



沈文忠 上海交通大学物理系教授、博士生导师,上海交通大学太阳能研究所所长、凝聚态物理研究所副所长,主要从事半导体光谱与光电子器件物理的实验研究工作,目前在主持国家自然科学基金委重点项目“新型一维半导体纳米结构量子输运与调控”。

硅纳米线太阳电池研究

◇沈文忠 谢卫强

上海交通大学太阳能研究所

随着对能源需求的不断增加,可再生能源尤其是太阳能越来越受到人们的重视,光伏应用作为太阳能利用的重要途径一直是研究的热点。近几年,具有半导体纳米线结构的太阳电池引起了人们的广泛关注^[1-12],由于其独特的电子传输和光吸收特性^[13-16],这种新型电池在提高电池的转换效率、降低生产成本等方面将可能成为很有发展潜力的太阳电池。

一、半导体纳米线太阳电池分类

目前关于半导体纳米线结构太阳电池还没有严格的定义和标准,从电池结构和纳米线在其中的作用来看,主要可分为2类:一类是半导体纳米线敏化太阳电池^{[1][3][5][9][11]},另一类是半导体p-n结纳米线电池^{[2][4][6-8][10][12]}。敏化电池主要利用纳米线结构较大的表面积和强的光吸收特性来提高电池的转换效率, Huynh等^[1]利用CdSe纳米线作为载流子传输层,并在AM1.5下得到1.7%的转换效率;而利用ZnO纳

米线结构的染料敏化电池效率达到1.5%^[3]; Law等人^[5]利用核-壳结构的ZnO-TiO₂纳米线制作的染料敏化电池效率达到2.25%,并发现TiO₂壳作为阻挡层具有减小表面复合、提高开路电压和填充因子的作用。

半导体p-n结纳米线电池的结构目前主要有3种:1.纳米线结构仅仅作作为减反层^{[2][10]};2.轴向p-n结(或p-i-n)纳米线电池^{[7][17][18]};3.径向p-n结纳米线电池^{[4][6][8][12][19]}。这些半导体纳米线电池主要有同质结和异质结2种结构。ZnO/CdSe/CuSCN p-i-n结构的纳米线电池^[6]将宽禁带的ZnO作为窗口层,而具有直接带隙的CdSe作为吸收层,并在400~800nm的光波范围内表现出较高的吸收特性和较低的反射率,在AM1.5下得到2.3%的转换效率。对具有轴向和径向p-n结的p-Cu₂O和In-ZnO的异质结纳米线电池^{[7][12]}也进行了研究,同质p-n结纳米线电池则主要以硅材料为主。

二、硅纳米线太阳电池研究与发展

目前,硅纳米线太阳电池的研究热点是制作传统的平板硅纳米线阵列太阳电池^{[2][10]}(硅纳米线结构仅仅作作为减反层)、径向p-n结硅纳米线阵列太阳电池^{[8][19-21]}和单根硅纳米线太阳电池^{[4][17]}等。当然,这方面的研究工作也极具挑战性,主要在于:1.如何有效制备所需要的纳米线结构;2.由纳米线结构组成的太阳电池是否可以真正达到高的转换效率;3.如何制作大面积硅纳米线太阳电池?

结构最简单的硅纳米线电池就是直接在传统硅片电池的基础上制备合适的硅纳米线,以此作为减反层来提高电池的转换效率。最近人们通过理论分析和数值计算,发现半导体纳米线具有极低的光反射率^[14],纳米线的吸收在短波长波段更高,但在长波长波段较低(可以通过延长纳米线的长度或光陷技术来克服)。人们将这种光学特性归因于光在纳米线结构中的多次散

射,同时指出通过优化纳米线的直径和合适的折射率匹配可以增强光的吸收、减少反射^[15]。实验确实已证明了硅纳米线的反射率明显低于硅薄膜^[20],通过对比硅纳米线与单晶硅、多晶硅等的反射率,发现硅纳米线在红外波段的吸收显著增强,原因一方面是反射率的显著降低,另一方面是纳米线导致的缺陷等对光子具有更强的捕获能力;以此为基础的硅纳米线太阳能电池不需要专门设计减反结构,这为新型硅纳米线太阳能电池研究提供了较好的机遇。

目前平板晶体硅太阳能电池中单晶硅多采用各向异性碱蚀结构,工艺成熟;但多晶硅则采用酸性腐蚀,工艺还有待完善。硅纳米线的有效减反效应可以在平板多晶硅太阳能电池中有很好的应用,清华大学研究组已经尝试采用无电极化学腐蚀技术制备硅纳米线用于晶体硅太阳能电池^[2],具体过程是:先在p型晶体硅上制作规则排列的纳米线阵列,然后通过磷扩散形成n型区,形成p-n结,最后通过通常的电池工艺制作硅太阳能电池。实验结果发现纳米线结构能够显著降低光反射率,对于具有纳米线结构的多晶硅反射率也比传统工艺的多孔硅低。但这种平板硅纳米线阵列太阳能电池的转换效率仅为9.31%,而多晶硅电池则为4.73%,可能的问题在于表面电极接触不够致密,表面缺陷增加了表面电子-空穴复合速率;通过将纳米线阵列的方向由垂直改成略微倾斜,可以改善表面电极接触、降低接触电阻,实验已证明可以将电池转换效率提高到11.37%^[10]。以纳米线作为减反层的硅太阳能电池仍有很多问题要解决,如纳米线的制备和改善电极接触等,目前关于无电极化学腐蚀

制备硅纳米线的机理还不是很完善,而控制实验条件制备合适纳米线阵列则更需要不断研究总结。

太阳能电池发展除了提高效率外,降低材料成本也是一个非常重要的方向。一直备受人们关注的非晶硅薄膜太阳能电池主要目标就是为了降低电池成本,而且近年来人们开始尝试利用价格低廉的多晶硅、甚至冶金级硅来制作晶体硅太阳能电池。但这些电池的关键问题是,其中的电子扩散长度太短而无法将光生载流子顺利输运至空间电荷区,从而未能被电极有效收集;为解决这一问题,美国加州理工学院研究组提出采用径向p-n结的纳米线太阳能电池^[21]将光吸收和载流子输运的方向进行正交化,利用较长的纳米线轴向来吸收光子,而在径向上可以有助于收集光生载流子。理论计算表明,电子扩散长度为100nm的径向硅纳米线太阳能电池效率可达11%,远高于平板结构的1.5%,因此这种新概念电池结构在制作低成本材料太阳能电池方面有很大的潜力。除此之外,美国加州理工学院研究组采用电化学腐蚀法在晶体硅上制作大孔纳米线,初步实现了径向硅纳米线阵列太阳能电池^[22],用这种技术制作的径向太阳能电池与传统平板晶体硅太阳能电池相比,效率只是略微下降一些,因此有理由相信,可以利用此技术在低品质硅材料上制作径向硅纳米线太阳能电池,从而降低电池的材料成本。

另一方面,这种径向结构的硅纳米线在非晶硅薄膜电池上也得到了应用。由于非晶硅在可见光范围内的光吸收系数远高于晶体硅,1.0 μm 左右的非晶硅薄膜就能充分吸收太阳能,而且其制备方法简单、成本低;但

存在的问题是电池转换效率低。目前,有研究者采用晶体硅纳米线和非晶硅薄膜的径向p-n结制作了太阳能电池^{[8][9]},发现电池的光吸收很强,但效率较低,原因可能在于载流子表面复合速率的增强和电池的串联电阻过大。最近,美国斯坦福大学研究组对非晶硅纳米线的光吸收做了详细研究^[16],他们首先采用热丝化学气相沉积法(HWCVD)制备约1.0 μm 厚的非晶硅薄膜,然后以二氧化硅纳米颗粒作为刻蚀的掩膜,采用反应离子蚀刻技术(RIE),制备出一定尺寸和形状的非晶硅纳米线或椎体。通过对非晶硅纳米线/椎体的光吸收、反射及其和入射角的关系进行模拟计算和实验测试,发现在很宽的光波和入射角范围内,硅纳米线/椎体的光吸收比一般的薄膜更强,非晶硅纳米线这种强的光吸收和有效的减反作用将可能用于提高薄膜电池的效率和降低成本。

除了纳米线阵列电池,单根硅纳米线在光伏和纳米光电器件应用方面也受到人们的重视。最近,美国哈佛大学研究组用VLS方法和化学气相沉积工艺制作了径向硅p-i-n纳米线太阳能电池,电池效率达到3.4%,单根纳米线太阳能电池最大输出功率达到72pW^[4];而单根硅纳米线也已成功制作成轴向单结甚至多结p-i-n太阳能电池结构,4.0 μm 厚本征区的单结太阳能电池效率为0.5%,输出功率4.6pW^[17],很显然,这种轴向电池的效率和输出功率远低于前述的单根径向p-i-n太阳能电池。由此可见,具有径向p-i-n结的纳米线太阳能电池在载流子输运和收集方面确实展现出特有的优势,这将极有可能在低成本材料上实现较高的转换效率,将是未来新型纳米线太阳能电池重要研究方向。

三、硅纳米线用于太阳电池的研究趋势

作为新型太阳电池,硅纳米线电池由于其优良的光吸收特性和独特的电子传输性质,将会不断受到人们的重视,但是在未来的研究中,仍需要不断探索用于太阳电池的硅纳米线制备。目前新发展起来的金属纳米颗粒辅助无电极化学腐蚀方法,虽然可以低成本地制备硅纳米线阵列,但纳米线的质量较低,形成机理也没有完善的解释;模板

法^[23]可能会更多地用于化学腐蚀法制备有序纳米线阵列,而如何通过简单方法形成金属纳米颗粒模板也是值得研究的。在硅纳米线电池方面,径向p-n结虽然有利于载流子的收集,并且被理论预计^[21]有较高的转换效率,但较高的表面复合速率仍然是要解决的问题;表面修饰对改善纳米线电子传输特性和减小表面复合可能是一种有用的方法^[24],并且已经被用于提高硅纳米线电池的速率^[25];如果能够容易的在多晶硅甚至更

低质量的硅材料上制备径向p-n结纳米线结构,并将其用于太阳电池,那就可以比较清楚地看到纳米线在提高效率 and 降低成本上是否真正具有优势。

总之,硅纳米线太阳电池还有很多值得研究的地方,并将引起越来越多的关注。

致谢:研究工作得到了国家自然科学基金(10674094)和上海市优秀学科带头人计划(08XD14022)的支持,特此感谢!

参考文献

- [1] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, *Science* 2002, 295: 2425.
- [2] K. Q. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. J. Yan, S. T. Lee, and J. Zhu, *Small* 2005, 1:1062.
- [3] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. D. Yang, *Nat. Mater.* 2005, 4:455.
- [4] B. Z. Tian, X. L. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. F. Yu, G. H. Yu, J. L. Huang, and C. M. Lieber, *Nature (London)* 2007, 449:885.
- [5] M. Law, L. E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphard, and P. D. Yang, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110:22652.
- [6] R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, and C. Lévy-Clément, *Comptes Rendus Chimie* 2006, 9:717.
- [7] T. J. Hsueh, C. L. Hsu, S.-J. Chang, P. W. Guo, J. H. Hsieh and I. C. Chend, *Scripta Mater.* 2007, 57:53.
- [8] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, and J. Rand, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91:233117.
- [9] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, and E. S. Aydil, *Nano Lett.* 2007, 7:1793.
- [10] H. Fang, X. D. Li, S. Song, Y. Xu, and J. Zhu, *Nanotechnology* 2008, 19:255703.
- [11] K. H. Yu and J. H. Chen, *Nanoscale Res Lett.* 2009, 4:1.
- [12] B. D. Yuhas and P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131:3756.
- [13] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, and C. M. Lieber, *Materials Today* 2006, 9:18.
- [14] L. Hu and G. Chen, *Nano Lett.* 2007, 7:3249.
- [15] O. L. Muskens, J. G. Rivas, R. E. Algra, M. Bakkers, and A. Lagendijk, *Nano Lett.* 2008, 8:2638.
- [16] J. Zhu, Z. F. Yu, G. F. Burkhard, C.-M. Hsu, S. T. Connor, Y. Q. Xu, Q. Wang, M. McGehee, S. H. Fan, and Y. Cui, *Nano Lett.* 9, 279 (2009).
- [17] T. J. Kempa, B. Z. Tian, D. R. Kim, J. S. Hu, X. L. Zheng, and C. M. Lieber, *Nano Lett.* 8, 3456 (2008).
- [18] V. Sivakov, G. Andr, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, and S. H. Christiansen, *Nano Lett.* 2009, 9:1549.
- [19] E. C. Garnett and P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130:9224.
- [20] T. Stelzner, M. Pietsch, G. Andra, F. Falk, E. Ose, and S. Christiansen, *Nanotechnology* 2008, 19:295203.
- [21] B. M. Kayes, H. A. Atwater, and N. S. Lewis, *J. Appl. Phys.* 2005, 97:114302.
- [22] J. R. Maiolo, H. A. Atwater, and N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112:6194.
- [23] Z. Huang, X. Zhang, M. Reiche, L. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, and U. G. sele, *Nano Lett.* 2008, 8:3046.
- [24] J. S. Jie, W. J. Zhang, K. Q. Peng, G. D. Yuan, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18:3251.
- [25] O. Gunawan and S. Guha, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, doi:10.1016/j.solmat.2009.02.024.