

硕士学位论文

钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池的制备 及性能研究

**STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
PEROVSKITE/BLACK SILICON TANDEM
SOLAR CELLS**

张 亮

哈尔滨工业大学
2019 年 12 月

国内图书分类号：TM914.4
国际图书分类号：544.6

学校代码：10213
密级：公开

工学硕士学位论文

钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池的制备 及性能研究

硕士研究生：张亮
导师：宋申华教授
申请学位：工学硕士
学科：材料加工工程
所在单位：哈尔滨工业大学（深圳）
答辩日期：2019年12月
授予学位单位：哈尔滨工业大学

Classified Index: TM914.4

U.D.C: 544.6

A dissertation submitted in partial fulfillment of
the requirements for the academic degree of
Master of Engineering

**STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
PEROVSKITE/BLACK SILICON TANDEM
SOLAR CELLS**

Candidate:

Zhang Liang

Supervisor:

Prof. Song Shenhua

Academic Degree Applied for:

Master of Engineering

Speciality:

Material Processing Engineering

Affiliation:

Harbin Institute of Technology, Shenzhen

Date of Defence:

December, 2019

Degree-Conferring-Institution:

Harbin Institute of Technology

摘要

人类的发展离不开能源，作为一种储量丰富的清洁能源，太阳能的开发和利用一直受到国内外研究学者的关注。从第一代太阳能电池问世以来，太阳能电池领域取得了丰硕的果实。目前全球光伏市场中占比最高的是硅基太阳能电池，达到了九成以上，面对其制备成本居高不下、效率较低的现实，更多研究学者将目光放在了叠层太阳能电池领域。叠层太阳能电池原理是利用两个子电池禁带宽度不同、在光谱范围内响应不同的特点最大限度地利用太阳光，从而提升太阳能电池的转换效率。本课题重点研究了钙钛矿电池、黑硅太阳能电池这两个子电池的制备，在此基础上制备了叠层太阳能电池。

采用全溶液法制备了全透明的有机无机杂化钙钛矿电池，顶电极采用透光性极好的 ITO 薄膜，吸光层采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料，研究了氧化钛致密层、氧化钛介孔层及钙钛矿层的薄膜工艺参数对电池光电性能的影响，确定了氧化钛致密层的最佳旋涂速率为 3000 rpm/min。氧化钛浆料与乙醇的最佳质量比为 1:6，该质量比下制备的氧化钛介孔层薄膜的透射率最高达到了 98.33%，电池转换效率也达到了 15.79%。 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 最佳摩尔比为 1:1，该摩尔比下制备的电池器件转换效率为 13.16%。

通过湿法刻蚀制备了硅纳米结构，重点研究了 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间、 H_2O_2 含量、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间这四个因素对硅纳米结构表面形貌和表面反射率的影响，得到的最优工艺参数为： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 0.015 mol/L； H_2O_2 含量为 1% 或 1.5%； $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间为 30 s 或 40 s； $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间为 3 min 或 4 min。其中反射率最低可达 1.18%。

硅纳米结构上下表面分别溅射 Ag 电极和 ITO 电极，制成黑硅太阳能电池。采用串联机械堆叠结构制备了钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池，研究了不同硅纳米结构工艺参数下的黑硅太阳能电池转换效率，得到的最优硅纳米结构制备参数为：①钙钛矿太阳能电池： TiO_2 致密层旋涂速率为 3000 rpm/min、 TiO_2 介孔层旋涂液中浆料与乙醇的质量比为 1:6、钙钛矿层旋涂液中 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比为 1:1；②黑硅太阳能电池： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 0.015 mol/L、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间为 30 s、 H_2O_2 含量为 1.5%、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间为 3 min，该工艺参数下叠层太阳能电池的效率为 20.06%。

关键词：叠层太阳能电池；硅纳米结构；有机无机杂化钙钛矿

Abstract

The development of human beings cannot be separated from energy. As a kind of abundant clean energy, the development and utilization of solar energy has been attracting the attention of domestic and foreign researchers. Since the first generation of solar cells came into being, the field of solar cells has achieved fruitful results. At present, silicon-based solar cells account for the highest proportion in the global photovoltaic market, accounting for more than 90%. Facing the reality of high production cost and low efficiency, more researchers focus on the field of tandem solar cells. The principle of tandem solar cells is to maximize the use of sunlight by using the characteristics of different band gap width and response in the spectral range of the two sub cells, so as to improve the conversion efficiency of solar cells. This paper focuses on the preparation of perovskite cells and black silicon solar cells.

The transparent organic-inorganic hybrid perovskite solar cell is prepared by the whole solution method. ITO film with excellent light transmittance is used as the top electrode, and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ is used as the light absorbing layer. The effects of the film process parameters of the titanium oxide compact layer, the titanium oxide mesoporous layer and the calcium titanium ore layer on the photoelectric performance of the cell are studied. The optimal spin coating rate of the titanium oxide compact layer is determined to be 3000 rpm/min. The best mass ratio of titanium oxide slurry to ethanol is 1:6. The highest transmittance of the mesoporous film is 98.33%, and the conversion efficiency is 15.79%. The optimal molar ratio of PbI_2 to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ is 1:1, and the conversion efficiency of the battery device prepared under this molar ratio is 13.16%.

Silicon nanostructures are prepared by wet etching. The effects of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ concentration, reaction time of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution, H_2O_2 content and reaction time of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ mixed solution on the surface morphology and reflectivity of silicon nanostructures are studied. The optimal process parameters are as follows: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ concentration is 0.015 mol/L; H_2O_2 content is 1% or 1.5%; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution reaction time is 30 s or 40 s; the reaction time of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ mixed solution is 3 min or 4 min. The lowest reflectivity is 1.18%.

Black silicon solar cells are fabricated by sputtering Ag and ITO electrodes on the upper and lower surfaces of silicon nanostructures. The conversion efficiency of black silicon solar cells with different silicon nanostructure process parameters are studied. The optimal silicon nanostructure process parameters are as follows: ①perovskite solar cells: the spin coating rate of TiO_2 compact layer is 3000 rpm/min; the mass ratio of slurry to ethanol in TiO_2 mesoporous spin coating solution is 1:6; The mole ratio of

Abstract

PbI₂ and CH₃NH₃PbI₃ in the perovskite layer spin coating solution is 1:1; ②black silicon solar cell: the concentration of Cu(NO₃)₂ is 0.015 mol/L, the reaction time of Cu(NO₃)₂ solution is 30 s, the content of H₂O₂ is 1.5%, and the reaction time of H₂O₂/HF mixed solution is 3 min, the efficiency of the tandem solar cell is 20.06% under the process parameters.

Keywords: tandem solar cells, silicon nanostructure, organic and inorganic hybrid perovskite

目 录

摘要	I
ABSTRACT	II
第1章 绪 论	1
1.1 课题背景及研究意义	1
1.2 钙钛矿太阳能电池概述	2
1.2.1 钙钛矿材料简介	2
1.2.2 钙钛矿太阳能电池的组成及工作原理	3
1.2.3 钙钛矿电池器件结构分类	5
1.2.4 钙钛矿电池研究进展	6
1.3 黑硅太阳能电池概述	8
1.3.1 黑硅材料简介	8
1.3.2 硅纳米结构制备工艺研究现状	9
1.3.3 黑硅太阳能电池研究进展	12
1.4 钙钛矿/硅基叠层太阳能电池概述	13
1.4.1 叠层太阳能电池主要分类	13
1.4.2 叠层太阳能电池研究进展	15
1.5 主要研究内容	17
第2章 实验方法与表征方法	18
2.1 实验试剂及实验设备	18
2.2 实验方法	19
2.2.1 钙钛矿电池的制备	19
2.2.2 硅纳米结构的制备	21
2.2.3 叠层太阳能电池的制备	23
2.3 实验所用的表征方法	23
2.3.1 表征设备	23
2.3.2 扫描电子显微镜（SEM）	24
2.3.3 X 射线衍射分析仪（XRD）	24
2.3.4 紫外-可见分光光度计（UV-Vis）	24
2.3.5 荧光光谱仪（PL）	24
2.3.6 原子力显微镜（AFM）	24
2.3.7 太阳能模拟器(J-V)	24

目 录

第3章 钙钛矿太阳能电池的性能研究与工艺参数优化	25
3.1 引言	25
3.2 结果与分析	25
3.2.1 不同旋涂速率制备的电子传输层的表征	25
3.2.2 不同质量比制备的 TiO ₂ 介孔层及其电池性能研究	29
3.2.3 不同摩尔比制备的钙钛矿层及其电池性能研究	33
3.3 本章小结	38
第4章 硅纳米结构的性能研究与工艺参数优化	40
4.1 引言	40
4.2 结果与分析	40
4.2.1 Cu(NO ₃) ₂ 浓度对硅纳米结构的影响	40
4.2.2 Cu(NO ₃) ₂ 溶液反应时间对硅纳米结构的影响	43
4.2.3 H ₂ O ₂ 含量对硅纳米结构的影响	45
4.2.4 H ₂ O ₂ /HF 溶液反应时间对硅纳米结构的影响	48
4.3 本章小结	50
第5章 钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池的研究	52
5.1 引言	52
5.2 四端串联叠层太阳能电池的性能研究	52
5.3 本章小结	55
结 论	57
参考文献	58
哈尔滨工业大学学位论文原创性声明和使用权限	64
致 谢	65

第1章 绪 论

1.1 课题背景及研究意义

从人类起源以来，能源在我们人类的生活、发展中起到了不可磨灭的作用。目前在人类所用的能源中不可再生能源占据了能源消耗的九成以上，其中煤的消耗高达七成，这些不可再生能源的大量消耗给人类的未来发展提出了新的挑战和机遇。如何保护不可再生能源的储量同时开发新的能源供人类使用，近年来得到了越来越多专家学者的关注。

太阳能是一种可为人类利用的绿色能源，目前对太阳能的研究主要着力于光电转换的开发，光伏太阳能电池应运而生。太阳能电池是吸收太阳光从而输出光电流的装置，发展至今主要有硅基太阳能电池和薄膜电池两大类。硅基太阳能电池以转换效率高、性能优异的特性成为了太阳能电池的首选，在全球光伏器件领域中占比达到了九成以上^[1]，其转换效率也达到了 26%^[2]。然而硅基太阳能电池的缺点同样瞩目，生产流程冗长、生产成本高制约着它的进一步发展^[3]，如何更进一步地提高硅基太阳能电池的性能、降低生产成本，近年来一直困扰着广大专家学者。20世纪 90 年代末，哈佛大学教授 Eric Mazur 课题组^[4]在用超强的飞秒激光扫描硅片时，意外制备得到了一种外表通体为黑色的材料，人们把它称作“黑硅”。黑硅材料的表面反射率很低，在光谱范围内几乎可以吸收所有近紫外到近红外的光。

根据半导体材料特性，材料表面只能吸纳能量高于其带隙的光子。硅基太阳能电池禁带宽度较窄，所能吸收的光谱范围很大；钙钛矿材料禁带宽度较宽，所能吸收的光谱范围很小。因此理论上可以把硅基太阳能电池和钙钛矿电池组成一个叠层太阳能电池，光先照射到钙钛矿电池表面，再透过去照射到硅基太阳能电池上，这样可以吸收和利用不同波段的太阳光，提高电池的性能。经推算，晶体硅叠层太阳能电池的极限效率最高可达到 42.5%^[5]。

钙钛矿电池具备制造方法简便、光电性能好等优点，从出生开始，国内外的专家学者就对其进行了深入的研究，2009 年转换效率为 3.8%^[6]，到 2016 年已经提升至 22.1%^[7]，钙钛矿材料已经成为吸光层的最佳材料之一^[8]。钙钛矿材料与黑硅材料的禁带宽度不同，因此可把两者上下叠加组成叠层太阳能电池。

1.2 钙钛矿太阳能电池概述

1.2.1 钙钛矿材料简介

钙钛矿(perovskite)是类似 CaTiO_3 结构陶瓷氧化物的统称，分子式为 ABX_3 。其中A一般指代的是 CH_3NH_3^+ 、 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^{2+}$ 等有机阳离子，前者最常见；B一般指代的是 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等二价金属阳离子；X一般指代的是 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等负一价卤素阴离子或这几者的组合基团。典型的钙钛矿材料一般为简单立方结构^[9]，如图1-1所示。依图可知，有机阳离子A占据了正方体晶格的八个顶点，卤素阴离子X填充在晶格6个面的中心位置，而金属阳离子B则位于正方体晶格的体心位置，其中 BX_3 构成了一个正八面体。钙钛矿材料在长范围内具有结构有序的特性，有机成分由无机骨架在空间范围内不断扩展，形成复合型钙钛矿结构^[10]。

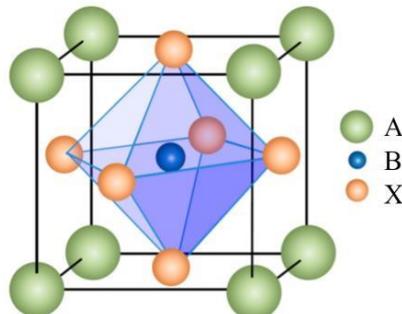


图1-1 典型钙钛矿材料结构示意图^[9]

钙钛矿材料具备优异的吸光特性，所以近年来被广泛应用在光伏领域，对钙钛矿材料进行深入研究后发现不同于其他半导体材料，钙钛矿材料在某些方面具有独特的性质，具体如下：

(1) 载流子结合能较小

半导体材料产生光电流的原理是光入射到材料上，能量大于材料带隙的光子被吸纳，然后在其内部受激生成载流子对，随后载流子对分离为电子和空穴，分别被传输到电池两侧产生了电势差，进而产生光电流。因此半导体材料具有的载流子结合能越低，越容易分离出电子-空穴对。钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的载流子结合能为 $20 \pm 2 \text{ meV}$ ^[11]，而大多数半导体材料该数值在 200 meV 左右，因此钙钛矿材料作为吸光层材料具有先天的优势。

(2) 介电常数较大

钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的介电常数为6.5，而其它的半导体材料的介电常

数相比之下就要小得多，介电常数数值一般在 3 左右^[12]；

（3）载流子的迁移率和迁移速度都较大

钙钛矿材料可以吸收能量高于其带隙的光子，在其内部生成易分离的载流子对，载流子对受激发后会分离成电子和空穴，分离下来的空穴和电子有效质量都较小^[13]，所以载流子对的迁移速度会比较大，这样有利于载流子对的传输和收集。

（4）吸收系数较高

吸收系数越高，材料的吸光能力越强。钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在可见光波长范围内都有良好的吸光能力，在 360 nm 波长处，其吸收系数达到了 $4.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ^[14]。

1.2.2 钙钛矿太阳能电池的组成及工作原理

钙钛矿电池结构包括导电玻璃、电子传输层、光吸收层、空穴传输层和电极五部分，如图 1-2 所示。下面将分别介绍这五个主要组分。

（1）导电玻璃

导电玻璃是一个电池的衬底层，一个电池器件的各层都基于导电玻璃之上。它一般由玻璃和附着在其上的高透光导电薄膜组成，在图 1-2 中，透明导电基底就是玻璃层和 FTO 层的合称。这层导电薄膜通常是 N 型氧化物半导体一氧化铟锡（简称为 ITO）或者掺杂 F 的 SnO_2 （简称为 FTO）。为了以后在这层基底上制作性能优异的电池，对导电玻璃的一些性质有特殊要求。首先，透明导电薄膜的透光性必须要很好，工业上一般采用的 ITO 或 FTO 在可见光波长范围内的透光率都达到了 80%甚至 90%以上；其次，透明导电薄膜的功函数要与其上面的传输层相匹配，如果带阶相差太大，电池内部的载流子会发生严重的复合现象从而削弱太阳能电池光电性能；最后，透明导电薄膜的电阻要选择合适的数值，太大的话会增加电池内部电阻，太小的话需要增加导电薄膜的厚度，但是这样做会削弱薄膜的透光率，因此要选择合适的数值，一般在 $12\text{-}14\Omega$ 这个范围内为佳。至于什么时候选用 ITO 基板什么时候选用 FTO 基板，要看具体的需求，一般来说 ITO 基板要比 FTO 基板导电性、透光性更好，但是 ITO 只能承受 300 °C 以下的退火温度，而 FTO 最高可承受温度达到了 600 °C^[15]。

（2）电子传输层

电子传输层是位于透明导电玻璃上的一层薄膜，它的主要作用是高效传输电子，阻挡空穴向阴极方向移动，避免空穴-电子对分离不彻底从而造成载流子在电池内部积累。这层材料内的电子转移速度须很快且需与钙钛矿层达成合格

的带隙匹配。在高效钙钛矿电池中，致密层常与二氧化钛介孔层组合形成电子传输的通道，这样做好处是可以为钙钛矿薄膜生长提供支架，钙钛矿颗粒可均匀地分散在二氧化钛的空隙中从而连续生长。钙钛矿电池中常用的电子传输层材料主要包含 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 ^[16,17] 等金属氧化物和一些有机物材料。

(3) 光吸收层

该层位于太阳能电池的中心位置，主要负责吸收能量高于其带隙的光子，并在该层生成载流子对。目前最常见的钙钛矿层材料为甲胺碘化铅 ($MAPbI_3$) 和甲脒碘化铅 ($FAPbI_3$)^[18]，该类材料吸光系数都很高、空穴扩散长度都较长，仅需几百纳米就能吸收可见光波长范围内大部分光。

(4) 空穴传输层

空穴传输层位于钙钛矿吸光层上方，它的主要功能是传输空穴载流子，并阻挡电子在该层的迁移，同时该层还起到了防止钙钛矿层与电极直接接触引起电池内部电路短路的作用。空穴传输材料内部的空穴转移速率须很快同时要具备合适的带隙与钙钛矿吸光层相匹配。目前最常用的空穴传输层材料主要可分为以 Spiro-OMeTAD、PTAA、PDPPDBTE 等^[19] 为代表的有机类材料和以 NiO 、 CuI 、 $CuSCN$ 、 CuO 、 Cu_2O 等^[20-23] 为代表的无机类材料。

(5) 电极

一个钙钛矿电池器件中电极主要分为顶电极和底电极，其中底电极通常是 ITO 或 FTO 薄膜，附着在玻璃上。顶电极通常是 Au、Ag、Al 等导电金属，一般通过热蒸镀法或磁控溅射法制备得到^[24]。作为收集空穴或电子载流子的关键材料，理想的电极需要有优异的导电性、合适的带隙从而与空穴传输层或电子传输层相匹配。

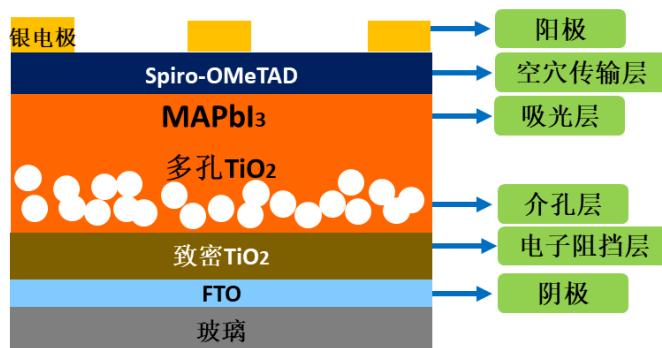
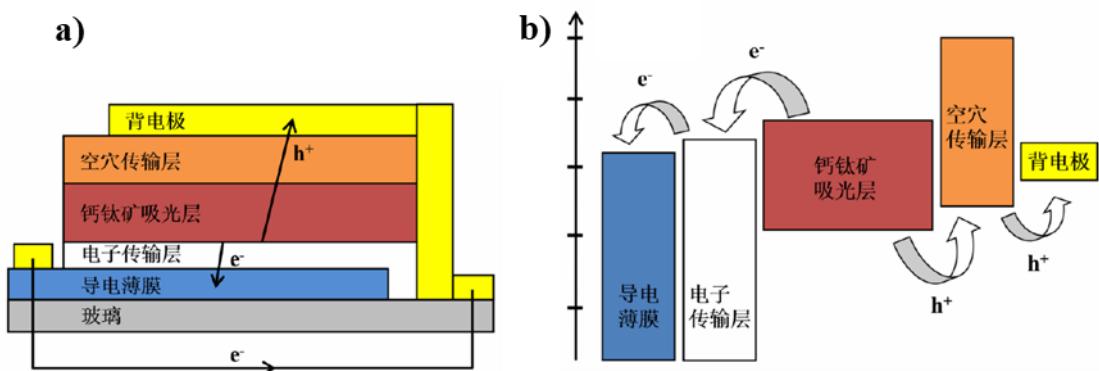


图 1-2 一个典型的正式钙钛矿电池结构图

钙钛矿电池的工作机理主要可分为三步，即电子-空穴对的产生、载流子对的分离、两侧电极收集载流子。如图 1-3 所示，太阳光首先入射到钙钛矿层上，钙钛矿层间存在最高电子占据轨道和最低电子未被占据轨道，两者间隙为带隙

E_g , 能量高于 E_g 的光子被钙钛矿吸纳收集, 激发电子从最高电子占据轨道迁移到最低电子未被占据轨道, 从而就生成了载流子对^[25], 随后载流子对开始分开, 电子向电子传输层方向运输最后被阴极吸收, 空穴向空穴传输层运输最后被阳极吸收^[26]。两侧形成电势差产生光电流, 通过外接电路把导电玻璃和金属电极相连接就形成了完整的电流回路。

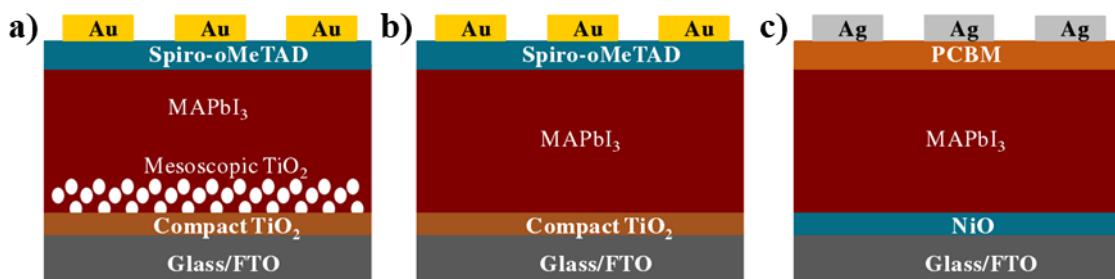
图 1-3 钙钛矿电池工作机理图^[26]

a) 载流子在电池内部各层的传输情况; b) 电池内部各层电荷转移能级图

1.2.3 钙钛矿电池器件结构分类

钙钛矿电池发展至今, 主要衍生了三种器件结构, 分别是正式介孔结构、正式平面结构和反式平面结构, 如图 1-4 所示。

正式介孔结构是钙钛矿电池器件发展初期最常见的器件结构, 它的结构设计思路大部分源自染料敏化电池, 但二者不同的是, 正式介孔结构将钙钛矿吸光层取代了传统的染料层, 附着在半导体或绝缘体的纳米颗粒表面, 在钙钛矿层上方制备 Spiro-OMeTAD 这类空穴传输材料则彻底取代了液体电解液, 这大大加速了钙钛矿电池的发展。一个典型的正式介孔结构电池如图 1-4 a) 所示, 引入介孔层 TiO_2 的好处是钙钛矿颗粒可渗透入介孔层氧化钛的缝隙中生长从而形成连续的钙钛矿薄膜。

图 1-4 三种不同结构的钙钛矿电池^[27]

a) 正式介孔结构; b) 正式平面结构; c) 反式平面结构

正式平面结构的发展兴起，是因为人们开始意识到了钙钛矿本身就具备较长的载流子扩散长度以及较长的载流子寿命，无需引入半导体支架层也可以高效地收集载流子。一个典型的正式平面结构电池如图 1-4 b) 所示，在 TiO_2 致密层上直接制备钙钛矿吸光层，与其上下的 n 型、p 型半导体材料构成了“三明治”结构^[27]，这样做好处是在保证不影响载流子传输效率的前提下简化了电池器件的制备工艺，降低了生产过程中的能量消耗，并且放宽了钙钛矿层的制备条件和要求，使得钙钛矿吸光层的制备工艺多样化，因此目前正式平面结构的钙钛矿太阳能电池也得到了广泛的研究。2012 年，Snaith 等人^[28]初次成功制备了正式平面结构钙钛矿太阳能电池，转换效率为 1.8%，之后经过优化工艺，效率迅速提升至 15.4%。

反式平面结构衍生于有机太阳能电池。与正式结构相比，反式结构的电子传输层和空穴传输层的位置都与正式相反，一个典型的反式钙钛矿太阳能电池如图 1-4 c) 所示，NiO 作为空穴传输层材料直接旋涂制备在 FTO 上，这样做可以避免引入 TiO_2 之类的半导体材料，从而避免了器件制备过程中的高温退火流程，使得整个太阳能电池制备过程均可在低温下完成，这为后续柔性钙钛矿电池器件、叠层太阳能电池器件打下了坚固的基础。然而，反式结构器件的缺点也不容忽视，例如开路电压（Voc）与理论值差距较大，通常为 1.10 V（类似带隙的正式钙钛矿电池开路电压则要大于 1.20 V），导致反式结构电池器件的性能相对较差^[29]。

1.2.4 钙钛矿电池研究进展

从第一代太阳能电池问世以来，光伏太阳能电池领域发生了翻天覆地的变化，至今已经发展到了第三代新概念太阳能电池，其中钙钛矿太阳能电池作为其中的研究重点和热点，引领着光伏领域前进的方向。钙钛矿太阳能电池具有制备工艺简便、原材料成本低及光电性能优异等优点，一经推出便吸引了国内外广大研究学者的目光。但是当前阶段，钙钛矿太阳能电池基本还是处在实验室研发阶段，距离被实际运用还有很长的一段路要走，如果在未来能将稳定性问题彻底解决，那么钙钛矿太阳能电池将会成为解决能源危机的希望。

钙钛矿电池的起源要追溯到 2009 年，日本化学家 Miyasaka 等人^[6]将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (Br、I) 作为电池的吸光层引入到太阳能电池中，用来取代传统染料敏化电池的染料，但还是保留了传统的 I^-/I_3^- 液态电解质，最终制得的太阳能电池转换效率不足 4%。

此后有学者将此钙钛矿材料的纳米晶粒引入到染料敏化电池中，钙钛矿晶

粒以量子点的形式存在于二氧化钛粒子表面，如图 1-5 所示，最终效率达到了 6%^[30]。

2012 年，韩国 Park 等人^[12]引入 Spiro-OMeTAD 替换掉了传统的液态电解质，该材料作为电池的空穴传输层展现出了极高的空穴传输效率，经测试器件的转换效率达到了新高的 9.7%，稳定性也从之前的几个小时大大增加到 500 个小时左右。

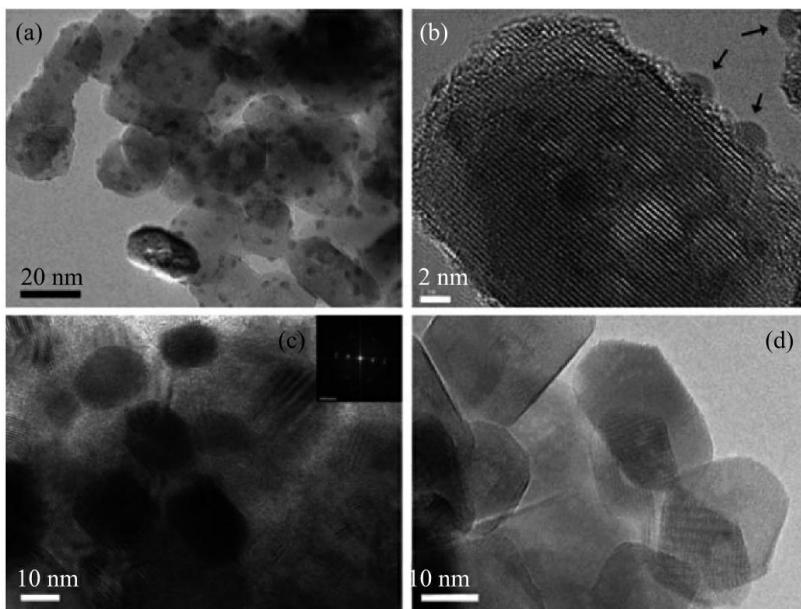


图 1-5 钙钛矿量子点 SEM 图^[30]

短短三个月之后，英国科学家 Snaith^[28]等人首次引入氧化铝用来取代二氧化钛介孔层，再次将器件转换效率提升至 10.9%。

2013 年，更多研究学者将研究重点放到了钙钛矿薄膜的制备方法上，均取得了不错的成果。Gratzel 课题组^[31]采用分步沉积的方法沉积钙钛矿薄膜，器件的效率达到了 15%。

同年，Saith 等人^[32]在此基础上改良了制备工艺，转换效率达到 15.4%。到此时为止，钙钛矿材料作为吸光层引起了全世界的广泛关注，大量学者对此进行了深入的研究，相关文献数量井喷式爆发。

到 2013 年底，钙钛矿电池的效率已经达到了 16.2%^[33]，这一年钙钛矿太阳能电池的取得了很多成果，甚至被《科学》杂志评选为年度最佳科技进步奖^[34]。

2015 年，韩国学者 Seok 等人^[35]采用吸收光谱更宽的 FAPbI_3 替代传统的 MAPbI_3 ，再次将电池转换效率提升至 20.1%。此后钙钛矿太阳能电池发展节节攀升。截止到 2019 年 9 月 16 日，最新太阳能电池效率图显示单节钙钛矿太阳

能电池效率已经达到了 25.2%。

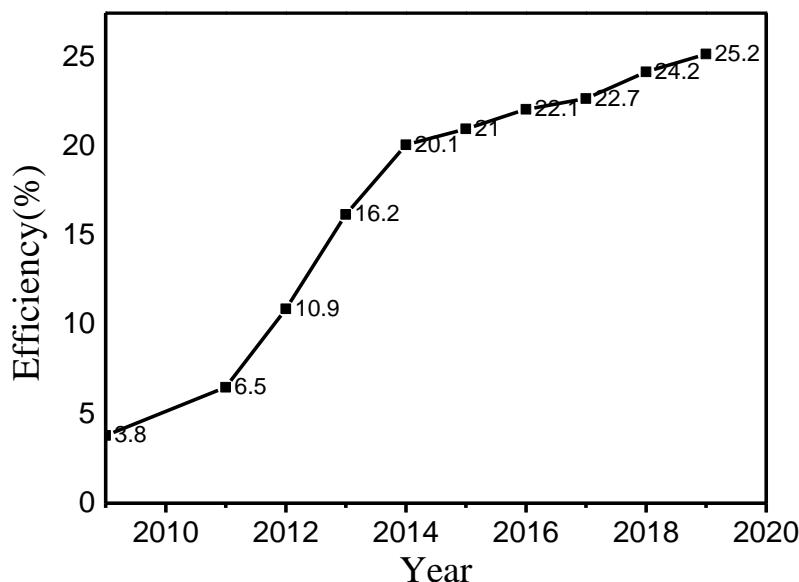


图 1-6 近十年钙钛矿太阳能电池效率变化图

1.3 黑硅太阳能电池概述

1.3.1 黑硅材料简介

黑硅的出现要追溯到 1998 年，美国 Mazur 课题组^[4]在含硫和氯气的氛围中用极强的激光束照射单晶硅片时，在其表面发现了圆锥状的类似“森林”的结构，如图 1-7 所示，因其表面呈黑色，故被称为“黑硅”。太阳光照射到黑硅表面时，在黑硅表面的圆锥状的纳米结构里不断反射，最后大部分被吸收，只有少部分的光能够逃逸出来，所以黑硅的表面反射率很低，吸收率极高，光吸收率最高超过了 96%^[36]。

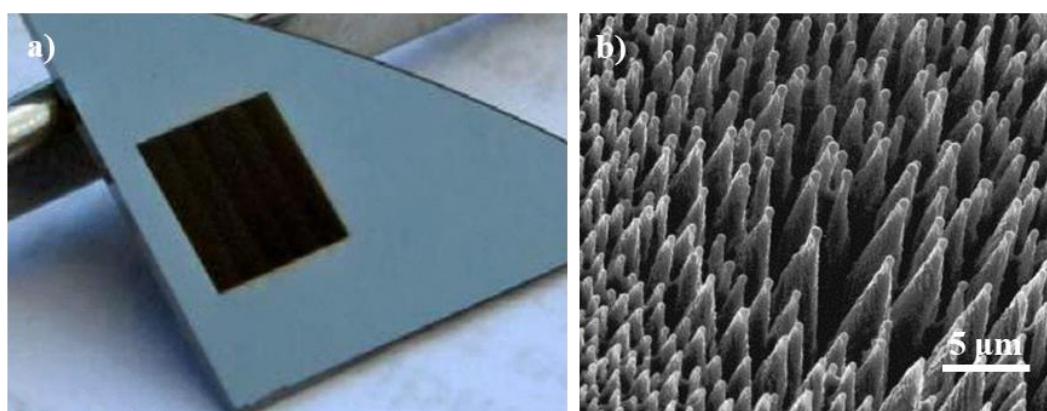


图 1-7 a) 黑硅外观形貌图； b) 硅纳米结构放大图^[4]

由于极低的反射率和优异的光吸收率表现，黑硅材料近年来受到了很多专家学者的关注与研究。2002年，彭奎庆课题组^[37]利用化学溶液刻蚀的方法制备了硅纳米阵列，如图1-8所示。由于制造方法简便，成功率极高，表面反射率极低等特点，硅纳米结构之后被广泛应用于太阳能电池结构中。

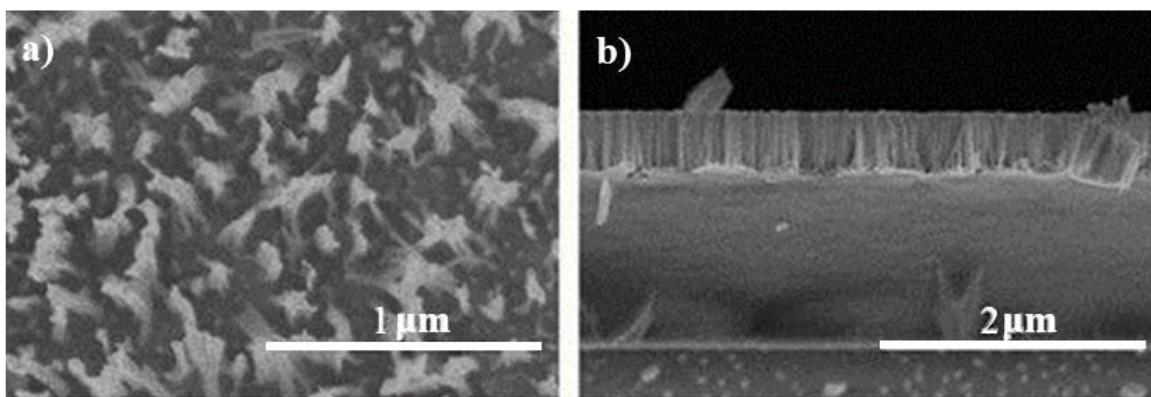


图1-8 在SiC上刻蚀制备的黑硅结构图^[37]
a) 表面形貌; b) 截面形貌

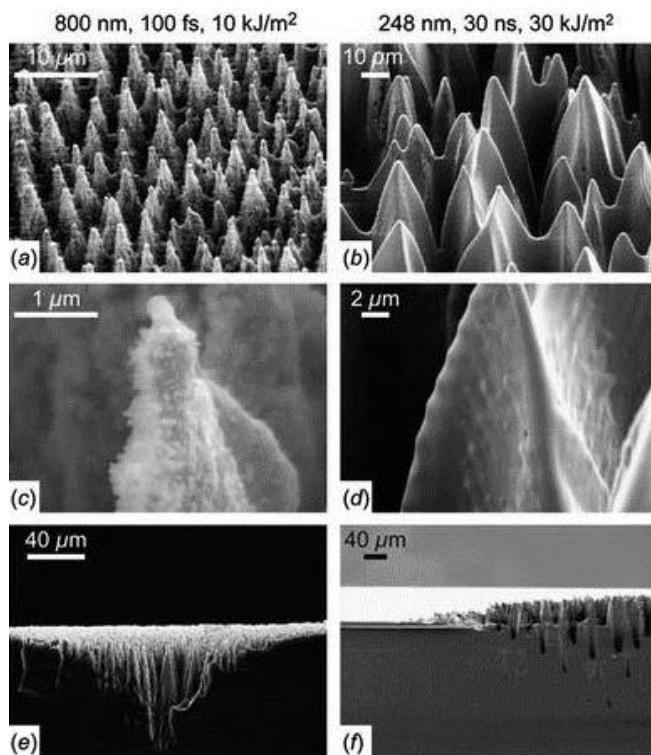
1.3.2 硅纳米结构制备工艺研究现状

黑硅优异的光电性能源自其表面排列整齐的圆锥状的硅纳米结构，为了制备性能更好的黑硅材料，广大研究者近年来对硅纳米结构的制备工艺进行了深入的研究。目前制备硅纳米结构的方法主要可分为飞秒激光脉冲刻蚀法、反应离子刻蚀法和金属辅助化学刻蚀法，下面就这几种方法简单介绍。

(1) 飞秒激光脉冲刻蚀法

飞秒是时间量度单位，而飞秒激光属于近红外光。飞秒激光是一种超短脉冲激光，一飞秒等于 10^{-15} s，具有极强的瞬时功率，当飞秒激光聚焦在非常小的空间区域内，超强的电磁场可以使得原子核外的电子脱离原子核的束缚。飞秒激光脉冲刻蚀法是近二十年来飞速发展起来的一种高精度刻蚀制备纳米结构的工艺技术，飞秒激光极高的峰值功率和瞬时的高密度能量使得高精度、强稳定性加工纳米微观结构成为了可能，在精密制造领域迅速成为了研究的重点和热点方向之一。

美国Mazur课题组^[36]采用飞秒激光在SF₆氛围内来回照射单晶硅表面，使硅片表面产生了尖峰状的纳米微观结构，如图1-9所示。与其他方法相比，飞秒脉冲刻蚀法制备硅纳米结构速度极快，成型性好。但缺点同样明显，对设备的要求高，运行成本高，难以进行大批量作业，且对硅表面会造成一定程度的破坏^[38]。

图 1-9 SF₆ 气氛下通过飞秒激光脉冲法制备的硅纳米结构 SEM 图^[36]

(2) 反应离子刻蚀法

反应离子刻蚀法是一种微电子干法腐蚀工艺，主要操作流程为：在平板电极之间施加高频电压会产生一层数百纳米厚的离子层，把要刻蚀的试样放入其中，离子会高速撞击试样表面从而完成刻蚀的目的。

反应离子刻蚀法制备硅纳米结构的原理主要是采用高能离子轰击硅表面，当离子的能量要高于硅表面原子的结合能时，硅原子将从表面脱离。RIE 法通常采用 SF₆ 和 O₂ 的混合气体作为高能离子束来轰击硅表面，反应机理可分为两步。首先，反应腔内的高压将 SF₆ 和 O₂ 电离出 F⁻ 和 O⁺，F⁻ 打到硅表面上与硅发生反应生成了 SiF₄；其次，O⁺ 与 SiF₄ 进一步反应形成了 SiO_xF_y，该物质有保护硅纳米结构的作用，被称为钝化层，其总的反应式为：



反应离子刻蚀法常用到掩膜技术来保护硅部分区域不受到刻蚀气体的作用，从而形成硅纳米结构，通过控制掩膜尺寸的大小可以控制硅纳米结构的尺寸，常见的掩膜技术包含纳米压印、纳米球掩膜、光刻掩膜等^[39-43]。Hsu 等人^[40]采用反应离子刻蚀法与纳米球掩模技术在硅片表面成功制备了硅纳米序列，如图 1-10 所示，且通过掩膜技术可人为地控制硅纳米结构的直径。

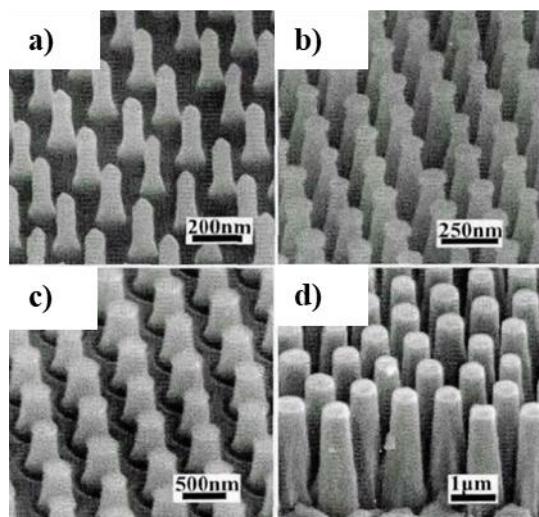


图 1-10 采用 RIE 法和纳米球掩膜技术制备的不同直径硅纳米序列^[40]
a) 60 nm; b) 125 nm; c) 300 nm; d) 600 nm

(3) 金属辅助化学刻蚀法

作为湿法刻蚀最常用的方法之一，它的优势是生产流程简单可控，制备过程能耗极低并且可以大批量作业。实验流程主要可分为两步，第一步是在硅片上表面沉淀金属微粒，可通过电化学沉积、热蒸发沉积或磁控溅射沉积实现，沉积的金属微粒在后续刻蚀过程中起到催化剂和刻蚀剂的作用；第二步是在 HF 和氧化液的作用下刻蚀硅片，氧化液将硅氧化为二氧化硅，二氧化硅和 HF 发生化学反应被溶解掉，而上一步沉积的金属微粒上表面与硅表面存在一个电势差，形成了一个内部电场，二氧化硅不断与 HF 进行化学反应，从而使沉积在其上的金属微粒往下坠，实现刻蚀的目的^[44]，相关刻蚀机理图如图 1-11 所示。



图 1-11 金属辅助化学刻蚀法制备硅纳米结构的机理图
a) 金属颗粒在硅表面沉积；b) 二氧化硅被腐蚀后，金属颗粒坠落到凹坑处；c) 去除金属颗粒

采用金属辅助化学刻蚀法制备得到的黑硅材料具有极小的光反射率，最低可达到 2% 以下。

1.3.3 黑硅太阳能电池研究进展

由于极低的表面反射率和很高的光吸收率，黑硅材料近年来一直受到广大研究学者的关注与研究，越来越多的研究者将目光放到引入黑硅材料到太阳能电池中来。

2005 年，清华大学彭奎庆课题组^[45]采用湿法刻蚀在单晶硅和多晶硅表面制备硅纳米结构，并在此基础上制备太阳能电池，测得单晶硅纳米结构衬底的电池器件效率为 9.31%，多晶硅纳米结构衬底的电池器件效率则为 4.73%，具体的 J-V 曲线如图 1-12 所示。

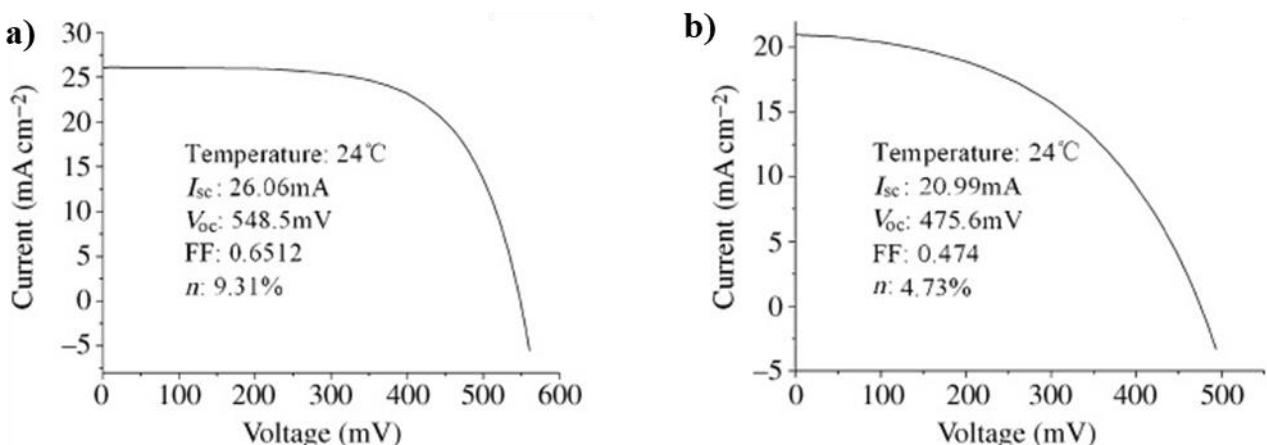


图 1-12 不同硅衬底采用化学刻蚀法制备硅纳米结构太阳能电池 J-V 曲线图^[45]
a) 单晶硅衬底； b) 多晶硅衬底

2006 年，德国化学家 Koynov^[46,47]等人利用金属辅助化学刻蚀法制备得到硅纳米结构并在其上方制备了一层 SiO_x 钝化层，使得最终太阳能电池电流与之前相比提高了 40%，电池效率也达到了 12%。

2011 年，美国 NREL 实验室^[48]通过控制硅纳米结构深度，在保持反射率足够低的情况下尽可能地减小了纳米结构深度，获得了 17.1% 的转换效率。

2012 年，中科院刘耀平课题组^[49]在硅纳米结构上制备了一层 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ 复合钝化层，在 300-1000 nm 波长范围内获得了极低的表面反射率，其中单晶硅衬底最低反射率达到 2%，多晶硅衬底则达到 4%，以多晶硅纳米结构为基础制备的光伏器件效率为 15.8%。

2016 年，南京航空航天大学江燕课题组^[50]在多晶硅上制备硅纳米结构，然后将该硅纳米结构浸入一种新型酸性溶液中腐蚀使其表面结构重组，成功制备出了一种倒金字塔结构的黑硅材料，如图 1-13 所示。经测试，这种倒金字塔结构的纳米结构反射率可达 3.29%，以此为基础制备的太阳能电池短路电流密度

为 0.91 mA/cm^2 。

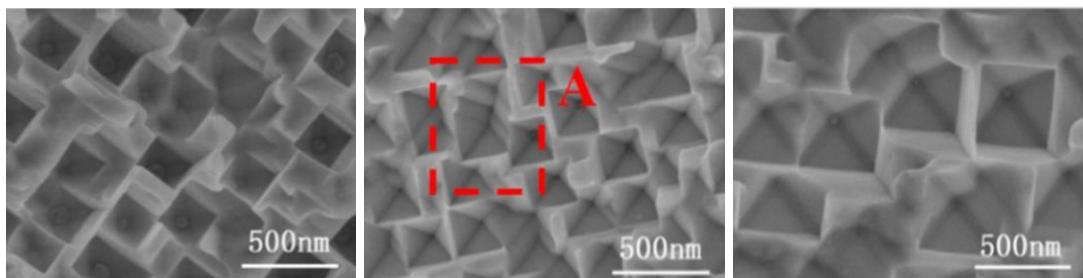


图 1-13 倒金字塔硅纳米结构表面形貌图^[50]

1.4 钙钛矿/硅基叠层太阳能电池概述

近年来，太阳能电池仍然是光伏市场的中流砥柱，硅基太阳能电池在市场中仍然有十分之九的占比，但制备成本居高不下，更多研究学者将目光放到了叠层太阳能电池领域。顾名思义，叠层太阳能电池就是将两个或多个电池通过串联或并联的方式连接起来组成的新型太阳能电池。人们对叠层太阳能电池进行了深入探究，顶电池一般选用带隙大的材料，它将吸收短波长的光而长波长的光不能被吸收；底电池一般选用带隙小的材料，顶电池吸收不了的长波长将在这层被吸收，这样就使叠层太阳能电池在很长的波长范围内都能吸收太阳光。本节就叠层太阳能电池的主要分类和研究进展展开一个简述。

1.4.1 叠层太阳能电池主要分类

叠层太阳能电池主要可分为四端机械叠层结构、两端集成叠层和四端光谱分离结构^[51]，如图 1-14 所示。每种结构的叠层太阳能电池都有各自的优缺点，最常见的是前两种，下面将分别介绍这三种结构。

(1) 四端机械叠层结构

四端机械叠层结构是将两个不同带隙的子电池机械堆叠在一起，如图 1-14 a) 所示。这两个子电池完全独立，可单独制备，一般而言，顶电池的带隙都较大，而底电池的带隙均较小。在工作过程中，两个子电池可以独立地保持在各自的最大功率点，并使用独立的跟踪系统。这削弱了选择顶电池带隙的限制，并使系统对光谱变化不那么敏感^[52]。因此，机械堆叠结构电池可以实现高效率。从制备工艺的角度上看，机械堆叠结构最为简便，因为这种结构允许每个子电池都使用各自的最佳制备工艺，例如电池极性、衬底粗糙度、工艺温度和溶剂等等。但缺点同样明显，首先机械堆叠结构对电极有特殊的要求，器件需要四个电极，其中三个需要在宽光谱范围内具有高透明度，另外至少两个需要在红

外光谱区域具有高透明度；其次由于两个子电池独立制备，意味着所有的电力电子设备数量翻倍，所以机械堆叠结构的制备成本很高^[51]。

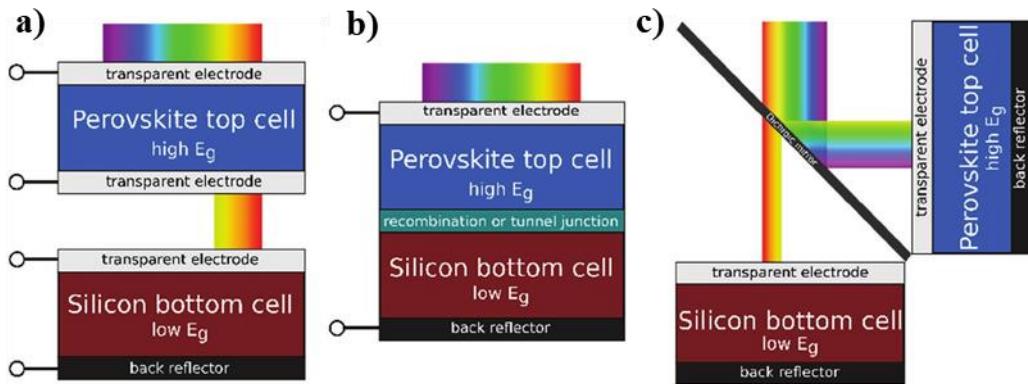


图 1-14 常见的叠层太阳能电池结构^[51]

a) 四端机械叠层结构；b) 两端集成叠层结构；c) 四端光谱分离结构

(2) 两端集成叠层结构

两端集成叠层太阳能电池又被称为集成一体化叠层太阳能电池，这种结构与机械堆叠结构的区别在于顶电池沉积在硅底部电池上，通过复合层或隧道连接，将两个子电池串联起来，如图 1-14 b) 所示。与四端机械堆叠串联相比，这种结构仅需一个透明电极，因此减少了材料的使用和较少的沉积步骤^[53]，降低了制造成本。电极数量的减少也导致非活性层的寄生吸收更少，这就是为什么集成一体化结构电池具有很高的实用效率潜力。根据基尔霍夫定律，单片串联的电压等于两个子电池的电压之和，这是有益的，因为高电压会降低光伏系统的电阻损耗。然而，集成一体化结构电池也有一些限制：两个子电池在工作状态下需要不同的光学设计使之产生相似的光电流，达到电流匹配^[54-58]，因为电池总电流会受到子电池低电流的限制。目前的电流匹配需求需要将理想的顶电池带隙限制在 1.7-1.8 eV 的窄范围内^[59]，从而使得系统对光谱变化更加敏感，这就需要对特定位置进行特定设计和优化操作。最后，由于顶电池沉积在底电池上，因此必须对顶电池进行一系列处理，以使底电池的性能不受影响。此外，底电池必须充当合适的衬底，这对于具有纹理表面的电池尤其具有挑战性。

(3) 四端光谱分离结构

光谱分离串联装置由二向色镜和两个子电池组成，二向色镜将光向高、低带隙光电池方向分裂，如图 1-14 c) 所示。这样做的好处是，标准电池可以在没有任何特殊限制的情况下使用，特别是不需要额外的透明电极，也不需要两个子电池之间的电流匹配。然而，管理光谱的二向色镜价格通常是很高昂的，并且这种结构叠层电池对光源有特殊要求，只能在高聚光系统中运行。

1.4.2 叠层太阳能电池研究进展

国内外关于叠层太阳能电池的研究很早就开始了，大多都以钙钛矿/硅基叠层太阳能电池为切入点深入探究。

2013 年，Noh 等人^[60]以有机无机杂化卤化钙钛矿材料带隙可调为切入点，采用 Br⁻替代一部分的 I⁻以改变带隙，制备得到的钙钛矿吸收材料禁带宽度为 1.6-1.8 eV。在此基础上，很多研究学者研究了顶电池带隙对叠层太阳能电池光电性能的影响。

2014 年，White 等人^[61]对顶电池的禁带宽度和载流子扩散距离进行了深入探究，认为顶电池带隙和扩散距离一定程度上决定了叠层太阳能电池的光电性能。他们还引入了光致发光效率这个参数来辅助研究，研究表明当载流子扩散间隔为 100 nm，顶电池带隙在 1.5-2.5 eV 范围内，叠层太阳能电池器件转换效率最高可超过 30%。同年，Lal 等人^[62]在此基础上以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{1-x}$ 制备钙钛矿顶电池，预测当控制钙钛矿材料禁带宽度为 1.6 eV 时，硅基叠层太阳能电池效率理论上可以突破 35%。

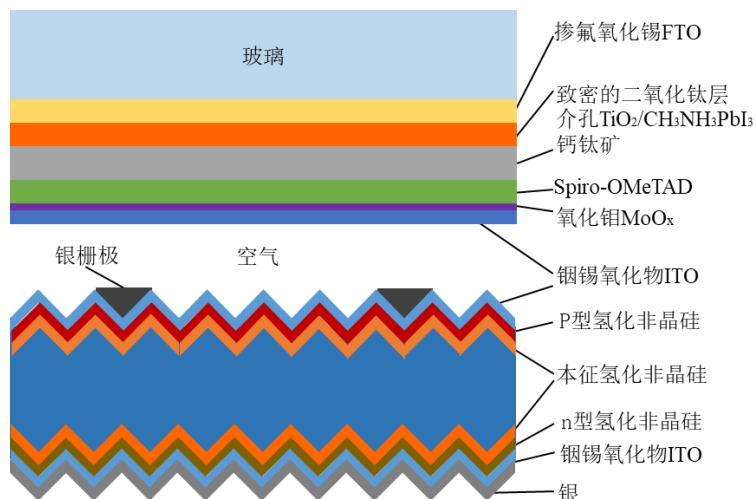
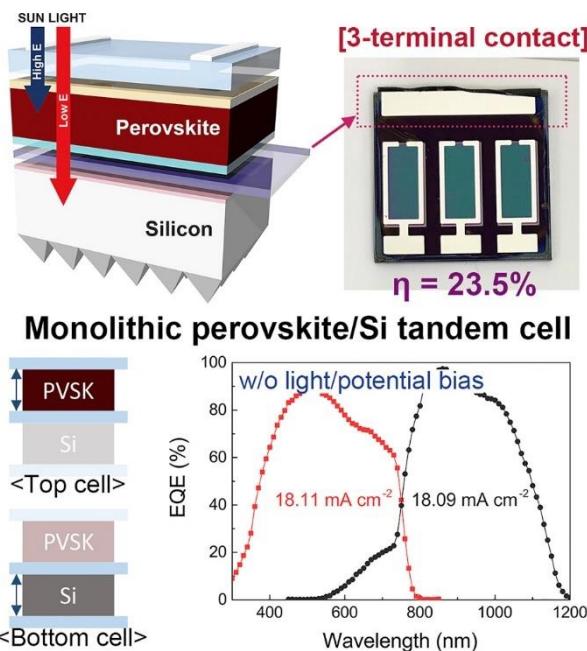


图 1-15 四端机械堆叠结构太阳能电池结构示意图^[63]

2015 年，Loper 等人^[63]制备了硅基叠层太阳能电池，采用高透明导电薄膜 ITO 作为钙钛矿电池的顶电极，为了避免空穴层与 ITO 的直接接触造成空穴层传输效率降低，在空穴层上制备了一层氧化钼作为格挡层，如图 1-15 所示。测试结果表明，该叠层电池器件的效率为 13.4%。

图 1-16 三端串联钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池示意图^[64]

钙钛矿/硅串联电池由于其克服单结硅太阳能电池理论上效率限制的潜力而引起了人们的极大兴趣。然而，由于光谱不匹配或固有的结构问题，串联太阳能电池的一些关键问题有待解决。因此，建立综合测量协议是实现高效单片串联电池的关键。2018 年，Park 等人^[64]报道了一个简单而有效的策略，涉及到应用三端(3-T)架构到整体钙钛矿/硅串联电池的综合表征，同时绕过光谱失配问题，证明了在整体钙钛矿/硅串联电池中，包括电子动力学在内的每个子电池的光伏特性可以用三端结构正确地测量。特别地，每个子电池的外部量子效率可以被精确地收集。然后为高度稳定和高效的单片串联电池进行了优化过程，包括光学和带隙工程。此外，还对子电池的电荷复合动力学等电子动力学进行了全面的研究。由于减少了光损耗和精确的电流匹配，单片钙钛矿/硅串联电池显示出 23.5% 的功率转换效率(经 EQE 校正为 23.1%)，100 天后保持 97% 的初始值，稳定性提升效果显著。

叠层太阳能电池是利用子电池禁带宽度不同因而对光谱响应范围不同的特性尽可能吸收最多的太阳光，改善电池光电性能。一般是将宽带隙的子电池置于上方，窄带隙的子电池置于下方，太阳光先照射到宽带隙电池上，电池只能吸收其中一部分短波长的光，另一部分长波长的光透射过去进一步被窄带隙电池吸收利用，窄带隙电池吸收范围很大，因此用它作为底电池效果最佳，这就是叠层太阳能电池的设计思想^[65]。叠层太阳能电池由于能分配给各子电池最适合波长的光，得到了广大专家学者的研究。近年来叠层太阳能电池的效率也节

节攀升，但叠层太阳能电池面临的问题同样明显，首先是由于引进了多个子电池，叠层太阳能电池的制作成本翻倍增加，其次叠层太阳能电池都存在不可避免的光学损失，这些问题都亟待解决。如何在现在的基础上，对叠层太阳能电池进行光子管理、进一步减小光学损失、提升叠层电池的匹配性和稳定性都是我们首先需要解决的^[66]。

本文利用反射率极低的黑硅材料作为底电池，钙钛矿电池层叠在黑硅电池之上，上下堆叠起来制成四端机械叠层太阳能电池，通过 I-V 测试研究叠层太阳能电池的性能参数，期许获得转换效率更高的串联叠层太阳能电池。

1.5 主要研究内容

研究内容主要分为以下几个部分：

(1) 采用全溶液法制备钙钛矿电池，配制钙钛矿电池各层薄膜的旋涂液，重点研究电子传输层、介孔层、钙钛矿吸光层薄膜工艺参数对钙钛矿电池器件性能的影响；

(2) 利用湿法刻蚀制备硅纳米结构，为下一步制备黑硅太阳能电池打下基础。抛光制绒后的硅片被置入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中沉积 Cu 纳米颗粒，随即被置入 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液中进行刻蚀反应，重点研究这两步中 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度和置入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的时间、 H_2O_2 含量和置入 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液的时间这四个主要参数对硅纳米结构的影响，最终优化得到最佳参数；

(3) 在前两章工作的前提下制备四端串联钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池，其中采用上一章实验选取的最优参数制备硅纳米结构，进而制备出黑硅太阳能电池。将性能最优的钙钛矿太阳能电池与不同参数制备的黑硅太阳能电池机械堆叠在一起，分别测量黑硅电池的光电性能，两者效率之和即为串联叠层太阳能电池的转换效率。

第 2 章 实验方法与表征方法

2.1 实验试剂及实验设备

本文所需的化学试剂和材料见表 2-1，所需的实验设备见表 2-2，其中 FTO 导电玻璃基板规格参数为：大小 $15 \times 15 \text{ mm}$ ，厚度 2.2 mm，透射率为 85%，电阻 $18 \Omega/\text{sq}$ 。

表 2-1 实验所需的所有化学试剂和材料

名称	化学式	生产厂家	纯度
丙酮	C ₃ H ₆ O	天津大茂化学试剂厂	分析纯
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	国药	分析纯
正丁醇	C ₄ H ₁₀ O	天津大茂化学试剂厂	分析纯
双氧水	H ₂ O ₂	天津大茂化学试剂厂	30%
异丙醇	(CH ₃) ₂ CHOH	天津大茂化学试剂厂	分析纯
氢氧化钠	NaOH	天津大茂化学试剂厂	分析纯
硝酸铜	Cu(NO ₃) ₂	天津大茂化学试剂厂	分析纯
氢氟酸	HF	天津大茂化学试剂厂	40%
氨水	NH ₃ ·H ₂ O	国药	分析纯
单晶硅片	Si	浙江立晶光电科技有限公司	N 型<100>
二氧化钛浆料	TiO ₂	Dyesol	99.99%
四氯化钛	TiCl ₄	阿拉丁试剂（上海）有限公司	分析纯
碘化铅	PbI ₂	西安宝莱特光电科技有限公司	99%
甲基碘化胺	CH ₃ NH ₃ I	西安宝莱特光电科技有限公司	99%
双三氟甲烷磺酰亚胺锂	LiTFSI	西安宝莱特光电科技有限公司	99%
氯苯	C ₆ H ₅ Cl	国药	99.8%
4-叔丁基吡啶	C ₉ H ₁₃ N	西安宝莱特光电科技有限公司	99%
Spiro-OMeTAD	C ₈₁ H ₆₈ N ₄ O ₈	西安宝莱特光电科技有限公司	99.8%
N,N-二甲基甲酰胺	C ₃ H ₇ NO	天津大茂化学试剂厂	分析纯
二甲基亚砜	C ₂ H ₆ OS	天津大茂化学试剂厂	分析纯
ITO 靶材	/	定制	/
乙腈	C ₂ H ₃ N	天津大茂化学试剂厂	99.9%

表 2-2 实验所需的设备

设备名称	型号	主要用途
手套箱	NUIVERSAL2440	提供无氧无水的环境
台式匀胶机	KW-4A	旋涂薄膜
磁控溅射仪	K14-419	沉积电极
水浴锅	DF-101S	水浴处理
真空泵	WX-1	与匀胶机搭配使用
加热台	WXD-SERIES	退火
马弗炉	KSY-6D-1	水热反应
管式炉	OTF-1200X-4-RTP	热还原
超声清洗机	SDQ-1002	清洗样品
台式纯水机	DBW-SYS-20L	制备去离子水
电子天平	FA2004N	称量
移液枪	1-10 μ L, 10-100 μ L	精确量取液体体积

2.2 实验方法

本文材料制备分为三个部分，第一部分是采用全溶液法制备钙钛矿电池，第二部分是采用湿法刻蚀制备硅纳米结构，第三部分是组装串联钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池。下面将分别介绍这三个部分的实验方法。

2.2.1 钙钛矿电池的制备

采用全溶液法制备钙钛矿电池首先要先配置各层薄膜的旋涂液，然后通过台式匀胶机把旋涂液均匀地涂到衬底上，总的制备过程可分为以下几个步骤：

(1) 导电玻璃基底的清洗

将买来的导电玻璃置入肥皂液中超声 10 min，之后依次放入丙酮、异丙醇、无水乙醇中、去离子水中超声清洗 20 min，用镊子夹出，在去离子水流下冲刷干净，用 N₂ 吹干。

(2) 二氧化钛致密层的制备

将钛酸四异丙酯溶液加入正丁醇中，配置为浓度为 1 mol/L 的溶液，搅拌 3 天，配置好母液待用。将母液与正丁醇溶液以 1:7 体积比加入到容器中，搅拌 30 min 左右，得到二氧化钛致密层旋涂液。将上一步经过清洗的 FTO 导电玻璃基板放入紫外臭氧机中进行处理，大约 30 min。取二氧化钛致密层旋涂液 40 μ L

以旋涂的方法滴涂在处理完的导电玻璃上，旋涂速率为 3000 rpm/min，旋涂 30 s。然后在 130 度平板炉上加热 5 min。将加热完的基底放在管式炉中，设置 500 °C，升温 1 h，保持 1 h，自然降温。

（3）二氧化钛介孔层的制备

将 TiO_2 浆料按 1:4 的质量比与乙醇混合，搅拌过夜，得到二氧化钛介孔层旋涂液。将混合得到的旋涂液以 4000 rpm/min 的速度旋涂 30 s 旋涂到 TiO_2 致密层上，然后在管式炉中 500 °C 退火 30 min，就初步制备好了介孔层二氧化钛。为了增加致密 TiO_2 层与介孔 TiO_2 层之间的紧密性，需要再次对样品进行 TiCl_4 处理。将 FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 样品放入 25 mmol/L 的 TiCl_4 溶液中，然后置于水浴锅中，升温至 70 °C，保持这个温度水浴反应 30 min，取出后先用乙醇冲洗几遍，然后在去离子水流下冲刷至清洁，最后在 N_2 氛围下吹干样品，放入管式炉中 500 °C 退火 30 min，随后置于紫外臭氧机中处理 30 min 待用。

（4）钙钛矿吸光层的制备

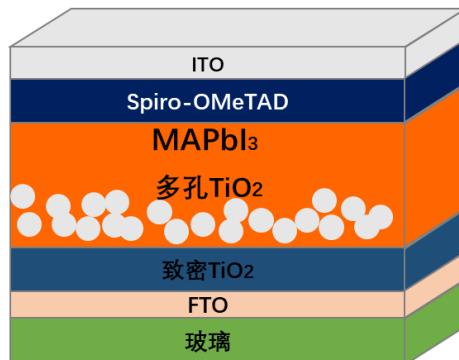
本文通过一步溶液法制备钙钛矿层，全过程必须在低氧低水分的手套箱中完成。分别称量 461 mg PbI_2 (1 mmol)、159 mg $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1 mmol)、78 mg DMSO (1 mmol) 和 600 mg DMF，磁力搅拌 8 小时至溶液澄清，得到钙钛矿前驱液。取上述溶液 35 μL 铺在上一步得到的多孔层氧化钛薄膜上。开启匀胶机，预旋涂 5 s，旋涂速率为 700 rpm/min，之后提高速率至 3000 rpm/min，旋涂 40 s。注意旋涂至第 25 s 时要移取 500 μL 氯苯滴在钙钛矿薄膜上，氯苯作为反溶剂可以冲洗掉 DMF。旋涂完毕后将片子置于 100 °C 加热台上加热 25 min，蒸发掉溶剂。

（5）空穴传输层的制备

分别称量 144.6 mg 的 Spiro-OMeTAD 与 520 mg 的 Li-TFSI，将称好的 Spiro-OMeTAD 与 2 ml 氯苯混合在一起，磁力搅拌 8 h 混合均匀。将称好的 Li-TFSI 与 1 ml 乙腈混合，磁力搅拌 8 h 混合均匀。取 35.4 μL Li-TFSI 混合溶液和 57.6 μL TBP 加入到 Spiro-OMeTAD 溶液中，搅拌过夜得到空穴传输层旋涂液。取 45 μL 的旋涂液滴在钙钛矿薄膜上，开启匀胶机，旋涂速率为 4000 rpm/min，旋涂时间为 40 s，完毕后放进低湿度干燥塔中氧化 12 小时。

（6）电极的制备

本文利用磁控溅射仪在制备好的空穴传输层上沉积一层 ITO 薄膜作为电池的顶电极。制备好的完整电池结构的示意图如图 2-1 所示。

图 2-1 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池完整结构图

2.2.2 硅纳米结构的制备

本文采用湿法刻蚀制备硅纳米结构，主要原理是利用金属溶液的还原性使金属颗粒沉积在硅片表面，然后通过强酸强氧化性溶液腐蚀硅表面，沉积的金属纳米颗粒会加速硅片表面的刻蚀，最后通过强酸溶液可去除掉金属纳米颗粒，这样就制得了所需的硅纳米结构。实验过程如图 2-2 所示：

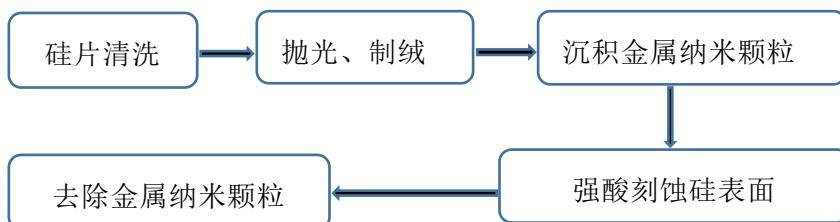


图 2-2 硅纳米结构的制备流程图

具体步骤如下：

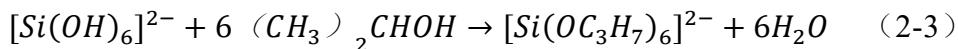
(1) 硅片的清洗

将买来的单晶硅片首先用肥皂液清洗一遍，之后在去离子水流下冲刷至清洁，轮流置于丙酮、无水乙醇、异丙醇、去离子水中超声清洗 10 min，清洗完毕后用 N₂ 吹干，在手套箱中保存待用。

(2) 抛光、制绒

配制质量分数为 20% 的 NaOH 溶液，置于水浴锅中升温至 80 °C 保持恒温，取上一步的硅片放置于该溶液中，1 min 后取出，在去离子水流下冲刷至清洁，N₂ 下吹干，即完成了抛光。抛光后的硅片放入 85 °C 的 NaOH 和异丙醇的混合溶液中反应 30 min，即完成了制绒。其中 NaOH 的质量分数为 2%，异丙醇的质量分数为 5%。制绒过程中发生的化学反应主要有：



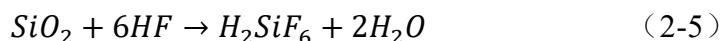
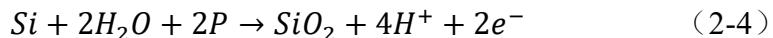


(3) 沉积 Cu 纳米颗粒

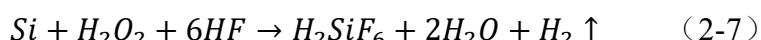
将制绒后的硅片取出来立刻置于 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中，一段时间后取出， $Cu(NO_3)_2$ 溶液中的 Cu^{2+} 首先从 Si-Si 键中得到电子，变为 Cu 颗粒沉淀在硅表面。

(4) 强酸刻蚀硅表面

将上一步经过 $Cu(NO_3)_2$ 溶液处理的硅片取出后立即置于 H_2O_2/HF 混合溶液中进行刻蚀反应， H_2O_2 具有强氧化性，它能将硅氧化为二氧化硅，而二氧化硅会与 HF 发生化学反应，沉积的 Cu 颗粒上表面与硅片上表面存在一个电势差，这将进一步地促进硅被氧化为二氧化硅，HF 的浓度足够大，将不断地腐蚀掉二氧化硅，沉积的 Cu 纳米颗粒不断地掉落到被 HF 腐蚀形成的凹坑中，完成刻蚀。在此过程中发生的化学反应为：



总电化学方程式为：



(5) 去除 Cu 纳米颗粒

将上一步经过强酸性溶液刻蚀的硅片置于浓硝酸中，反应 15 min，Cu 纳米颗粒就被去除完毕。用镊子夹出硅片，在去离子水流下冲刷至清洁，在 N_2 下吹干，即制得硅纳米结构。

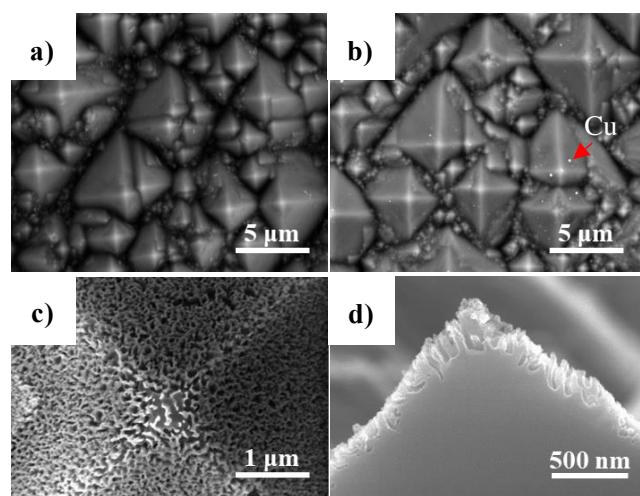


图 2-3 a) 制绒；b) 沉积 Cu 纳米颗粒；c) 强酸强还原性混合溶液刻蚀硅片；d) 去除 Cu 纳米颗粒。

2.2.3 叠层太阳能电池的制备

将制备好了的钙钛矿太阳能电池和硅纳米结构都镀上电极，即单独完成了两个子电池的制备，其中电极的制备均通过磁控溅射设备沉积，具体磁控溅射工艺参数如下：

(1) 钙钛矿电池顶电极和黑硅电池底电极均采用了 ITO 作为电极，磁控溅射工艺参数为：直流电源为 85 W，溅射压强为 0.4 Pa，溅射温度为室温，溅射时间为 10 min；

(2) 黑硅电池采用 Ag 作为电池的顶电极，工艺参数为：直流电源为 60 W，纯 Ar 气氛，溅射压强为 0.6 Pa，溅射温度为室温，溅射时间为 3 min。

将制备好了的两个子电池上下堆叠起来，其中钙钛矿电池在下方，黑硅太阳能电池在上方，如图 2-4 所示。让入射光从下方射入，光先经过钙钛矿电池，透过钙钛矿电池的光进一步地被黑硅吸收利用产生光电流。

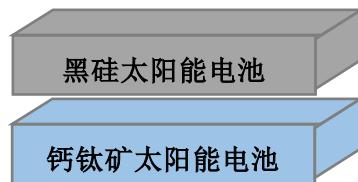


图 2-4 叠层太阳能电池示意图

2.3 实验所用的表征方法

2.3.1 表征设备

本课题所需的所有表征分析设备见表 2-3。

表 2-3 本文所需的表征设备

设备名称	型号
扫描电子显微镜（SEM）	MIRA3 XMH
X 射线衍射分析仪（XRD）	D/Max 2500PC
紫外-可见分光光度计（UV）	UV-2600
荧光光谱仪（PL）	Horiba iHR 320
原子力显微镜（AFM）	Seiko Nanonavi E-Sweep
太阳能模拟器（I-V）	LS0911

2.3.2 扫描电子显微镜（SEM）

本课题利用扫描电子显微镜来观察钙钛矿太阳能电池各层薄膜的微观组织以及硅纳米结构的表面形貌和断面形貌，利用 SEM 我们还可以计算硅纳米结构的深度。

2.3.3 X 射线衍射分析仪（XRD）

本文采用 D/Max 2500PC 型 XRD 衍射仪对钙钛矿太阳能电池各层薄膜组织进行了成分分析。

2.3.4 紫外-可见分光光度计（UV-Vis）

本文采用 UV-2600 型紫外-可见分光光度计测量在 300-800 nm 波长范围内介孔二氧化钛层的入射光透射率、400-800 nm 波长范围内钙钛矿吸光层的入射光吸收率以及 200-1100 nm 波长范围内黑硅的反射率。

2.3.5 荧光光谱仪（PL）

本文采用 Horiba iHR 320 型号的荧光光谱仪测量钙钛矿吸收层在 700-850 nm 波长范围内的荧光光谱。

2.3.6 原子力显微镜（AFM）

本文采用 Seiko Nanonavi E-Sweep 型号的原子力显微镜表征二氧化钛致密层表面微观形貌和粗糙度。

2.3.7 太阳能模拟器(J-V)

本文采用 LS0911 型号的太阳能模拟器测试太阳能电池的 J-V 曲线，调试模拟太阳光强度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，控制太阳能电池的有效面积为 0.1 cm^2 。通过测试可以直接得到电池器件的转换效率 η 和 J-V 曲线图。利用公式 (2-8) 可计算得出电池的填充因子 FF。

$$\eta = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{in}} \times 100\% \quad (2-8)$$

η — 太阳能电池光电转换效率； J_{SC} — 短路电流 (mA/cm^2)；

FF — 填充因子； V_{oc} — 开路电压 (mV)； P_{in} — 入射功率。

第3章 钙钛矿太阳能电池的性能研究与工艺参数优化

3.1 引言

钙钛矿电池以其可在低温下通过溶液法制备、光电性能好等特性引起国内外广大专家学者的兴趣与探究，近年来发展愈来愈好。由第一章可知，钙钛矿电池主要可分为正式结构和反式结构。根据有无介孔层，正式结构又可分为正式介孔结构和正式平面结构，两者区别在于是否存在二氧化钛介孔层。介孔层的存在可使钙钛矿颗粒均匀分散于二氧化钛介孔层中，从而使得钙钛矿薄膜连续生长成块状，因此介孔结构的电池性能一般都要优异于平面结构。然而平面结构的电池优势在于制备过程简单，且不需要高温退火，能量消耗较小，在需要制备工艺简单化的情况下可选择正式平面结构的电池。本文追求高性能的钙钛矿电池器件，因此选择制备介观结构的钙钛矿电池。

本章重点研究电子传输层、 TiO_2 介孔层、钙钛矿薄膜的成膜工艺参数对成膜质量以及钙钛矿电池器件性能的影响。

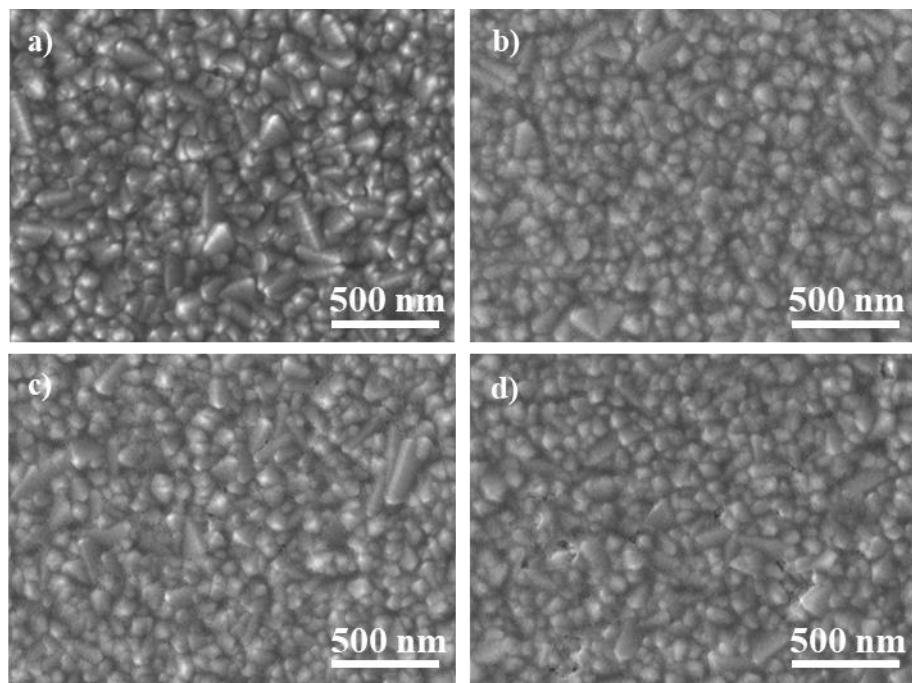
3.2 结果与分析

本章重点研究旋涂速率对电子传输层表面微观形貌及晶体结构的影响、不同比例 TiO_2 浆料制备的钙钛矿电池的研究、不同比例 PbI_2 制备的钙钛矿电池的研究。

3.2.1 不同旋涂速率制备的电子传输层的表征

3.2.1.1 TiO_2 致密层的形貌表征

本节主要研究了旋涂速率对 TiO_2 致密层的表面形貌变化及表面粗糙度的影响，对实验获得的二氧化钛致密层的形貌进行了 SEM 表征与 AFM 表征，同时利用 X 射线衍射仪对 TiO_2 致密层进行了成分分析。图 3-1 显示的是 TiO_2 致密层的 SEM 形貌图，依图可知，旋涂速率在 2000 rpm/min 和 3000 rpm/min 时，薄膜表面 TiO_2 粒子分布紧密，致密性很好，分散性好。

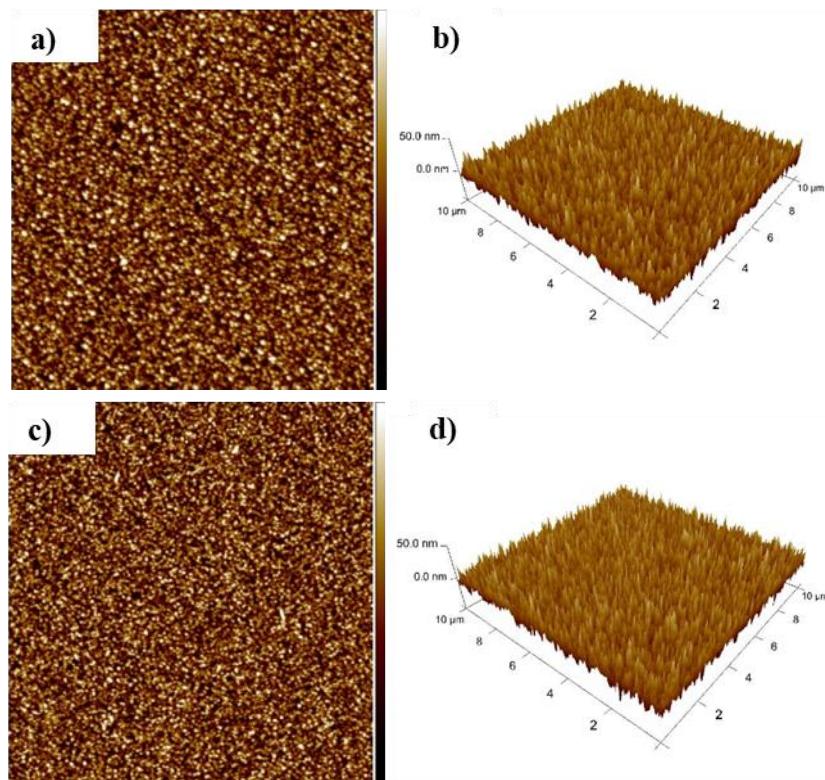
图 3-1 不同旋涂速率下制备的 TiO_2 致密层表面 SEM 图

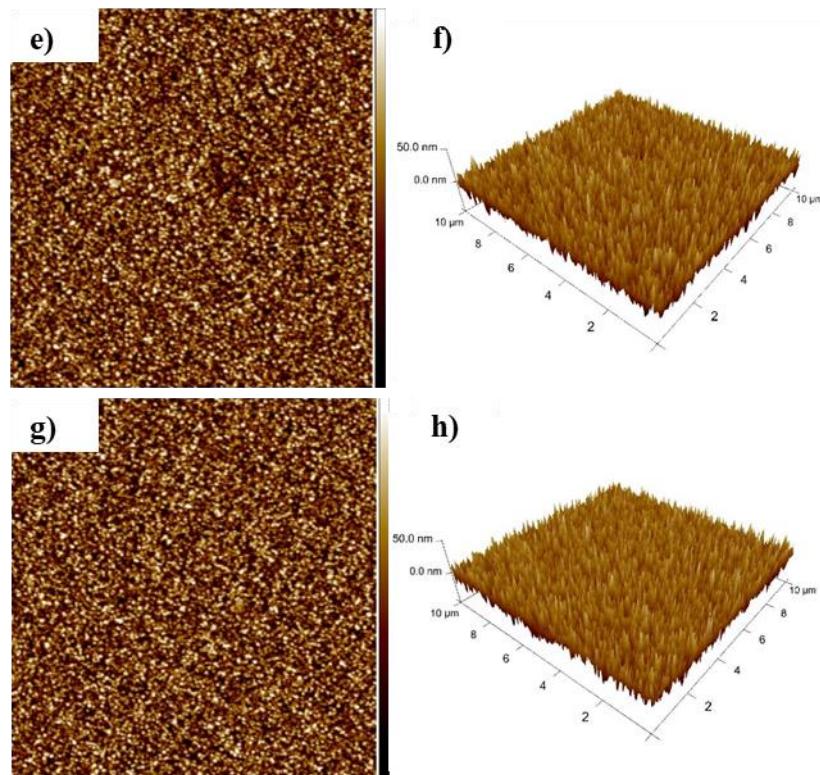
a) 2000 rpm/min; b) 3000 rpm/min; c) 4000 rpm/min; d) 5000 rpm/min

随着旋涂速率从 2000 rpm/min 增大到 3000 rpm/min, TiO_2 粒子变得更加细小, 组织更加致密, 各粒子之间的缺陷几乎没有, 结构相对平整。继续增加旋涂速率, TiO_2 粒子大小无明显变化, 在 4000 rpm/min 旋涂速率下, TiO_2 粒子之间出现了少量的孔隙, 部分表面组织被破坏, 平整性不如 2000 rpm/min 和 3000 rpm/min。旋涂速率继续增大到 5000 rpm/min 时, TiO_2 粒子之间出现了大量的孔隙, 表面组织大部分被破坏, 组织平整性、致密性最差, 这是因为旋涂速率在很高时, 附着在基底上的薄膜大部分都被甩出去了, 基底某些地方容易出现薄膜附着率很低的情况甚至完全没有附着上薄膜, 最终导致薄膜出现孔隙, 进而平整性和致密性也相应得变差。而旋涂速率在很低时, 附着在基底的凝胶容易甩不开, 这就容易导致基底某些地方的薄膜会厚一些, 而另一些地方的薄膜就薄一些, 平整性和致密性也会变得差一些, 所以旋涂速率在很低和很高时对于薄膜的平整性和致密性都不利, 旋涂速率在中等速率时的 TiO_2 致密层平整性和致密性都是最好的。

图 3-2 a) 是不同旋涂速率下制备的 TiO_2 致密层的二维和三维 AFM 图。图 a) b) 是旋涂速率为 2000 rpm/min 时的 TiO_2 致密层的 AFM 图, 二维图 a) 显示在该旋涂速率下 TiO_2 致密层的表面组织较为平整, TiO_2 粒子排列较为紧密, 颗粒大小分布均匀, 结果显示选定区域的粗糙度为 6.93 nm, 三维图 b) 显示在该旋涂速率下 TiO_2 致密层扫描表面的高度起伏变化很小, 没有出现明显高度上

的增加，区域高度基本一致；c) d) 是旋涂速率为 3000 rpm/min 时的 TiO₂ 致密层的 AFM 图，二维图 a) 显示在该旋涂速率下 TiO₂ 致密层颗粒大小分布极为均匀，表面组织平整性很好，结果显示该区域内的粗糙度为 6.63 nm，三维图 b) 显示在该旋涂速率下 TiO₂ 致密层扫描表面的高度起伏变化极小，没有出现明显高度上的增加，区域高度一致性很好；e) f) 是旋涂速率为 4000 rpm/min 时的 TiO₂ 致密层的 AFM 图，二维图 e) 显示在该旋涂速率下 TiO₂ 致密层表面平整性较差，表面孔洞较多，中间甚至出现了一个“深坑”，致密性也较差，结果显示该区域的表面粗糙度为 7.41 nm，三维图 f) 显示在该旋涂速率下 TiO₂ 致密层扫描表面的高度起伏变化较大，部分区域出现了明显高度上的变化，区域高度的一致性也较差，突兀处的数量相比 2000 rpm/min 和 3000 rpm/min 也是更多了；g) h) 是旋涂速率为 2000 rpm/min 时的 TiO₂ 致密层的 AFM 图，二维图 g) 显示在该旋涂速率下 TiO₂ 致密层表面出现了很多孔洞和凹坑，表面组织的平整性和致密性较差，颗粒大小分步不均匀，结果显示该区域内的粗糙度为 7.57 nm，三维图 f) 显示在该旋涂速率下 TiO₂ 致密层扫描表面的高度起伏变化较大，大部分区域出现了明显高度上的变化，区域高度的一致性最差。



图 3-2 不同旋涂速率制备的 TiO_2 致密层的二维和三维 AFM 图

a) b) 2000 rpm/min; c) d) 3000 rpm/min; e) f) 4000 rpm/min; (g) (h) 5000 rpm/min

以上分析充分说明了随着旋涂速率从 2000 rpm/min 增大到 5000 rpm/min, TiO_2 致密层的粗糙度先减小后增大, 在旋涂速率为 3000 rpm/min 时 TiO_2 致密层的粗糙度最小, 为 6.63 nm; TiO_2 致密层表面组织的平整性和致密性也是随旋涂速率的增加先变好后变差, 在旋涂速率为 3000 rpm/min 时 TiO_2 致密层的致密性达到最佳。

3.2.1.2 TiO_2 致密层的成分表征

二氧化钛 (TiO_2) 存在三种同质异形体, 一般可分为锐钛矿型 (anatase)、金红石型 (rutile) 与板钛矿型 (brookite)^[67]。研究表明, 锐钛矿型二氧化钛具有高效电子传输的能力, 因而被广泛应用在太阳能电池器件中。制备钙钛矿太阳能电池电子传输层中就有一步需要将二氧化钛层置于 500 °C 温度的管式炉中退火, 这是因为在 500 °C 下其它相的二氧化钛都会转变为锐钛矿型二氧化钛, 从而提高了电子传输能力。

本文通过溶胶凝胶法制备出 TiO_2 致密层旋涂液, 以 3000 rpm/min 的旋涂速率涂于清洁干净的 FTO 玻璃基底上, 退火后置于管式炉中, 在 500 °C 温度下退火 30 min, 降温至室温就得到 TiO_2 致密层。本文利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对 TiO_2 致密层成分进行表征, 结果如图 3-3 所示, 在 $2\theta=25.281^\circ$ 、 37.8° 、 48.049° 、

55.06° 处均出现了与锐钛矿型二氧化钛标准 PDF 卡片上完全相同的衍射峰，这表明我们通过实验制备出了锐钛矿型 TiO_2 。

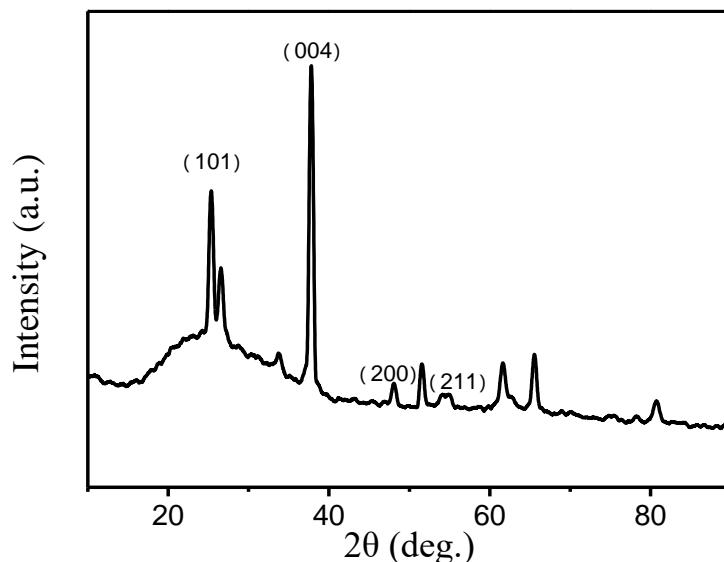


图 3-3 500 °C 高温煅烧得到的 TiO_2 致密层的 XRD 图谱

3.2.2 不同质量比制备的 TiO_2 介孔层及其电池性能研究

3.2.2.1 TiO_2 介孔层薄膜的形貌及结构表征

TiO_2 介孔层旋涂液是由 TiO_2 浆料与乙醇按一定的质量比混合而成，质量比的不同也会影响 TiO_2 介孔层薄膜的表面组织颗粒的分布和孔隙的分布，本节我们将 TiO_2 浆料与乙醇分别按照 1:4、1:5、1:6、1:7 的质量比混合配制成旋涂液，以相同的旋涂速率涂于干净清洁的 FTO 基底上。图 3-4 为不同质量比制备的 TiO_2 介孔层薄膜的 SEM 图，观察四幅图我们可以发现，四种不同质量比配备的 TiO_2 介孔层薄膜颗粒大小分布均匀，分散性好，孔隙清晰。当 TiO_2 浆料与乙醇的质量比从 1:4 逐渐减小到 1:7 时，介孔层薄膜的 TiO_2 纳米颗粒逐渐变小，介孔体积逐渐变大，孔隙也相应得逐渐变大。这是因为 TiO_2 浆料与乙醇的质量比较高时，旋涂液中 TiO_2 浆料的含量相对较多，旋涂出来的介孔层薄膜中的 TiO_2 纳米粒子的数量也较多，在退火的过程中容易发生团聚现象，结成一个个更大的 TiO_2 纳米粒子，导致 TiO_2 各纳米粒子的孔隙较小；而当 TiO_2 浆料与乙醇的质量比较低时，旋涂液中 TiO_2 浆料的含量相对较少，旋涂出来的介孔层薄膜中的 TiO_2 颗粒的数量也较少，粒子之间的团聚概率就很小， TiO_2 纳米颗粒较小，这就导致各纳米粒子之间的孔隙较大。

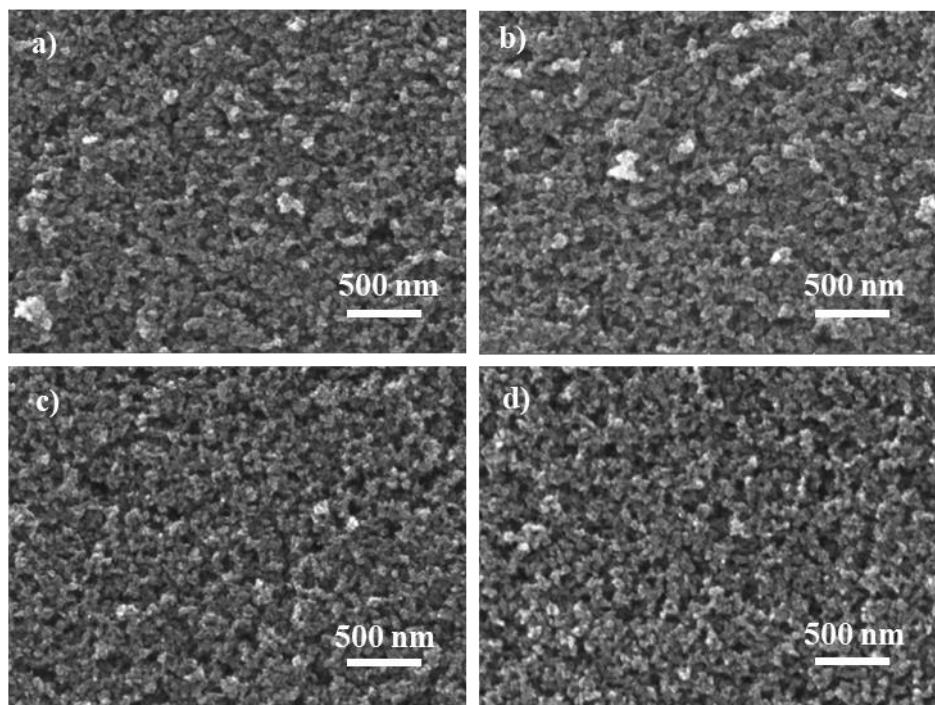


图 3-4 不同质量比制备的 TiO_2 介孔层薄膜的 SEM 图 TiO_2 浆料与乙醇的质量比
a) 1:4; b) 1:5; c) 1:6; d) 1:7

图 3-5 是不同质量比制备的 TiO_2 介孔层薄膜的 XRD 图。由衍射图可知，在 $2\theta=25.281^\circ$ 、 37.8° 、 55.06° 处出现的特征峰与锐钛矿型二氧化钛标准 PDF 卡片上显示的衍射峰完全相同，说明不同氧化钛质量比配制的旋涂液均可以成功的制备出锐钛矿型 TiO_2 。

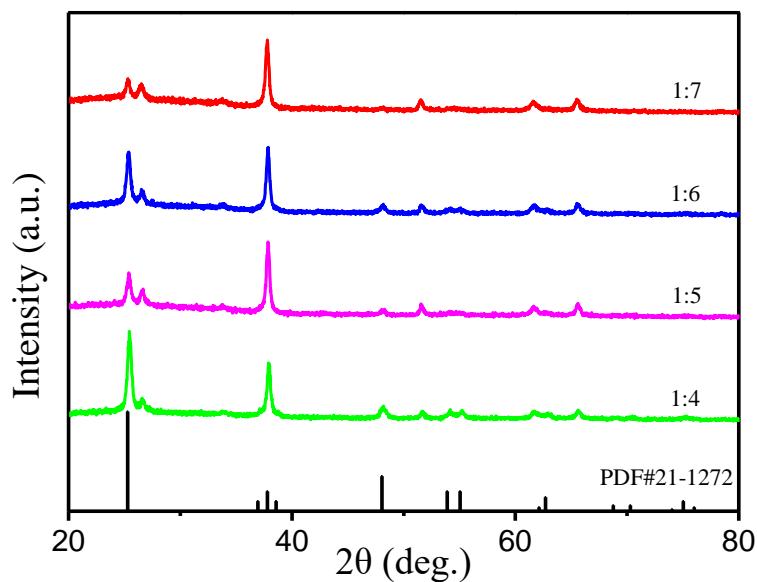


图 3-5 不同质量比制备的 TiO_2 介孔层薄膜的 XRD 图

3.2.2.2 TiO₂介孔层薄膜的光学性能表征

TiO₂介孔层薄膜的透光性是影响太阳能电池性能高低的一个重要因素。图3-6是不同氧化钛浆料与乙醇质量比制备的二氧化钛介孔层薄膜的透射率曲线，由图可知在350 nm波长范围下，1:4质量比制备的二氧化钛介孔层薄膜的透射率最低，其余质量比的透射率都很接近；在370 nm左右波长时，四条二氧化钛介孔层薄膜的透射率曲线都到达一个极大值，在400 nm左右波长时，四条二氧化钛介孔层薄膜的透射率曲线又到达一个极小值；400-600 nm波长范围内，1:6质量比制备的二氧化钛介孔层薄膜的透射率最高，最高处达到98.33%，其次是1:5、1:7和1:4；600 nm波长范围之后，四条透射率曲线基本保持平稳的状态，1:6质量比制备的二氧化钛介孔层薄膜的透射率依旧维持最高。

造成透射率曲线这样变化的原因是，TiO₂浆料与乙醇的质量比较高时，旋涂出来的TiO₂介孔层薄膜表面的TiO₂纳米粒子颗粒较大，相应地，薄膜表面的孔隙较小，不利于钙钛矿薄膜穿透过去，在部分区域钙钛矿薄膜甚至无法渗透进去。

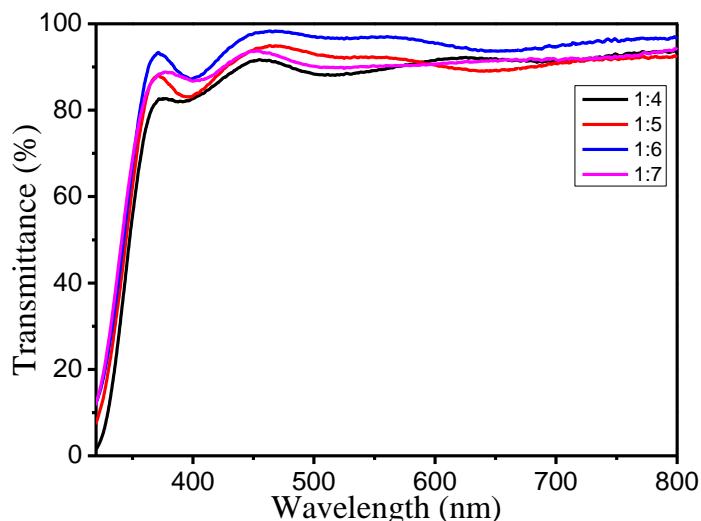


图 3-6 不同质量比制备的 TiO₂ 介孔层薄膜的透射率图谱

3.2.2.3 TiO₂介孔层对电池器件性能的影响

以上述不同质量比制备的TiO₂介孔层薄膜为基底，向上旋涂钙钛矿薄膜和空穴层，除TiO₂浆料与乙醇的质量比变化外，其余制备参数完全一样，分别制成钙钛矿电池。对制备好的电池在模拟太阳光AM 1.5G、模拟光源的辐射照度为100 mW/cm²的条件下进行测试。不同二氧化钛浆料与乙醇质量比制得的器件的J-V曲线如图3-7所示，各电池的光电性能参数如表3-1所示。

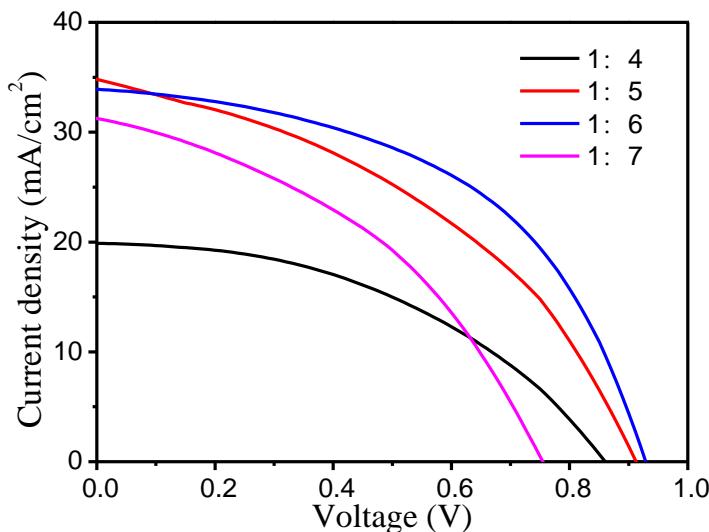


图 3-7 不同氧化钛浆料与乙醇质量比制得的太阳能电池 J-V 曲线图

由测试结果可知，二氧化钛浆料与乙醇的质量比由 1:4 减小到 1:6 时，电池的开路电压不断增大，在 1:6 时开路电压达到最大值为 0.93V，1:5 时开路电压只稍稍比 1:6 时的低，1:4 和 1:7 的开路电压都较低，分别只有 0.83V 和 0.75V，可见 TiO_2 浆料与乙醇的质量比过高或过低都会降低钙钛矿太阳能电池的开路电压；随着 TiO_2 浆料与乙醇的质量比由 1:4 减小到 1:7，电池的短路电流密度先增大后减小，在质量比为 1:5 时器件的短路电流密度达到了最大，为 34.41 mA/cm^2 ，1:4、1:6、1:7 的短路电流密度分别为 25.75 mA/cm^2 、 33.84 mA/cm^2 、 31.18 mA/cm^2 ；当 TiO_2 浆料与乙醇的质量比由 1:4 减小到 1:7，电池的转换效率先增大后减小，在质量比为 1:6 时电池的效率达到了最高，为 15.79%，质量比为 1:4、1:6、1:7 的转换效率分别为 7.40%、13.01%、9.62%。

表 3-1 不同氧化钛浆料与乙醇质量比制得的太阳能电池性能参数表

TiO_2 浆料与乙醇 的质量比	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF(%)	PCE(%)
1:4	0.83	25.75	34.62	7.40
1:5	0.92	34.41	41.06	13.01
1:6	0.93	33.84	50.18	15.79
1:7	0.75	31.18	41.16	9.62

从上节我们知道不同质量比制备的氧化钛介孔层薄膜的透射率存在差别，质量比为 1:5 和 1:6 时薄膜的透射率达到最大，因此这两个质量比制备的二氧化钛介孔层薄膜更有利于钙钛矿薄膜光的吸收，相应地，1:5 和 1:6 质量比制备的电池器件的效率也就更高一些。此外，不同质量比制备的二氧化钛介孔层薄

膜表面的 TiO_2 纳米粒子的大小也会影响钙钛矿层和二氧化钛介孔层的接触，从而影响到太阳能电池器件的性能。通常我们认为，氧化钛浆料与乙醇的质量比较高时，旋涂出来的 TiO_2 介孔层薄膜表面的 TiO_2 纳米粒子颗粒较大，相应地，薄膜表面的孔隙较小，不利于钙钛矿薄膜穿过去，在部分区域钙钛矿薄膜甚至无法渗透进去，这将导致钙钛矿层无法有效地把电子传输到二氧化钛介孔层和致密层；而当氧化钛浆料与乙醇的质量比较低时，旋涂出来的 TiO_2 介孔层薄膜表面的 TiO_2 纳米粒子颗粒较小，相应地，薄膜表面的孔隙就偏大，这将会导致 TiO_2 纳米颗粒和空穴传输层直接接触，对控制钙钛矿层形貌造成困难，继而对电子和空穴的传输造成不良影响，最终将导致电池器件的性能较差。因此 TiO_2 浆料与乙醇的质量比过高或过低都不利于电池器件获得最佳的转换效率，选择合适的质量比配制二氧化钛介孔层旋涂液显得尤为重要。

3.2.3 不同摩尔比制备的钙钛矿层及其电池性能研究

在钙钛矿电池器件的工作过程过程中，钙钛矿层起到吸收光的作用，并且在该层产生载流子对，因此钙钛矿层的制备在整个太阳能电池器件的制备过程中非常重要。目前钙钛矿层的传统制备方法主要有溶液法和蒸发法。蒸发法所要求的实验条件和实验设备非常苛刻，且制备出来的薄膜质量不稳定，因此目前钙钛矿层的主流制备方法还是溶液法。溶液法制备钙钛矿层的工序少、操作简便且制备的薄膜质量较高，所以本章采用溶液法制备钙钛矿层。

本节配制了五种不同摩尔比例的前驱体溶液，以此来研究不同摩尔比例制备的钙钛矿层对电池性能的影响。分别称取 414.9 mg (0.9 mmol)、437.95 mg (0.95 mmol)、461 mg (1 mmol)、484.05 mg (1.05 mmol)、507.1 mg (1.1 mmol) PbI_2 与 159 mg CH_3NH_3I (1 mmol)，溶解到 78 mg DMSO 和 600 mg 的 DMF 混合溶液中，在手套箱中常温磁力搅拌 8 h，形成 $MAPbI_3 \cdot DMSO$ 的中间体前驱体溶液。

3.2.2.1 钙钛矿层薄膜的形貌及结构表征

图 3-8 为 $PbI_2:CH_3NH_3I$ 不同摩尔比例制备的钙钛矿层薄膜的 SEM 图，从图中我们可以看出当 $PbI_2:CH_3NH_3I$ 的摩尔比小于 1 时即 CH_3NH_3I 过量，钙钛矿颗粒较小，呈现“细枝状”，晶界之间的孔隙较多但孔隙较小，这些地方容易造成电子-空穴对的复合导致电池内部电阻变大。此外孔隙处的存在也为二氧化钛介孔层与空穴传输层的接触提供了机会，这将导致电池内部短路；当 $PbI_2:CH_3NH_3I$ 的摩尔比逐渐增大时，钙钛矿颗粒也逐渐变大，当摩尔比等于 1

时即 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 等摩尔比例，钙钛矿层薄膜由一块块尺寸粗大的颗粒组成，晶界之间的孔隙很少，表面较为平整；当 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比继续增大到超过 1 时即 PbI_2 过量，钙钛矿颗粒异常粗大，呈现“粗晶状”，晶界之间的孔隙也较多并且孔隙很大，表面非常粗糙不平整。可见只有在等摩尔比配制的前驱体溶液中才能旋涂出表面平整、孔隙少的钙钛矿薄膜出来。

为了进一步探索不同摩尔比制备的钙钛矿薄膜的成分，我们将不同碘化铅、甲基碘化铵摩尔比例制备的钙钛矿旋涂液以相同的旋涂速率旋涂于二氧化钛介孔层表面，其余工艺参数完全一致。

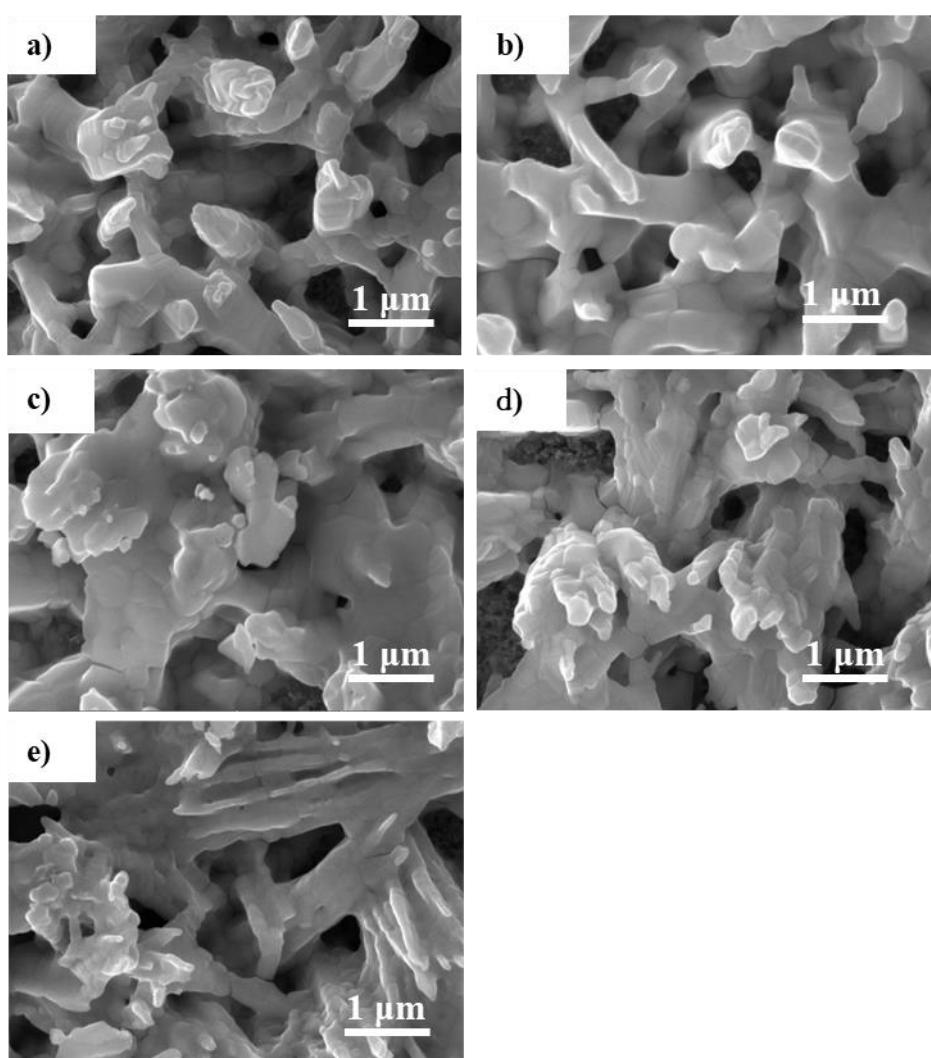


图 3-8 不同摩尔比例制备的钙钛矿薄膜的 SEM 图 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比
a) 0.9:1; b) 0.95:1; c) 1:1; d) 1.05:1; e) 1.1:1

图 3-9 为不同摩尔比例的 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的 XRD 图谱，其中 \blacktriangledown 表示的是碘化铅的峰。从图中我们可以看出，衍射图与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

衍射峰一致，特征峰分布在 14.14° ($1\ 1\ 0$)、 19.942° ($1\ 1\ 2$)、 28.406° ($2\ 2\ 0$)、 34.923° ($3\ 1\ 2$)、 43.03° ($3\ 1\ 4$) 说明不同 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比配置的旋涂液均可以成功的制备出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。在 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比小于 1 即 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 过量的情况下，XRD 图谱未发现碘化铅的衍射峰，我们可以认为生成的钙钛矿晶体未含碘化铅杂质；在 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比大于 1 即 PbI_2 过量的情况下，XRD 图谱在 $2\theta=12.673^\circ$ 处发现了碘化铅的衍射峰，可见 PbI_2 过量制备的钙钛矿前驱体旋涂液最终制备的钙钛矿薄膜中包含了碘化铅杂质。

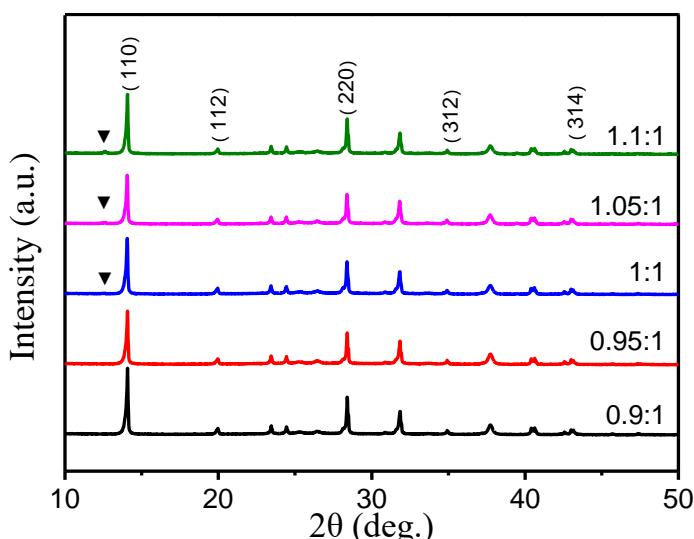


图 3-9 不同摩尔比例制备的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱

3.2.2.2 钙钛矿层薄膜的光学性能表征

为研究 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 不同摩尔比例对制备的钙钛矿层薄膜的光吸收能力的影响，我们用紫外-可见分光光度计分别测量了旋涂于二氧化钛介孔层的钙钛矿薄膜的吸光率，结果如图 3-10 所示。

从图中我们可以看出，五条吸收光谱曲线在波长为 780 nm 左右均出现了吸收峰，由于吸光峰的位置只与材料特性有关，根据带隙计算公式，我们可知在此位置均生成了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ，所以我们可以认为：虽然 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比例不同，但是配置的钙钛矿前驱体溶液均可以成功的制备出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。在全波段范围内， $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:1$ 时的钙钛矿薄膜的吸光能力最强，其次是 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=0.9:1$ 和 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=0.95:1$ ，吸光能力最弱的是 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1.05:1$ 和 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1.1:1$ 。造成吸光能力差异的原因可能与钙钛矿薄膜的表面形貌有很大关系，由上节不同摩尔比例制备的钙钛矿薄膜的 SEM 图可知，在 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:1$ 时的钙钛矿薄膜的颗粒整体性最好，表面平整，晶界之间的孔隙最少，致密性最好；在 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=0.9:1$ 和

$\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=0.95:1$ 时，钙钛矿颗粒较小，晶界之间的孔隙较多，表面粗糙致密性一般；在 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1.05:1$ 和 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1.1:1$ 时，钙钛矿颗粒呈现“粗枝状”，晶界之间的孔隙较多且孔隙很大，致密性最差，可见钙钛矿薄膜的致密性很大程度上影响着钙钛矿薄膜的光吸收能力，其中 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 等摩尔比例制备的钙钛矿薄膜的光吸收能力最强。

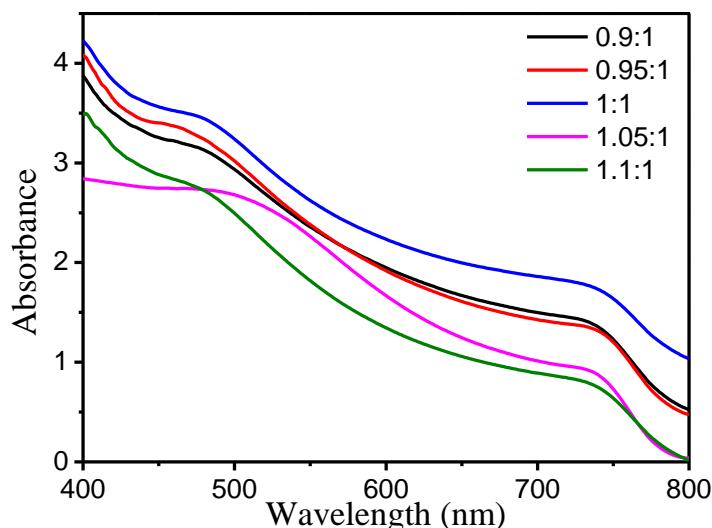


图 3-10 不同摩尔比例制备的钙钛矿薄膜的吸收光谱图

钙钛矿太阳能电池的性能不仅与钙钛矿层的吸光系数有关，而且与电子传输效率有紧密联系，而电子传输效率的高低又与钙钛矿层的载流子复合率有关。为了探究不同摩尔比例制备的钙钛矿薄膜的载流子复合效率的不同，我们对钙钛矿层进行了稳态荧光光谱测试。图 3-11 为不同摩尔比制备的钙钛矿薄膜的稳态荧光光谱图。

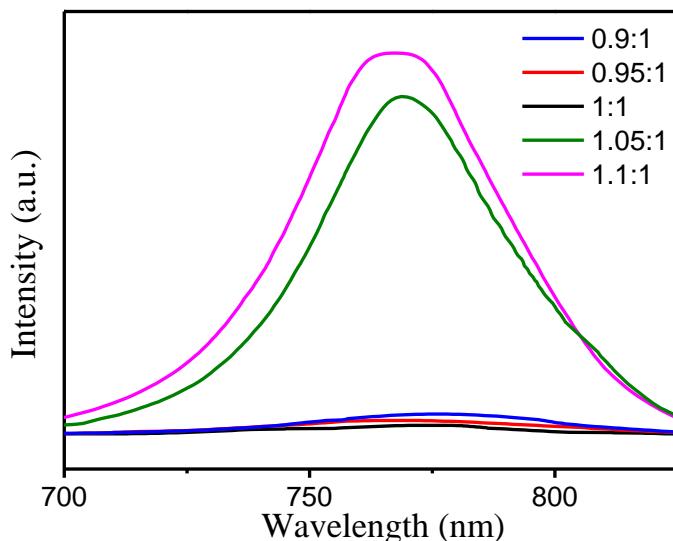


图 3-11 不同摩尔比例制备的钙钛矿薄膜的稳态荧光光谱图

由图可以看出，所有稳态荧光光谱的发射峰都在 780 nm 左右处，这表明我们制备的膜的成分均为钙钛矿。当 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的比例超过 1 时，光谱的发射峰最高，这表明当 PbI_2 过量时钙钛矿层的载流子复合率最高，而这与钙钛矿层的表面形貌有关，联系到上节 PbI_2 过量时钙钛矿薄膜表面孔隙较多，孔隙也较大，电子-空穴对极易在此处复合，造成电子注入效率的降低，从而影响到电池性能；当 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的比例小于等于 1 时，光谱的发射峰极低，说明 PbI_2 不过量时钙钛矿层的载流子复合率很低，这有利于空穴传输层和电子传输层获得充足的载流子，电池的性能也更加好。

3.2.2.3 钙钛矿层对电池器件性能的影响

以不同 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比制备的钙钛矿层为基底，其余工艺参数完全相同，继续向上沉积一层空穴传输层再镀上电极制备成为一个完整的电池器件。对制备好的钙钛矿太阳能电池器件在模拟太阳光条件下进行测试。不同 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比制得的器件的 J-V 曲线如图 3-12 所示，各个电池器件的光电性能参数如表 3-2 所示。

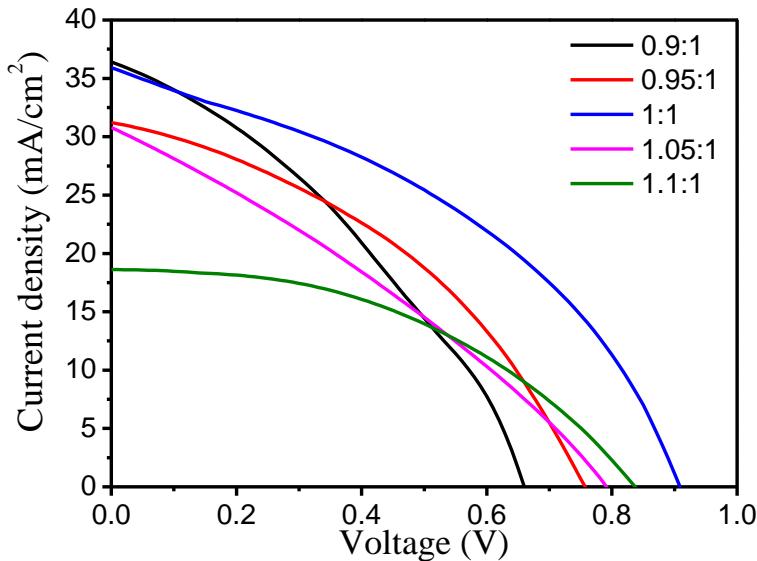


图 3-12 不同 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摆尔比制得的太阳能电池 J-V 曲线图

从表中我们可以看出，开路电压、短路电流密度、填充因子和转换效率都随 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例的增加呈现出先增大后减小的趋势，在 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 等摩尔比时，电池器件的性能达到了最佳，效率为 13.16%。当 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摆尔比由小于 1 变化到 1 时，电池的开路电压逐渐增大，这与电池内部载流子复合率降低有关， PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摆尔比小于 1 时钙钛矿薄膜表面孔隙较多，空穴-电子对容易在孔隙处发生复合从而降低电子注入效率。开路电压在摩尔比

等于 1 时达到最大值，之后又降低，这与钙钛矿薄膜在摩尔比大于 1 时出现较大孔隙有关，较大孔隙的存在使得空穴传输层与 TiO_2 介孔层直接接触造成部分区域电池短路，影响电池性能。造成短路电流密度以这样趋势变化的原因还有光吸收能力的变化， PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比在小于 1 或者大于 1 时，钙钛矿层的吸光能力较差，电池内部产生的载流子数量较少，不足以产生很大的电流。因此， PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比会直接影响钙钛矿薄膜的表面形貌和吸光能力，从而对电池器件性能造成影响，当 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比等于 1 时制备的电池器件的光电性能为最佳。

表 3-2 不同 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比制得的太阳能电池性能参数表

PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比	Voc(V)	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF(%)	PCE(%)
0.9:1	0.66	36.40	37.34	8.97
0.95:1	0.76	31.21	39.83	9.45
1:1	0.91	35.92	40.26	13.16
1.05:1	0.79	30.79	30.63	7.45
1.1:1	0.84	18.61	44.78	7.00

3.3 本章小结

本章重点研究了钙钛矿太阳能电池的关键组成部分对电池器件性能的影响，包括旋涂速率对二氧化钛致密层形貌和成分的表征、二氧化钛浆料与乙醇质量比对二氧化钛介孔层形貌和成分的影响以及对钙钛矿太阳能电池器件性能的影响、 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比对钙钛矿层形貌和成分的影响以及对电池器件性能的影响，得到如下结论：

(1) 通过调控旋涂速率制备了不同的二氧化钛致密层薄膜，发现旋涂速率过低或过高都会影响 TiO_2 致密层薄膜的平整性和致密性，在 3000 rpm/min 旋涂速率下 TiO_2 致密层薄膜的平整性最佳，粗糙度达到 6.63 nm，XRD 测试结果表明制备的 TiO_2 致密层薄膜成分为锐钛矿型二氧化钛；

(2) 通过调控 TiO_2 浆料与乙醇的质量比制备了不同的二氧化钛介孔层薄膜，随着质量比的不断减小，介孔层薄膜的 TiO_2 纳米颗粒逐渐变小，介孔体积逐渐变大，孔隙也相应得逐渐变大。XRD 测试结果表明不同氧化钛质量比配置的旋涂液均可以成功的制备出锐钛矿型 TiO_2 。透射率图谱表明 1:6 质量比制备的 TiO_2 介孔层薄膜的透射率最高，最高处达到 98.33%，其次是 1:5、1:7 和 1:4。当 TiO_2 浆料与乙醇的质量比由 1:4 减小到 1:7，电池的转换效率也呈现出先增

大后减小的趋势，质量比为 1:6 的电池器件的转换效率最高，为 15.79%，质量比为 1:4、1:6、1:7 的短路电流密度分别为 7.40%、13.01%、9.62%。

(3) 通过调控 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比制备了不同的钙钛矿薄膜，发现 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比由小于 1 变化到超过 1 时，薄膜的钙钛矿颗粒由“细枝状”变为“粗枝状”，表面的孔隙变大，在孔隙处容易发生载流子复合降低薄膜光电性能， $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比为 1 时，钙钛矿薄膜的平整性最佳，孔隙最少。XRD 测试结果表明，在 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比大于等于 1 时，薄膜成分中均出现了多余的 PbI_2 。吸收光谱表明在 400-800 nm 波长范围内， $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:1$ 时的钙钛矿薄膜的吸光能力最强，其次是 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=0.9:1$ 和 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=0.95:1$ ，吸光能力最弱的是 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1.05:1$ 和 $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1.1:1$ 。稳态荧光光谱表明表明当 PbI_2 过量时钙钛矿层的载流子复合率最高， PbI_2 不过量时钙钛矿层的载流子复合率很低，这有利于空穴传输层和电子传输层获得充足的载流子。 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比为 1 时，电池器件的转换效率达到了最佳，为 13.16%， $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 摩尔比为 0.9、0.95、1.05、1.1 时的电池转换效率分别为 8.97%、9.45%、7.45%、7.00%。

第4章 硅纳米结构的性能研究与工艺参数优化

4.1 引言

从1954年第一个太阳能电池诞生以来，高效太阳能电池的发展得到了越来越多专家学者的兴趣与探究。但工业化上，第一代的晶体硅太阳能电池仍然占有九成以上的光伏市场。根据 Shockley 等人推算，硅电池极限效率约为 29%，继续提高的空间越来越小，难度越来越大。有学者开始将研究重点转移到降低硅表面反射率上。未经任何处理的单晶硅表面反射率在 40% 左右，远不能高效利用太阳光，而在其表面制作一层陷光结构，表面反射率可大大下降。有学者在硅片表面制作了硅纳米结构，发现光入射进来在纳米结构中反复反射，最后逃逸出去的光极少，从而使硅纳米结构在太阳能电池的应用中具有了深远的影响。

目前实验室制备硅纳米结构最常用的是湿法刻蚀，它具备制备工艺简单可控、生产能耗极低且可大批量生产等优点，在硅纳米结构的制备中具有主导地位，因此本文采用金属辅助化学刻蚀法制备硅纳米结构，为下一步制备黑硅太阳能电池奠定基础。

4.2 结果与分析

湿法刻蚀制备硅纳米结构的重点在于抛光、制绒后的硅片要立即置于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中反应一段时间以沉积足够数量的 Cu 颗粒，之后再置于含有氧化剂 H_2O_2 和刻蚀剂 HF 的混合溶液中刻蚀出硅纳米结构，所以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度、 H_2O_2 浓度及反应时间在整个刻蚀过程中就成为了非常关键的因素，本节重点研究这几个因素对黑硅纳米结构的影响。

4.2.1 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对硅纳米结构的影响

为了探究 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度对黑硅纳米结构的影响，分别制备了 0.005 mol/L、0.01 mol/L、0.015 mol/L、0.02 mol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，将经过抛光、制绒后的硅片分别放入上述不同浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，反应 20 s，再立即放入 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液中（ H_2O_2 含量为 1.5%），反应 3 min，对制得的硅片进行了表面和截面的 SEM 测试，并对这些硅片进行了表面反射率测试，结果如下。

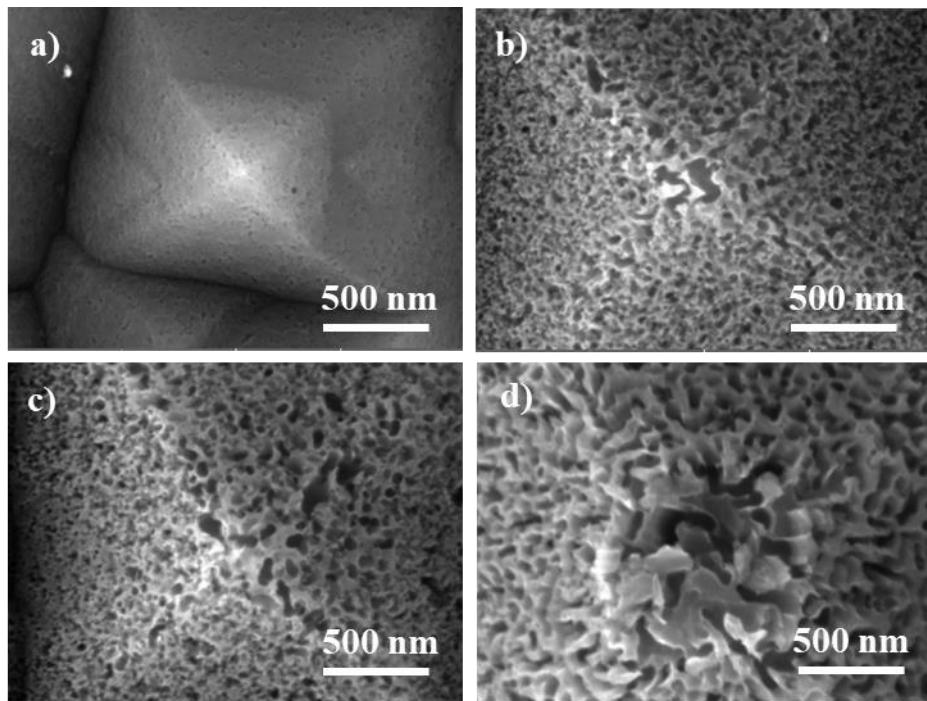


图 4-1 不同浓度 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液制备的硅纳米结构表面 SEM 图
a) 0.005 mol/L ; b) 0.01 mol/L ; c) 0.015 mol/L ; d) 0.02 mol/L

图 4-1 为不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度制得的硅片表面 SEM 图, 由图可以看出随着 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的提高, 硅片表面的金字塔结构顶端和棱线位置都被刻蚀得越来越严重, 说明了刻蚀反应优先发生在金字塔顶端和四条棱线上。当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度为 0.005 mol/L 时, 从图 a) 可以看出硅片表面基本没有被刻蚀, 只有个别位置上有被稍稍刻蚀的痕迹; 当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度提高到 0.01 mol/L 时, 从图 b) 可以看到很清晰的纳米孔和硅纳米结构, 特别是在金字塔结构顶端和棱线处; 当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度继续提高到 0.015 mol/L 时, 金字塔顶端和四条棱线处的纳米孔洞和纳米结构并没有被继续刻蚀, 反而四个侧面开始出现了较大的孔洞和较深的纳米结构; 当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为 0.02 mol/L 时, 结构顶端出现了一个“凹坑”, 这时候的硅片表面已经分不清四条棱线的位置, 侧面被刻蚀得较为严重, 出现较多孔洞。

图 4-2 为不同浓度 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液制得的硅片截面 SEM 图, 由图可知, 随着 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的不断提高, 硅片表面被刻蚀得越来越完全, 纳米结构也越来越深, 在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 0.02 mol/L 时, 金字塔顶端腐蚀反应进行的程度极深, 顶端出现了一个“凹坑”。通过截面 SEM 图上的标尺, 利用 ImageJ 软件测量了 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 各个浓度下制得的纳米结构的最深位置处的长度, 结果如图 4-3 a) 所示, 在 0.02 mol/L 浓度下, 制得的硅纳米结构最深为 278.9 nm , 其余浓度下的

硅纳米结构深度分别为：106.2 nm (0.005 mol/L)、137.3 nm (0.01 mol/L)、175.8 nm (0.015 mol/L)。

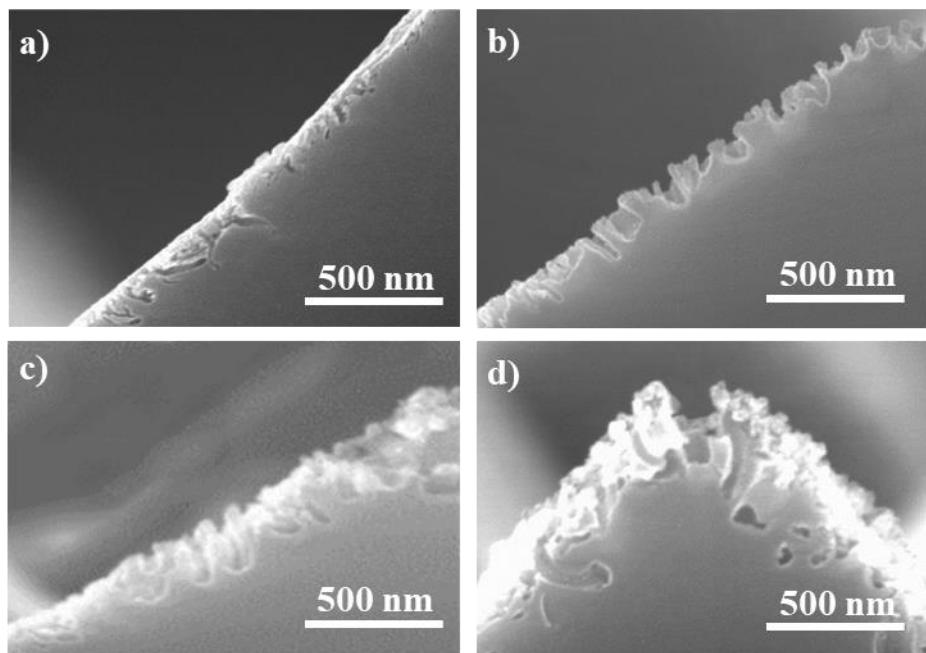


图 4-2 不同浓度 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液制备的硅纳米结构截面 SEM 图
a) 0.005 mol/L; b) 0.01 mol/L; c) 0.015 mol/L; d) 0.02 mol/L

图 4-3 b) 为不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度制得的硅片反射率图谱，如图所示，当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度增加时，反射率先减小后增大，在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 0.015 mol/L 时硅片的反射率达到了最低，为 1.18%。这是因为随着 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度提高，沉淀在硅片上的 Cu 颗粒越来越多，Cu 颗粒吸收的电子数量也越来越多，Si 失去电子被氧化为 SiO_2 的速率也越来越快，在 HF 足够量的情况下，Si 被刻蚀的速率也越来越快，所以硅纳米结构的深度随着 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的增大而增大。在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度从 0.005 mol/L 增加到 0.015 mol/L 这段范围内，硅片表面反射率随着纳米结构深度的增加而不断减小，这是因为硅纳米结构越深，入射光照射进来后光的反射次数越多，最终逃逸出去的光很少，表面反射率自然不断下降；当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度由 0.015 mol/L 增加到 0.02 mol/L 时，纳米结构深度继续增加，而硅片表面反射率反而上升了，这主要是因为刻蚀反应进行的程度相比之前更深了，金字塔顶端和四条棱线位置处被刻蚀得很严重，纳米结构的横向宽度也随之增加，入射光照射进来后在纳米结构的“凹坑”中反射次数反而减小，逃逸出去的光比之前增多了，导致硅片表面反射率最终上升。

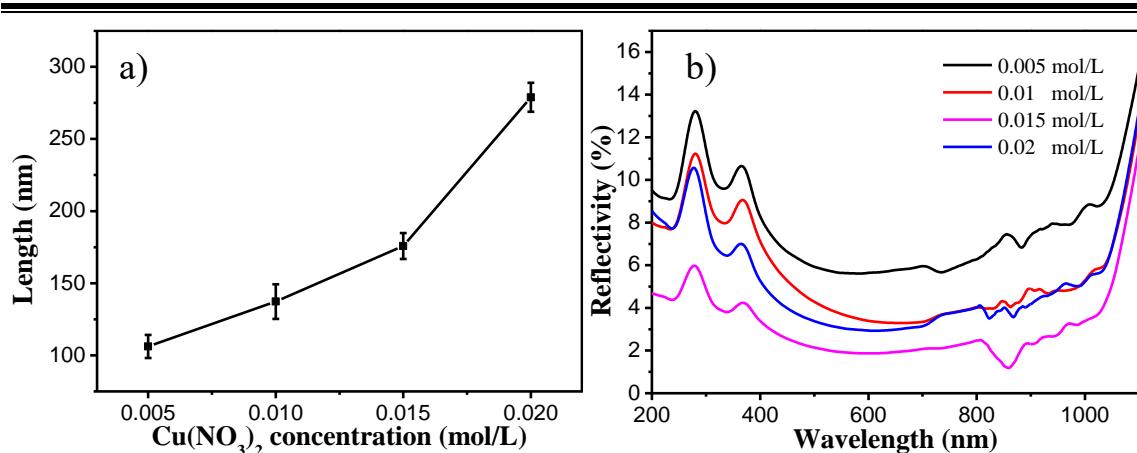


图 4-3 a) 不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度制得的硅纳米结构深度分布图; b) 不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度制得的硅纳米结构的反射率图谱

4.2.2 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间对硅纳米结构的影响

为了探究硅片与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间对硅纳米结构的影响, 将硅片放进 0.01 mol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 分别反应 10 s、20 s、30 s、40 s, 再立即放入 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液中 (H_2O_2 含量为 1.5%), 反应 3min, 对制得的硅片进行了表面和截面的 SEM 测试, 并对这些硅片进行了表面反射率测试, 测试结果如下图。

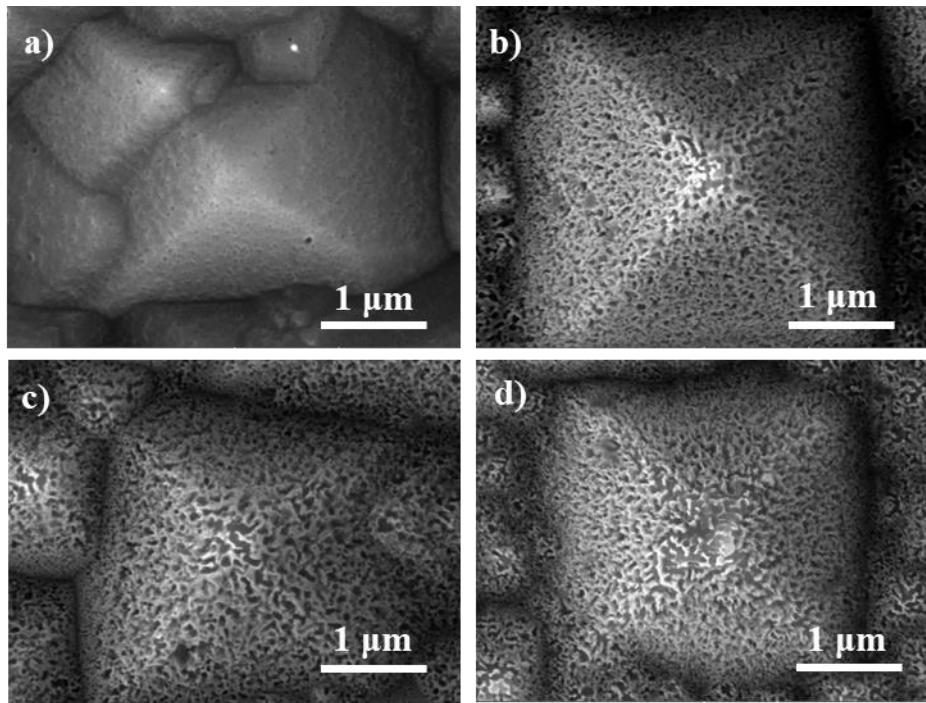


图 4-4 不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间制备的硅纳米结构表面 SEM 图
a) 10 s; b) 20 s; c) 30 s; d) 40 s

图 4-4 为不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间制备的硅纳米结构表面 SEM 图, 由

图 a) 可看出, 反应时间为 10 s 时, 硅片表面只有少部分区域被刻蚀, 纳米孔洞很浅; 当反应时间增长至 20 s 时, 如图 b) 所示, 此时金字塔结构出现了清晰的纳米孔洞, 集中在金字塔顶端和四条棱线位置处, 侧面也有一些纳米孔; 反应时间继续增加到 30 s, 如图 c) 所示, 纳米孔洞进一步增大, 顶端位置处已经开始出现了一道一道的凹坑, 此时侧面也被刻蚀得很严重; 继续增加反应时间到 40 s, 如图 d) 所示, 可以看出金字塔顶端被刻蚀得非常严重, 出现了横向宽度很大的凹坑, 棱线位置处的纳米孔洞相比 30 s 并没有很大的变化, 区别主要发生在金字塔顶端处。随着硅片与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间的增长, 硅片表面积累的 Cu 颗粒越来越多, 表面被腐蚀得越来越严重主要是因为反应时间越长, 硅片表面积累的 Cu 颗粒越来越多, 这些 Cu 颗粒作为催化剂又进一步地加剧 Si 被氧化为 SiO_2 , 从而硅片被 HF 刻蚀的速率也越来越快。

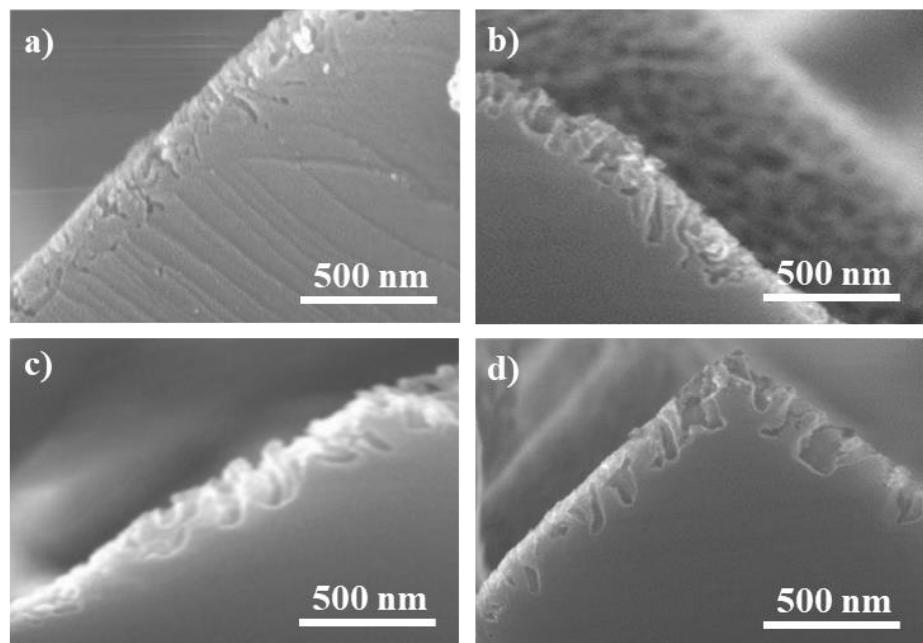


图 4-5 不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间制备的硅纳米结构截面 SEM 图
a) 10 s; b) 20 s; c) 30 s; d) 40 s

图 4-5 为不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间制得的硅纳米结构截面 SEM 图, 依图可知, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间越长, 硅片表面被刻蚀得越来越完全, 纳米结构的深度先增大后减小, 在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间为 30 s 时, 纳米结构深度达到最大值, 此后继续增加反应时间, 纳米结构深度反而减小。通过截面 SEM 图上的标尺, 利用 ImageJ 软件测量了不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间制得的纳米结构的最深位置处的长度, 结果如图 4-6 a) 所示, 在 30 s 反应时间下, 制得的硅纳米结构最深为 220.9 nm, 其余反应时间下的硅纳米结构深度分别为: 156.4 nm

(10 s)、182 nm (20 s)、191.2 nm (40 s)。

图 4-6 b) 为不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间制得的硅片反射率图谱, 依图可知, 随 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间增长, 硅片表面的反射率先减小后增大, 在反应时间为 30 s 时硅片的反射率达到了最低, 为 2.93%。这主要是因为刚开始随着 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 与硅片反应时间的增长, 硅片表面沉积的 Cu 颗粒也越来越多, 这些附着在硅表面的 Cu 颗粒作为催化剂进一步得催化 Si 被氧化为 SiO_2 , 同时在 SiO_2 被腐蚀的时候掉进纳米孔洞, 所以反应时间越长, Cu 颗粒越多, 催化反应使得刻蚀反应的速率加快, 纳米结构深度增大; 当时间增长至 40 s, 硅表面积累的 Cu 颗粒过量了, 参与催化反应的 Cu 颗粒已经饱和了, 那些过量的 Cu 颗粒逐渐地聚集形成了大颗粒, 这些大颗粒在刻蚀反应进行中阻碍小颗粒 Cu 掉进凹坑, 可以说在一定程度上阻碍了刻蚀反应的进行, 因此过量的 Cu 颗粒反而使得刻蚀反应不能充分进行, 最终导致反射率升高。经过以上分析, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间宜选择 30 s 或 40 s。

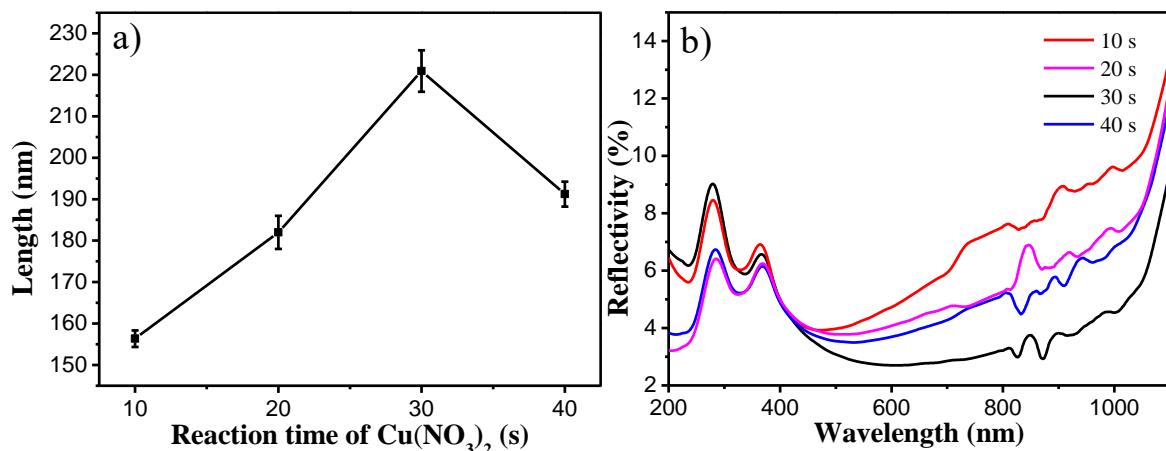


图 4-6 a) 不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间制得的硅纳米结构深度分布图; b) 不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间制得的硅纳米结构的反射率图谱

4.2.3 H_2O_2 含量对硅纳米结构的影响

为探究 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液中 H_2O_2 含量对硅纳米结构的影响, 分别配制了 H_2O_2 含量为 1%、1.5%、2%、2.5% 的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液, 将经过抛光、制绒后的硅片放入 0.01 mol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 反应 20 s, 再分别放入上述不同 H_2O_2 含量的酸性混合溶液中, 反应 3 min, 对制得的硅纳米结构进行了表面和截面的 SEM 测试, 并对这些硅片进行了表面反射率测试, 结果如下。

图 4-7 为不同 H_2O_2 含量的混合溶液制备的硅纳米结构表面 SEM 图, 由图 a) 可以看出 H_2O_2 含量为 1% 时, 刻蚀反应基本发生在金字塔顶端和棱线上, 这

些位置上出现了明显的硅纳米孔洞，此时金字塔结构还很清晰；增大 H_2O_2 含量到 1.5%，由图 b) 可以看出金字塔结构的侧面已经被刻蚀得很严重了，侧面也开始出现了大量的纳米孔洞，此时的金字塔结构已经变得不清晰了，再次说明了刻蚀优先从金字塔顶端和棱线上开始，最后再到侧面上；当 H_2O_2 含量继续增大到 2% 时，由图 c) 可以看出硅片表面出现了尺寸很大的纳米孔洞，特别是在金字塔顶端位置处，侧面也被刻蚀得很严重； H_2O_2 含量继续增大到 2.5%，由图 d) 可以看出硅片表面被刻蚀得极为严重了，棱线和侧面都出现了一道一道的凹坑，纳米孔洞的横向长度变得极大。

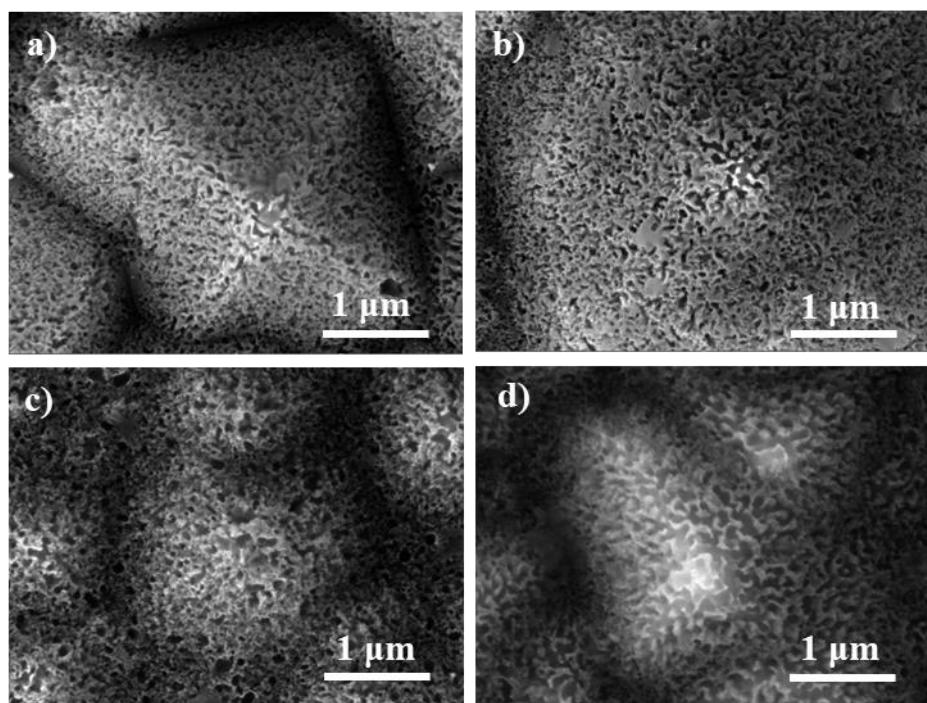


图 4-7 不同 H_2O_2 含量的混合溶液制备的硅纳米结构表面 SEM 图

a) 1%; b) 1.5%; c) 2%; d) 2.5%

图 4-8 为不同 H_2O_2 含量的混合溶液制备的硅纳米结构截面 SEM 图，如图所示，随着 H_2O_2 含量的不断提高，硅片表面被刻蚀得越来越深，纳米结构深度也越来越大，尤其在 H_2O_2 含量为 2% 和 2.5% 时，这与上述 SEM 图一致。由图 a) 和图 b) 可以看出，在 H_2O_2 含量较小时，硅片表面被刻蚀得较浅，刻蚀反应基本发生在金字塔顶端处，利用 ImageJ 软件对纳米结构深度进行了测量，结果显示 H_2O_2 含量为 1% 时的硅纳米结构深度为 180.3 nm， H_2O_2 含量为 1.5% 时的硅纳米结构深度为 205.7 nm；当 H_2O_2 含量增大到 2% 和 2.5% 时，如图 c) 和 d) 所示，纳米结构深度变得异常的大，并且纳米结构的横向宽度变得十分的大，呈现出了一道道的“矩形凹坑”，经过测量，结果显示 H_2O_2 含量为 2% 时的硅纳

米结构深度为 612.6 nm, H₂O₂ 含量为 2.5%时的硅纳米结构深度为 813.5 nm。

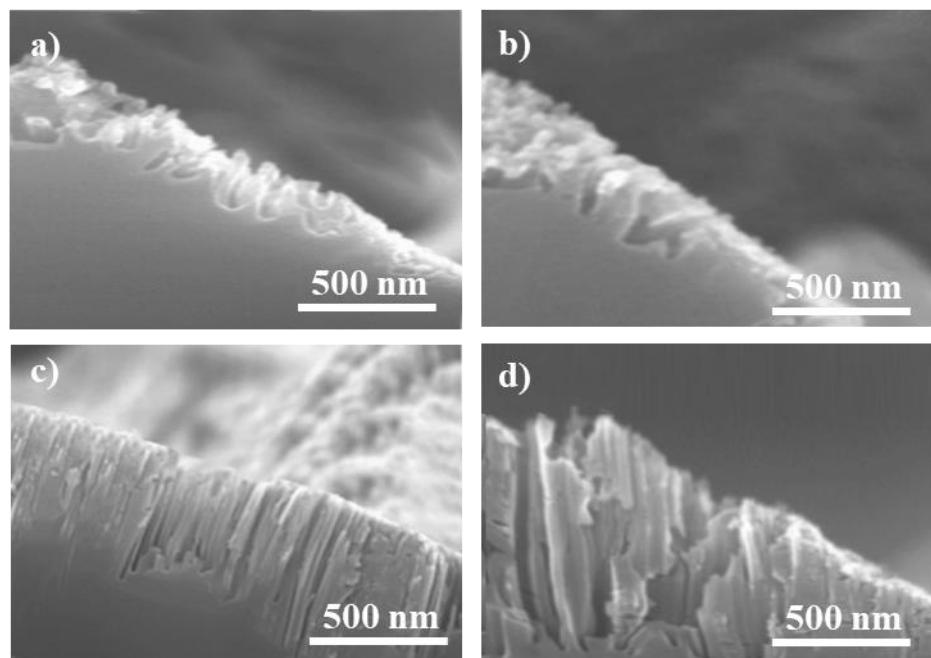


图 4-8 不同 H₂O₂ 含量的混合溶液制备的硅纳米结构截面 SEM 图

a) 1%; b) 1.5%; c) 2%; d) 2.5%

图 4-9 b) 为不同 H₂O₂ 含量混合溶液制得的硅纳米结构的反射率图谱, 由图可以看出当 H₂O₂ 含量由 1% 增加到 1.5%, 硅纳米结构的反射率下降; H₂O₂ 含量由 1.5% 增加到 2%, 硅纳米结构的反射率急剧上升, 继续增大 H₂O₂ 含量到 2.5%, 反射率仍上升, H₂O₂ 为 1.5% 时的硅纳米结构反射率最低可达到 2.77%。反射率随 H₂O₂ 含量这样变化的原因主要是, 当硅纳米结构不够宽时, 反射率与纳米结构深度呈反比关系, H₂O₂ 含量由 1% 增加到 1.5%, 硅纳米结构的深度增加, 光入射进来后反射次数增多, 反射路程增加, 相应地, 能够逃逸出去的光变少了, 反射率自然下降; 而当 H₂O₂ 含量增加到 2% 和 2.5% 时, 硅纳米结构深度变得异常大, 同样地, 由于刻蚀严重它的宽度也异常得大, 硅纳米结构此时变为了一道道的“矩形凹坑”, 入射光进来后反射的次数反而减小了很多, 入射光能更容易地反射出去, 反射率自然急剧上升。经过以上分析, 为了获得尽可能低的反射率, H₂O₂ 含量宜选择 1% 或 1.5%。

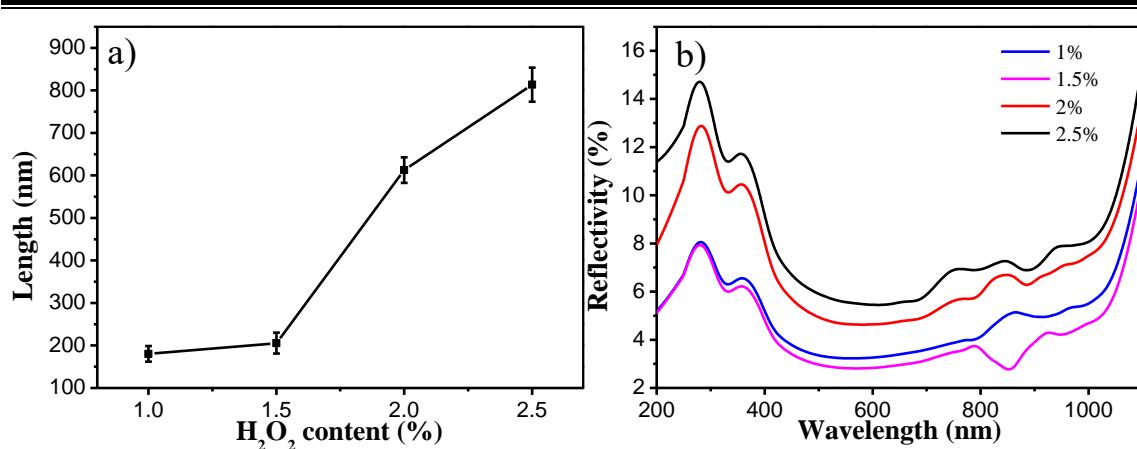


图 4-9 a) 不同 H_2O_2 含量混合溶液制得的硅纳米结构深度分布图; b) 不同 H_2O_2 含量混合溶液制得的硅纳米结构的反射率图谱

4.2.4 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 溶液反应时间对硅纳米结构的影响

为了探究 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 溶液反应时间对硅纳米结构的影响, 将经过抛光、制绒后的硅片置入 0.01 mol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 反应 20 s, 再立即放入 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液中 (H_2O_2 含量为 1.5%), 分别反应 1 min、2 min、3 min、4 min, 对制得的硅片进行了表面和截面的 SEM 测试, 并对这些硅片进行了表面反射率测试, 结果如下。

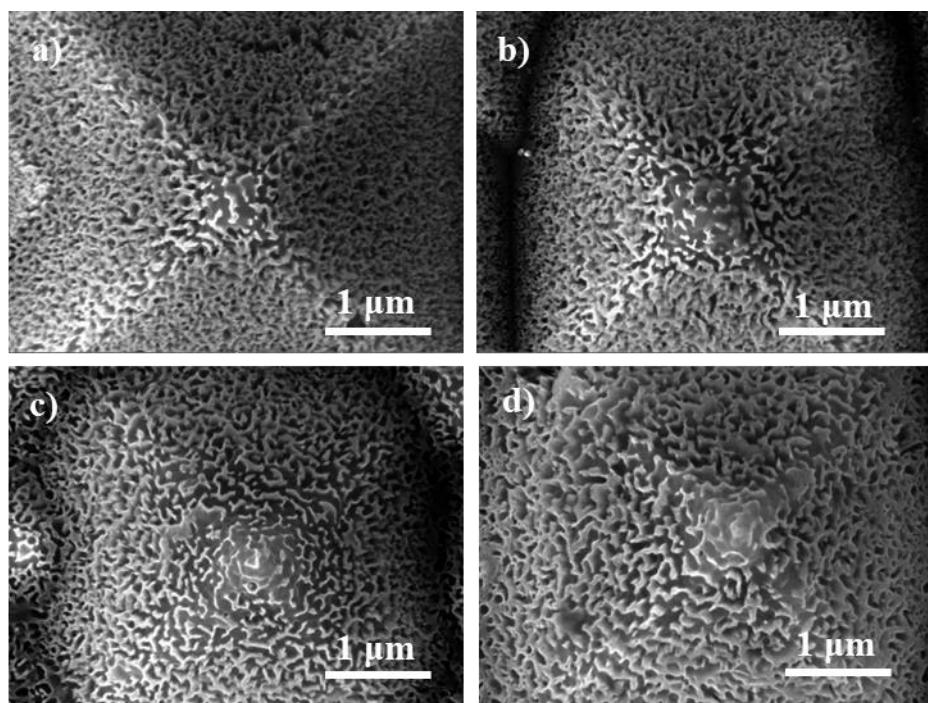


图 4-10 不同 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间制备的硅纳米结构表面 SEM 图
a) 1 min; b) 2 min; c) 3 min; d) 4 min

图 4-10 为不同 H_2O_2/HF 混合溶液反应时间制备的硅纳米结构表面 SEM 图，由图可以看出反应时间越长，硅片表面被刻蚀的程度越深。当反应时间为 1 min 时，从图 a) 可以看出硅片的金字塔结构中顶端和四条棱线位置处已经被刻蚀得很明显了，出现了很清晰的纳米孔洞，侧面被刻蚀得较浅，纳米孔洞较小；当反应时间增长至 2 min 时，从图 b) 可以看到金字塔顶端被刻蚀的程度加深，纳米孔洞十分大，棱线位置处也开始出现了一道道的凹坑；当反应时间继续增长到 3 min 时，金字塔顶端大部分区域都被刻蚀掉了，侧面大部分区域也被刻蚀得很完全，此时的金字塔轮廓已经逐渐不清晰了；当反应时间为 4 min 时，此时侧面开始出现了较大的纳米孔洞，被刻蚀掉的区域逐渐增多，而金字塔顶端和四条棱线处的纳米孔洞却比 3 min 时的更小一些。

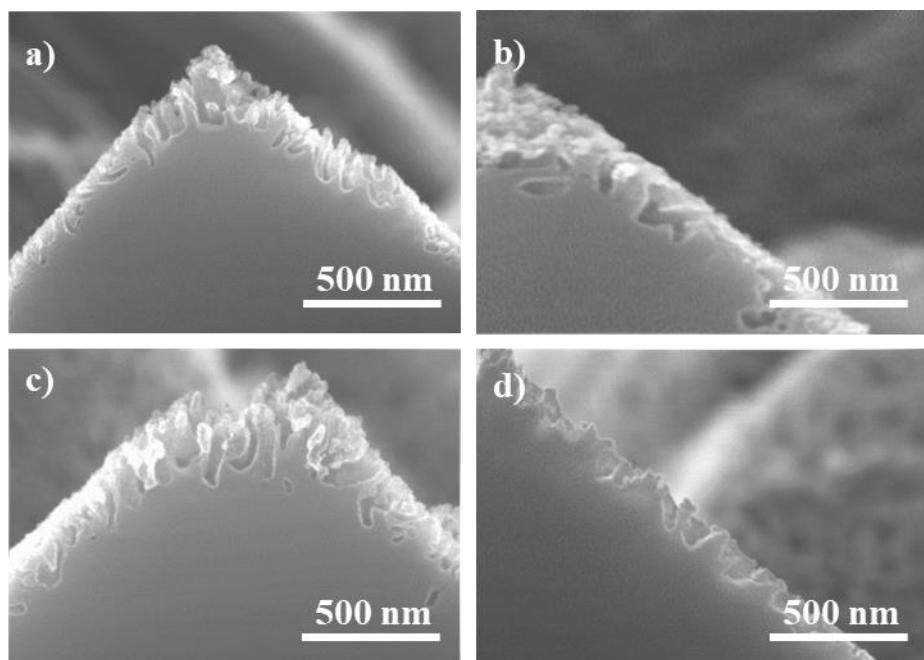


图 4-11 不同 H_2O_2/HF 混合溶液反应时间制备的硅纳米结构截面 SEM 图
a) 1 min; b) 2 min; c) 3 min; d) 4 min

图 4-11 为不同 H_2O_2/HF 混合溶液反应时间制备的硅纳米结构截面 SEM 图，依图可知，刻蚀时间越长，纳米结构越深，在反应时间为 1 min 时纳米孔还比较浅，纳米结构深度不大，经过测量此时的纳米结构深度为 163.5 nm；反应时间增长至 2 min，金字塔顶端和棱线处的纳米结构变深，经过测量显示此时的纳米结构深度为 180.5 nm；反应时间继续增长至 3 min，可以看出金字塔结构的顶端部分被刻蚀得很严重，纳米孔洞的横向长度加长，此时纳米结构深度为 326.2 nm；当反应时间增长至 4 min 时，金字塔顶端和棱线处的被腐蚀的程度减弱，

棱线处的纳米结构深度为 157.4 nm;

图 4-12 a) 为不同 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间制得的硅纳米结构深度分布图; 图 b) 为不同 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间制得的硅纳米结构的反射率图谱。依图可知, 随着刻蚀反应时间增长, 硅纳米结构的深度先增大后减小, 反射率先减小后增大, 在刻蚀反应时间为 3 min 时, 硅纳米结构的反射率最低达到 2.06%。这主要是因为反应时间增长了, 刻蚀反应进行的程度加深, 硅纳米结构变深, 横向宽度并没有加长, 光入射到硅纳米结构里发生了多次反射, 最终逃逸出去的光很少, 导致硅纳米结构对光的反射率下降。刻蚀时间由 3 min 增加到 4 min 时, 硅纳米结构深度变小了, 这是由于随着反应时间变长, $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液腐蚀纵向的速度减慢, 而腐蚀横向的速度加快, 这就导致硅纳米结构的深度减小但是横向宽度增加, 从而使得入射光进来后反射次数减少, 逃逸出去的光增多了, 反射率自然上升。经过以上分析, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间宜选择 3 min 或 4 min。

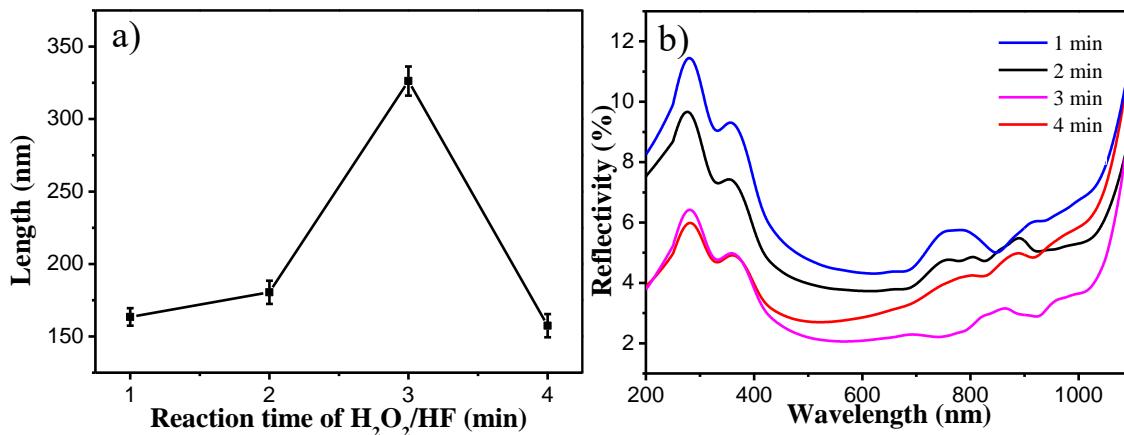


图 4-12 a) 不同 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间制得的硅纳米结构深度分布图; b) 不同 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间制得的硅纳米结构的反射率图谱

4.3 本章小结

本章重点研究了 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度及反应时间、 H_2O_2 含量及刻蚀时间这四个因素对刻蚀硅纳米结构的影响, 得到以下几个结论:

- (1) 随着 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度增大, 硅纳米结构的深度逐渐变大, 硅纳米结构的反射率先减小后上升, 刻蚀反应优先发生在金字塔结构的顶端和棱线位置处。而当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度增大到很高时, 硅片表面沉积的 Cu 颗粒数量过量, Cu 颗粒作为刻蚀反应的催化剂加快了金字塔顶端的腐蚀, 顶端大部分区域被腐蚀完全;
- (2) 随着 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 反应时间增长, 硅纳米结构深度先增大后减小, 硅纳

米结构的反射率先减小后增大，这主要是因为反应时间增长，硅表面沉积的 Cu 颗粒越来越多，作为催化剂加快了下一步刻蚀反应的速率，所以硅纳米结构深度先增大；当反应时间继续增长时，硅表面沉积的 Cu 颗粒过量，参与反应的 Cu 颗粒饱和了，过量的 Cu 颗粒聚集形成了尺寸更大的颗粒，这些过量的 Cu 一定程度上阻碍了刻蚀反应的进行，导致硅纳米结构深度减小，反射率增大。

(3) 硅纳米结构的反射率随 H₂O₂ 含量增大呈现出先减小后增大的趋势，这是因为 H₂O₂ 含量增大，Si 被氧化为 SiO₂ 的速率逐渐加快，刻蚀反应的速率也加快，硅纳米结构深度逐渐增大。当 H₂O₂ 含量增大到 2% 和 2.5% 时，硅纳米结构深度变得异常的大，同时硅纳米结构的宽度也很大，形成了一道一道的“矩形凹坑”，光入射进来后反射次数反而减小了，反射率增大。

(4) 随着刻蚀反应时间增长，硅纳米结构深度呈现出先增大后减小的趋势，反射率呈现出先减小后增大的趋势，这主要是因为刻蚀反应时间增长，HF 腐蚀 SiO₂ 的反应能充分地进行，使得硅纳米结构深度不断增大，光入射进来，反射次数增多，逃逸出去的光很少，反射率不断地下降。当刻蚀时间进一步加长时，硅片表面横向腐蚀的速度加快，纵向腐蚀的速度减慢，硅纳米结构的深度减小但是横向宽度加长，入射光照射进来后在纳米结构中反射次数反而减小，反射率自然上升。

(5) 制备硅纳米结构的最优工艺参数为：Cu(NO₃)₂ 浓度为 0.015 mol/L；H₂O₂ 含量为 1% 或 1.5%；Cu(NO₃)₂ 溶液反应时间为 30 s 或 40 s；H₂O₂/HF 混合溶液反应时间为 3 min 或 4 min。

第 5 章 钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池的研究

5.1 引言

在上一章中我们重点研究了硅纳米结构的制备工艺参数的优化，制备好的硅纳米结构在上下表面镀好电极就成为了一个最简单的黑硅太阳能电池，由于金属 Ag 与 N 型半导体黑硅的功函数不同，因此黑硅能直接跟金属 Ag 构成电池且具有良好的光伏效应。目前常见的钙钛矿/硅基叠层电池主要分为四端机械叠层结构和两端集成叠层结构，机械堆叠结构制备方法简便，不用考虑电流匹配问题，可以充分发挥各个子电池的光电特性，在易用性上远远超过集成一体化结构，唯一的缺点是需要用到四个电极（其中三个为透明电极）。本文组装的四端机械堆叠器件分为上下两部分，下部分为钙钛矿电池，上部分为黑硅太阳能电池，光从下方射入先照射到钙钛矿电池上，钙钛矿电池主要吸收短波长光，而黑硅电池主要吸收长波长光，因此电池器件在全波段范围内都能有较高的光吸收率。本文先在硅纳米结构的基础上制备出黑硅太阳能电池，再和钙钛矿电池组成四端机械叠层结构，对覆盖在钙钛矿上的黑硅太阳能电池进行了 I-V 测试。

5.2 四端串联叠层太阳能电池的性能研究

本文选用电阻率为 $0.6\text{-}0.8 \Omega\cdot\text{cm}$ 的 N 型 $<100>$ 晶向双面抛光硅片，其中厚度为 $450 \mu\text{m}$ 。采用上章得到的最优工艺参数制备硅纳米结构，即将经过抛光、制绒后的硅片置入 0.015 mol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，反应 30 s 或 40 s ，再立即放入 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液中（ H_2O_2 含量为 1% 或 1.5%），反应 3 min 或 4 min ，得到下一步需要的硅纳米结构。

将制备得到的硅纳米结构，上面溅射上透明的 ITO 电极，在未刻蚀的背面溅射一层 Ag 电极，电极均通过磁控溅射的方法镀上，得到黑硅太阳能电池，如图 5-1 所示。

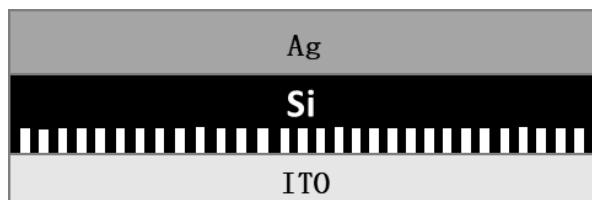


图 5-1 黑硅太阳能电池结构示意图

采用上一章优化的工艺参数，制备了 8 种不同工艺参数的黑硅太阳能电池，详细工艺参数如表 5-1 所示。

表 5-1 制备硅纳米结构的具体工艺参数

序号	Cu(NO ₃) ₂ 浓度 (mol/L)	Cu(NO ₃) ₂ 溶液反 应时间 (s)	H ₂ O ₂ 含量 (%)	H ₂ O ₂ /HF 混合溶液反应 时间 (min)
1	0.015	30	1	3
2	0.015	30	1	4
3	0.015	40	1	3
4	0.015	40	1	4
5	0.015	30	1.5	3
6	0.015	30	1.5	4
7	0.015	40	1.5	3
8	0.015	40	1.5	4

硅纳米结构上下表面的电极均采用磁控溅射法来制备将上一节不同参数制备的 8 个黑硅太阳能电池分别置于第三章效率最佳的钙钛矿太阳能电池上方（效率值为 15.79%），让光从下方射出，先照射到钙钛矿电池上，钙钛矿吸收其中一部分的光，透射过去的光继续照射到黑硅太阳能电池表面，如图 5-2 所示。利用 I-V 测试系统对置于上方的黑硅太阳能电池进行了性能测试。因为本文采用的是机械堆叠结构，叠层太阳能电池的转换效率为两子电池效率之和。



图 5-2 钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池结构图

将放置好的串联叠层太阳能电池器件在已调试好的模拟太阳光条件下进行

测试。不同硅纳米结构工艺参数制得的黑硅太阳能电池的 J-V 曲线如图 5-3 所示；各个黑硅电池器件的光电性能参数如表 5-2 所示。由表可知，不同硅纳米结构工艺参数制得的黑硅太阳能电池的光电性能参数中，开路电压变化很小，基本在 0.7-0.8 V 范围内，而短路电流密度变化范围比较大，6 号电池的短路电流密度达到了最大，但它的填充因子却很小，最终效率只有 4.13%；5 号电池的短路电流密度不大，但填充因子达到了 41.62%，所以它的转换效率也达到了八个电池的最高，为 4.27%。综上所述，我们采用最优工艺参数制备的钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池的转换效率为：20.06%（15.79%+4.27%）。最优工艺参数制得的钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池的 J-V 曲线图如图 5-4 所示。

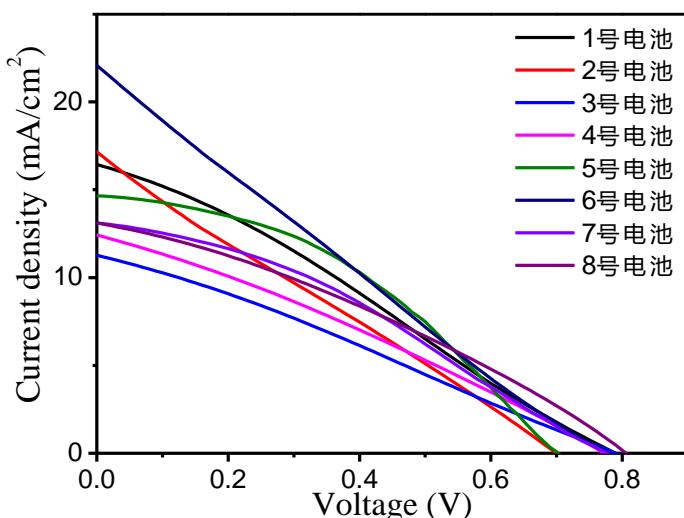


图 5-3 不同硅纳米结构工艺参数制得的黑硅太阳能电池的 J-V 曲线

表 5-2 不同硅纳米结构工艺参数制得的黑硅太阳能电池性能参数表

序号	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
1	0.79	16.44	28.34	3.68
2	0.7	17.15	25.16	3.02
3	0.79	11.27	27.64	2.46
4	0.77	12.42	29.39	2.81
5	0.7	14.66	41.62	4.27
6	0.78	22.09	23.97	4.13
7	0.78	13.11	33.73	3.45
8	0.81	13.10	31.94	3.39

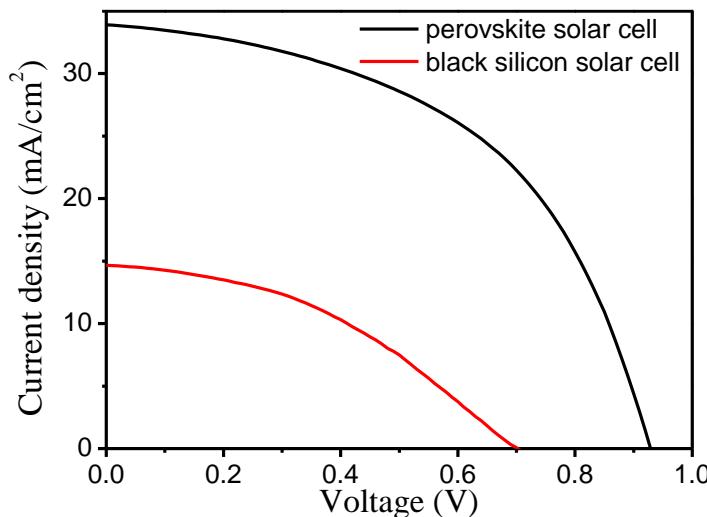


图 5-4 最优工艺参数制得的钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池的 J-V 曲线图

为了比较本工作中制备的钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池和其它最近报道的叠层太阳能电池之间的光电性能，如下表 5-3 所示，其对比结果证实了本文制备的钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池具有更好的光电转换性能。

表 5-3 钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池与其它四端串联叠层太阳能电池光电性能对比

电池构成	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)	Total PCE(%)	Reference
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.82	14.5	51.9	6.2	13.4	67
c-Si	0.69	13.7	76.7	7.2		
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.87	17.5	68.0	10.36	18.18	68
SHJ	0.68	14.6	77.6	7.82		
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	1.025	17.5	71.0	12.7	17.0	69
mc-Si	0.547	11.1	70.4	4.3		
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	1.05	14.6	75.1	11.5	15.5	70
CIGS	0.56	10.2	69.6	4.0		
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	1.08	16.69	75.0	13.52	19.08	71
CH ₃ NH ₃ Pb _{0.75} Sn _{0.25} I ₃	0.76	9.14	80.0	5.56		
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0.93	33.84	50.18	15.79	20.06	本文
b-Si	0.7	14.66	41.62	4.27		

5.3 本章小结

从第 4 章选取了 8 组性能较好的硅纳米结构的制备工艺参数，以此为基础制备硅纳米结构，在硅纳米结构的上下端分别镀上 Ag 电极和 ITO 电极，将制备好的黑硅太阳能电池置于钙钛矿电池上方，让光从下方入射，经过钙钛矿电

池最后照射到黑硅表面，对 8 个黑硅太阳能电池进行了 I-V 测试，得到的结论如下：

四端串联叠层太阳能电池的转换效率最高为 20%。性能最佳的串联叠层太阳能电池的制备工艺参数分别为：①钙钛矿太阳能电池： TiO_2 致密层旋涂速率为 3000 rpm/min、 TiO_2 介孔层旋涂液中浆料与乙醇的比例为 1:6、钙钛矿前驱体旋涂液中 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的物质的量之比为 1:1；②黑硅太阳能电池： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 0.015 mol/L、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间为 30 s、 H_2O_2 含量为 1.5%、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间为 3 min。

结 论

本文研究了钙钛矿电池各层的制备及性能表征和黑硅纳米结构的制备工艺及参数优化，最终制备了钙钛矿/黑硅串联叠层太阳能电池，经过一系列的表征测试，得到以下结论：

(1) 通过溶液法制备了钙钛矿电池，发现旋涂速率对 TiO_2 致密层的表面微观形貌有很大的影响，旋涂速率在 3000 rpm/min 时 TiO_2 致密层薄膜最为致密，粗糙度最小仅为 6.63 nm；对 TiO_2 介孔层旋涂液中 TiO_2 浆料与乙醇的质量比这一参数进行了探究，确定了质量比为 1:6 时介孔层薄膜透射率，最高处达到了 98.33%，且该质量比制备得到的电池器件的效率达到了 15.79%；钙钛矿层旋涂液中 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比例等于 1 时钙钛矿薄膜最为平整致密，钙钛矿电池器件的转换效率最高，达到了 13.16%；当 PbI_2 过量时钙钛矿层的载流子复合率最高， PbI_2 不过量时钙钛矿层的载流子复合率很低，这有利于空穴传输层和电子传输层获得充足的载流子；

(2) 通过湿法刻蚀成功制备了硅纳米结构，并对 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间、 H_2O_2 含量、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间这四个参数对硅纳米结构和性能的影响进行了探究，最终得到的优化参数为： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 0.015 mol/L； H_2O_2 含量为 1% 或 1.5%； $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间为 30 s 或 40 s； $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间为 3 min 或 4 min；

(3) 用硅纳米结构的优化工艺参数制备了一批黑硅太阳能电池，这批黑硅电池与转换效率最高的钙钛矿电池（15.79%）组成串联叠层结构，对这批黑硅太阳能电池进行了 I-V 测试，结果表明黑硅太阳能电池在串联结构中效率最高为 4.27%；

(4) 通过优化工艺参数最后制得的钙钛矿/黑硅叠层太阳能电池转换效率最高可达 20%；其中钙钛矿太阳能电池各层薄膜的最佳工艺参数为： TiO_2 电子传输层旋涂速率为 3000 rpm/min、 TiO_2 介孔层旋涂液中浆料与乙醇的比例为 1:6、钙钛矿前驱体旋涂液中 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的物质的量之比为 1:1；黑硅太阳能电池的最佳工艺参数为： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 0.015 mol/L、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应时间为 30 s、 H_2O_2 含量为 1.5%、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 混合溶液反应时间为 3 min。

参考文献

- [1] 蒋亮, 崔赛, 杨超, 等. 硅基太阳能电池板概述[J]. 农村经济与科技, 2018, 29 (24): 295-297.
- [2] Yoshikawa K, Kaisaki H, Yoshida W, et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%[J]. Nature Energy, 2017, 2 (5): 17032.
- [3] Pazos L M, Xiao T P, Yablonovitch E. Fundamental Efficiency Limit of Lead Iodide Perovskite Solar Cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9 (7): 1703-1711.
- [4] Her T H, Finlay R J, Wu C, et al. Microstructuring of Silicon with Femtosecond Laser Pulses[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73 (12): 1673-1675.
- [5] Haase F, Holleman C, Schaefer S, et al. Laser Contact Openings for Local Poly-Si-Metal Contacts Enabling 26.1%-Efficient POLO-IBC Solar Cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 186 (9): 184-193.
- [6] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131 (17): 6050-6051.
- [7] Zheng J, Lau C F J, Mehrvarz H, et al. Large Area Efficient Interface Layer Free Monolithic Perovskite/Homo-Junction-Silicon Tandem Solar Cell with over 20% Efficiency[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11 (9): 2432-2443.
- [8] Snaith H J. Perovskites: The Emergence of A New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, (21): 3623-3630.
- [9] 丁雄傑, 倪露, 马圣博, 等. 钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展[J]. 物理学报, 2015, 64 (3): 95-105.
- [10] 王福芝, 谭占鳌, 戴松元, 等. 平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展[J]. 物理学报, 2015, 64 (3): 401-420.
- [11] Liang K, Mitzi D B, Priks M T. Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using A Versatile Two-Step Dipping Technique[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10 (1): 403-411.
- [12] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%[J]. Scientific Reports, 2012, 2 (8): 591-603.

- [13] Edri E, Kirmayer S, Cahen D, et al. High Open-Circuit Voltage Solar Cells Based on Organic-Inorganic Lead Bromide Perovskite[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4 (6): 897-902.
- [14] De Wolf S, Holovsky J, Moon S J, et al. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation To Photovoltaic Performance[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5 (6): 1035-1039.
- [15] 郭忠全, 赵璇, 郭颖. ITO 窗口层光子晶体对 GaN 基 LED 性能的调控[J]. 半导体技术, 2019 (9): 95-103.
- [16] Ke W, Fang G, Wang J, et al. Perovskite Solar Cell with An Efficient TiO₂ Compact Film[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (18): 15959-15965.
- [17] Liu D, Kelly T L. Perovskite Solar Cells with A Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques[J]. *Nature Photonics*, 2013, 8 (2): 133-138.
- [18] Lee J W, Seol D J, Cho A N, et al. High-Efficiency Perovskite Solar Cells Based on the Black Polymorph of HC(NH₂)₂PbI₃.[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (29): 4991-4998.
- [19] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2 (12): 6022-6025.
- [20] Christians J A, Fung R C M, Kamat P V. An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 136 (2): 758-764.
- [21] Sepalage G A, Meyer S, Pascoe A, et al. Copper(I) Iodide as Hole-Conductor in Planar Perovskite Solar Cells: Probing the Origin of J-V Hysteresis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25 (35): 5650-5661.
- [22] Qin P, Tanaka S, Ito S, et al. Inorganic Hole Conductor-Based Lead Halide Perovskite Solar Cells with 12.4% Conversion Efficiency[J]. *Nature communications*, 2014, 5 (11): 3834-3852.
- [23] Chavhan S, Miguel O, Grande H J, et al. Organo-Metal Halide Perovskite-Based Solar Cells with CuSCN as the Inorganic Hole Selective Contact[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (32): 12754-12760.
- [24] Xie M, Lu H, Zhang L, et al. Fully Solution-Processed Semi-Transparent Perovskite Solar Cells With Ink-Jet Printed Silver Nanowires Top Electrode[J]. *Solar RRL*, 2018, 2 (2): 1770152.

- [25] Marchioro A, Teuscher J, Friedrich D, et al. Unravelling the Mechanism of Photoinduced Charge Transfer Processes in Lead Iodide Perovskite Solar Cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8 (3): 250-255.
- [26] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131 (17): 6050-6051.
- [27] Salim T, Sun S, Abe Y, et al. Perovskite-Based Solar Cells: Impact of Morphology and Device Architecture on Device Performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (17): 8943-8969.
- [28] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites[J]. *Science*, 2012, 338 (6107): 643-647.
- [29] Jeng J Y, Chen K C, Chiang T Y, et al. Nickel Oxide Electrode Interlayer in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite/PCBM Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (24): 4107-4113.
- [30] Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell[J]. *Nanoscale*, 2011, 3 (10): 4088.
- [31] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential Deposition as A Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells[J]. *Nature*, 2013, 499 (7458): 316-319.
- [32] Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition[J]. *Nature*, 2013, 501 (7467): 395-398.
- [33] Jeon N J, Lee J, Noh J H, et al. Efficient Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells Based on Pyrene Arylamine Derivatives as Hole-Transporting Materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (51): 19087-19090.
- [34] Thompson D. Newcomer Juices Up the Race to Harness Sunlight[J]. *Science*, 2013, 342 (6165): 1438-1439.
- [35] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated Through Intramolecular Exchange[J]. *Science*, 2015, 348 (6240): 1234-1237.
- [36] Koynov S, Brandt M S, Stutzmann M. Black Nonreflecting Silicon Surfaces for Solar Cells[J]. *Applied physics letters*, 2006, 88 (20): 203107.
- [37] Peng K Q, Yan Y J, Gao S P, et al. Synthesis of Large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry[J]. *Advanced materials*, 2002, 14 (16): 1164-1167.

- [38] Vorobyev A Y, Guo C. Direct Creation of Black Silicon Using Femtosecond Laser Pulses[J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (16): 7291-7294.
- [39] Garnett E, Yang P. Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells[J]. Nano Letters, 2010, 10 (3): 1082-1087.
- [40] Hsu C M, Connor S T, Tang M X, et al. Wafer-Scale Silicon Nanopillars and Nanocones by Langmuir-Blodgett Assembly and Etching[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93 (13): 133109.
- [41] Jansen H, Gardeniers H, Boer M D, et al. A Survey on the Reactive Ion Etching of Silicon in Microtechnology[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1996, 6 (1): 14-28.
- [42] Ephrath L M. ChemInform Abstract: Selective Etching of Silicon Dioxide Using Reactive Ion Etching with Fluoromethane-Molecular Hydrogen[J]. Cheminform, 1999, 10 (49): 1419-1421.
- [43] Schwartz G. Reactive ion etching of silicon[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2007, 16 (2): 410-423.
- [44] Peng K Q, Hu J J, Yan Y J, et al. Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles[J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16 (3): 387-394.
- [45] Peng K Q, Xu Y, Wu Y, et al. Aligned single-crystalline Si Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications[J]. Small, 2005, 1 (11): 1062-1067.
- [46] Koynov S, Brandt M S, Stutzmann M. Black Multi-Crystalline Silicon Solar Cells[J]. Rapid Research Letters, 2006, 1 (2): 53-55.
- [47] He C L, Yang X F, Ma G F, et al. Fabrication of Anti-Reflecting Silicon Surfaces for Solar Cells Using Ag Assisted Chemical Etching[J]. Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2007, 13 (6): 717-720.
- [48] Toor F, Branz H M, Page M R, et al. Multi-Scale Surface Texture to Improve Blue Response of Nanoporous Black Silicon Solar Cells[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99 (10): 103501.
- [49] Liu Y , Lai T , Li H , et al. Nanostructure Formation and Passivation of Large-Area Black Silicon for Solar Cell Applications[J]. Small, 2012, 8 (9): 1392-1397.
- [50] Jiang Y, Shen H, Pu T, et al. High Efficiency Multi-Crystalline Silicon Solar Cell with Inverted Pyramid Nanostructure[J]. Solar Energy, 2017, 142 (11): 91-96.
- [51] Werner J, Niesen B, Ballif C. Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: Marriage of Convenience or True Love Story—An Overview[J]. Advanced Materials

- Interfaces, 2018, 5 (1): 3-9.
- [52] Hu J, Cheng Q, Fan R, et al. Recent Development of Organic-Inorganic Perovskite-Based Tandem Solar Cells[J]. Solar RRL, 2017, 1 (6): 1700045.
- [53] Zhao D, Yu Y, Wang C, et al. Low-Bandgap Mixed Tin-Lead Iodide Perovskite Absorbers with Long Carrier Lifetimes for All-Perovskite Tandem Solar Cells[J]. Nature Energy, 2 (4): 17018.
- [54] Sheng R, Hörantner M T, Wang Z, et al. Monolithic Wide Band Gap Perovskite/Perovskite Tandem Solar Cells with Organic Recombination Layers[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121 (49): 27256-27262.
- [55] Forgács D, Gil-Escríg L, Pérez-Del-Rey D, et al. Efficient Monolithic Perovskite/Perovskite Tandem Solar Cells[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7 (8): 160-171.
- [56] Rajagopal A, Yang Z, Jo S B, et al. Highly Efficient Perovskite-Perovskite Tandem Solar Cells Reaching 80% of the Theoretical Limit in Photovoltage[J]. Advanced Materials, 2017, 29 (34): 1702140.
- [57] Eperon G E, Hörantner M T, Snaith H J. Metal Halide Perovskite Tandem and Multiple-Junction Photovoltaics[J]. Nature Reviews Chemistry, 2017, 1 (12): 0095.
- [58] Leijtens T, Prasanna R, Bush K A, et al. Tin-Lead Halide Perovskites with Improved Thermal and Air Stability for Efficient All-Perovskite Tandem Solar Cells[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2 (11): 2450-2459.
- [59] Tan H, Che F, Wei M, et al. Dipolar Cations Confer Defect Tolerance in Wide-Bandgap Metal Halide Perovskites[J]. Nature Communications, 2018, 9 (1): 3100.
- [60] Noh J H, Im S H, Heo J H, et al. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells[J]. Nano letters, 2013, 13 (4): 1764-1769.
- [61] White T P, Lal N N, Catchpole K R. Tandem Solar Cells Based on High-Efficiency C-Si Bottom Cells: Top Cell Requirements for > 30% Efficiency[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2013, 4 (1): 208-214.
- [62] Lal N N, White T P, Catchpole K R. Optics and Light Trapping for Tandem Solar Cells on Silicon[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2014, 4 (6): 1380-1386.
- [63] Löper P, Moon S J, De Nicolas S M, et al. Organic-Inorganic Halide Perovskite/Crystalline Silicon Four-Terminal Tandem Solar Cells[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17 (3): 1619-1629.
- [64] Park I J, Park J H, Ji S G, et al. A Three-Terminal Monolithic Perovskite/Si

- Tandem Solar Cell Characterization Platform[J]. Joule, 2019, 3 (3): 807-818.
- [65] Lal N N, Dkhissi Y, Li W, et al. Perovskite Tandem Solar Cells[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7 (18): 1602761.
- [66] 李春静, 杨瑞霞, 田汉民. 钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的研究进展[J]. 物理, 47 (6): 367-375.
- [67] Löper P, Moon S J, De Nicolas S M, et al. Organic-Inorganic Halide Perovskite/Crystalline Silicon Four-Terminal Tandem Solar Cells[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17 (3): 1619-1629.
- [68] Werner J, Dubuis G, Walter A, et al. Sputtered Rear Electrode with Broadband Transparency for Perovskite Solar Cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 141 (6): 407-413.
- [69] Bailie C D, Christoforo M G, Mailoa J P, et al. Semi-Transparent Perovskite Solar Cells for Tandems with Silicon and CIGS[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8 (3): 956-963.
- [70] Yang Y, Chen Q, Hsieh Y T, et al. Multilayer Transparent Top Electrode for Solution Processed Perovskite/Cu(In, Ga)(Se, S)2 Four Terminal Tandem Solar Cells[J]. ACS Nano, 2015, 9 (7): 7714-7721.
- [71] Yang Z, Rajagopal A, Chueh C C, et al. Stable Low-Bandgap Pb-Sn Binary Perovskites for Tandem Solar Cells[J]. Advanced Materials, 2016, 28 (40): 8990-8997.

致 谢

时光匆匆，两年半的研究生生涯马上就要落下帷幕了，曾经我很希望快点毕业，可真到了要毕业的时候又是很不舍。两年半的点点滴滴都浮现在我眼前，初来哈工大（深圳）时的兴奋，刚进实验室时的迷茫彷徨，做出一点点成果时的喜悦……一切的一切好像就在昨天。在这段时间内，我受到了太多人的帮助，也成长了很多，在此我想一一致谢。

首先我要感谢我的导师—宋申华老师，宋老师是一位非常细心、和蔼可亲的老师，他在科研工作上一丝不苟的态度为我们树立了一个很好的榜样，在生活上宋老师也给予了我最大的支持，在此我表示最大的敬意。与此同时，宋老师将我派送到深圳清华大学研究院参与课题研究相关工作，在这段校外实习经历中我收获颇丰。

其次我要感谢我在清华研究院的导师—檀满林老师，檀老师是一位非常开明的老师，他渊博的理论知识、开阔的思维方式、严格的科研态度无不影响着我的科研生活。从课题的选立、方向的确定到实验过程中遇到的问题，檀老师都给予了我最大的帮助。我还要感谢田勇师兄和付晓宇同学，在生活上和实验上他们都对我帮助很大。另外我还要感谢我所在的低碳能源实验室的其他老师和工作人员，他们为我提供了实验资金和实验所需要的设备，在能做到的最大范围内几乎满足了我的所有需求，再次感谢他们。

最后要感谢我的室友和我的家人，他们是最可爱的人，很开心人生路上有他们相伴，这段时光会一直在我心中。