

# 石墨烯硅异质结光伏电池

## 纳米材料与器件期末文献阅读总结

Venci Freeman

(上海交通大学，微电子科学与工程)

**摘要：**本文是纳米材料与器件课程的文献阅读总结报告。光伏电池在近年来发展迅速，而石墨烯的优异电学与光学性质在光伏技术中有巨大的应用潜力，并已取得了一些研究成果。本文通过对选择的评论文献进行阅读和总结，粗略地阐释了基于石墨烯的光伏电池的原理，并尝试总结了相关领域的一些发展历程和较新的成果，并在末尾给出了对于基于石墨烯的光伏电池未来发展的一些个人看法和对文献的总结性评述。

**关键词：**石墨烯；硅；光伏电池；光伏电池

### 1 绪论

#### 1.1 文献信息简介

本文选择的文献来自于 2018 年底发表于 Advanced Materials Interfaces 的 *Progress of Graphene-Silicon Heterojunction Photovoltaic Devices*<sup>[1]</sup>，这篇综述性文章回顾了石墨烯硅异质结太阳能光伏电池的最新发展并进行了讨论。

#### 1.2 文献的文章结构

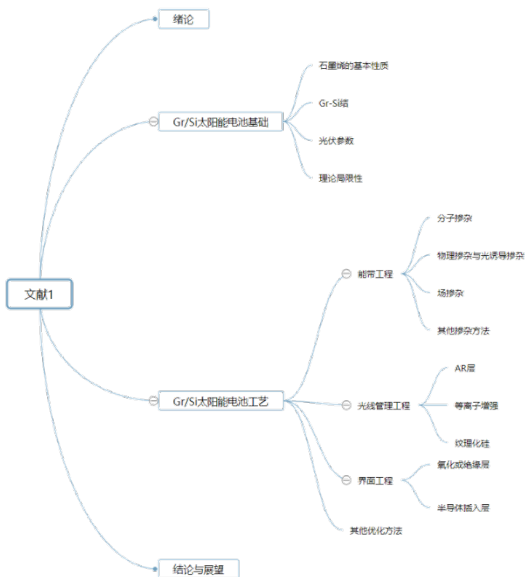


图 1 文献的文章结构

#### 1.3 原论文的概述

##### 1.3.1 主题及类别

原论文的主题是近些年研究中的石墨烯硅异质结光伏电池的原理和工艺制造方法，是一篇综述评论性质的论文。

##### 1.3.2 背景

论文的背景是近年来石墨烯材料广泛被运用，而太阳能光伏电池也发展迅速，论文基于近年来大量的相关研究进行了总结概况和未来预测。

##### 1.3.3 正确性

论文共引用了 117 条参考文献，其中大部分是近十年来的研究。囿于自己的阅读能力和时间，我只粗略浏览了其中十来条论文原文，基本都来自于《纳米快报》、《应用物理快报》、《表面科学报告》、《物理化学杂志》、《自然材料》等国外知名权威期刊，正确性较高。

##### 1.3.4 主要贡献

论文主要回顾了近年来石墨烯硅异质结太阳能光伏电池的最新发展并进行了讨论。

##### 1.3.5 启发

读罢论文，我得到的最主要启发有两个方面：

一是在物理化学基础一章，虽然大部分的参数和性质都是课上已经学到的，但我并不非常了解这些参数和性质对石墨烯的实际应用有哪些好的或坏的影响，而且我也没有细致考虑过这些性质的物理解释和相互之间的联系。读过后对石墨烯性质及应用的更加深刻，这是收获之一；

另一方面，在工艺一章，我读到了一些已经有了解的工艺方法，也了解到了一些此前没有听说过的方法。除此之外，每一部分都简要介绍了相关工艺方法的原理和缺点，并提出了一些相关技术的前景展望。这些信息对我这方

面知识的构建，以及视野的拓展有很大帮助，也为将来的学习和研究提供了一些见解。更详细的一些启发和想法见诸最后一章。

#### 1.4 本文写作逻辑与方式

本文作为对本综述论文的总结笔记，第二部分会提取原文关于石墨烯硅异质结光伏电池的基础性质和相关参数的信息并基于课程上学到的信息进行解释，第三部分则会总结相关的工艺研究，而在最后一部分将给出个人的一些阅读体会和总体的思考。

## 2 基础

石墨烯(Graphene, 以下也称 Gr)具有的多种优异的物理化学性质使之成为近些年最炙手可热的材料。而另一方面，随着环境保护理念的增强，太阳能光伏电池也引起了很多研究者的关注。探索石墨烯在光伏电池方面的应用是非常自然的。而近十年来石墨烯硅异质结光伏电池的效率提高了十倍以上，因此非常具有前景。

原文在石墨烯硅异质结光伏电池基础这一章主要介绍了石墨烯的基本性质，石墨烯-硅肖特基结，一些光伏参数和理论的局限性。以下分点进行总结和解释。

### 2.1 石墨烯基本性质

#### 2.1.1 透射率/吸光率

文章的这一节主要介绍了用菲涅尔方程计算石墨烯透射率的方法，以及透射率(吸光率)和电阻对石墨烯作为光伏材料的影响。

课程上我们已经学到，石墨烯在真空条件下的电子迁移率可达到  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。而在石墨烯的能带结构中布里渊区边界的高对称点上存在具有线性色散关系的上下锥形结构，这种锥形结构称为狄拉克锥，而锥的中心点被称为狄拉克点，围绕狄拉克锥的电子的垂直跃迁是石墨烯中唯一的跃迁类型。因此，石墨烯的光透射率是可以理论计算的。菲涅尔方程中的精细结构常数头一次知道这个常数，看了一些资料，感觉挺神奇

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = 1/137.03599913$$

而石墨烯的光透射率由菲涅尔方程可求得为

$$T = (1 - \frac{\pi\alpha}{2})^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 0.977$$

即吸光率为 2.3% 课上讲到了，但之前没有想过这个东

西是可以算出来的，对于实际的光伏应用来说偏低，所以 Gr/Si 光伏电池中，光电效应主要发生在硅衬底中。

#### 2.1.2 薄层电阻

石墨烯的薄层电阻高于其他制造肖特基结的金属材料，但仍然不足以制造高效的光伏电池，所以掺杂仍然是必要的。

### 2.2 Gr-Si 结

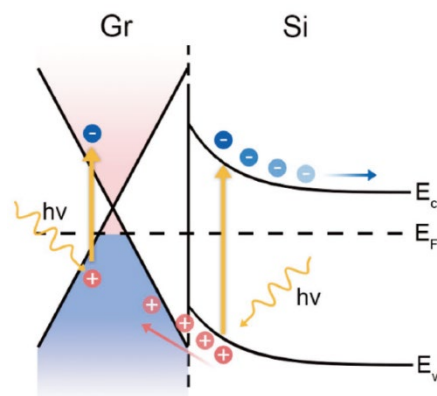


图 2 典型 Gr-Si 肖特基结能带图

文章的这一节主要介绍了石墨烯-硅肖特基结的原理和制造方法。

#### 2.2.1 原理

Gr 与 Si 间建立接触时会发生电荷转移，直到各个费米能级与其功函数差异对齐为止，在 Si 中形成耗尽层，耗尽层中的固定离子与石墨烯形成内置电场，将能带向上弯曲，光照时硅衬底可以以高于带隙的能量吸收光子并生成电子-空穴对，逐渐积累便形成光电流。

关于石墨烯-硅肖特基结的能带，在期中作业中就有了一些基础的了解。从硅注入到石墨烯中的电子使石墨烯中的费米能级升高，导致费米能级差。

#### 2.2.2 制造方法

通常的 Gr-Si 肖特基结选择 n 型硅衬底，并通过转移方法制造：

- 1) 通过 CVD 在金属衬底上制备石墨烯；
- 2) 涂覆保护性有机材料，如 PMMA 聚甲基丙烯酸甲酯；
- 3) 将金属衬底溶解；
- 4) 将含有保护膜的石墨烯薄膜沉积到硅基板上；
- 5) 用丙酮去除保护性有机材料。

### 2.3 光伏参数

文章的这一节主要介绍了一些评估光伏电池性能的主要参数，包括：

### 2.3.1 开路电压( $V_{oc}$ )

在开路状态下阳光照射时,电子和空穴在肖特基结不同位置聚集形成光电压,其方向与内置电场相反,而在开路时电压最后会达到一个最大值,即开路电压。

### 2.3.2 短路电流密度( $J_{sc}$ )

相似地,在短路状态下,所有载流子通过外部电路移动,产生最大电流密度。

### 2.3.3 填充因数(FF)

将光伏电池有效区域算入短路电流密度,得到短路电流  $I_{sc}$ 。而将光伏电池最大输出功率写作  $P_{max}$ , 则填充因数

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

### 2.3.4 功率转换效率(PCE)

功率转换效率指光伏电池收集的太阳能量的比例。将入射光功率写作  $P_{in}$ , 有

$$PCE = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

### 2.3.5 外部/内部量子效率(EQE/IQE)

EQE 是光伏电池输出的载流子数量与固定能量的入射光子数量之比, 为

$$EQE = \frac{I_{ph}/e}{P_{in}/h\nu}$$

其中  $I_{ph}$  为光电流,  $e$  为元电荷,  $\nu$  是入射光子的频率,  $h$  为普朗克常数。

相似地, IQE 为光伏电池输出的载流子数量与电池吸收固定能量的光子数量之比, 为

$$IQE = \frac{EQE}{1 - R - T}$$

其中  $R$  为反射率,  $T$  为透射率, 即减去反射和投射过程中损失的光子。

## 2.4 理论局限性

上述参数可以定量描述光伏电池的性能, 但实际过程中还有一些没有考虑到的因素。文章的这一节便主要介绍了这些理论局限性, 并介绍了肖克利等人的 S-Q 模型和里希特等用俄歇复合合法评估效率极限的方法。

能量大于带隙的光子会有一部分转化为热能, 而不能完全转化为电能, 因此最大功率转换效率受到半导体带隙限制。而 Gr/Si 光伏电池中, 光电效应主要发生在硅中, 而硅的带隙为 1.12eV 半导体物理学过, 限制了电池性能。

而如果用里希特的模型计算, 可以得到 Gr/Si 光伏电池的理论参数如表 1 所示

表 1 Gr/Si 光伏电池理论参数

$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	PCE
0.761	43.31	89.26	29.43

而若考虑寄生电阻(主要包括串联电阻和分流电阻两种), 光伏电池的 I-V 特性可表示为

$$I = I_{ph} - I_s \exp\left[\frac{e(V + IR_s)}{nkT}\right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}$$

由上述模型可以看出, 串联电阻对效率的影响很大, 降低石墨烯的薄层电阻可以有效提高光伏电池性能。在半导体物理中我们学过, 掺杂可以有效地改变电学特性, 因此在此处我们也可以对石墨烯硅异质结器件进行掺杂。

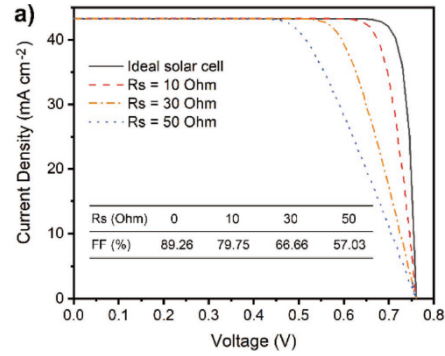


图 4 串联电阻伏安特性及 FF

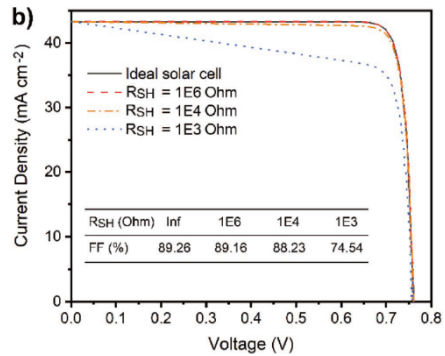


图 5 分流电阻伏安特性及 FF

## 3 工艺

石墨烯硅异质结有一个大的内建电场, 有利于电子和空穴的分离。但是最初的 Gr/Si 光伏电池效率仅为 1.65%。过去十年主要用三方面的工艺将电池效率提升到了十倍以上。

原文在石墨烯硅异质结光伏电池工程这一章主要介绍了能带工程, 光管理工程和界面工

程三种提高光伏电池效率的方法,并分析了其原理。以下分点进行总结和解释。

### 3.1 能带工程

前文提到了石墨烯硅异质结大的内建电场,这是因为石墨烯与硅的费米能级对齐。而增大费米能级的差可以提高肖特基势垒,所以通常选择对石墨烯进行掺杂,也可以降低其薄层电阻。原文本节介绍了分子掺杂、物理掺杂与光诱导掺杂,以及场掺杂的原理和方法。

#### 3.1.1 分子掺杂

分子掺杂也用于碳纳米管硅太阳能电池。而由于石墨烯与碳纳米管的诸多相似性,因此可以采取相似的掺杂工艺。例如,使用硝酸(nitric acid)作为掺杂剂可以全面改善光伏电池的所有性能参数,其中单层 Gr/Si 电池效率从 1.92% 跃升至 8.31%;而  $\text{AuCl}_3$  也可以显著地改善石墨烯的功函数。

而分子掺杂改善性能的机理是 NH 被石墨烯吸收,随之与石墨烯上的羟基,羧基官能团发生反应,将其替换为硝酸盐官能团,吸引附近的电子,从而引入 p 型掺杂。掺杂后的石墨烯具有较高的功函数和较低的薄层电阻,从而更好地分离和运输载流子,从而改善了光伏器件的所有参数。

但这类掺杂剂大多是挥发性的,优化只能持续较短的一段时间(例如 1 天),因此稳定的分子掺杂是这一领域的重要研究课题。

#### 3.1.2 物理掺杂与光诱导掺杂

此两种掺杂的最初目的是解决分子掺杂的不稳定性问题。例如,用 Au 或 Pt 纳米颗粒覆盖石墨烯再进行 p 型掺杂,都能提高电池效率(前者可以提高到 10.2%),获得更稳定的开路电压,提高功函数,也能提高掺杂效果的持续时间(后者提高到了 10 天以上)。

而其机理是载流子密度随接触的的金属纳米颗粒的功函数增加而增加。物理掺杂的效率总体不及分子掺杂,但更为稳定,因此更有望投入实际应用。

而光诱导掺杂是用 P3HT(聚 3-己基噻吩)薄膜作为光敏层,可将光伏电池效率提升至 12.95%,且 30 天后仍能保持 90%的效果,稳定性很好。而在石墨烯顶部覆盖钛氧化物薄膜,可以吸收紫外线并产生电子-空穴对,而钛氧化物捕获空穴,电子则转移并对石墨烯形成掺

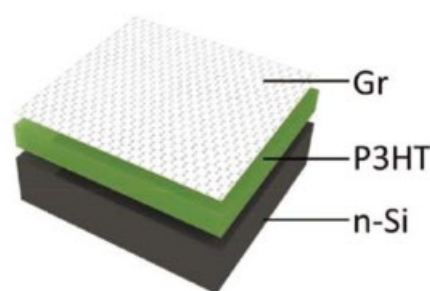


图 6 插入 P3HT 的 Gr/Si 光伏电池示意图

杂,也可得到 8.2%的效率,且保持 10 天。所以光诱导掺杂的稳定性也十分可观。图 7 和图 8 分别是此种电池在阳光和黑暗情况下的 I-V 特性曲线。

#### 3.1.3 场掺杂

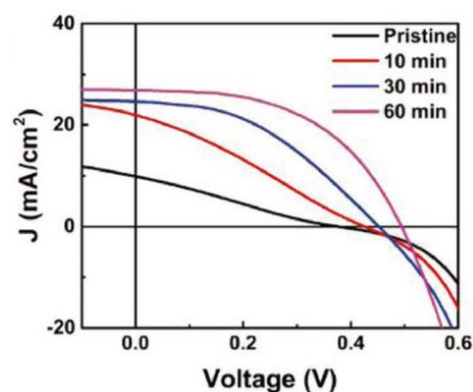


图 7 插入 P3HT 的 Gr/Si 电池光照时 J-V 特性

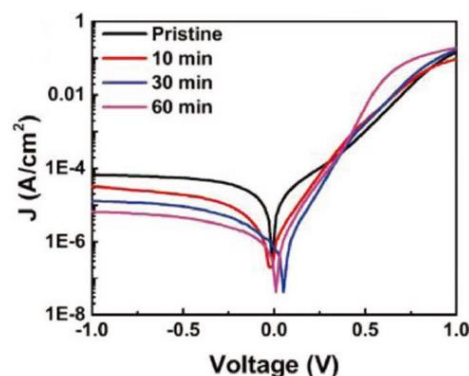


图 8 插入 P3HT 的 Gr/Si 电池黑暗时 J-V 特性

前已述及,载流子分离发生在内建电场中,因此增强内建电场是增强肖特基结的有效方法,可通过掺杂偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物(P(VDF-TrFE))作为铁电层,可以稳定地诱导石墨烯中的空穴掺杂,而 7 天后效率仅损失 6%,因此也较为稳定。

而氟化石墨烯作为绝缘体,也可插入到石墨烯与硅之间。氟具有很强的电子亲和力,碳-氟键可形成偶极子并产生垂直电场,从而在



石墨烯中产生 p 型掺杂，再加之分子掺杂硝酸和光诱导掺杂钛氧化物，光伏电池效率最高可达到 13.38%。

更简单有效的方法是利用外部栅极电压。栅极电压为负可以将电子抽出，从而形成空穴掺杂。这种方法在实际应用中可能不可行，但很好地展示了内建电场对光伏电池参数的影响。

### 3.1.4 其他掺杂方法

在其他的研究中，在 CVD 系统中用氨气合成掺杂氮的石墨烯，或使用硼粉，都可以提高肖特基势垒，但硼引起的原子缺陷会使载流子散射从而增加薄层电阻，这个问题仍未解决。

## 3.2 光线管理工程

光伏电池的主要效率损失之一是光的反射，因此光线管理对于提高光伏电池效率非常重要。原文本节介绍了增透膜，等离子增强和纹理化硅三种光线管理的方式。以下分别进行总结。

### 3.2.1 增透膜

降低反射率可以提高对光子的利用率。对于单层增透膜，垂直入射的反射率为

$$r = \left( \frac{n_{air}n_s - n^2}{n_{air}n_s + n^2} \right)^2$$

其中 $n_{air}$ 为空气折射率，而 $n_s$ 为衬底折射率， $n$ 为增透膜的折射率，可以看到空气折射率与衬底折射率相等时，反射率最小，因此折射率约为 2 的薄膜会有良好的增透作用。例如采用  $TiO_2$  涂层，光伏电池的效率增长至 14.5%，其对可见光高度透明，对其他光反射率从 40% 降至 10%。而采用  $V_2O_5$  最低可以将其降至 2%。

MgF <sub>2</sub>
ZnS
Ag 电极
石墨烯
SiO <sub>2</sub>
n-Si
In-Ga 合金电极

图 9 MgF<sub>2</sub>/ZnS 双层膜光伏电池结构

而用多层增透膜可以产生更好的效果。例如，MgF<sub>2</sub>，ZnS 双层膜的反射率分别为 1.4 和 2.5，这种双层膜系统达到的反射率仅为单层膜的 25%，这是因为两层的反射会相互干扰叠

加，最终可以获得 14.6% 的效率，且可改变光伏电池的颜色。

### 3.2.2 等离子增强

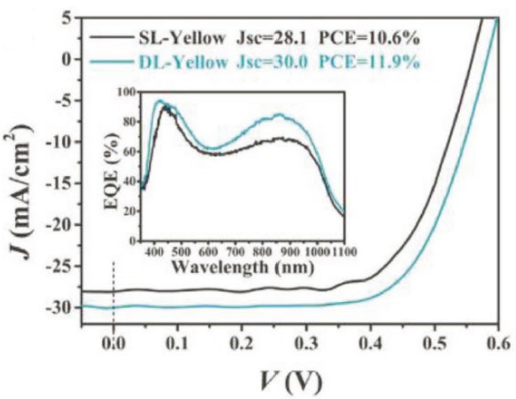


图 10 单层膜与双层膜电池的参数对比

文献的这一部分因为相关知识不足，所以尽管查阅了一些资料，还是不太懂相关原理……大致的意思是过渡金属纳米粒子常表现出等离子共振，而硅上纳米颗粒的等离子共振可以在附近产生近场增强效应，然后优先散射到硅衬底中，可以显著降低反射率，提高外部量子运输效率。

### 3.2.3 纹理化硅

在硅表面构建微纳米结构同样可以进行光管理。这种结构可以用蚀刻、生长或转移形成。例如利用碱性蚀刻在表面构建随机的倒金字塔结构，可以有效捕获光线和抑制表面重组，其反射率小于 5%，可以很大程度上提高光电流，但表面重组仍然消耗大部分能量，这个问题需要更进一步的研究。

## 3.3 界面工程

石墨烯硅异质结光伏电池中，光电流在硅衬底中产生，因此载流子需要穿过 Gr/Si 界面才能被手机，但制造过程中的残留材料(如保护材料 PMMA，蚀刻残留  $FeCl_3$ )会影响电学性质，并导致肖特基势垒不均匀。另一方面，干净的硅表面也存在表面状态，会增加载流子的复合率。原文本节介绍了相关的界面工程解决办法，包括氧化绝缘层，半导体插入层和一些其他的优化方法。

### 3.3.1 氧化绝缘层

硅表面厚度小于 2 nm 的氧化层会钝化界面，提高开路电压  $V_{oc}$  和填充因数 FF。合适厚度的氧化层既可以阻挡硅衬底的空穴，也可以阻挡来自石墨烯的电子，可以降低肖特基结

的反向电流从而提高输出功率。1.5 nm 厚度的本征氧化层可以将电池性能提升到 15.6%，而  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以及原子层沉积的  $\text{HfO}_2$  层也可以以相似的机理提高光伏电池输出功率，且相比于受湿度影响较大的硅氧化层更可控。

然后绝缘层这一段我也不太懂，我理解的意思是 GO 层和六方氮化硼等作为绝缘插入层可以起到钝化作用，也可以抑制重组，减小反向饱和电流，光伏电池效率可以达到 10.93%。

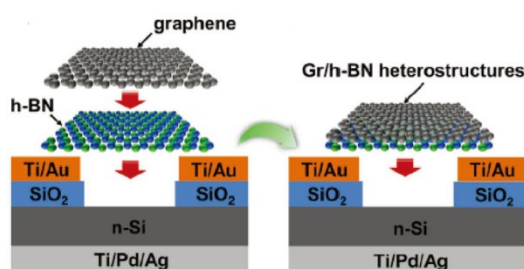


图 11 六方氮化硼绝缘插入层的制造

### 3.3.2 半导体插入层

半导体插入层在减少复合方面相比其他材料更加有效。例如，可使用 P3HT 等调整能带对准，其机理是硅衬底中的空穴可以跨过半导体插入层，而电子被阻挡，因此反向饱和电流减小，电池效率可达到 10.56%。或者，可以采用高功函数的  $\text{WO}_3$  等材料弯曲硅的能带，从而形成较强的内部电场，从而促进载流子的分离。

### 3.3.3 其他优化方法

其他研究中提到，在硅与铝电极间插入 0.5 nm 的 LiF 层可以改善背面接触，接触电阻减小到原来的三分之一，从而提高开路电压。

## 4 总结

总的来说，石墨烯硅异质结光伏电池有很重要的实际意义，也有巨大的潜力和广阔的前景。过去十年间 Gr/Si 光伏电池发展迅速，效率已提升至 15% 以上。而改善其性能的方法主要有三种，即：

- 1) 能带工程；
- 2) 光线管理工程；
- 3) 表面工程。

而也有以下一些问题阻碍了其发展，包括：

- 1) 器件稳定性；
- 2) 有效面积。

其中，器件稳定性与界面稳定性有关，因

此消除表面悬空键并进行封装以防止其直接暴露于空气中可以对此进行改善。目前通过选择掺杂方式、采用纳米厚度的高 K 节点氧化物并进行封装，已经可以达到一年以上的使用寿命。

而关于面积，几乎所有的 Gr/Si 电池都小于  $0.1\text{cm}^2$ ，而目前的研究方向是使用湿法转移技术转移大面积石墨烯。而腐蚀剂难以处理大面积的石墨烯膜，因此干法转移也在发展，但更有效的方法是直接在硅衬底上 CVD 生长石墨烯。

阅读本文献得到的主要收获，一是在物理化学基础一章了解到了这些已经听说过的参数和性质对石墨烯的实际应用的影响和其机理，也头一次知道这些参数相互之间的联系，例如我之前并没有想过透光率是可以通过理论准确推算的。读过后对石墨烯性质及应用的更加深刻，这是收获之一；

另一方面，在工艺一章，我读到了一些已经有了解的工艺方法，也了解到了一些此前没有听说过的方法。除此之外，每一部分都简要介绍了相关工艺方法的原理和缺点，并提出了一些相关技术的前景展望。这些信息对我这方面知识的构建，以及视野的拓展有很大帮助，而且借此也了解到了很多相关领域的前沿课题，例如：

- 1) 如何提高分子掺杂的稳定性；
- 2) 如何解决硼掺杂导致的散射引起的薄层电阻增加；
- 3) 如何减少表面重组消耗的能量。

这些也为我将来的学习和研究提供了一些见解和方向。

## 参考资料

- [1] Kun Huang, et.al., Progress of Graphene-Silicon Heterojunction Photovoltaic Devices, Advanced Materials Interfaces, Volume 5, Issue 24, 2018