

电化学染料增感对聚苯胺/硅异质结电池的影响*

郑建邦 任 驹 郭文阁 赵建林

(西北工业大学理学院光信息技术实验室,西安 710072)

摘 要 采用电化学氧化聚合染料增感方法,利用有机染料直接耐晒翠兰对太阳电池顶区材料聚苯胺进行了有机染料增感研究,制备出了 Al 栅/DS-PAn/n-Si/Al 结构的染料增感聚苯胺/硅异质结太阳电池.研究表明,染料增感可使聚苯胺在光照射下光生载流子明显增强,较大幅度地改善聚苯胺的可见光谱响应; J - V 特性表明,电池二极管的曲线因子约为 6.3, p-n 结的潜在势垒高度为 0.89 eV;与未增感的 PAn/n-Si 异质结太阳电池相比,染料增感的 DS-PAn/n-Si 异质结太阳电池的短路电流和转换效率得到了较大提高,在 37.2 W/m^2 的光照射下,经染料增感的电池短路电流较增感前提高了约 6 倍,填充因子可达 57%,转换效率达 1.42%.

关键词 太阳电池;电化学染料增感;聚苯胺;异质结

中图分类号 TN304 **文献标识码** A

0 引言

在肖特基型固态有机薄膜太阳电池中,低功耗的金属电极与有机半导体界面之间产生内建场.这个内建场不仅离解光生激子形成自由载流子,而且驱荷载流子在有机层中传输^[1].载流子的产生依赖界面之间的电场,即只有扩散到金属/有机物界面的激子才能有效地转化为自由载流子,因而,肖特基型有机太阳电池的光伏性质依赖于电极的性质.另外,金属电极透光率仅 50%,电极又促进激子的“失活”以及电极表面态成为自由载流子的俘获中心而使之复合损失,这些因素导致金属/有机物半导体太阳电池的填充因子较低^[2].为了克服上述限制因素,通过异质结系统,将内建场存在的界面与金属电极分开加以解决,组成无机半导体与有机半导体形成的异质结系统,例如 Al 栅/聚苯胺/硅/Al 电池结构,且这个系统中有机半导体和无机半导体与电极的接触为欧姆接触^[3].

聚苯胺(PAn)由于具有价格低廉、原料易得、环境稳定性好,且具有良好的光学和电学等特性而备受人们的青睐,成为导电聚合物半导体研究领域的前沿^[4,5].但是由于聚苯胺在可见光区的吸收较差,极大的影响了 PAn/Si 异质结电池的性能^[3].本文提出了一种新的电化学染料增感制备有机/无机异质结太阳电池的方案,即直接电化学氧化聚合染料增感法,使聚苯胺的聚合、掺杂、染料增感、形成异质结一次完成.通过有机染料直接耐晒翠兰(DS)的

增感,制备了 Al 栅/DS-PAn/n-Si/Al 结构的异质结太阳电池,使得作为太阳电池顶区材料的聚苯胺在可见光范围内的吸收增宽、增强,较大幅度地改善其光谱响应,同时增感后的薄膜并没有因为染料分子添加而导致薄膜的电导率下降,Al 栅/DS-PAn/n-Si/Al 与 Al 栅/PAn/n-Si/Al 相比,电池的短路电流、填充因子、光电转换效率等各项参量均较增感前有明显提高.

1 实验

1.1 试剂与药品

苯胺:分析纯,经两次减压蒸馏;高氯酸:分析纯;直接耐晒翠兰:分析纯;硅片:表面经抛光的 n-Si,电阻 $18\Omega/\square$,晶面指数(110);铝电极:纯度达 99.9%以上的铝.

1.2 异质结电池的电化学法制备

1.2.1 反应电极

Si(正极)/Pt(负极)和 ITO(正极)/Pt(负极)

1.2.2 异质结的电化学法制备

在电解槽中分别加入一定量的苯胺、高氯酸和 0.5 g 增感染料(直接耐晒翠兰),室温下电磁搅拌 30 min,为保证染料的溶解与均匀分散,混合溶液再超声 30 min,使其充分溶解;然后加去离子水至 100 mL,得到反应电解液;再在恒电流条件下进行电化学聚合反应,反应时间为 30 min;最后用去离子水冲洗 Si 基底上的 DS-PAn 薄膜,至薄膜表面呈中性且冲洗液至无色,以消除薄膜表面吸附的酸和染料,然后置于红外灯下烘干至恒重,则可得染料增感均匀的 DS-PAn/Si 异质结结构.

若在电化学聚合反应中不加入增感染料,同样的工艺则可得未增感 PAn/Si 异质结结构.实验中

*陕西省自然科学基金(2004CS110005)和西北工业大学研究生创业种子基金资助项目(Z200279)

Tel:029-88495724 Email:zhengjianbang@nwpu.edu.cn

收稿日期:2005-04-29

所制备的聚苯胺/硅异质结中聚苯胺层厚度约为 400~500 nm.

若在电化学聚合反应中,反应正电极改为导电玻璃 ITO,则可分别得到沉积在透明 ITO 上的 PAn 和 DS-PAn 膜. 增感后的 DS-PAn 薄膜表面非常均匀,并显示蓝绿色.

1.2.3 真空蒸镀铝电极

用 GDM-450M 真空镀膜设备,在真空度为 1.33×10^{-3} Pa 条件下,分别在 n-Si 表面蒸镀 Al 电极,在 PAn(或 DS-PAn)层蒸镀 Al 栅电极,形成 Al 栅/PAn/n-Si/Al 和 Al 栅/DS-PAn/n-Si/Al 两种异质结太阳能电池结构,铝电极面积约为 0.5 cm^2 ,图 1 为本实验制备的太阳能电池结构.

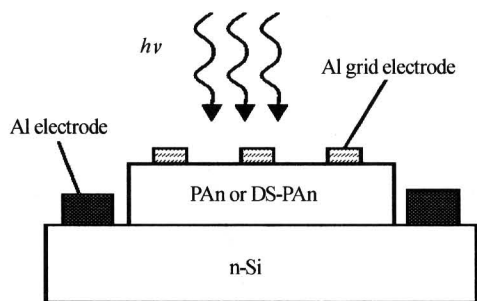


图 1 异质结太阳能电池结构

Fig. 1 Structure diagram of heterojunction solar cell

1.3 性能测试

电导率:采用标准四探针方法测试;吸收光谱:采用美国 BECKMAN 公司 DU-600 光谱测试仪;薄膜厚度:采用美国 Dektak 3ST Surface Profiler 测试仪; J - V 特性:采用 EST121 型微电流测试仪,JT-1 型半导体特性图示仪;电池光强响应特性:1000W 氙灯模拟太阳光,光照度采用 ZDS-10 型照度计;开路电压和短路电流由数字万用表给出.

2 实验结果与讨论

2.1 染料增感聚苯胺薄膜的光吸收特性

聚苯胺经质子酸掺杂后,电导率从本征态的高于 10^{-10} S/cm 提高到 $10^{-2} \sim 10^0 \text{ S/cm}$ 的范围内,这对于降低太阳能电池的内阻,减小电能损耗,提高电池光电转换效率是有利的. 然而随着质子酸掺杂程度的提高,聚苯胺在可见光区的吸收峰向长波方向移动,基本迁移到近红外区,导致掺杂态聚苯胺在可见光区的吸收降低^[6]. 这也就是说,光强在 400~760 nm 范围内的太阳光将有绝大部分的光子能量会穿过电池的顶区聚苯胺层而不能被电池吸收来转换为电能.

为了使掺杂态聚苯胺在可见光区也有良好的光吸收,以便使之应用于光伏器件,采用了有机染料直

接耐晒翠兰对 HClO_4 掺杂的聚苯胺进行增感研究,以期望通过电化学染料增感法改善掺杂态聚苯胺的光吸收特性,测量结果见图 2. 由谱中可以看到,增感后的聚苯胺表现出较强的吸收,365 nm 处的吸收峰强度较大,为聚苯胺掺杂态苯式 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,并且在 550~800 nm 这一范围内形成了一条很强且宽的吸收带,这主要是因为直接耐晒翠兰与聚苯胺在此处都具有较强的吸收,它们的吸收峰重叠所致^[7].

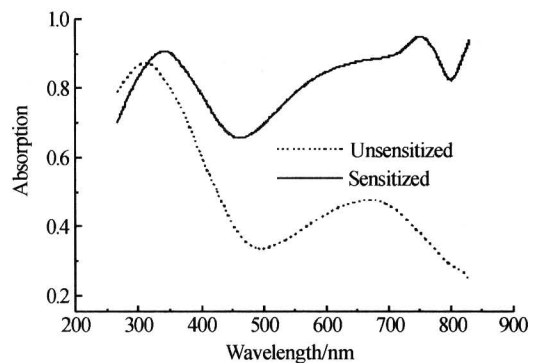


图 2 直接耐晒翠蓝增感聚苯胺可见光区吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of sensitized PAn by direct blue in UV-Vis

对染料掺杂的 DS-PAn 膜的电导率测量知, $\sigma = 1.05 \text{ S/cm}$. 实验中还选择了孔雀绿、酞菁铜和分散橙等有机染料对聚苯胺进行了同样工艺的增感研究,结果均表明,掺杂态聚苯胺中加入合适的增感剂,在保持材料导电性能的同时,可改变电池的顶区材料的光谱响应,将提高电池对太阳光的利用效率.

2.2 电池的结特性

Al 栅/DS-PAn/n-Si/Al 异质结太阳能电池在无光照、温度为 300 K 时的 J - V 特性曲线见图 3. 由图 3 可以看出该结构出现明显的整流效应. 当正向偏压处于 Al 栅电极,可以观察到正向电流,说明在电池的 DS-PAn/n-Si 界面形成了有效的势垒,同时此电池的反向漏电流很小,说明通过电化学聚合,在 DS-PAn/n-Si 之间能够有效的形成了有良好整流效应的 p-n 异质结结构.

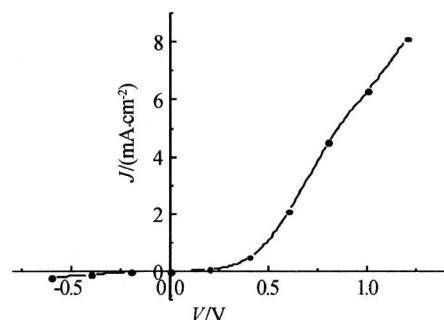


图 3 DS-PAn/n-Si 的伏安特性

Fig. 3 The J - V characteristics of DS-PAn/n-Si

异质结的正向电流输出特性, 可通过 $\ln J - V$ 曲线获得. 实验发现, 电压从 200 mV 开始, 电流与电压存在的关系为

$$J = J_0 [\exp(qV/nkT) - 1] \quad (1)$$

J_0 和 n 值在室温下分别为 $7.25 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 和 6.3. 这里 J_0 为反向饱和电流密度, 它与温度有关, n 是二极管的理想因子. 由图 3 可见, 当 $V > 600 \text{ mV}$, 电流偏离与电压的指数关系, 这是由于在有机层存在空间电荷效应^[8], 从 DS-PAn 到 n-Si 层的电流受电子隧道效应支配. 由计算得到的二极管 n 值比 1 大得多, 说明在 DS-PAn/n-Si 结区存在数量较多的缺陷, 从而引起电子-空穴的复合. 反向饱和电流密度为

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q\phi_0/kT) \quad (2)$$

这里 A^* 是有效理查德常量, k 是波尔兹曼常量, ϕ_0 是 DS-PAn/n-Si 结之间的潜在势垒高度. 图 4 为 Al 栅/DS-PAn/n-Si/Al 电池的 $\ln J_0$ 与 $1000/T$ 的变化曲线, 这个曲线的斜率即为潜在势垒高度, 计算得到该电池的潜在势垒高度为 0.89 eV.

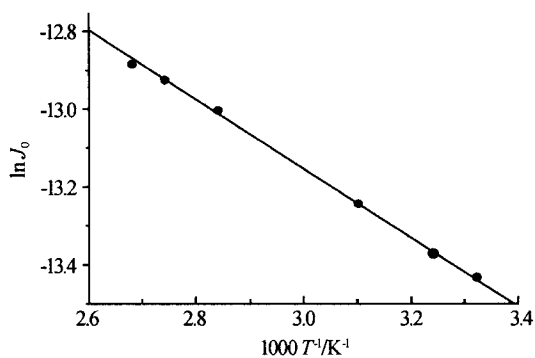


图 4 电池 $\ln J_0$ 与 $1000 T^{-1}$ 的关系

Fig. 4 Relation between $\ln J_0$ and $1000 T^{-1}$ of solar cell

2.3 电池的输出特性

太阳能电池在不同光强下的输出特性是评价太阳能电池性能的重要参量. 对所制备的电化学染料增感的 Al 栅/DS-PAn/n-Si/Al 和电化学未增感的 Al 栅/PAn/n-Si/Al 两种异质结太阳能电池施加不同强度的光照, 测量了其在不同光照强度 I_T 下太阳能电池的开路电压 V_{oc} 和短路电流 J_{sc} , 如图 5 和图 6.

由图 5 可以看出, DS-PAn/n-Si 和 PAn/n-Si 电池的开路电压 V_{oc} 均随着光照强度的增加出现饱和, 且其值基本相同, PAn/n-Si 电池的开路电压值稍大. 从图 6 可以看出, 两种电池的短路电流均随光照强度增加而增大, 在光强很弱时输出的短路电流值差别不大, 但随着光照强度的增加, DS-PAn/n-Si 的短路电流急剧增加, 在 37.2 W/m^2 的氙灯光连续照射下, 经直接耐晒翠兰增感的电池短路电流较增感前提高了约 6 倍.

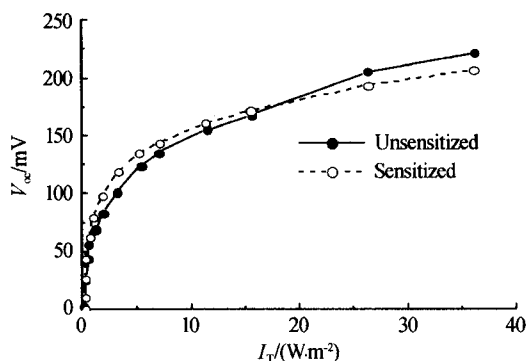


图 5 染料增感在不同光强下对电池开路电压的影响

Fig. 5 Influence of the dye sensation of the V_{oc} of cells under deferent illumination

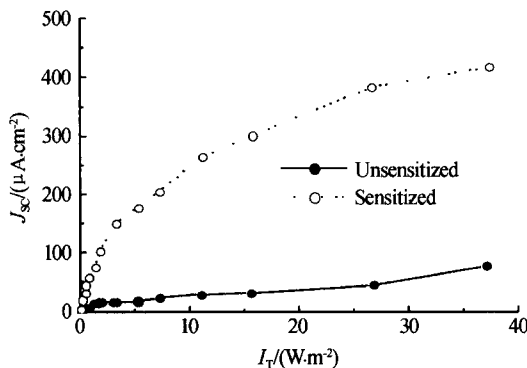


图 6 染料增感在不同光强下对电池短路电流的影响

Fig. 6 Influence of the dye sensation of the J_{sc} of cells under deferent illumination

由以上实验可知, 经电化学增感聚合反应得到的 DS-PAn/n-Si 太阳电池的开路电压 V_{oc} 和短路电流 J_{sc} 对光强的响应均有所改变, 这必将导致电池在不同光照强度下的填充因子 FF 和电池转换效率 η 的变化. 表 1 中列出了在氙灯连续照射样品, 功率为 37.2 W/m^2 光照下对制备的太阳电池测量结果.

表 1 染料增感前后异质结太阳电池性能参量的比较

电池	$V_{oc}/$ mV	$J_{sc}/$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	FF	$\eta/$ (%)
Al 栅/PAn/n-Si/Al	223	79	0.51	0.23
Al 栅/DS-PAn/n-Si/Al	216	430	0.57	1.42

2.4 染料增感聚苯胺/硅异质结光生载流子产生过程分析

在 PAn/Si 异质结太阳电池中, PAn 吸收光子产生激子, 激子在 PAn 体内或在 PAn/Si 界面上分离成为自由载流子(电子和空穴). 在体内激子的离解有多种机制^[9,10], 可以归结为激子的热电离或自电离激子/激子碰撞电离、光致电离、激子与杂质或缺陷中心的相互作用等. 这些离解产生的自由载流子易因成对复合而损失, 只有扩散到 PAn/Si 界面的激子, 被界面的内建场分离才对产生光电流有贡献.

决定此异质结太阳电池光伏特性的关键是

PAn/Si 界面,而不是 PAn 与电极界面. 因为 PAn/Si 界面区控制着光生载流子的产生,界面的内建场提供了光生载流子疏运到电极的原动力. 由于电子在 Si 层中传输,空穴在 PAn 层中传输,开路电压的大小和极性仅仅依赖于 PAn/Si 界面的性质,而与 PAn 与电极界面性质关系不大,电极仅起提供与 PAn 层的欧姆接触和收集载流子的作用.

使用电化学染料增感法,首先在聚苯胺聚合的过程中,随着苯胺单体在工作电极上的不断聚合,染料分子也被不断的由于静电作用吸附于聚苯胺分子链间. 在所形成的这种聚苯胺+染料分子的复合体系结构中,由于所选择的染料分子在可见光区有较强、较宽的吸收带,它与聚苯胺的吸收峰重叠使得这一复合体系在可见光范围内的吸收光谱增强和增宽,使单位时间内电池吸收的光子被大大增加,使激活层的光激发载流子较纯聚苯胺大大增多,因此大大提高了光生载流子的产生几率,从而导致了电池短路电流较增感前有了较大的提高. 同时由于所形成的掺杂态聚苯胺有较高的导电能力,从而保证了光生载流子的传输、降低了复合. 但是,由于电池的开路电压与所使用的电极能带差有关,本研究采用 Al 栅与 Al 作电极,因此尽管染料增感了聚苯胺,但是能级差不变,所以染料增感的电池开路电压不会变化很大.

电化学法在硅片上直接沉积聚苯胺(或染料增感的聚苯胺),可使聚合物/硅界面形成良好的接触,有效的避免了常规涂膜法制备光伏器件中由于溶剂挥发、而使得有机/无机界面接触不良、难以形成良好的整流接触的弊端.

3 结论

聚苯胺电化学氧化聚合有机染料(直接耐晒翠兰)增感,使聚苯胺的光吸收谱范围增宽且吸收强度增强. 电化学氧化聚合染料增感制备的 Al 栅/DS-PAn/n-Si/Al 异质结电池表现出良好的整流效应,电池二极管的曲线因子约为 6.3,比 1 大得多,p-n 结的潜在势垒高度为 0.89 eV.

与未增感前的 Al 栅/PAn/n-Si/Al 异质结电池相比,染料增感的 Al 栅/DS-PAn/n-Si/Al 异质结的短路电流、转换效率得到提高,在 37.2 W/m^2 的光照下,经增感的电池短路电流较增感前提高了约 6 倍,填充因子可达 57%,转换效率达 1.42%.

参考文献

- 1 黄颂羽,邓慧华,蓝闽波,等. 有机 p-n 结固态太阳能电池中的激子和载流子输运. 化学物理学报,1997,10(2):150~156
Huang S Y, Deng H H, Lan M B, et al. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 1997, 10(2):150~156
- 2 黄颂羽,邓慧华,顾建华,等. 激子和载流子输运研究 II 有机肖特基固态太阳电池. 太阳能学报,1997,18(2):134~141
Huang S Y, Deng H H, Gu J H, et al. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 1997, 18(2):134~141
- 3 Fan J H, Wan M X, Zhu D B. Studies on the rectifying effect of the heterojunction between porous silicon and water-soluble copolymer of polyaniline. *Synthetic Metals*, 1998, 95(2):119~124
- 4 任立勇,姚保利,徐大纶,等. 聚苯胺/NMP 溶液的激光诱导自衍射. 光子学报,2000,29(6):506~509
Ren L Y, Yao B L, Xu D L, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2000, 29(6):506~509
- 5 易文辉,李春永,郑建邦,等. 聚芳香杂环甲烯的三阶非线性光学效应与时间分辨光克尔效应. 光子学报,2003,32(5):632~636
Yi W H, Li C Y, Zheng J B, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, 32(5):632~636
- 6 Panayotatos P. An approach to the optimal design of p-n heterojunction solar cells using thin film organic semiconductors. *Solar Cell*, 1997, 21(4):301~311
- 7 Wang H, Zheng J B, Wu H C. Optical and electrical properties of sensitized polyaniline by electrochemical polymerization. *Semiconductor Photonics and Technology*, 1999, 5(3):156~160
- 8 Feng W, Wang H, Zheng J B. Photoelectric property of polyaniline doped with organic sulphonic acid. *Semiconductor Photonics and Technology*, 1999, 5(2):119~124
- 9 Skotheim T, Yang J M, Otvos J, et al. Photovoltaic properties of Au-Merocymine-TiO₂ sandwich cells: II Properties of illuminated cells and effects of doping with electron acceptors. *J Chem Phys*, 1992, 77(12):6151~6161
- 10 邱勇,杨延强,杨庆鑫,等. Q 有机聚合物材料中光生载流子传输的跳跃输运. 光子学报,2001,30(9):1102~1106
Qiu Y, Yang Y Q, Yang Q X, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2001, 30(9):1102~1106

Influences of Electrochemical Dye Sensitization on the Properties of Polyaniline/ Si Heterojunction Solar Cell

Zheng Jianbang, Ren Ju, Guo Wenge, Zhao Jianlin

Lab. of Optical Information Technology, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Received date: 2005-04-29

Abstract Using the electrochemical polymerization dye sensitization (ECDS) method, Polyaniline (PAn) which is used as top region material in solar cells is sensitized with direct blue dye (DS), and sensitized Al grid/DS-PAn/n-Si/Al heterojunction solar cell is prepared by ECDS. Influences of the ECDS on the absorption spectrum and the junction characteristics of the solar cell were discussed and output characteristics were measured. The results show: the absorption spectrum of the sensitized PAn films is much wider and stronger in vis-range; the diode quality factor is about 6.3 and the height of latent barrier potential of p-n junction is 0.89 eV; the short-circuit current and the conversion efficiency of sensitized DS-PAn/Si heterojunction solar cells are greatly improved, which the short-circuit current can increase about 6 times, the fill factor is 57% and the efficiency can reach 1.42% under the illumination of 37.2 W/m², respectively.

Keywords Solar cell; Electrochemical dye sensitization; Polyaniline; Heterojunction



Zheng Jianbang was born in 1965 in Shaanxi Province, China. He received his Ph. D. degree in Dept. of Physical Electron and Photoelectron of Xi'an Jiaotong University in 2002. Now he is an associate professor, School of Science of Northwestern Polytechnical University. His major research fields include conducting polymer and photoelectric technology. He has published more than 30 papers.