

基于硅纳米线的PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池 结构优化及实验研究

高中亮^{1,2}, 耿奇^{1,3}, 王哲¹, 高婷³, 李英峰¹, 陈雷³, 李美成^{1*}

(1. 华北电力大学新能源学院, 北京市昌平区 102206; 2. 山东理工大学电气与电子工程学院, 山东省淄博市 255000; 3. 华北电力大学数理学院, 北京市昌平区 102206)

Structure Optimization and Experimental Study of PEDOT:PSS/Si Hybrid Solar Cells With SiNWs

GAO Zhongliang^{1,2}, GENG Qi^{1,3}, WANG Zhe¹, GAO Ting³, LI Yingfeng¹, CHEN Lei³, LI Meicheng^{1*}

(1. School of New Energy, North China Electric Power University, Changping District, Beijing 102206, China;
2. School of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong Province, China;
3. School of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Changping District, Beijing 102206, China)

摘要: 硅纳米线(silicon nanowires, SiNWs)越长, 光学性能越好, 但这会使太阳能电池的电学性能损失越来越大。采用模拟和实验的方法, 对PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池的SiNWs进行优化, 重点研究了SiNWs长度造成的表面复合速率和串联电阻对太阳能电池性能的影响。结果表明, 随着SiNWs长度的增加, 表面复合主要影响开路电压, 对太阳能电池的性能影响较大; 串联电阻主要影响填充因子, 对太阳能电池的性能影响较小。实验证明, 当SiNWs长度为246 nm左右时, PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池的转换效率最高, 为12.88%。研究结果可为含SiNWs的硅基太阳能电池的设计提供指导。

关键词: 硅纳米线(SiNWs); PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池; 结构优化

基金项目: 国家自然科学基金项目(52232008, 51972110, 52102245, 52072121, 62304125); 北京市自然科学基金项目(2222076, 2222077); 北京市科技项目(Z211100004621010); 教育部科学技术委员会2022年战略研究重点项目; 华能集团总部科技项目(HNKJ20-H88); 中央高校基本科研业务费项目(2022MS029, 2022MS02, 2022MS031); 华北电力大学双一流建设项目。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (52232008, 51972110, 52102245, 52072121, 62304125); Natural Science Foundation of Beijing (2222076, 2222077); Science and Technology Project of Beijing (Z211100004621010); 2022 Strategic Research Key Project of Science and Technology Commission of the Ministry of Education; Huaneng Group Headquarters Science and Technology Project (HNKJ20-H88); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2022MS029, 2022MS02, 2022MS031); Double First-class Construction Project of North China Electric Power University.

ABSTRACT: The large length of silicon nanowires (SiNWs) leads to their good optical properties, which causes increasing losses in the electrical performance of solar cells. The SiNWs in PEDOT:PSS/Si hybrid solar cells were optimized by simulations and experiments, and the effects of surface recombination rate and series resistance caused by SiNWs length on the performance of solar cells were studied. The results show that with the increase of SiNWs length, the surface recombination mainly affects the open circuit voltage and has great influence on the performance of solar cells. Moreover, the series resistance mainly affects the filling factor and has little effect on the performance of solar cells. Experiments show that when the length of SiNWs is about 246 nm, the highest conversion efficiency (12.88%) of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cells can be obtained. The research results can provide guidance for the design of Si-based solar cells with SiNWs.

KEY WORDS: silicon nanowires (SiNWs); PEDOT:PSS/Si hybrid solar cells; structure optimization

0 引言

p型有机材料聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)和n型Si形成异质接触, 实现载流子分离, 再结合上下电极组成硅基杂化太阳能电池 PEDOT:PSS/Si^[1-3]。由于 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池结合了有机、无机的双重优势, 因此异质结可采用低温溶液的方法制备, 这极大地简

化了太阳能电池的组装工艺, 降低了制备成本, 成为硅基太阳能电池的发展趋势。

由于受硅材料本身光学性质的限制, 需要通过微纳结构增强太阳能电池的光吸收、提升转换效率^[4-6]。传统硅基太阳能电池中的微纳陷光结构, 如金字塔、硅纳米线(silicon nanowires, SiNWs)、圆锥、圆柱、纳米孔洞等, 在PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池中也具有良好的陷光效果^[7-12]。其中SiNWs可以在全光谱范围内实现较好的陷光效果, 具有独特光学优势^[13-14]。

在基于SiNWs的PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池中, 仅有SiNWs顶端与PEDOT:PSS接触形成异质结, 其他部分的SiNWs表面暴露在空气中, 极易形成表面复合中心^[15-17]。载流子的输运需要经过细长的SiNWs, 在这个过程中部分载流子会被具有较大比表面积的SiNWs表面捕获而复合。另外, 太阳能电池的串联电阻也会随着SiNWs长度的增加而增大, 使得载流子输运过程中产生过多的能量损耗。研究由SiNWs长度造成的载流子复合和串联电阻对PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池性能的影响规律, 对基于SiNWs的硅基太阳能电池具有重要指导意义。

本文采用有限体积法(finite volume method, FVM)对PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池的器件性能进行模拟, 分别对由SiNWs长度造成的表面复合和串联电阻进行研究, 得到PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池的性能参数, 包括开路电压 V_{oc} 、短路电流密度 J_{sc} 、填充因子(fill factor, FF)、转换效率 η 和电流密度-电压(J - V)曲线。另外, 在实验中制备了具有不同长度SiNWs阵列的PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池, 以验证模拟结果。

1 光学性能分析

含SiNWs的PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池的结构和等效折射率分布如图1所示, SiNWs的陷光性能可以通过等效介质理论(effective medium approximation, EMA)进行分析, 等效介质的计算公式如下:

$$f_1 \frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2} + (1 - f_1) \frac{n_2^2 - n^2}{n_2^2 + 2n^2} = 0 \quad (1)$$

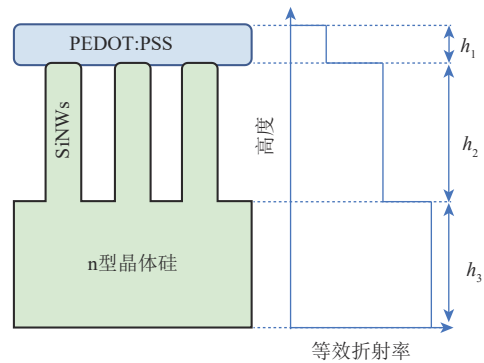


图1 含SiNWs的PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池的结构和等效折射率分布

Fig. 1 Structure and equivalent refractive index distribution of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with SiNWs

当SiNWs在空气中时, f_1 是SiNWs填充体积; n_1 是硅的折射率; n 是等效折射率; n_2 是空气的折射率^[18-20]。

通过计算可以获得如图1右侧所示的等效折射率变化图像, 其中SiNWs阵列的等效折射率可以通过SiNWs的密度和形状进行任意调控^[21]。

根据式(1)计算得到不同 f_1 条件下SiNWs的等效折射率, 其与波长的关系如图2所示, 计算中所使用的硅、空气的折射率来自文献[6, 22]。经研究发现, 通过调控SiNWs密度可以实现等效折射率在硅和空气之间任意调控。最上层的PEDOT:PSS薄膜的折射率更接近于空气, 合理调控SiNWs等效折射率可以进一步增强PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池的光学性能。同时, SiNWs具有较好的聚光效果, 对短波范围内光响应较好^[23-27]。根

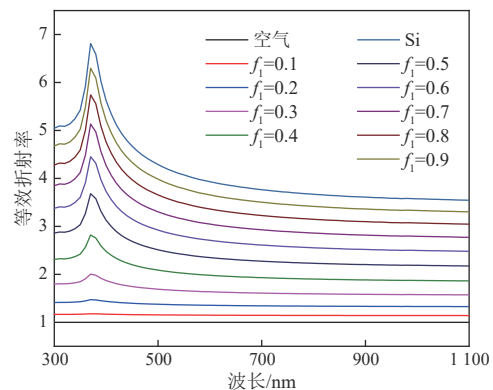


图2 不同 f_1 条件下SiNWs阵列的等效折射率与波长的关系
Fig. 2 Relationship between equivalent refractive index and wavelength of SiNWs array under different f_1

据前期净辐射计算方法和等效介质理论可以证明, SiNWs阵列通过合适的调控能够实现良好的陷光效果。

因此, 可认为 SiNWs 的光学性能可调性非常大, 光学性能优异。对于基于 SiNWs 的 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池的结构优化, 应重点研究 SiNWs 造成的电学性能损失。在保证光吸收的前提下, 通过优化 SiNWs 来降低电学性能损失, 是进一步提升 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池性能的方法。

2 器件性能模拟及结构优化

2.1 器件模拟方法及参数

通过 COMSOL Multiphysics 5.6 软件建立的 2 维半导体模型, 对 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池的器件进行模拟, 并采用 FVM 进行计算。图 3 为含 SiNWs 的 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池结构和载流子运输过程示意图。根据图 3 对 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池进行建模, 其中硅片的厚度设置为 100 μm , 光生载流子根据式(2)进行设置。

$$G(z) = \int_0^{\infty} \alpha(\lambda) \phi(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)z] d\lambda \quad (2)$$

式中: z 是硅表面到内部的深度; λ 是波长; $\alpha(\lambda)$ 是光吸收系数, 定义为

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda} \quad (3)$$

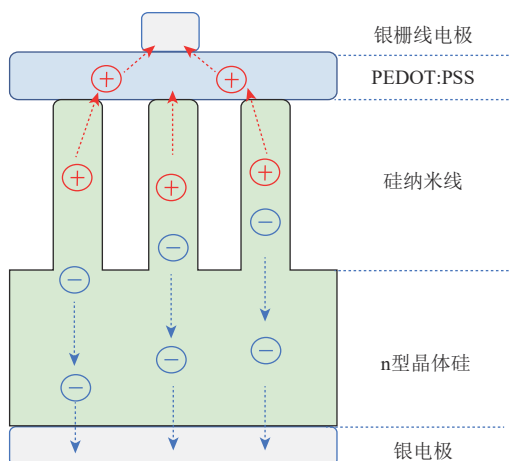


图3 含 SiNWs 的 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池结构和载流子运输过程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of structure and carrier transport process of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with SiNWs

其中 $\kappa(\lambda)$ 是折射率的虚部; $\phi(\lambda)$ 定义为

$$\phi(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} F(\lambda) \quad (4)$$

其中 h 是普朗克常数, c 是光速, $F(\lambda)$ 是 AM 1.5G 光谱。将表面复合设置在 SiNWs、硅表面与空气接触的界面处。

对载流子运输过程及其对器件性能的影响进行分析, PEDOT:PSS/Si 异质接触实现载流子分离, 空穴通过漂移运动流向 PEDOT:PSS 薄膜后被银栅线电极收集, 电子通过扩散运动流向硅背表面后被银电极收集。在这个过程中, SiNWs 是载流子运输过程中重要的通道。SiNWs 的直径从几十纳米到几百纳米不等, 载流子在运输过程中很容易被硅表面的陷阱所俘获, 产生载流子表面复合。另外, SiNWs 在太阳能电池中也会产生较大的串联电阻, 影响太阳能电池的电学性能。表面复合和串联电阻都会随 SiNWs 长度的增加而增大。

PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池的器件仿真主要围绕 Si 表面复合速率、SiNWs 的表面复合和 SiNWs 的串联电阻对太阳能电池的性能影响展开。SiNWs 阵列具有非常好的光吸收性能, 研究中将太阳能电池的光吸收都设置为 1, 模拟共分为 3 组, 每组模拟的关键参数如表 1 所示。

2.2 表面复合对太阳能电池性能的影响

1) 表面复合速率对太阳能电池性能的影响

表面载流子复合速率直接影响太阳能电池的电流输出, 随着表面复合速率的增加, 短路电流密度 J_{sc} 会逐渐降低。从太阳能电池内部结构进行分析, 表面复合速率会影响中性区域复合相关的暗态饱和电流 I_{01} , 表面复合速率越大, I_{01} 越大。根据太阳能电池的等效电路图, 可以得到开路电压 V_{oc} 与 I_{01} 之间的关系:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc} + I_{01}}{I_{01}} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_{01}} \quad (5)$$

式中: k 为玻尔兹曼常数; T 为温度; q 为一个电荷的电量; I_{sc} 为短路电流。随着表面复合速率增加, I_{sc} 逐渐减小, I_{01} 逐渐增大, V_{oc} 会逐渐减小。

当 SiNWs 的长度为 1 000 nm, SiNWs 表面复合速率从 0 cm/s 增至 2 000 cm/s 时, PEDOT:PSS/

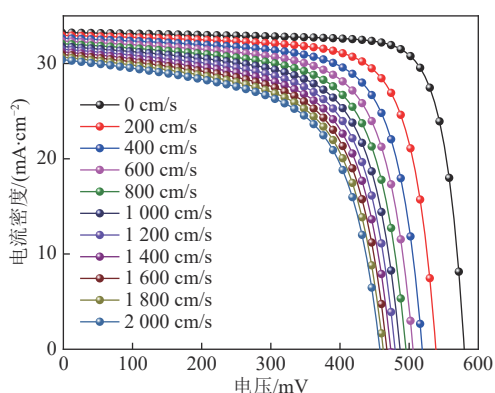
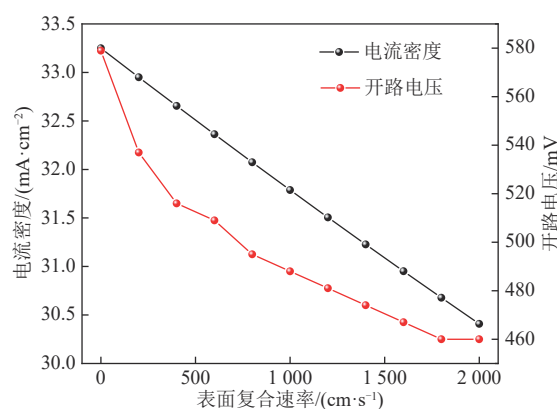
表1 PEDOT:PSS/Si杂化太阳电池模拟的关键参数

Tab. 1 Key parameters of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell simulation

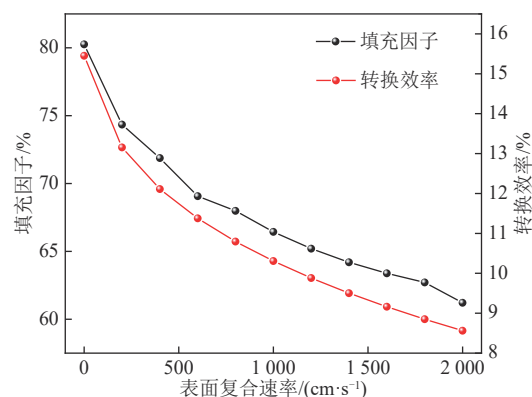
组序号	SiNWs 长度/nm	表面复合速率/($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	1 000	0
	1 000	200
	1 000	400
	1 000	600
	1 000	800
	1 000	1 000
	1 000	1 200
	1 000	1 400
	1 000	1 600
	1 000	1 800
2	0	0
	200	1 000
	400	1 000
	600	1 000
	800	1 000
	1 000	1 000
3	0	0
	200	0
	400	0
	600	0
	800	0
	1 000	0

Si杂化太阳电池的 J - V 曲线、性能参数变化趋势分别如图4、5所示。PEDOT:PSS/Si杂化太阳电池在不同表面复合速率下的性能参数如表2所示。

从图5可以看出： J_{sc} 随着表面复合速率增大呈现出一种线性变化趋势，从 $33.24 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 降低

图4 SiNWs长度为1 000 nm的PEDOT:PSS/Si杂化太阳电池在不同表面复合速率下的 J - V 曲线Fig. 4 J - V curves of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with SiNWs length of 1 000 nm at different surface recombination rates

(a) 电流密度和开路电压随表面复合速率变化的规律



(b) 填充因子和转换速率随表面复合速率变化的规律

图5 SiNWs长度为1 000 nm时PEDOT:PSS/Si杂化太阳电池的性能参数随表面复合速率变化的规律

Fig. 5 Variation of performance parameters of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with surface recombination rates when SiNWs length is 1 000 nm

表2 PEDOT:PSS/Si杂化太阳电池在不同表面复合速率下的性能参数

Tab. 2 Performance parameters of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with different surface recombination rates

表面复合速率/ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	短路电流密度/ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	开路电压/ mV	填充因子/ %	转换效率/ %
0	33.24	579	80.26	15.45
200	32.95	537	74.34	13.15
400	32.65	516	71.87	12.11
600	32.36	509	69.06	11.37
800	32.07	495	67.98	10.79
1 000	31.78	488	66.43	10.30
1 200	31.50	481	65.19	9.88
1 400	31.22	474	64.19	9.50
1 600	30.95	467	63.38	9.16
1 800	30.67	460	62.70	8.84
2 000	30.40	460	61.20	8.56

到 $30.40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，变化相对较小； V_{oc} 随着表面复合速率的增大先快速下降后缓慢下降，从 579 mV

降低到460 mV, 降幅较大; FF、 η 与 V_{oc} 具有相似的变化规律, 随着表面复合速率的增大, FF从80.26%降低到61.20%, η 从15.45%降低到8.56%。

综上所述, 表面复合速率对PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池的性能影响较大。因此, 对SiNWs表面进行钝化、减少表面复合, 是提升PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池性能的有效手段。

2) SiNWs长度对太阳能电池性能的影响

当硅表面的载流子表面复合速率难以降低到0 cm/s时, 应对SiNWs长度进行优化, 在保证光吸收的同时实现较低的载流子复合。因此, 在表面复合速率一定时, 研究SiNWs长度对PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池性能的影响规律具有一定意义。

在表面复合速率为1 000 cm/s, SiNWs长度从0 nm增至1 000 nm时, PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池的J-V曲线、性能参数变化趋势分别如图6、7所示。可以看出, 随着SiNWs长度的增加, V_{oc} 变化尤为明显, 尤其是在0~200 nm。SiNWs长度为0 nm是指无SiNWs, 没有硅表面暴露在空气中, 表面复合速率为0 cm/s。SiNWs长度在0~200 nm对应的 J_{sc} 变化较小, 这也说明表面复合速率对 J_{sc} 的影响较小。

PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池在不同SiNWs长度下的性能参数如表3所示。当光吸收设置为100%, 仅从表面复合速率方面分析 J_{sc} 时, 发现

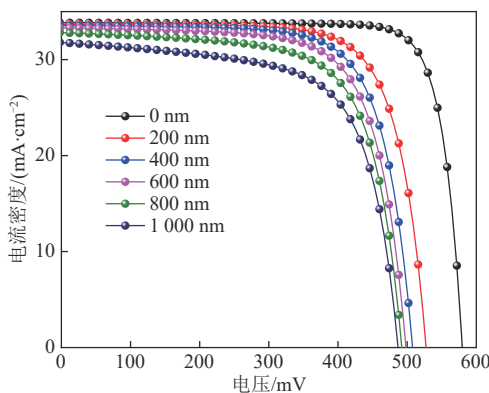
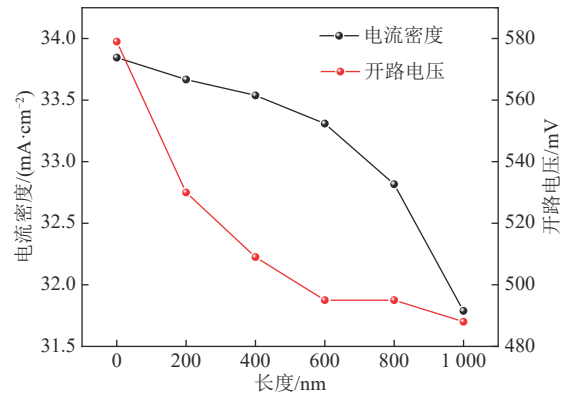
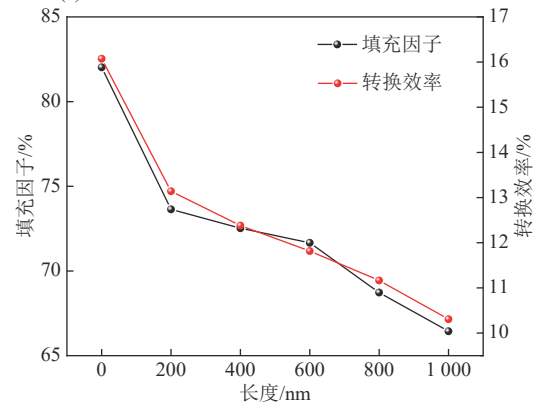


图6 表面复合速率为1 000 cm/s时PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池在不同SiNWs长度下的J-V曲线

Fig. 6 J-V curves of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with different SiNWs lengths at the surface recombination rate of 1 000 cm/s



(a) 电流密度和开路电压随SiNWs长度变化的规律



(b) 填充因子和转换效率随SiNWs长度变化的规律

图7 表面复合速率为1 000 cm/s时PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池性能参数随SiNWs长度变化的规律

Fig. 7 Variation of performance parameters of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with SiNWs lengths when the surface recombination rate is 1 000 cm/s

表3 PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池在不同SiNWs长度下的性能参数

Tab. 3 Performance parameters of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with different SiNWs lengths

SiNWs 长度/ nm	短路电流密度/ (mA·cm ⁻²)	开路电压/ mV	填充因子/ %	转换效率/ %
0	33.84	579	82.02	16.07
200	33.66	530	73.63	13.13
400	33.53	509	72.52	12.38
600	33.30	495	71.66	11.81
800	32.81	495	68.72	11.16
1 000	31.78	488	66.43	10.30

有无SiNWs对 J_{sc} 的影响不大, 只有在SiNWs长度从800 nm增至1 000 nm时, J_{sc} 才出现较快下降, 从32.81 mA/cm²降低到31.78 mA/cm², 降低了1.03 mA/cm²。有无SiNWs对 V_{oc} 的影响较大, 当SiNWs长度从0 nm增至200 nm时, V_{oc} 从579 mV降至530 mV, 降低了49 mV; 随着SiNWs长度继

续增加, V_{oc} 下降速度逐渐减缓。有无 SiNWs 对 FF 的影响也较大, 当 SiNWs 长度从 0 nm 增加到 200 nm 时, FF 从 82.02% 降至 73.63%, 降低了 8.39%。当 SiNWs 长度从 0 nm 增加到 1 000 nm 时, η 从 16.07% 降至 10.30%, 降低了 35.90%。

这 2 组实验证明了在光吸收一定时, 表面复合速率对 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池性能影响最大的参数是 V_{oc} , 因此其对太阳能电池转换效率的影响很大。由此可知, 首先应控制表面复合速率, 其次应调控 SiNWs 长度, 控制总的表面复合是提升具有 SiNWs 的 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池性能的有效手段。

2.3 串联电阻对太阳能电池性能的影响

由于 SiNWs 直径较小, SiNWs 长度的增加也会带来串联电阻的增加, 因此, 第 3 组模拟实验重点研究 SiNWs 长度造成的串联电阻对 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池性能的影响。

当表面复合速率为 0 cm/s 时, 不同 SiNWs 长度下 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池的 $J-V$ 曲线如图 8 所示。可以发现, SiNWs 长度的增加主要影响 FF, 对 $J-V$ 曲线整体的影响非常小。

当表面复合速率为 0 cm/s 时, PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池的性能参数随 SiNWs 长度的变化趋势如图 9 所示, 具体参数如表 4 所示。从图 9、表 4 可以看出: 随着 SiNWs 长度增加, V_{oc} 未变化; J_{sc} 随着 SiNWs 长度增加而减小, 但变化幅度非常

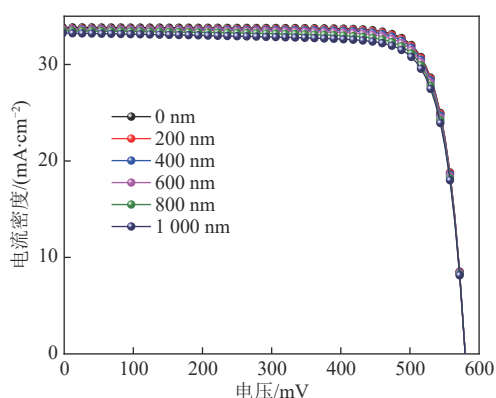
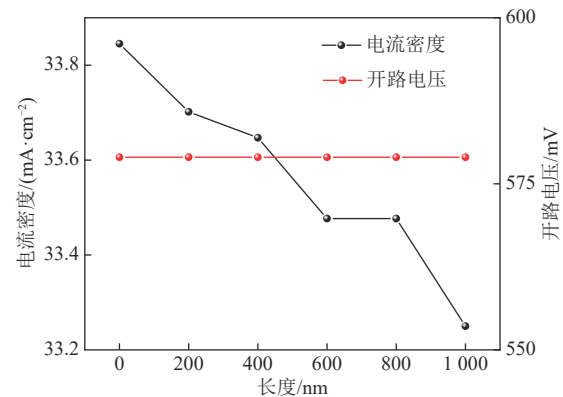
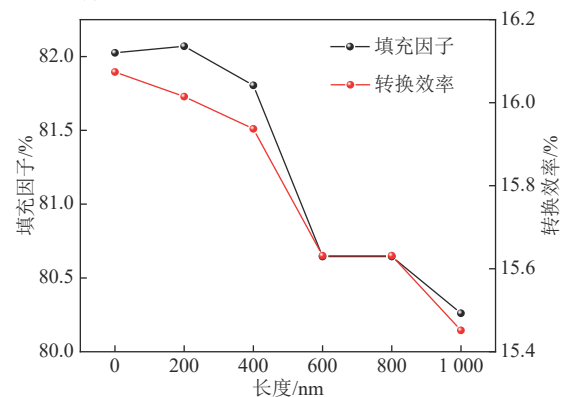


图 8 无表面复合条件 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池在不同 SiNWs 长度下的 $J-V$ 曲线

Fig. 8 $J-V$ curves of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell without surface recombination under different SiNWs lengths



(a) 电流密度和开路电压随 SiNWs 长度变化的规律



(b) 填充因子和转换效率随 SiNWs 长度变化的规律

图 9 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池性能参数随 SiNWs 长度变化的规律

Fig. 9 Variation of performance parameters of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with SiNWs lengths

表 4 无表面复合条件 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳能电池在 SiNWs 长度下的性能参数

Tab. 4 Performance parameters of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell without surface recombination under different SiNWs lengths

SiNWs 长度/ nm	短路电流密度/ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	开路电压/ mV	填充因子/ %	转换效率/ %
0	33.84	579	82.02	16.07
200	33.70	579	82.06	16.01
400	33.64	579	81.80	15.93
600	33.47	579	80.64	15.63
800	33.47	579	80.64	15.63
1 000	33.24	579	80.26	15.45

小, 仅有 $0.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$; 相比之下, SiNWs 长度的增加对 FF 的影响较大, 当 SiNWs 长度从 0 nm 增至 1 000 nm 时, FF 从 82.02% 降至 80.26%。

综上所述, 由 SiNWs 长度造成的串联电阻对 PEDOT:PSS/Si 性能的影响较小。因此, 在无法降

低表面复合速率时,应尽可能地对SiNWs进行优化,在保证光吸收的情况下降低电学损耗,这对于提升基于SiNWs的PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池性能更有效。

3 实验结果与讨论

在前面的模拟实验中,为了探究SiNWs对PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池电学性能的影响,将太阳能电池的光吸收设置为100%,实际上光学性能会随着SiNWs长度的变化而变化。因此,需要在实验中考考虑光学性能的影响,进一步优化PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池中的SiNWs。

3.1 器件制备及表征

硅片采用单面抛光,电阻率为 $1\sim 5\ \Omega\cdot\text{cm}$,硅片经过切片、清洗后采用金属辅助刻蚀的方法制备SiNWs,采用旋涂的方法^[28]制备PEDOT:PSS薄膜。通过磁控溅射的方法沉积上表面银栅线电极和背表面银电极^[29-31]。器件制备和表征所使用的设备有KW-4A匀胶机、Q150T磁控溅射仪、XE-100太阳光模拟器、K2400有源表、QE-R量子效率测试仪和SU8010扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)。

通过SEM对不同反应时间下SiNWs制备的PEDOT:PSS/Si异质结接触界面进行表征,结果如图10所示,上层的薄膜是PEDOT:PSS,下层的薄膜是Si,中间的薄膜是通过金属辅助方法刻蚀的SiNWs,从左到右刻蚀时间依次增加,获得的

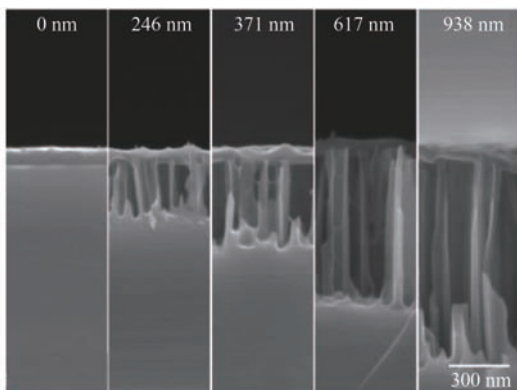


图10 不同SiNWs长度下PEDOT:PSS/Si异质结接触界面的SEM图像

Fig. 10 SEM images of contact interface of PEDOT:PSS/Si heterojunction with different SiNWs lengths

SiNWs长度分别为0、246、371、617、938 nm。

不同SiNWs长度下的太阳能电池光学性能不同,在没有沉积PEDOT:PSS薄膜时,对不同长度的SiNWs进行反射率的测量,结果如图11所示。可以看出:无SiNWs的硅表面反射率较高,最低反射率也在40%左右;当有SiNWs时,反射率迅速下降,其中当SiNWs长度为246 nm时,最高反射率降到20%左右;当SiNWs长度增加到371 nm时,大部分波长范围的反射率已经接近0;反射率在400 nm处有一个小的突变,这与图2折射率的变化趋势一致。随着SiNWs长度的增加,虽然反射率逐渐降低,但是带来的光吸收增量逐渐减少。因此,需要对SiNWs进行优化,在保证光吸收的情况下尽可能降低电学损失。

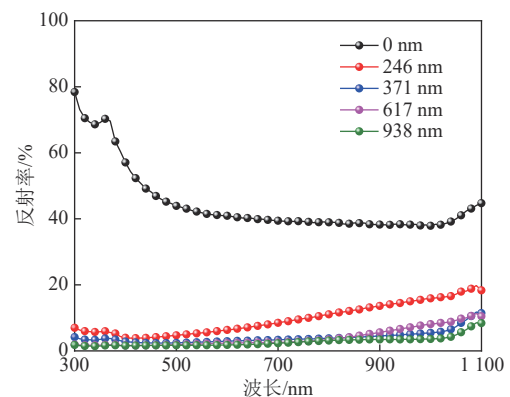


图11 不同长度下SiNWs阵列的反射光谱

Fig. 11 Reflectance spectra of SiNWs array with different lengths

3.2 器件的光电性能及讨论

不同SiNWs长度下PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池的电学输出特性如图12所示,具体性能参数如表5所示。图12(a)表明,随着SiNWs长度的增加, V_{oc} 逐渐下降, J_{sc} 呈现上升趋势,FF逐渐下降,这种规律与模拟结果一致。无SiNWs时的 V_{oc} 为593 mV;当SiNWs长度为246 nm时, V_{oc} 降低到572 mV,降幅较大;当SiNWs长度为938 nm时, V_{oc} 降低到544 mV,这主要是由于SiNWs长度的增加增大了SiNWs的表面积,带来了更多的表面复合。

由表5可知,当SiNWs长度为0 nm时, J_{sc} 为 $27.17\ \text{mA}/\text{cm}^2$,当SiNWs长度增加到246 nm时, J_{sc} 增加到 $31.16\ \text{mA}/\text{cm}^2$,增加了 $3.99\ \text{mA}/\text{cm}^2$,增

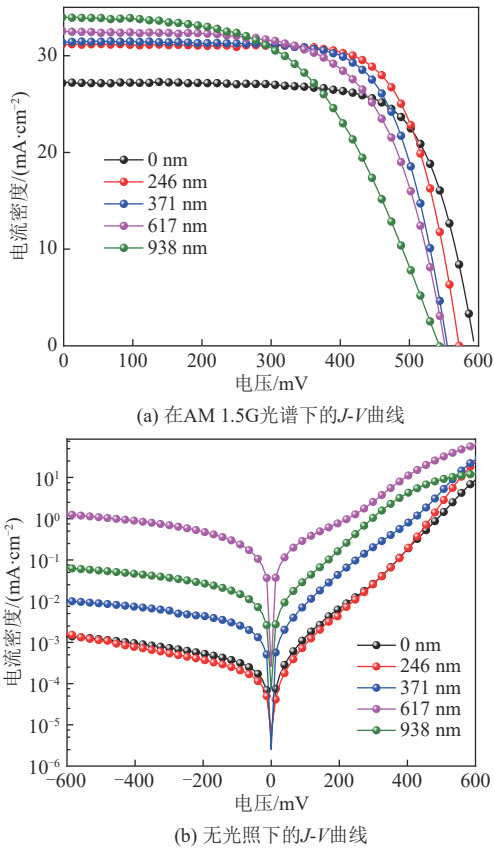


图12 PEDOT:PSS/Si杂化太阳电池在不同SiNWs长度下的电流电压输出特性

Fig. 12 Current and voltage output characteristics of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with different SiNWs lengths

表5 PEDOT:PSS/Si杂化太阳电池在不同SiNWs长度下的性能参数

Tab. 5 Performance parameters of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with different SiNWs lengths

SiNWs 长度/ nm	短路电流密度/ (mA·cm ⁻²)	开路电压/ mV	填充因子/ %	转换效率/ %
0	27.17	593	72.07	11.61
246	31.16	572	72.27	12.88
371	31.38	558	70.52	12.71
617	32.55	551	64.27	11.53
938	33.98	544	53.22	9.83

幅较大，这部分电流是 SiNWs 增强的光吸收造成的。随着 SiNWs 长度的增加， J_{sc} 虽然持续增加，但增幅变慢，这是由于光吸收的增益逐渐减弱，电学损失逐渐增大。图 12(b) 表明，无 SiNWs 时， J_{sc} 较低，随着 SiNWs 长度的增加， J_{sc} 逐渐增大，这也证明了随着 SiNWs 长度的增加，电学损失逐渐增大。

图 13 是基于 SiNWs 阵列的 PEDOT:PSS/Si 杂化太阳电池在不同 SiNWs 长度下的光谱特性。不同 SiNWs 长度对应不同的外量子效率光谱，这是由不同长度的 SiNWs 阵列产生的光学特性造成的。无 SiNWs 的外量子效率光谱在波长为 500 nm 时较高，其他波长对应的外量子效率较低；当有 SiNWs 时，外量子效率在整个波长范围内都较高。从积分电流密度上可以发现，SiNWs 阵列对电流密度有很好的增强作用，但是随着 SiNWs 的长度的增加，增强作用逐渐减弱。

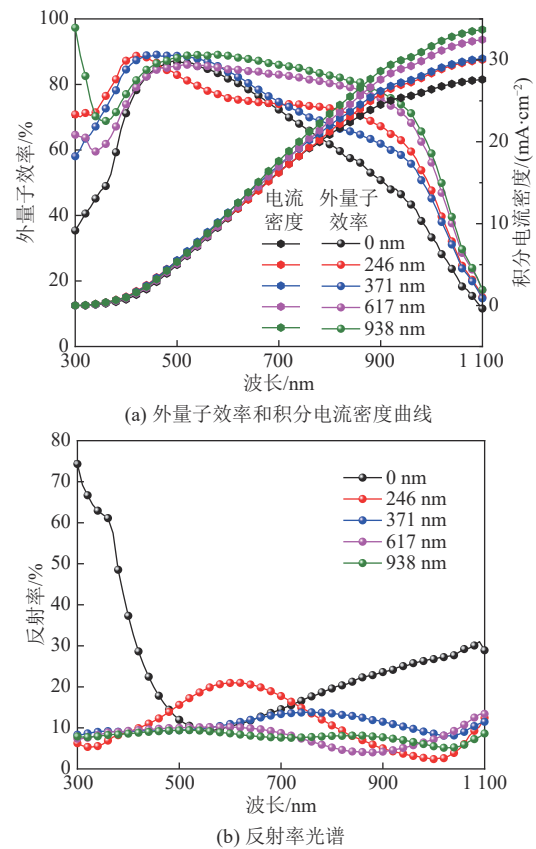


图13 PEDOT:PSS/Si杂化太阳电池在不同SiNWs长度下的光谱特性

Fig. 13 Spectral characteristics of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cell with different SiNWs lengths

PEDOT:PSS/Si 杂化太阳电池的反射率在无 SiNWs、波长为 500 nm 左右时最低，其他波长对应的反射率较高，这是由于 PEDOT:PSS 薄膜起到了减少反射的作用。当 SiNWs 长度为 246 nm、波长为 600 nm 左右时，反射率最高，但是其他波长对应的反射率较低。但是随着 SiNWs 长度的增加，整个光谱的反射率都在 10% 左右，对光吸收

的影响逐渐减弱。

表5中数据是从6组实验共30个太阳能电池参数中选取的,6组PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池在不同SiNWs长度下的电学输出参数分布如图14所示。可以发现,SiNWs长度对PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池性能的影响具有规律性。从实验数据上分析,随着SiNWs长度的增加,电池性能的主要影响从光学方面转变为电学方面。最佳的 η 是12.88%,对应的最佳SiNWs长度为246 nm,在这个长度范围内的SiNWs阵列都可以获得较好的PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池性能。

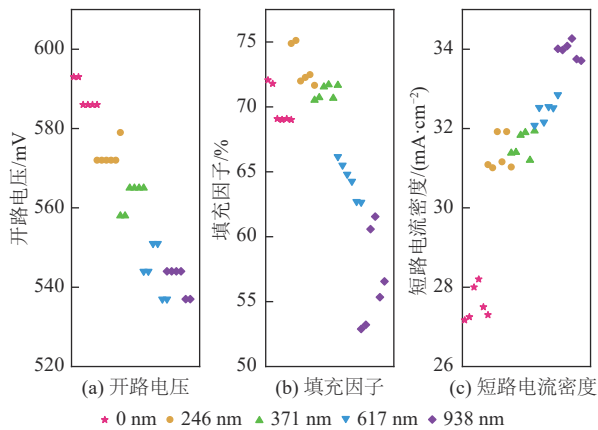


图14 6组PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池在不同SiNWs长度下的电学输出参数分布

Fig. 14 Electrical output parameter distributions of six groups of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cells with different SiNWs lengths

4 结论

通过对PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池中SiNWs进行优化,发现:表面复合速率是影响PEDOT:PSS/Si杂化太阳能电池性能的重要因素;由SiNWs长度造成的串联电阻对太阳能电池性能的影响较小;随着SiNWs长度增加,影响太阳能电池性能的主要因素从光学方面转变为电学方面。具体结论如下:

1) 表面复合主要影响 V_{oc} ,当硅表面具有SiNWs时,表面复合速率的增加会使 V_{oc} 快速下降,进而导致 η 最多降低了45.59%。

2) SiNWs长度的增加虽然会增加光吸收,但产生的表面复合对太阳能电池性能的负面影响更大。当表面复合速率一定时,增加SiNWs长度会使得

V_{oc} 快速降低,进而导致 η 最多降低了35.90%。

3) SiNWs长度的增加产生的串联电阻对电池性能的影响较小,主要影响FF。当无表面复合时,SiNWs长度的增加对 V_{oc} 几乎没有影响,对FF的影响较小,降幅仅为2.14%。

4) 实验结果与模拟结果具有一致的规律,获得的最佳SiNWs长度为246 nm左右,随着SiNWs长度的增加, J_{sc} 会持续增加,但增幅逐渐减弱, V_{oc} 和FF持续降低, η 呈现出先增加后减弱的趋势,最高 η 为12.88%。

参考文献

- [1] LIU R, LEE S T, SUN B. 13.8% efficiency hybrid Si/organic heterojunction solar cells with MoO_3 film as antireflection and inversion induced layer[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(34): 6007-6012.
- [2] 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.
- [3] LIU Y, SUN N, LIU J, et al. Integrating a silicon solar cell with a triboelectric nanogenerator via a mutual electrode for harvesting energy from sunlight and raindrops[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2893-2899.
- [4] GREEN M A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(11): 1305-1310.
- [5] GREEN M A, KEEVERS M J. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 1995, 3(3): 189-192.
- [6] SCHINKE C, CHRISTIAN PEEST P, SCHMIDT J, et al. Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon[J]. *AIP Advances*, 2015, 5(6): 67168.
- [7] KIM D R, LEE C H, RAO P M, et al. Hybrid Si microwire and planar solar cells: passivation and characterization[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2704-2708.
- [8] 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.
- [9] HE J, YANG Z, LIU P, et al. Hybrid solar cells:

- 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): 70048.
- [10] WANG F, ZHANG X, WANG L, et al. Pyramidal texturing of silicon surface via inorganic-organic hybrid alkaline liquor for heterojunction solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 698-705.
- [11] 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.
- [12] JEONG S, GARNETT E C, WANG S, et al. Hybrid silicon nanocone-polymer solar cells[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 2971-2976.
- [13] PARK K T, KIM H J, PARK M J, et al. 13.2% efficiency Si nanowire/PEDOT: PSS hybrid solar cell using a transfer-imprinted Au mesh electrode[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12093.
- [14] 李英峰, 张涛, 张衡, 等. 太阳能光伏光热高效综合利用技术[J]. *发电技术*, 2022, 43(3): 373-391.
- LI Y F, ZHANG T, ZHANG H, et al. Efficient and comprehensive photovoltaic/photothermal utilization technologies for solar energy[J]. *Power Generation Technology*, 2022, 43(3): 373-391.
- [15] ZHANG J, ZHANG Y, ZHANG F, et al. Electrical characterization of inorganic-organic hybrid photovoltaic devices based on silicon-poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(1): 1991.
- [16] HE L, RUSLI, JIANG C, 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.
- [17] LIANG Z, SU M, WANG H, et al. Characteristics of a silicon nanowires/PEDOT: PSS heterojunction and its effect on the solar cell performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(10): 5830-5836.
- [18] DUAN Z, LI M, CHONTO T M. Effective light absorption using the double-sided pyramid gratings for thin-film silicon solar cell[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 192.
- [19] CHATTOPADHYAY S, HUANG Y F, JEN Y J, et al. Anti-reflecting and photonic nanostructures[J]. *Materials Science and Engineering*, 2010, 69(1/2/3): 1-35.
- [20] RAUT H K, GANESH V A, NAIR A S, et al. Anti-reflective coatings: a critical, in-depth review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 3779-3804.
- [21] 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.
- [22] CHEN C W, HSIAO S Y, CHEN C Y, et al. Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9152-9159.
- [23] LI Y, LI M, SONG 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: 756-764.
- [24] LI Y, LI M, LI R, et al. Linear length-dependent light-harvesting ability of silicon nanowire[J]. *Optics Communications*, 2015, 355: 6-9.
- [25] GAO Z, LIN G, ZHENG Y, et al. Excellent light-capture capability of trilobal SiNW for ultra-high JSC in single-nanowire solar cells[J]. *Photonics Research*, 2020, 8(6): 995-1001.
- [26] GAO Z, GAO T, CHEN Y, et al. Silicon nanowire design for ultrahigh extinction by dipole near-field interaction in transparent solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(7): 3781-3792.
- [27] GAO Z, GENG Q, WANG Z, et al. Helical SiNW design with a dual-peak response for broadband scattering in translucent solar cells[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(2): 953-961.
- [28] 岳晓鹏, 赵兴, 闫慧琳, 等. 基于SnO₂电子传输层的n-i-p型钙钛矿太阳能电池关键技术研究[J]. *发电技术*, 2023, 44(1): 63-77.
- YUE X P, ZHAO X, YAN H L, et al. Research of key technologies for n-i-p perovskite solar cells with SnO₂ electron transport layer[J]. *Power Generation Technology*, 2023, 44(1): 63-77.
- [29] 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.
- [30] GAO T, GENG Q, GAO Z, et al. Improving junction quality via modifying the Si surface to enhance the performance of PEDOT: PSS/Si hybrid solar cells [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(11): 12543-12551.
- [31] GENG Q, WANG Z, GAO Z, et al. Phase separation to improve the conductivity and work

function of the PEDOT: PSS solution for silicon hybrid solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(48): 26379-26388.

收稿日期: 2023-05-11。

作者简介:



高中亮

高中亮(1993), 男, 博士, 讲师, 主要从事新能源材料与器件、新型硅基太阳能电池发电技术的研究, zhlgao@sdu.edu.cn;



李英峰

李英峰(1982), 男, 博士, 副教授, 主要从事太阳能电池器件设计与制备, 太阳能电池光管理、电管理和热管理, 太阳能电池增效, 太阳能电池界面工程的研究, liyingfeng@ncepu.edu.cn;



陈雷

陈雷(1963), 男, 博士, 教授, 主要从事新能源材料与器件的研究, chlei@ncepu.edu.cn;



李美成

李美成(1973), 男, 博士, 教授, 主要从事太阳能与储能技术方面的研究, 本文通信作者, mcli@ncepu.edu.cn。

(责任编辑 尚彩娟)