

一种新方法制备硅/聚(3,4-乙撑二氧噻吩)核/壳 纳米线阵列杂化太阳能电池*

李小娟¹⁾²⁾ 韦尚江¹⁾²⁾ 吕文辉³⁾ 吴丹²⁾ 李亚军²⁾ 周文政^{1)†}

1) (广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

2) (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所国际实验室, 苏州 215125)

3) (湛江师范学院物理科学与技术学院, 湛江 524048)

(2012年11月14日收到; 2013年1月9日收到修改稿)

采用气相聚合法制备了有机/无机杂化的硅/聚(3,4-乙撑二氧噻吩)核/壳纳米线阵列(SiNWs/PEDOT)太阳能电池. 相对平面结构Si/PEDOT太阳能电池, SiNWs/PEDOT太阳能电池的能量转换效率提升了7倍, 达到3.23%. 对比分析反射光谱、*I-V*曲线及外量子效率的实验结果, 发现SiNWs/PEDOT太阳能电池性能改进的主要原因可归结为: 气相聚合法能够有效地制备出SiNWs/PEDOT电池的核/壳纳米线阵列结构, 使得器件具有高光捕获、高比表面积和高电荷收集效率.

关键词: Si/PEDOT核/壳纳米线结构, 太阳能电池, 气相聚合

PACS: 88.40.jj, 88.40.hj, 78.67.Uh, 79.60.Jv

DOI: 10.7498/aps.62.108801

1 引言

太阳能具有清洁、安全、取之不尽、用之不竭等优点, 被认为是未来实现可持续发展的绿色新能源而备受关注, 其中光伏电池因可将太阳能直接转化为电能而成为近年来的研究热点. 目前, 硅太阳能电池发展最为成熟, 并获得了20%以上的效率, 占据了光伏电池市场的主导地位^[1-3]. 但是传统的硅基太阳能电池制备过程工艺复杂、耗材多、生产成本高昂, 限制了其长远发展. 基于导电共轭聚合物与硅材料相结合制备的硅/有机杂化太阳能电池具有制备工艺简单、可低温生产、成本低等优势, 引起了人们广泛的研究兴趣. 一维硅纳米线阵列(SiNWs)的纳米结构具有很好的对入射太阳光的抗反射作用, 能大量地吸收入射光^[4-6]. 最近, 以硅纳米线阵列为模板通过旋涂工艺将水溶性有机导电聚合物聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)包覆硅纳米线制

备出了硅/有机核/壳纳米线阵列杂化太阳能电池^[7-11], 证实了Si/PEDOT:PSS核/壳纳米线结构能有效地实现光伏转换. 然而, PEDOT:PSS是高分子聚合物, 具有长链状的分子结构, 并且溶液又具有一定张力, 对于高密度的纳米线阵列, 在旋涂过程中很难将PEDOT:PSS溶液完全渗透到线阵列基底, 并容易产生团聚现象, 导致SiNWs不能完全被PEDOT:PSS包覆, 使阵列底部纳米线不利于有效地形成核/壳结构^[7,11], 这样将会对所制备的光伏器件在阵列底部产生激子分离有不利影响. 将单体3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)首先植入硅纳米线阵列, 随后在硅纳米线阵列表面聚合生成PEDOT是构筑Si/PEDOT核/壳纳米线结构的一个可行途径, 具有用于光伏器件的潜力.

本文利用银粒子辅助湿化学蚀刻法刻蚀硅纳米线阵列, 随后通过气相聚合(VPP)法^[12]制备高导电有机聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)包覆硅纳米线阵列, 形成Si/PEDOT核壳纳米线结构的肖特基太

* 国家自然科学基金(批准号: 61204068, 51003119, 51003120, 60906045)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wzzhou@gxu.edu.cn; zhouwz@mail.sitp.ac.cn

太阳能电池. 研究表明, 气相聚合法制备的 PEDOT 薄膜能很好地包覆 SiNWs 形成核/壳结构, 核壳纳米线结构的器件相对于平面结构器件的光伏性能明显提高. 基于反射光谱及两种结构器件串联电阻和外量子效率的实验结果, 分析和讨论了 SiNWs/PEDOT 太阳能电池改进光伏性能的机理.

2 实验

2.1 硅纳米线阵列的制备

采用银粒子辅助湿化学蚀刻法制备硅纳米线阵列^[13,14], 方法如下: 以 n-Si(100)(电阻率为 1—10 $\Omega\cdot\text{cm}$) 为基片, 刻蚀前先将硅基片浸入体积比为 3:1 的 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 混合液 30 min, 以除去表面杂质. 接着用去离子水冲洗. 再将硅基片浸入浓度为 2% 的 HF 中 3 min 除去表面氧化层. 随后将清洗完的硅基片浸入 4.5 mol/L 的 HF 与 0.01 mol/L 的 AgNO_3 混合液中 1 min, 使样品表面沉积上一层均匀银颗粒. 然后放进 HF 与 H_2O_2 的腐蚀液(浓度分别为 4.5 mol/L 与 0.8 mol/L) 中刻蚀纳米线阵列, 刻蚀时间为 8 min. 最后, 清洗样品, 去除残余的银粒子与氧化层.

2.2 Si/PEDOT 核/壳纳米线阵列的制备

Si/PEDOT 核/壳纳米线阵列的制备过程如下: 利用 3, 4-乙撑二氧噻吩(EDOT)(Aldrich, 97%) 在气相中聚合, 将 PEDOT 薄膜直接长在 Si 纳米线阵列上. 以 20 wt.% 对甲苯磺酸铁($\text{Fe}(\text{OTs})_3$)(Aldrich) 溶于正丁醇中作为氧化剂, 并加入少量吡啶(与铁盐摩尔比为 0.5) 于氧化剂中, 将混合液搅拌均匀后旋涂于 Si 纳米线阵列样品上. 接着, 将样品置于真空烘箱中 50 $^\circ\text{C}$ 下干燥 13 h. 随后, 将样品悬挂于反应腔室中, 滴约 100 μL 的 EDOT 单体于腔室底部, 在 N_2 氛围中常压下聚合 PEDOT 薄膜包覆于 Si 纳米线阵列上, 反应温度为 50 $^\circ\text{C}$, 反应时间为 24 h. 最后, 将样品移出, 用乙醇清洗残余铁盐及副产物, 再用 N_2 吹干. 作为比较, 本实验中用同样方法制备了平面 Si/PEDOT 样品.

2.3 器件制备与性能表征

通过热蒸发蒸镀 300 nm 铝在 Si/PEDOT 样品背面作为阴极欧姆接触, 电池有效面积为 0.09 cm^2 . 对于器件的阳极接触制备如下: 采用旋涂法将空穴

导电聚合物聚 3, 4-乙撑二氧噻吩: 聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS, PH1000) 旋涂在 ITO 导电玻璃上, 待溶液未干前将 Si/PEDOT 前端往下扣在 ITO 衬底上, 最后在 120 $^\circ\text{C}$ 条件下热处理 30 min. 图 1 给出了所制备电池的结构示意图.

采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM) 对 SiNWs, SiNWs/PEDOT 样品的表面形貌进行表征; 采用 FEI Tecnai G2 F20 S-Twin 型场发射透射电子显微镜(TEM) 对 Si/PEDOT 纳米线核/壳结构进行高分辨分析; 采用 Perkin Elmer Lambda 950UV-VIS-NIR 分光光度计测试硅纳米线阵列及硅平面的反射率; 利用 IPCE 系统(Newport) 测试器件的外量子效率; 利用 Keithley 2635 数字源表在 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, AM 1.5G 光照(Newport Inc., New Jersey, USA) 下测试器件的 I - V 特性.

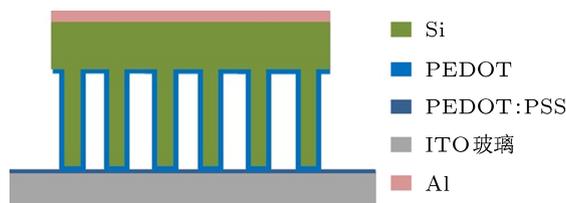


图 1 SiNWs/PEDOT 太阳能电池结构示意图

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

图 2(a) 为刻蚀纳米线阵列前在硅基底上沉积的银纳米粒子, 颗粒多为圆球状, 粒径在 50—100 nm 内, 均匀分布于硅表面上, 为随后纳米线阵列的刻蚀提供了很好的模板. 图 2(b) 和 (c) 为刻蚀的纳米线阵列倾角与顶部所观察到的 SEM 形貌图, 纳米线以高密度阵列式均匀地垂直于硅基底上, 线与线之间分散性好, 基本没有粘结现象, 线长约为 3.1 μm . 图 2(d) 和 (e) 为 Si/PEDOT 核/壳纳米线阵列的 SEM 形貌, PEDOT 薄膜包覆 Si 纳米线后仍然保持着垂直统一的阵列式结构, 相对于 Si 纳米线阵列, Si/PEDOT 核/壳纳米线的直径有所增大, 在顶部有些团聚现象, 使得顶端线阵列的空隙密度变大, 但在线阵列间并没有观察到有 PEDOT 薄膜的残余, 说明采用气相聚合法制备的 PEDOT 薄膜已经完全渗透到线阵列的间隙与底部, 包覆于 Si 表面形成核/壳结构. 图 2(f) 和 (g) 分别为 SiNWs/PEDOT 样品的低分辨与高分辨 TEM 图, 可观察到在单晶 Si 纳米线外包覆着一层 PEDOT 有机壳层.

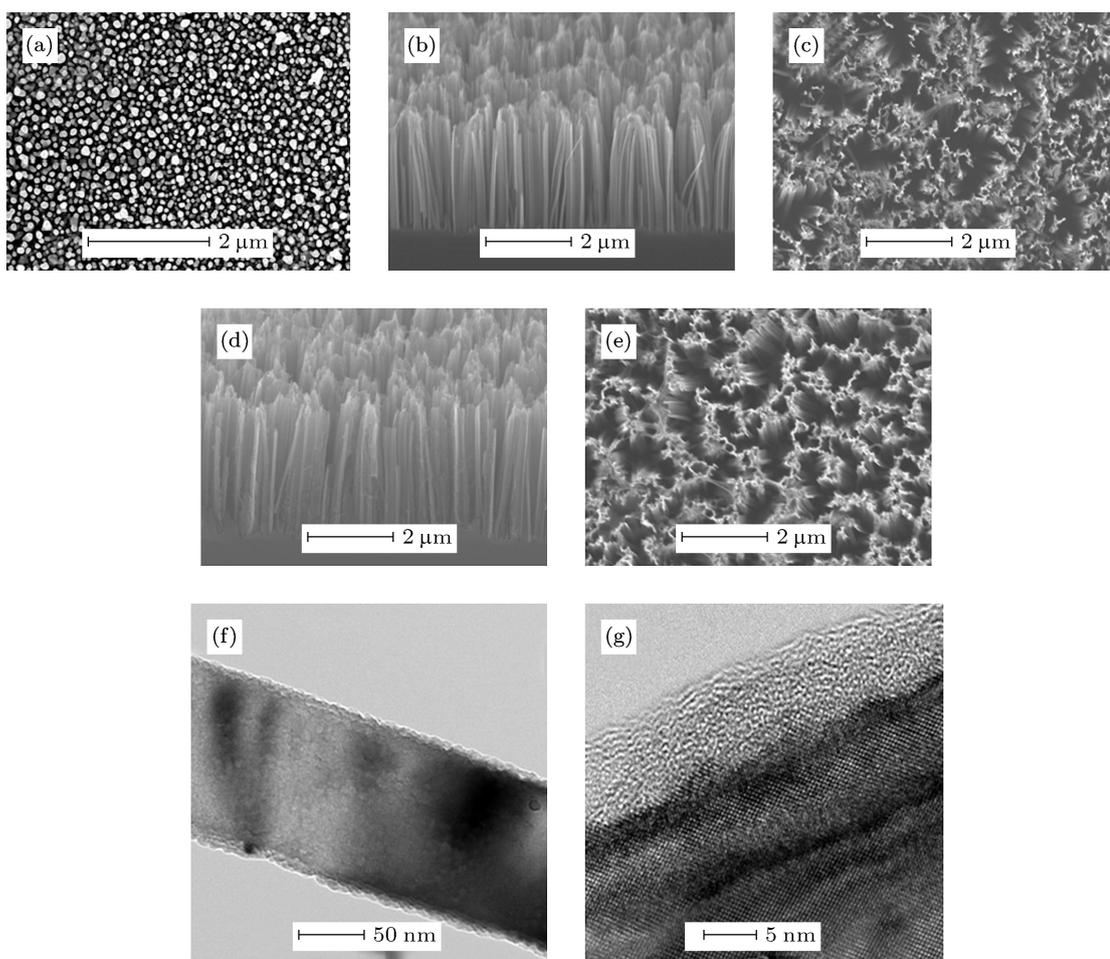


图2 (a) 硅基底上沉积的银颗粒的 SEM 图; (b), (c) Si 纳米线阵列的 SEM 图; (d), (e) Si/PEDOT 核/壳纳米线阵列的 SEM 图; (f), (g) Si/PEDOT 核/壳纳米线结构 TEM 图

3.2 减反射性能

太阳能电池对入射光的吸收程度对器件性能产生重要影响. 图 3 是硅平面与硅纳米线阵列样品的反射比光谱图. 由于硅的禁带宽度较窄, 因此具有很宽的光谱响应, 能吸收从紫外到近红外区域的

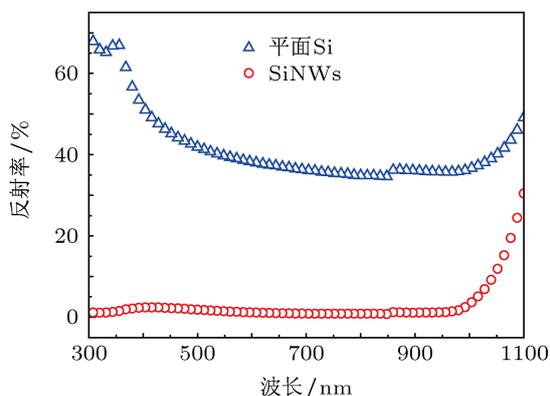


图3 平面 Si 与 SiNWs 反射率比较

入射光. 对于平面单晶硅, 抛光后具有镜面特征, 使很大部分的入射光被反射回去, 在 300—1100 nm 波长范围内其反射率在 35% 以上. 与此对比, 硅样品刻蚀后的纳米线阵列表面呈黑色, 具有很好的吸光效果, 在 300—1000 nm 范围反射率降低到 5% 以下. 这主要是由于入射光在纳米线高密度阵列的结构中经多次反射, 其光程路径被延长, 使得该结构能够俘获更多的光子. 这也说明, 硅的纳米线阵列结构能作为太阳能电池的减反射层, 有效提高光的俘获率.

3.3 器件光伏性能

图 4(a) 和 (b) 分别为 Si/PEDOT 平面与核/壳纳米线阵列结构太阳能电池在暗态下与在 100 mW·cm⁻², AM1.5G 的光照条件下测试的 *I-V* 曲线. 从图 4(a) 可以看出, 两种器件在暗态中都展现出典型的整流效应, 但 SiNWs/PEDOT 电池

在正向偏压时的暗电流比平面 Si/PEDOT 电池有所提升. 表 1 列出了根据这两种结构电池在 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, AM1.5G 的光照条件下测试的 I - V 曲线 (图 4(b)) 所得到的短路电流 (J_{SC}), 开路电压 (V_{OC}), 填充因子 (FF), 串联电阻 R_{S} 及总能量转换效率 (η) 的数值比较. 可以看出, 相对于平面 Si/PEDOT 太阳能电池, 核/壳纳米线阵列结构太阳能电池的 J_{SC} , V_{OC} , FF 和 η 等参数其光伏性能有显著的提高, 总的转化效率提高到平面结构电池效率的 7.18 倍. 另外, SiNWs/PEDOT 器件的串联电阻 R_{S} 也减少为平面结构器件串联电阻的 13.3% 左右. 串联电阻减少可归结为气相聚合法能够有效地制备出 SiNWs/PEDOT 电池的核/壳纳米线阵列结构, 使得器件具有高比表面积, 提供了更多的电荷输运通道.

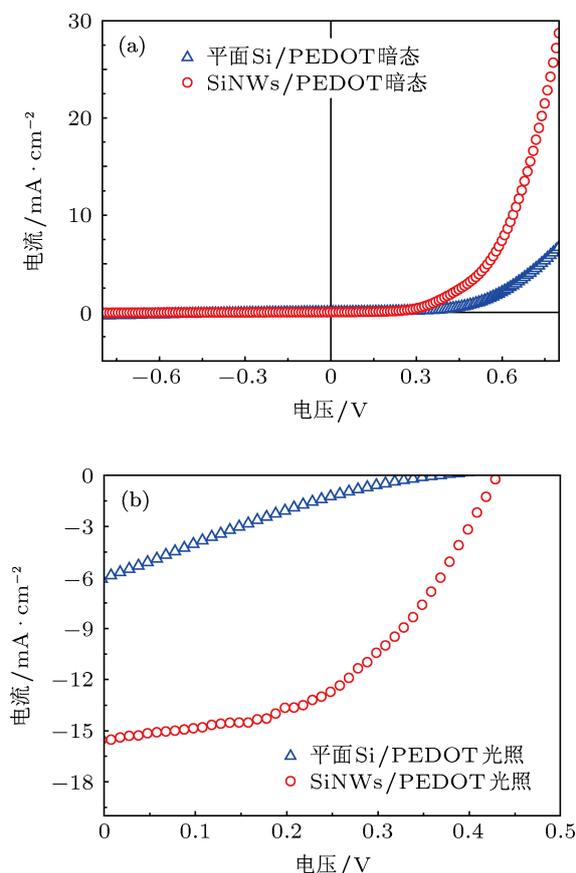


图 4 (a), (b) 分别为 Si/PEDOT 平面结构与核/壳纳米线阵列结构太阳能电池在暗态与光照下的 I - V 特性比较

表 1 Si/PEDOT 平面结构与核/壳纳米线阵列结构太阳能电池光伏性能参数

参数	$J_{\text{SC}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{OC}/V	$FF/\%$	$R_{\text{S}}/\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$	$\eta/\%$
平面 Si/PEDOT 电池	6.08	0.37	19.98	25.91	0.45
SiNWs/PEDOT 电池	15.55	0.43	47.88	3.45	3.23

对于 SiNWs/PEDOT 电池短路电流的显著增加, 主要归因于以下两个因素: a) 硅纳米线阵列优异减反射性能使其有效吸收大量入射光, 能给器件提供更多的光生电子 - 空穴对; b) 一维纳米线阵列结构的高比表面积及对载流子的有效分离、输运及收集特性. 我们知道, 太阳能电池的光电转换过程主要包括吸收入射光子产生电子 - 空穴对、光生电子 - 空穴对的扩散、电荷的分离、电荷的输运与收集. 图 5 为 Si/PEDOT 核/壳异质结构光照下光生电子 - 空穴对的分离与收集原理. PEDOT 薄膜与硅紧密结合形成肖特基结, 同时 Si/PEDOT 纳米线的核/壳结构具有高比接触结面积, 并通过水溶性导电有机物 PEDOT:PSS 与 ITO 玻璃紧密接触. 由于 PEDOT 薄膜对可见光具有高透过率 [12,15], 因此入射光可透过 PEDOT 膜进入到硅核纳米线被硅充分吸收产生电子 - 空穴对, 随后, 光生空穴在内建电场作用下沿着径向只需约几十个纳米的扩散路径即可到达 Si/PEDOT 异质结与光生电子分离, 分离后的空穴沿高导聚合物 PEDOT 膜迁移, 并通过 PEDOT:PSS 膜收集在 ITO 薄膜电极上; 同时光生电子沿着硅纳米线传输到达 Al 阴极. 而对于 Si/PEDOT 平面结构, 光生空穴到达 ITO 电极收集的扩散路径则需要几个微米 [7], 这将导致在扩散过程中与光生电子的大量复合. 这样, SiNWs/PEDOT 结构的高比表面积及光生空穴的短扩散路径, 能有效地对光生载流子进行分离与收集, 减少载流子复合的概率, 从而降低器件的串联电阻, 因而可有效增大短路电流, 提高器件的填充因子, 这与实验数据非常符合.

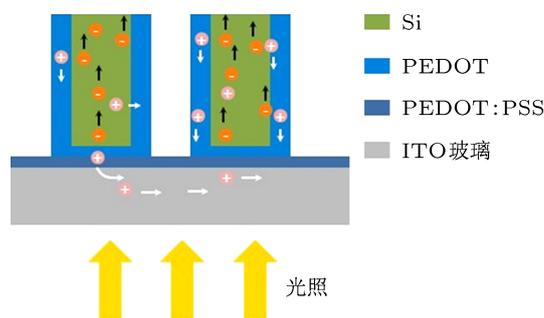


图 5 SiNWs/PEDOT 异质结构中光生载流子的分离与收集原理图

为了进一步研究 SiNWs/PEDOT 电池光伏性能改善的原因, 我们测试了这两种结构电池的外量子效率 (EQE) 曲线, 结果如图 6 所示. 从图 6 看出, SiNWs/PEDOT 电池对 450 nm 到 1100 nm 波长范围内的光都有明显的 EQE 值, 在 880 nm 时 EQE

达到最大值, 为 51%. 相比之下, 平面 Si/PEDOT 电池在 680 nm 波长处 EQE 达到的最大值, 为 18%. SiNWs/PEDOT 光伏电池外量子效率的提高, 归因于纳米线结构电池具有更高的光俘获率, 并在光伏电池内发生了有效的光电转化过程. 对于平面 Si/PEDOT 电池, 入射光在硅基片上的穿透深度对于可见光为几个微米, 在红外为几十个微米^[16]. 因此, 所吸收光子在硅基片深区域产生的光生载流子将很难到达收集电极, 于扩散过程中在体内或表面大量复合, 导致低 EQE 值, 尤其在近红外长波长区域, 载流子收集效率更差, 复合加剧, 使得 EQE 出现快速衰减现象. 因此, 平面结构电池的光电流很低, 转化效率只有 0.45%. 对于 SiNWs/PEDOT 电池, 硅纳米线阵列结构具有很强的光俘获效应. 但在 400—550 nm 范围, SiNWs/PEDOT 电池的 EQE 也比较低, 并没有表现出比平面结构显著的优势, 说明在此波长范围吸收光产生的光生载流子发生了大量的复合过程. 从图 2(e) 的 SEM 图可以看到, 纳米线阵列在顶端处有黏聚现象, 这是因为在气相聚合制备 PEDOT 薄膜过程中, 旋涂的氧化剂溶液具有一定的黏稠性, 使得纳米线在顶端处有粘连, 导致聚合的 PEDOT 薄膜在此处并没有对纳米线进行很好地包覆, 异质结的形成效果比较差. 这样, 在 SiNWs 顶端处所吸收的短波长入射光产生的电子 - 空穴对不能进行有效的分离, 从而导致高复合率. 然而, 随着入射光波长的增加, 纳米线结构电池的 EQE 比平面结构电池显著增大. 从图 2(d), (e) 观察到 PEDOT 膜能渗透到线阵列底部, 并在顶端以下部分的纳米线都能够形成很好的核/壳结构, 因此, 对于 550—1100 nm 范围内的长波长入射光,

由于具有相对较大的吸收深度, 在纳米线底部产生光生电子 - 空穴对, 产生的光生电子 - 空穴对能够在异质结处进行有效的分离, 使 EQE 得以显著提升, 从而增大了总的能量转化效率. 器件的 EQE 测试结果也说明了气相聚合法能够有效地制备出 SiNWs/PEDOT 电池的核/壳纳米线阵列结构, 有利于光生电荷收集.

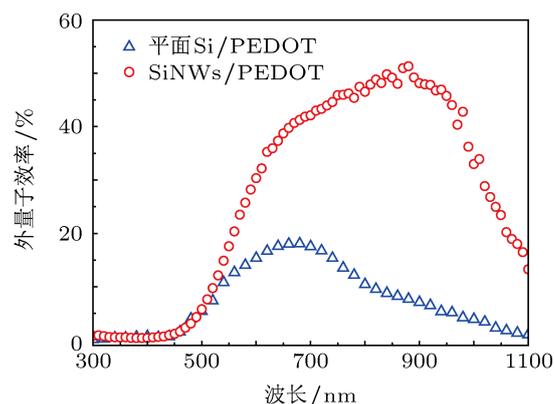


图 6 Si/PEDOT 平面结构与核/壳纳米线结构太阳能电池的外量子效率比较

4 结论

本文通过气相聚合法将 PEDOT 薄膜沉积在硅纳米线阵列上形成核/壳异质结构, 相应的 Si/PEDOT 核/壳纳米线阵列太阳能电池的光伏转化效率达到 3.23%, 相比平面结构的器件效率提高了 7.18 倍. 研究结果表明: 气相聚合法能够有效地制备出 SiNWs/PEDOT 电池的核/壳纳米线阵列结构, 使得器件具有高光捕获率、高比结面积及高电荷收集效率, 从而显著提高器件的光伏性能.

- [1] Chen Z X, Wang X L 2007 *Inform. Record. Mater.* **8** 41 (in Chinese) [成志秀, 王晓丽 2007 信息记录材料 **8** 41]
- [2] Zhang X, Liu B W, Xia Y, Li C B, Liu J, Shen Z N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187303 (in Chinese) [张祥, 刘邦武, 夏洋, 李超波, 刘杰, 沈泽南 2012 物理学报 **61** 187303]
- [3] Zhou J, Sun Y T, Sun T D, Liu X, Song W J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 088802 (in Chinese) [周骏, 孙永堂, 孙铁围, 刘晓, 宋伟杰 2011 物理学报 **60** 088802]
- [4] Garnett E C, Yang P D 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 9224
- [5] Shiu S C, Lin S B, Hung S C, Lin C F 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 1829
- [6] He L N, Jiang C Y, Wang H, Lai D, Rusli D 2012 *ACS Appl. Mater. Inter.* **4** 1704
- [7] Shiu S C, Chao J J, Hung S C, Yeh C L, Lin C F 2010 *Chem. Mater.* **22** 3108
- [8] Lu W H, Wang C W, Yue W, Chen L W 2011 *Nanoscale* **3** 3631
- [9] Lu W H, Chen Q, Wang B, Chen L W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 023112
- [10] Syu H J, Shiu S C, Lin C F 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **98** 267
- [11] He L N, Rusli, Jiang C Y, Wang H, Lai D 2011 *IEEE Electron Dev. Lett.* **32** 1406
- [12] Madl C M, Kariuki P N, Gendron J, Piper L F J, Jones Jr W E 2011 *Synthetic Metals* **161** 1159
- [13] Huang Z P, Geyer N, Werner P, Boor J D, Gosele U 2011 *Adv. Mater.* **23** 285
- [14] Zhang M L, Peng K Q, Fan X, Jie J S, Zhang R Q, Lee S T, Wong N B 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 4444
- [15] Li J, Liu J C, Gao C J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 078803 (in Chinese) [李蛟, 刘俊成, 高从塔 2011 物理学报 **60** 078803]
- [16] Dash W C, Newman R 1955 *Phys. Rev.* **99** 1151

A new approach to fabricating silicon nanowire/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) hybrid heterojunction solar cells*

Li Xiao-Juan¹⁾²⁾ Wei Shang-Jiang¹⁾²⁾ Lü Wen-Hui³⁾ Wu Dan²⁾
Li Ya-Jun²⁾ Zhou Wen-Zheng^{1)†}

1) (College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

2) (i-LAB, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215125, China)

3) (Department of Physics, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China)

(Received 14 November 2012; revised manuscript received 9 January 2013)

Abstract

The silicon/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) core/shell organic/inorganic nanowire array (SiNWs/PEDOT) hybrid heterojunction solar cells are successfully fabricated by silver-assisted chemical etching method and vapor phase polymerization processes. The SiNWs/PEDOT hybrid solar cell shows that the performance is improved greatly and an excellent power conversion efficiency of 3.23% is achieved, which is as seven times as large as that of the planar cell without the nanowire structure. In addition, the studies of the reflectance, the I - V curve and the external quantum efficiency show that the great enhancement of performance for the SiNWs/PEDOT cell is due to the fact that the Si/PEDOT core/shell nanowire structure is successfully fabricated by vapor phase polymerization method, resulting in a high light trapping effect, a large junction area and an enhancement of the carrier collection efficiency.

Keywords: Si/PEDOT core/shell nanowire structure, solar cells, vapor phase polymerization

PACS: 88.40.jj, 88.40.hj, 78.67.Uh, 79.60.Jv

DOI: 10.7498/aps.62.108801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61204068, 51003119, 51003120, 60906045).

† Corresponding author. E-mail: wzzhou@gxu.edu.cn; zhouwz@mail.sitp.ac.cn