunction [J]. *Organic Electronics*, 2017, 42:269-274.
- [9] McGillivray D, Thomas J P, Abd-Allah M, et al. Performance enhancement by secondary doping in PEDOT:PSS/planar-Si hybrid solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(50):34303-34308.
- [10] Liu R, Lee S T, Sun B. 13.8% Efficiency hybrid Si/organic heterojunction solar cells with MoO₃ film as antireflection and inversion induced layer[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(34):6007-6012.
- [11] Chen T G, Huang B Y, Chen E C, et al. Micro-textured conductive polymer/silicon heterojunction photovoltaic devices with high efficiency[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(3):033301.
- [12] Li Y, Li M, Li R, et al. Exact comprehensive equations for the photon management properties of silicon nanowire

- re[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:24847.
- [13] Chen C Y, Wu C S, Chou C J, et al. Morphological control of single-crystalline silicon nanowire arrays near room temperature [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(20):3811-3815.
- [14] Peng K Q, Zhang M L, Lu A J, et al. Ordered silicon nanowire arrays via nanosphere lithography and metal-induced etching [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(16):163123.
- [15] Jiang B, Li M, Liang Y, et al. Etching anisotropy mechanisms lead to morphology-controlled silicon nanoporous structures by metal assisted chemical etching [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(5):3085-3092.
- [16] He J, Gao P, Liao M, et al. Realization of 13.6% efficiency on 20 μm thick Si/organic hybrid heterojunction solar cells via advanced nanotexturing and surface recombination suppression [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6):6522-6531.
- [17] Lin H, Cheung H Y, Xiu F, et al. Developing controllable anisotropic wet etching to achieve silicon nanorods, nanopencils and nanocones for efficient photon trapping [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(34):9942-9946.
- [18] Bai F, Zhang Y, Duan Z Q, et al. Broadband antireflection property of silicon nanocone arrays with porous sidewalls fabricated by Ag-catalyzed etching [J]. *AIP Advances*, 2017, 7(9):095006.
- [19] Bai F, Li M, Huang R, et al. Template-free fabrication of silicon micropillar/nanowire composite structure by one-step etching [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1):557.
- [20] Lee K, Hwang I, Kim N, et al. 17.6%-Efficient radial junction solar cells using silicon nano/micro hybrid structures [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(30):14473-14479.
- [21] Wang H P, Lin T Y, Hsu C W, et al. Realizing high-efficiency omnidirectional n-type Si solar cells via the hierarchical architecture concept with radial junctions [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10):9325-9335.
- [22] Chang K W, Sun K W. Highly efficient back-junction PEDOT:PSS/n-Si hybrid solar cell with omnidirectional antireflection structures [J]. *Organic Electronics*, 2018, 55:82-89.
- [23] He L N, Rusli, Jiang C Y, et al. Simple approach of fabricating high efficiency Si nanowire/conductive polymer hybrid solar cells [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2011, 32(10):1406-1408.
- [24] He L, Lai D, Wang H, et al. High-efficiency Si/polymer hybrid solar cells based on synergistic surface texturing of Si nanowires on pyramids [J]. *Small*, 2012, 8(11):1664-1668.
- [25] Wei W R, Tsai M L, Ho S T, et al. Above-11%-efficiency organic-inorganic hybrid solar cells with omnidirectional harvesting characteristics by employing hierarchical photon-trapping structures [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8):3658-3663.
- [26] Yu P, Tsai C Y, Chang J K, et al. 13% efficiency hybrid organic/silicon-nanowire heterojunction solar cell via interface engineering [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12):10780-10787.
- [27] Chen J Y, Yu M H, Chang S F, et al. Highly efficient poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)/Si hybrid solar cells with imprinted nanopyramid structures [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(13):133901.
- [28] Jeong H, Song H, Pak Y, et al. Enhanced light absorption of silicon nanotube arrays for organic/inorganic hybrid solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(21):3445-3450.
- [29] Li Y F, Li M C, Li R K, et al. Linear length-dependent light-harvesting ability of silicon nanowire [J]. *Optics Communications*, 2015, 355:6-9.
- [30] Duan Z, Li M, Mwenya T, et al. Effective light absorption and its enhancement factor for silicon nanowire-based solar cell [J]. *Applied Optics*, 2016, 55(1):117-121.
- [31] Zhou K, Li X, Liu S, et al. Geometric dependence of antireflective nanocone arrays towards ultrathin crystalline silicon solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(41):415401.
- [32] Jung J Y, Um H D, Jee S W, et al. Optimal design for antireflective Si nanowire solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 112:84-90.
- [33] Duan Z Q, Li M C, Mwenya T, et al. Geometric parameter optimization to minimize the light-reflection losses of regular vertical silicon nanorod arrays used for solar cells [J]. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2014, 211(11):2527-2531.
- [34] Li Y, Yue L, Luo Y, et al. Light harvesting of silicon nanostructure for solar cells application [J]. *Opt Express*, 2016, 24(14):A1075-1082.
- [35] Li Y F, Li M C, Li R K, et al. Method to determine the optimal silicon nanowire length for photovoltaic devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(9):091908.
- [36] Li Y F, Li M C, Song D D, et al. Broadband light-concentration with near-surface distribution by silver capped silicon nanowire for high-performance solar cells [J]. *Nano Energy*, 2015, 11(11):756-764.
- [37] Li Y, Li M, Fu P, et al. A comparison of light-harvesting performance of silicon nanocones and nanowires for radial-junction solar cells [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:11532.
- [38] Li Y, Liu W, Luo Y, et al. Oxidation of silicon nanowire can transport much more light into silicon substrate [J]. *Opt Express*, 2018, 26(2):A19-A29.
- [39] Ozdemir B, Kulakci M, Turan R, et al. Effect of electroless etching parameters on the growth and reflection properties of silicon nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(15):155606.
- [40] Geng X, Li M, Zhao L, et al. Metal-assisted chemical etching using Tollen's reagent to deposit silver nanoparticle catalysts for fabrication of quasi-ordered silicon micro/nanostructures [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(12):2480-2485.

- [41] Shiu S C, Lin S B, Hung S C, et al. Influence of pre-surface treatment on the morphology of silicon nanowires fabricated by metal-assisted etching[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 1829-1834.
- [42] Li R K, Li M C, Li Y F, et al. Co-catalytic mechanism of Au and Ag in silicon etching to fabricate novel nanostructures[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(117): 96483-96487.
- [43] Ding R Q, Dai H, Li M C, et al. The application of localized surface plasmons resonance in Ag nanoparticles assisted Si chemical etching[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(1): 011602.
- [44] Huang Z P, Fang H, Zhu J. Fabrication of silicon nanowire arrays with controlled diameter, length, and density[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(5): 744-748.
- [45] Su S, Lin L, Li Z, et al. The fabrication of large-scale sub-10 nm core-shell silicon nanowire arrays [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 405.
- [46] Gao P, He J, Zhou S, et al. Large-area nanosphere self-assembly by a micro-propulsive injection method for high throughput periodic surface nanotexturing[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(7): 4591-4598.
- [47] Jevasuwan W, Nakajima K, Sugimoto Y, et al. Metal-catalyzed electroless etching and nanoimprinting silicon nanowire-based solar cells: silicon nanowire defect reduction and efficiency enhancement by two-step H₂ annealing[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(6): 065001.
- [48] Bai F, Li M C, Huang R, et al. A one-step template-free approach to achieve tapered silicon nanowire arrays with controllable filling ratios for solar cell applications [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(4): 1794-1798.
- [49] He J, Yang Z H, Liu P P, et al. Enhanced electro-optical properties of nanocone/nanopillar dual-structured arrays for ultrathin silicon/organic hybrid solar cell applications [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1501793.
- [50] Yu X, Shen X, Mu X, et al. High efficiency organic/silicon-nanowire hybrid solar cells: significance of strong inversion layer[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 17371.
- [51] Zhang F, Song T, Sun B. Conjugated polymer-silicon nanowire array hybrid Schottky diode for solar cell application[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(19): 194006.
- [52] Shen X, Ma B, Chen L, et al. High efficiency conjugated polymer/Si hybrid solar cells with tetramethylammonium hydroxide treatment [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(2): 688-693.
- [53] Subramani T, Syu H J, Liu C T, et al. Low-pressure-assisted coating method to improve interface between PEDOT: PSS and silicon nanotips for high-efficiency organic/inorganic hybrid solar cells via solution process [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(3): 2406-2415.
- [54] Liu R, Sun T, Liu J, et al. Hybrid silicon honeycomb/organic solar cells with enhanced efficiency using surface etching[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(25): 254006.
- [55] Wang S, Weil B D, Li Y B, et al. Large-area free-standing ultrathin single-crystal silicon as processable materials[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 4393-4398.
- [56] Sharma M, Pudasaini P R, Ruiz-Zepeda F, et al. Ultrathin, flexible organic-inorganic hybrid solar cells based on silicon nanowires and PEDOT : PSS[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6): 4356-4363.
- [57] Jeong S, Garnett E C, Wang S, et al. Hybrid silicon nanocone-polymer solar cells[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 2971-2976.
- [58] Duan Z, Li M, Mwenya T, et al. Morphology optimization of silver nanoparticles used to improve the light absorption in thin-film silicon solar cells[J]. *Plasmonics*, 2017, 13(2): 555-561.
- [59] Zhang J, Zhang Y, Song T, et al. High-performance ultrathin organic-inorganic hybrid silicon solar cells via solution-processed interface modification[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(26): 21723-21729.
- [60] Kim J Y, Jung J H, Lee D E, et al. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents [J]. *Synthetic Metals*, 2002, 126(2-3): 311-316.
- [61] Chi D, Qi B Y, Wang J Z, et al. High-performance hybrid organic-inorganic solar cell based on planar n-type silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(19): 193903.
- [62] Liu Q, Ono M, Tang Z, et al. Highly efficient crystalline silicon/zonyl fluorosurfactant-treated organic heterojunction solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(18): 183901.
- [63] Zhu Y W, Song T, Zhang F T, et al. Efficient organic-inorganic hybrid Schottky solar cell: the role of built-in potential [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(11): 113504.
- [64] Wang Z, Peng S, Wen Y, et al. High-performance Si/organic hybrid solar cells using a novel cone-shaped Si nanoholes structures and back surface passivation layer [J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 519-526.
- [65] Nardes A M, Kemerink M, de Kok M M, et al. Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT : PSS thin films treated with sorbitol[J]. *Organic Electronics*, 2008, 9(5): 727-734.
- [66] Pettersson L A A, Ghosh S, Inganäs O. Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate)[J]. *Organic Electronics*, 2002, 3(3-4): 143-148.
- [67] Atwater H A, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(3): 205-213.
- [68] Pala R A, White J, Barnard E, et al. Design of plasmonic thin-film solar cells with broadband absorption enhancements[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(34): 3504-3509.
- [69] Stavitskabarba M, Kelley A M. Surface-enhanced Raman study of the interaction of PEDOT : PSS with plasmonically active nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 103-112.
- [70] Topp K, Borchert H, Johnen F, et al. Impact of the in-

- corporation of Au nanoparticles into polymer/fullerene solar cells[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(11):3981-3989.
- [71] Kim W H, Sung S J, Kim K P, et al. In situ synthesis of gold nanoparticles in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) and application to hybrid solar cells[J]. *Science of Advanced Materials*, 2017, 10(4):560-564.
- [72] Khatri I, Liu Q M, Ueno K, et al. Improved performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)/n-Si hybrid solar cell by incorporating silver nanoparticles[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 53(11):110305.
- [73] Fung D D S, Qiao L, Choy W C H, et al. Optical and electrical properties of efficiency enhanced polymer solar cells with Au nanoparticles in a PEDOT-PSS layer[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(41):581-583.
- [74] Sharma M, Ayon A A. Au nanocluster and PEDOT:PSS blend in the electrical performance of hybrid silicon solar cell[C]. *New Orleans:Photovoltaic Specialist Conference, IEEE*, 2015:1-4.
- [75] Lu L, Luo Z, Xu T, et al. Cooperative plasmonic effect of Ag and Au nanoparticles on enhancing performance of polymer solar cells[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(1):59-64.
- [76] Ono M, Tang Z G, Ishikawa R, et al. Efficient crystalline Si/poly(ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate):graphene oxide composite heterojunction solar cells[J]. *Applied Physics Express*, 2012, 5(3):032301.
- [77] Arena A, Donato N, Saitta G, et al. Photovoltaic properties of multi-walled carbon nanotubes deposited on n-doped silicon[J]. *Microelectronics Journal*, 2008, 39(12):1659-1662.
- [78] Jia Y, Wei J, Wang K, et al. Nanotube-silicon heterojunction solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2010, 20(23):4594-4598.
- [79] Wei J, Jia Y, Shu Q, et al. Double-walled carbon nanotube solar cells[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(8):2317-2321.
- [80] Li Z, Kunets V P, Saini V, et al. Light-harvesting using high density p-type single wall carbon nanotube/n-type silicon heterojunctions[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(6):1407-1414.
- [81] Pham V T, Cao T T, Le V C, et al. Effect of organic solvents on the properties of DWCNT/PEDOT:PSS transparent conductive films[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(10):105504.
- [82] Nam Y H, Kim D H, Shinde S S, et al. Planar n-Si/PEDOT:PSS hybrid heterojunction solar cells utilizing functionalized carbon nanoparticles synthesized via simple pyrolysis route[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(47):475402.
- [83] Sullivan J P, Friedmann T A, Dunn R G, et al. The electronic transport mechanism in amorphous tetrahedrally-coordinated carbon films[J]. *MRS Proceedings*, 2011, 498:97.
- [84] Kemerink M, Timpanaro S, de Kok M M, et al. Three-dimensional inhomogeneities in PEDOT:PSS films[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(49):18820-18825.
- [85] Ionescu-Zanetti C, Mechler A, Carter S A, et al. Semiconductive polymer blends: correlating structure with transport properties at the nanoscale[J]. *Advanced Materials*, 2010, 16(7):579-579.
- [86] Huang Q, Evmenenko G, Pulak Dutta A, et al. Molecularly "engineered" anode adsorbates for probing OLED interfacial structure-charge injection/luminance relationships: large, structure-dependent effects[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(48):14704-14705.
- [87] Qinglan Huang G A E, Pulak Dutta, et al. Covalently bound hole-injecting nanostructures. systematics of molecular architecture, thickness, saturation, and electron-blocking characteristics on organic light-emitting diode luminance, turn-on voltage, and quantum efficiency[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(29):10227-10242.
- [88] Yan H, Lee P, Armstrong N R, et al. High-performance hole-transport layers for polymer light-emitting diodes. Implementation of organosiloxane cross-linking chemistry in polymeric electroluminescent devices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(9):3172.
- [89] Kim Y H, Lee S H, Noh J, et al. Performance and stability of electroluminescent device with self-assembled layers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - poly(styrenesulfonate) and polyelectrolytes [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 510(1):305-310.
- [90] Garcia-Tecedor M, Karazhanov S Z, Vasquez G C, et al. Silicon surface passivation by PEDOT:PSS functionalized by SnO₂ and TiO₂ nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(3):035401.
- [91] Lee S J, Pil Kim H, Mohd Yusoff A R b, et al. Organic photovoltaic with PEDOT:PSS and V₂O₅ mixture as hole transport layer[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 120:238-243.
- [92] Khatri I, Tang Z G, Liu Q M, et al. Green-tea modified multiwalled carbon nanotubes for efficient poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)/n-silicon hybrid solar cell[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(6):063508.
- [93] Nuruddin A, Abelson J. Improved transparent conductive oxide/p+/i junction in amorphous silicon solar cells by tailored hydrogen flux during growth[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 394(1):48-62.
- [94] Wang J, Wang H, Prakoso A B, et al. High efficiency silicon nanowire/organic hybrid solar cells with two-step surface treatment[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(10):4559-4565.
- [95] Mihaietchi V D, Komatsu Y, Geerligs L J. Nitric acid pretreatment for the passivation of boron emitters for n-type base silicon solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(6):063510.
- [96] Sheng J, Fan K, Wang D, et al. Improvement of the SiO_x passivation layer for high-efficiency Si/PEDOT:PSS heterojunction solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(18):16027-16034.

- [97] 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): 073503.
- [98] Pudasaini P R, Ruiz-Zepeda F, Sharma M, et al. High efficiency hybrid silicon nanopillar-polymer solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9620-9627.
- [99] Thomas J P, Zhao L, Abd-Ellah M, et al. Interfacial micropore defect formation in PEDOT:PSS-Si hybrid solar cells probed by TOF-SIMS 3D chemical imaging [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(14): 6840-6845.
- [100] Tsunomura Y, Yoshimine Y, Taguchi M, et al. Twenty-two percent efficiency HIT solar cell[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(6-7): 670-673.
- [101] Li Y F, Fu P F, Li R K, et al. Ultrathin flexible planar crystalline-silicon/polymer hybrid solar cell with 5.68% efficiency by effective passivation[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 494-498.
- [102] Nam Y H, Song J W, Park M J, et al. Ultrathin Al₂O₃ interface achieving an 11.46% efficiency in planar n-Si/PEDOT:PSS hybrid solar cells[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(15): 155402.
- [103] Lee Y T, Lin F R, Chen C H, et al. A 14.7% organic/silicon nanoholes hybrid solar cell via interfacial engineering by solution-processed inorganic conformal layer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(50): 34537-34545.
- [104] Wu S, Cui W, Aghdassi N, et al. Nanostructured Si/organic heterojunction solar cells with high open-circuit voltage via improving junction quality [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(28): 5035-5041.
- [105] Shen X, Sun B, Liu D, et al. Hybrid heterojunction solar cell based on organic-inorganic silicon nanowire array architecture[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(48): 19408-19415.
- [106] Mu X H, Yu X G, Xu D K, et al. High efficiency organic/silicon hybrid solar cells with doping-free selective emitter structure induced by a WO₃ thin interlayer [J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 54-61.
- [107] Li Q D, Yang J W, Huang C, et al. Solution processed black phosphorus quantum dots for high performance silicon/organic hybrid solar cells[J]. *Materials Letters*, 2018, 217: 92-95.
- [108] Zhang Y F, Zu F S, Lee S T, et al. Heterojunction with organic thin layers on silicon for record efficiency hybrid solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(2): 1300923.
- [109] Wang D, Sheng J, Wu S D, et al. Tuning back contact property via artificial interface dipoles in Si/organic hybrid solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(4): 043901.
- [110] Kou Y S, Yang S T, Thiyagu S, et al. Solution-processed carrier selective layers for high efficiency organic/nanostructured-silicon hybrid solar cells[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 5379-5385.
- [111] He J, Ling Z, Gao P, et al. TiO₂ films from the low-temperature oxidation of Ti as passivating-contact layers for Si heterojunction solar cells [J]. *Solar RRL*, 2017, 1(12): 1700154.
- [112] Chen L, Gao Z, Zheng Y, et al. 14.1% efficiency hybrid planar-Si/organic heterojunction solar cells with SnO₂ insertion layer[J]. *Solar Energy*, 2018, 174: 549-555.
- [113] Chen T G, Huang B Y, Liu H W, et al. Flexible silver nanowire meshes for high-efficiency microtextured organic-silicon hybrid photovoltaics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6857-6864.
- [114] Jiang X, Zhang P, Zhang J, et al. High Performance of PEDOT:PSS/n-Si solar cells based on textured surface with AgNWs electrodes [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 53.
- [115] Xu Q, Song T, Cui W, et al. Solution-processed highly conductive PEDOT:PSS/AgNW/GO transparent film for efficient organic-Si hybrid solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(5): 3272-3279.
- [116] He J, Gao P, Yang Z, et al. Silicon/organic hybrid solar cells with 16.2% efficiency and improved stability by formation of conformal heterojunction coating and moisture-resistant capping layer[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1606321.
- [117] Hossain J, Liu Q, Miura T, et al. Nafion-modified PEDOT:PSS as a transparent hole-transporting layer for high-performance crystalline-Si/organic heterojunction solar cells with improved light soaking stability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(46): 31926-31934.
- [118] Wang T, Qi Y, Xu J, et al. Effects of poly(ethylene glycol) on electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonic acid) film[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 250(1): 188-194.
- [119] Park S, Tark S J, Kim D. Effect of sorbitol doping in PEDOT:PSS on the electrical performance of organic photovoltaic devices [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(6): 1299-1301.
- [120] Lin Y J, Su Y C. Modification of the electrical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) upon doping of ZnO nanoparticles of different content[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(7): 063509.
- [121] Groenendaal L, Jonas F, Freitag D, et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(12): 481-494.
- [122] Liu Q, Ishikawa R, Funada S, et al. Highly efficient solution-processed poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)/crystalline-silicon heterojunction solar cells with improved light-induced stability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(17): 1500744.

377-387.

- [24] Essoussi H, Barhoumi H. Electroanalytical application of molecular imprinted polyaniline matrix for dapsona determination in real pharmaceutical samples [J]. *J Electroanalytical Chemistry*, 2018, 818: 131-139.
- [25] Li Ying. Preparation and properties of multifunctional molecular imprinted polymer (RAFT) [D]. Harbin;

Harbin Institute of Technology, 2010 (in Chinese).

李颖. 多功能分子印迹聚合物的 RAFT 聚合制备及性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.

- [26] Cao H, Xu F, Li D X, et al. Preparation and performance valuation of high selective molecularly imprinted polymers for malachite green [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, 39(6): 2321-2337.

Preparation and identification of vinyl functionalized magnetic molecularly imprinted polymers

HUANG Weiwei¹, ZHAO Qianyu¹, YANG Xin¹, YAO Lei², ZHAO Haitian¹

- (1. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. Food Science College, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: In order to enhance the extraction and identification of polysaccharides in red pine bark extract, bi-functional monomers molecularly imprinted polymer microspheres ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{C} = \text{C} @ \text{MIPs}$) were prepared by using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{C} = \text{C}$ functional microspheres as the carrier, 4-vinyl phenylboric acid (VPBA) and acrylamide (AM) as functional monomer, N, N'-methylene double acrylamide (MBA) as crosslinking agent and ammonium persulfate (APS) as initiator for specific adsorption of starch polysaccharides. The properties of molecularly imprinted polymeric microspheres were determined by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and infrared spectroscopy. The results showed that APBA was successfully grafted on the surface, and the starch adsorption amount and the imprinting factor IF reached 12.48 mg/g and 3.029, respectively. The adsorption of MIPs was more consistent with the second-order kinetic model and Langmuir adsorption curve. The covalent bond binding of boric acid derivative (APBA) and polysaccharide molecule and the hydrogen bond binding of amides compound (AMPS) and polysaccharide molecule increased the adsorption amount and specificity of molecular imprinting. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{C} = \text{C}$ could specifically adsorb G10000 polysaccharide.

Key words: molecularly imprinted polymer; polysaccharide recognition; vinyl functionalization; adsorption kinetics; crosslinking agent

(上接第 01017 页)

Research progress of Si/PEDOT : PSS hybrid solar cells

CAO Rushui¹, GAO Zhongliang², CUI Mengqi¹, LIU Wenjian¹, ZHANG Yupeng¹,
LUO Younan¹, CHEN Lei², LI Yingfeng¹, LI Meicheng¹

- (1. School of Renewable Energy, State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;
2. School of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Silicon organic/inorganic hybrid solar cells have the advantages of low cost and simple process, which derives from the high carrier mobility of silicon and easy synthesis and adjustable photoelectric property of organics. The structure and working mechanism of silicon hybrid solar cells was elucidated and research status including different silicon substrates, organic polymer PEDOT : PSS modification, Si/PEDOT : PSS interface optimization and silicon surface passivation and structure design and the stability of the solar cells were discussed. In view of the current problems existing in the hybrid solar cells, the review focused on the structure and property optimization of Si/PEDOT : PSS hybrid solar cells, prospected some possible challenges and research directions of Si/PEDOT : PSS hybrid solar cells in the near future.

Key words: silicon-based hybrid solar cells; PEDOT : PSS modification; interface contact; structure optimization