

Гибридные солнечные элементы на основе гетероперехода PEDOT:PSS/Si, полученные методом центрифугирования на массиве кремниевых волокон

© А.В. Уваров¹, В.А. Поздеев^{1,2}, Е.А. Вячеславова¹, А.А. Максимова^{1,2},
А.И. Баранов¹, А.С. Гудовских^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова
Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197022 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lumenlight@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 22 июля 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Представлены результаты формирования гибридных солнечных элементов на основе гетероструктуры PEDOT:PSS/Si на поверхности подложек с массивом вертикально-ориентированных кремниевых волокон. Исследовано влияние концентрации поверхностно-активного вещества Triton X-100 на равномерность покрытия массива вертикально-ориентированных кремниевых волокон и фотоэлектрические параметры солнечных элементов. По результатам измерения растровой электронной микроскопии полученных структур показано качественное улучшение покрытия массива кремниевых волокон слоем PEDOT:PSS путем добавления поверхностно-активного вещества. Избыточная концентрация поверхностно-активного вещества приводит к ухудшению фотопреобразовательных свойств солнечных элементов на основе гетероструктуры PEDOT:PSS/Si.

Ключевые слова: PEDOT:PSS, Si, солнечные элементы, гетероструктуры.

DOI: 10.61011/FTP.2024.10.59383.6610A

1. Введение

На сегодняшний день солнечные элементы (СЭ) на основе кремния составляют более 90% рынка наземной фотовольтаики, что обусловлено доступностью материала, запасы которого в земной коре практически не ограничены, высоким уровнем развития технологии производства кремниевых пластин и достаточной стойкостью кремния к солнечному излучению. Наибольшая эффективность преобразования 26.81% была достигнута в 2022 году для СЭ на основе гетероструктур аморфный/кристаллический кремний, которая приблизилась к теоретическому максимуму в ~29% [1]. В последние несколько лет резко выросло количество исследований по поиску абсолютно новых материалов, которые в перспективе могут заменить аморфный кремний при создании гетероструктурных СЭ на подложках кристаллического кремния. Одним из путей развития может быть создание гибридных СЭ с использованием органического проводящего материала поли(3,4-этилендиокситиофен)полистиролсульфонат (PEDOT:PSS). Пленки этого полимерного материала, кроме высокой электрической проводимости, обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне, высокой механической гибкостью и возможностью простого получения из водного раствора. На сегодняшний день рекорд эффективности кремниевых фотоэлектрических преобразователей с использованием слоев PEDOT:PSS

составляет 16.2%, что далеко от ожидаемого из расчетов значения 21.30% [2,3]. Комбинация материалов PEDOT:PSS и Si представляет наибольший интерес при формировании гибких СЭ с использованием тонких (< 50 мкм) кремниевых подложек. Модификация поверхности в виде кремниевых волокон позволяет, с одной стороны, увеличить механическую прочность подложек кристаллического кремния, а с другой — уменьшить оптическое отражение света от лицевой поверхности СЭ. Ранее нами была показана принципиальная возможность формирования СЭ на основе PEDOT:PSS/Si с использованием метода G-coating, который имеет ограничение размера исследуемых структур [4]. Путем применения поверхностно-активных веществ возможно достичь заполнения пространства между кремниевыми волокнами водным раствором PEDOT:PSS без использования метода G-coating и перейти на более простой и масштабируемый метод центрифугирования. Данная работа посвящена формированию и исследованию гибридных солнечных элементов на основе гетероперехода PEDOT:PSS/Si, полученных методом центрифугирования на поверхности подложек с массивом кремниевых волокон.

2. Образцы и детали эксперимента

В качестве исходных подложек использовался кристаллический кремний двусторонней полировки толщи-

ной 380 мкм n -типа проводимости с удельным электрическим сопротивлением 0.2 Ом·см. Методом криогенного плазмохимического травления при помощи микросферной литографии был получен массив цилиндрических кремниевых волокон с плотной упаковкой (рис. 1, *a*) [5]. Высота волокон составила 6 мкм, а диаметр 1.2 – 1.4 мкм (рис. 1, *b*). Выбор диаметра кремниевых волокон обусловлен необходимостью сохранения канала проводимости в центре волокон при радиальном нанесении эмиттера, с учетом величины области пространственного заряда, составляющей ~ 200 нм. Расстояние между волокнами необходимо для дальнейшей инкапсуляции и возможности утончения подобных структур с целью получения гибких солнечных элементов на основе кристаллического кремния.

После формирования массива волокон подложки кремния были подвергнуты химической обработке по методу Shiraki для удаления органических и неорганических загрязнений [6]. Тыльный омический пассивирующий контакт, состоящий из комбинации слоев a -Si:H(i)/ a -Si:H(n) с толщинами 5 и 10 нм соответственно, формировался методом плазмохимического газофазного осаждения при температуре 250°C и плотностью мощности емкостно-связанной плазмы 11 мВт/см². Для сбора носителей на тыльный контакт наносился слой серебра толщиной 500 нм при помощи термического распыления в вакууме. Непосредственно перед нанесением PEDOT:PSS подложки были обработаны в 10% растворе HF/H₂O для удаления естественного оксидного слоя с поверхности кремния. Далее, методом центрифугирования со скоростью вращения 2000 об/мин на подложку наносился водный раствор PEDOT:PSS 3.4 об% производства Sigma-Aldrich с последующей сушкой при 120°C в течение 5 мин. Фронтальные омические контакты к слою PEDOT:PSS были сформированы при помощи низкотемпературной серебряной пасты, которая запекалась при 100°C в течение 10 мин. Проведена вариация содержания поверхностно-активного вещества (ПАВ) Triton X-100 в составе водного раствора PEDOT:PSS от 0 до 0.1 об% на предмет улучшения равномерности покрытия поверхности кремниевых волокон. Исследование равномерности покрытия слоев PEDOT:PSS на поверхности вертикально-ориентированных кремниевых волокон (см. рис. 2) проведено при помощи растрового электронного микроскопа Zeiss SUPRA 25. Фотоэлектрические свойства полученных структур были исследованы методом вольт-амперных характеристик (ВАХ) в темноте и под освещением спектром AM1.5g интенсивностью 1000 Вт/м², а также проведены измерения спектров квантовой эффективности (EQE) в диапазоне длин волн 350–1200 нм. Из-за различной рабочей области образцов плотность тока короткого замыкания на ВАХ была пересчитана путем интегрирования спектров EQE.

3. Результаты и обсуждение

Кремниевая подложка с массивом кремниевых волокон обладает малым коэффициентом отражения

Фотоэлектрические параметры СЭ на основе гетероперехода PEDOT:PSS/ n -Si, полученных на поверхности массива кремниевых волокон

Концентрация Triton X-100, об%	V_{oc} , мВ	I_{sc} , мА/см ²	I_0 (при -1 В), мА/см ²	PCE, %
0	522	26.3	0.23	4.23
0.001	495	25.8	0.14	4.99
0.01	492	26.6	0.15	4.05
0.1	496	27.4	1.73	4.13

(10–15%) в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах длин волн, что открывает перспективы ее использования для солнечных элементов. Однако высокое аспектное соотношение подобных структур значительно усложняет формирование на их поверхности тонких равномерных слоев эмиттера и прозрачных токопроводящих покрытий. В отличие от других методов нанесения PEDOT:PSS осаждение из водного раствора позволяет равномерно покрывать такие структуры, и единственным ограничением является наличие капиллярного эффекта в пространстве между колоннами. Одним из способов уменьшения влияния этого эффекта является добавление ПАВ в водный раствор для улучшения смачивания поверхности. В данной работе для оценки влияния содержания ПАВ на фотоэлектрические параметры СЭ были использованы следующие объемные концентрации в водном растворе PEDOT:PSS: 0.0001, 0.01 и 0.1 об%. Полученные водные растворы были использованы при формировании СЭ на подложках кремния с массивом кремниевых волокон. Структуры с концентрацией ПАВ 0 и 0.1 об% были исследованы методом растровой электронной микроскопии (рис. 2, *a* и *b*).

На полученном изображении (рис. 2, *a*) видно, что без использования ПАВ пленка PEDOT:PSS неравномерно покрывает поверхность массива кремниевых волокон из-за наличия капиллярного эффекта. Такие полости образуются на всей поверхности подложки из-за недостаточной смачиваемости поверхности кремния. При добавлении 0.1 об% ПАВ (рис. 2, *b*) наблюдается значительное улучшение смачиваемости, а подложка равномерно покрывается слоем PEDOT:PSS без образования полостей. Также стоит отметить что при добавлении 0.1 об% ПАВ поверхность слоя PEDOT:PSS становится более шероховатой, что может говорить о значительном изменении состава слоя.

Для определения влияния концентрации ПАВ на электрофизические свойства были исследованы ВАХ полученных структур PEDOT:PSS/ n -Si (рис. 3, *a*). Наилучшее напряжение холостого хода (V_{oc}) в 522 мВ показали структуры, полученные без использования ПАВ. При добавлении Triton X-100 даже в концентрации 0.001 об% происходит падение V_{oc} с 522 до 495 мВ. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ не влияет значительным образом на величину V_{oc} . Можно отметить, что при концентрации ПАВ 0.1 об% значительно увеличивается

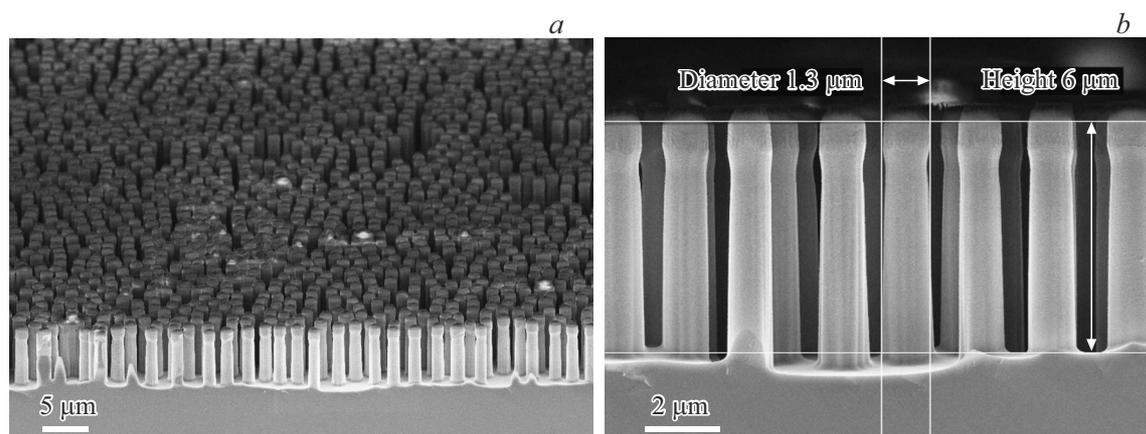


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности вертикально-ориентированных Si структур (a) и отдельных волокон (b) на подложке кристаллического кремния, полученных методом микросферной литографии и криогенного плазмохимического травления.

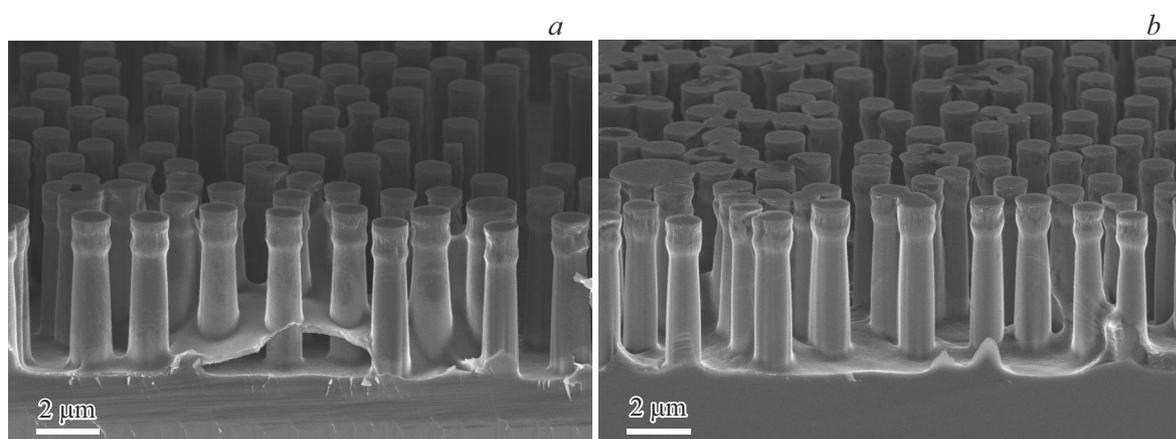


Рис. 2. РЭМ-изображение вертикально-ориентированных Si структур, покрытых слоем PEDOT:PSS без добавления Triton X-100 (a) и с добавлением 0.1 об% Triton X-100 (b).

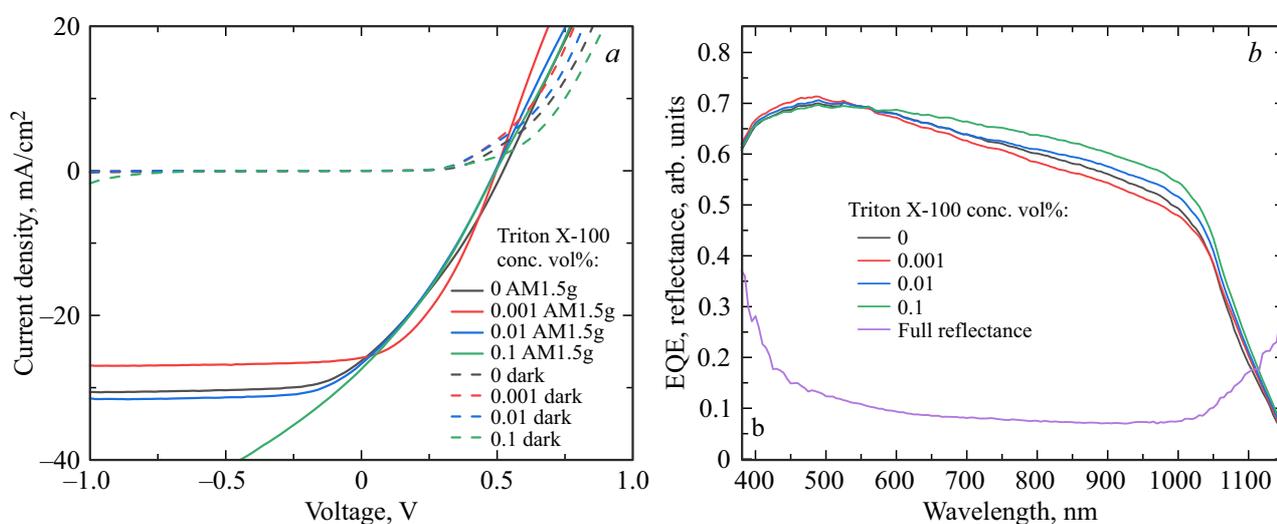


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики (a) и спектры EQE и полного отражения (b) фотопреобразовательных структур на основе гетероперехода PEDOT:PSS/n-Si, полученных на поверхности массива кремниевых волокон.

обратный ток СЭ (I_0), что говорит об уменьшении шунтирующего сопротивления. Это может быть результатом увеличения шероховатости, продемонстрированном на РЭМ-изображении (рис. 2, *b*). Наилучший коэффициент преобразования (PCE) в 4.99% показала структура с содержанием ПАВ 0.001 об%. Ток короткого замыкания (I_{sc}) также зависит от содержания ПАВ в составе слоя PEDOT:PSS. Это может быть связано как с качеством интерфейса между слоем PEDOT:PSS и Si, так и с изменением толщины слоя PEDOT:PSS. Качественно разницу между двумя этими эффектами можно определить по спектрам внешней квантовой эффективности (EQE) (рис. 3, *b*). Основное влияние на ток короткого замыкания оказывает длинноволновая область спектра от 600 до 1100 нм. Это связано в первую очередь с поглощением света в слое PEDOT:PSS и различной толщиной этого слоя [7,8]. В коротковолновой области спектра лучший результат показал слой с содержанием ПАВ 0.001 об%, что говорит о лучшем качестве интерфейса между слоем PEDOT:PSS и Si в этой структуре.

4. Заключение

Показано, что полученные СЭ PEDOT:PSS/Si имеют ВАХ, характерную для фотопреобразовательных структур на основе кремния. Концентрация ПАВ Triton X-100 значительным образом влияет на смачиваемость подложки кремния и на равномерность покрытия массива кремниевых микроколонн с высоким аспектным соотношением. Показано качественное улучшение покрытия массива кремниевых микроколонн слоем PEDOT:PSS путем добавления 0.1 об% ПАВ. Стоит отметить, что для исследуемых структур характерно снижение квантовой эффективности в длинноволновой части спектра, что может быть связано с частичным поглощением излучения в слое PEDOT:PSS. С другой стороны, в коротковолновой части спектра лучший результат показал слой с содержанием ПАВ 0.001 об%, что говорит о низкой рекомбинации на поверхности кремния и высоком качестве интерфейса. Результаты работы могут быть использованы при формировании высокоэффективных СЭ на основе подложек кристаллического кремния с использованием полимерного материала PEDOT:PSS в качестве эмиттера.

Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 23-22-00367 (<https://rscf.ru/project/23-22-00367/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Lin, M. Yang, X. Ru, G. Wang, S. Yin, F. Peng, C. Hong, M. Qu, J. Lu, L. Fang, C. Han, P. Procel, O. Isabella, P. Gao, Z. Li, X. Xu. *Nature Energy*, **8** (8), 789 (2023).
- [2] A.M. Nardes, M. Kemerink, M.M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, R.A.J. Janssen. *Org. Electron.*, **9** (5), 727 (2008).
- [3] P. Gao, Z. Yang, J. He, J. Yu, P. Liu, J. Zhu, Z. Ge, J. Ye. *Adv. Sci.*, **5** (3), 1700547 (2017).
- [4] E. Vyacheslavova, A. Uvarov, V. Neplokh, A. Maksimova, A. Baranov, A. Gudovskikh. *St. Petersburg Polytechn. Univ. J. Phys. Math.*, **16** (1.2), 10 (2023).
- [5] I.A. Morozov, A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, A.I. Baranov, D.A. Kudryashov. *Phys. Status Solidi A*, **217**, 1900535 (2019).
- [6] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133** (4), 666 (1986). <https://doi.org/10.1149/1.2108651>
- [7] J. Gasiorowski, R. Menon, K. Hingerl, M. Dachev, N.S. Sariciftci. *Thin Sol. Films*, **536**, 211 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.124>
- [8] D. Moldarev, M. Taeño, D. Maestre, A. Cremades, S.Zh. Karazhanov, E. Marstein. *Mater. Today*, **33**, 2499 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.549>

Редактор А.Н. Смирнов

Hybrid solar cells based on PEDOT:PSS/Si heterojunction obtained by spin coating on silicon fiber array

A.V. Uvarov¹, V.A. Pozdeev^{1,2}, E.A. Vyacheslavova¹, A.A. Maksimova^{1,2}, A.I. Baranov¹, A.S. Gudovskikh^{1,2}

¹ Alferov Federal State Budgetary Institution of Higher Education and Science St. Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197022 St. Petersburg, Russia

Abstract This article presents the results of formation of hybrid solar cells based on PEDOT:PSS/Si heterostructure on the surface of substrates with an array of vertically oriented silicon fibers. The effect of the concentration of the surfactant Triton X-100 on the uniformity of the coating of the array of vertically oriented silicon fibers and the photoelectric parameters of the solar cells was studied. Based on the results of scanning electron microscopy measurements of the obtained structures, a qualitative improvement in the coating of the silicon fiber array with a PEDOT:PSS layer by adding surfactant was shown. Excessive concentration of surfactant leads to deterioration of the photoconversion properties of solar cells based on the PEDOT:PSS/Si heterostructure.