

Исследование влияния параметров центрифугирования и состава суспензии PEDOT:PSS на характеристики солнечных элементов b -Si/PEDOT:PSS

© В.А. Поздеев¹, Е.А. Вячеславова¹, О.П. Михайлов¹, А.А. Максимова^{1,2},
А.С. Гудовских^{1,2}, А.В. Уваров¹

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

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pozdeev99va@gmail.com

Поступила в Редакцию 5 мая 2025 г.

В окончательной редакции 1 июля 2025 г.

Принята к публикации 9 июля 2025 г.

Исследовано влияние параметров центрифугирования, отжига и состава суспензии PEDOT:PSS на характеристики солнечного элемента на основе кремния с наноструктурированной поверхностью („черный кремний“). Определены оптимальные для данных подложек и составов суспензий скорости вращения центрифуги, температуры и длительности отжига: 3000 об./мин, 130 °C, 10 мин. Показано, что слой естественного оксида кремния, образующийся за 30 мин положительно влияет на характеристики солнечного элемента. Также выявлено улучшение характеристик солнечных элементов при внесении в суспензию PEDOT:PSS 6 об.% изопропилового спирта и 7.5 об.% диметилсульфоксида в качестве со-растворителей.

Ключевые слова: гибридные солнечные элементы, черный кремний, PEDOT:PSS.

DOI: 10.61011/FTP.2025.05.61474.8075

Полиитофены, особенно PEDOT:PSS, стали популярным выбором не только в качестве прозрачного анода, но и в качестве эмиттера для n -Si. На данный момент максимальная эффективность такой планарной структуры составляет $\sim 14.5\%$ [1], однако результаты моделирования показывают, что теоретически эффективность солнечных элементов PEDOT:PSS/ n -Si может превысить 20 % [2].

Некоторые высококипящие апротонные органические растворители, такие как диметилсульфоксид (DMSO), экранируя кулоновское притяжение цепей PEDOT и PSS, изменяют конфигурацию зерен PEDOT:PSS, что приводит к увеличению электропроводности [3], поскольку снижение содержания PSS в слое, к которому также приводит внесение DMSO в суспензию PEDOT:PSS, повышает межмолекулярную подвижность зарядов [3]. В работе [3] показано, что на проводимость PEDOT:PSS влияет соотношение хиноидной и бензоидной форм PEDOT. При внесении в суспензию DMSO увеличивается процентное соотношение хиноидной формы, которая характеризуется большей внутримолекулярной подвижностью зарядов и может рассматриваться как увеличение легирования, что приводит к уменьшению равновесной концентрации инжектируемых неосновных носителей заряда.

Для снижения потерь на отражение может быть использован кремний с наноструктурированной поверхностью, называемый в литературе „черный кремний“. Черный кремний (b -Si), получаемый криогенным трав-

лением, сочетает в себе антиотражающие свойства в широком диапазоне длин волн (400–1150 нм) и оптическое поглощение для фотонов с энергиями, близкими к краю поглощения кремния [4]. Однако в этом случае требуется обеспечить равномерное нанесение PEDOT:PSS на наноструктурированную поверхность с высоким аспектным соотношением.

Добавление низкокипящих растворителей и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) снижает поверхностное натяжение суспензии, что приводит к более равномерному нанесению полимерного покрытия. Вероятно, что в отличие от неионогенных ПАВ низкокипящие растворители, такие как изопропиловый спирт (IPA), могут снижать поверхностное натяжение суспензии без ухудшения электрических свойств слоя и солнечного элемента в целом.

В работе было исследовано влияние скорости центрифугирования (англ. spin-coating), длительности и температуры отжига, объемной доли со-растворителей (DMSO, IPA) в суспензии PEDOT:PSS, а также длительности выдерживания кремниевой пластины в атмосфере после обработки в фтороводородной кислоте для формирования естественного оксидного слоя SiO_x . Конструкция солнечного элемента на основе гибридного гетероперехода и растровая электронная микроскопия (РЭМ)-изображения структуры PEDOT:PSS/ b -Si до и после напыления Ag сетки показаны на рис. 1, a , b . Тильный омический контакт к n -Si-подложке формировался путем осаждения тонкого слоя (n) a -Si:H с последую-

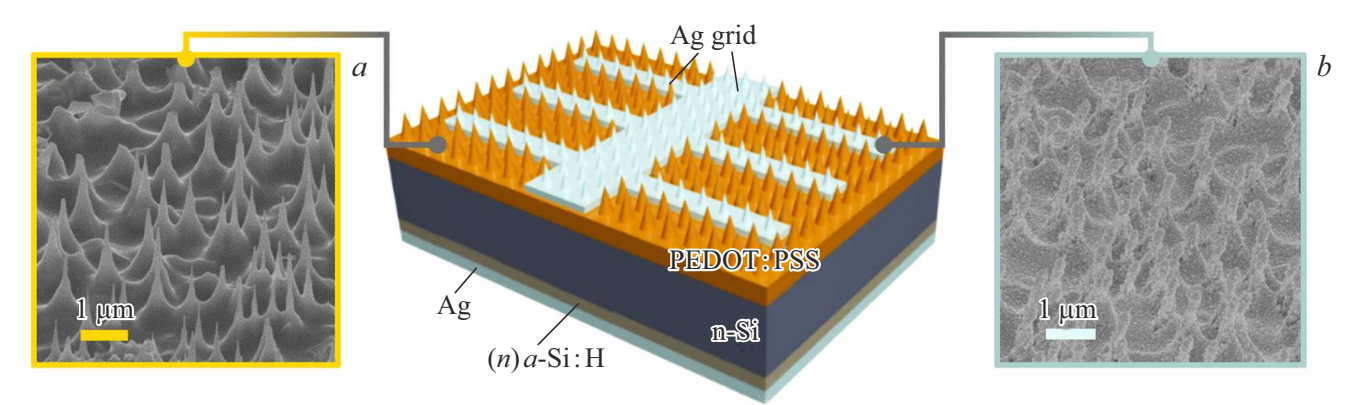


Рис. 1. Конструкция солнечного элемента (СЭ) на основе PEDOT:PSS/*b*-Si и РЭМ-изображение структуры поверхности до напыления Ag (*a*) и после (*b*).

Серия по скорости вращения, температуре и времени запекания

№ образца	Центрифугирование, об./мин	Отжиг		V_{oc} , мВ	J_{sc} , мА/см ²	FF, %	PCE, %
		T , °C	t , мин				
1	1000	110	10	260	30.85	33	2.66
2	3000	110		360	35.6	36	4.63
3	3000	130		380	33.6	37.5	4.8
4	5000	130		360	34.5	36.6	4.55
5	3000	130	5	220	30.04	28.8	1.9
6			10	380	33.6	37.5	4.8
7			15	360	28.27	34.6	3.52

шим термическим напылением серебра. Фронтальный контакт к слою PEDOT:PSS также формировался путем термического напыления серебра через маску.

Измерения вольт-амперных характеристик проводились с использованием солнечного имитатора Abet Technologies (AM1.5G, 100 мВт/см²) и электрометра Keithley 2400 через апертуру 4 на 4 мм. Во всех сериях образцов солнечных элементов, кроме серии с добавлением DMSO и изопропиловым спиртом (IPA), использовался черный кремний с высотой волокон 6.6 мкм и PEDOT:PSS (Sigma-Aldrich, высокопроводящий, 3.0–4.0 % водная суспензия).

Для определения оптимальных параметров нанесения была получена серия образцов с вариацией скоростей вращения центрифуги, температуры и длительности отжига. Наилучшим в серии (см. таблицу) является образец, полученный при скорости вращения центрифуги в 3000 об./мин и температуре отжига 130 °C (10 мин).

Наиболее вероятно, что температуры 110 °C недостаточно для полного испарения растворителей из слоя PEDOT:PSS, а скорость вращения 1000 об./мин является недостаточной для получения однородного слоя, поскольку визуально на краях образца присутствовали зна-

чительные краевые эффекты. Скорость в 5000 об./мин, напротив, избыточна.

Из серии по времени запекания слоя PEDOT:PSS видно, что оптимальным временем отжига является 10 мин. Вероятно, 5 мин недостаточно для полного испарения растворителей из слоя, 15 мин — избыточно. В работах [5,6] описано падение проводимости слоя PEDOT:PSS после определенного времени и температуры отжига, что может объяснять ухудшение характеристик солнечного элемента и в данном случае.

Пауза между нанесением PEDOT:PSS и центрифугированием улучшает характеристики солнечного элемента. Так, образец, где PEDOT:PSS был раскручен спустя 5 мин после нанесения, превосходит образец, где PEDOT:PSS был раскручен сразу после нанесения по значению V_{oc} до 1.26 раза (320–406 мВ), а по значению J_{sc} до 1.64 раза (17.2–28.2 мА/см²).

Серия образцов PEDOT:PSS/*b*-Si с вариацией времени выдерживания кремниевой пластины в атмосфере после удаления естественного окисла в HF была получена на центрифуге при 3000 об./мин, отжиг образцов проводился при 130 °C. По данным из рис. 2, *a* можно сделать вывод, что оптимальным значением времени выдержи

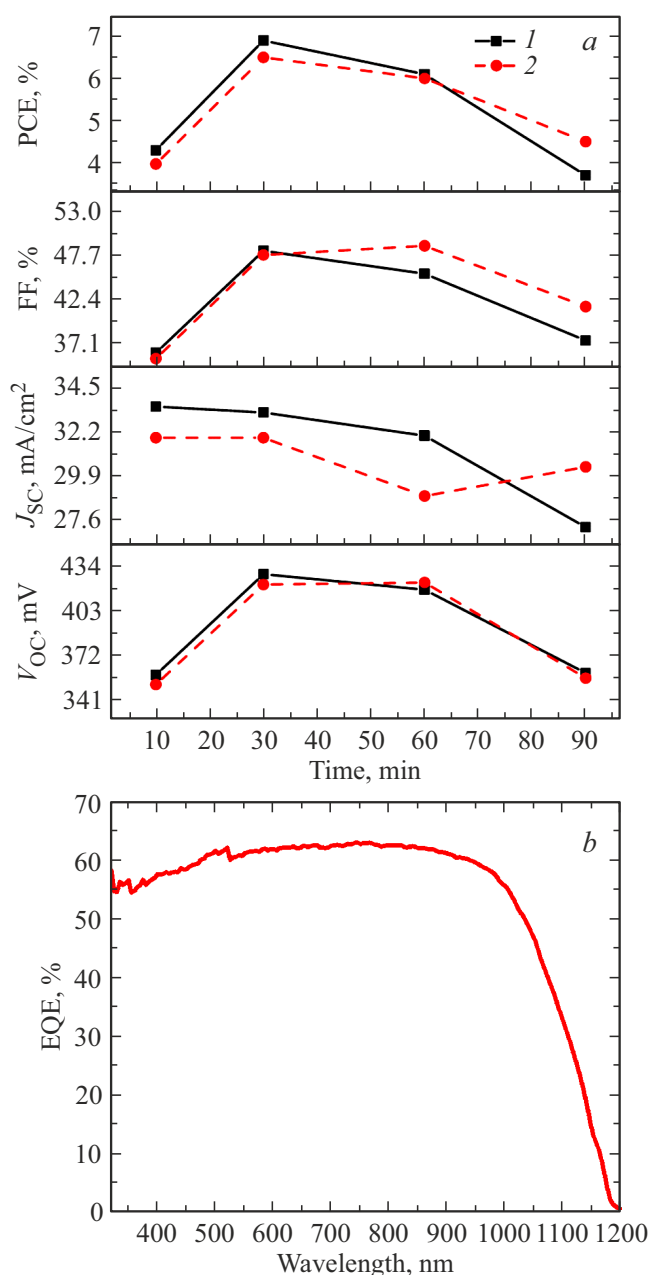


Рис. 2. Зависимости характеристик PEDOT:PSS/b-Si от времени ожидания после обработки в HF (a) с дополнительным отжигом (2) и без него (1), EQE спектр (b).

является 30 мин. Это объясняется тем, что за это время на кремнии снова образуется слой естественного окисла толщиной $< 1.5\text{--}2\text{ нм}$, который обеспечивает лучшую смачиваемость, не увеличивая значительно последовательное сопротивление элемента. Более толстый оксидный слой снижает производительность элемента из-за более высокого последовательного сопротивления [7].

Также был проведен дополнительный отжиг при температуре 100°C после нанесения фронтального контакта. В работе [8] сообщалось, что одним из механизмов деградации проводимости слоя PEDOT:PSS является

его гигроскопичность. Однако дополнительный отжиг перед измерениями характеристик, вопреки ожиданиям, в большинстве случаев ухудшал характеристики солнечных элементов. Из этого следует, что в данном случае причиной падения характеристик является сам отжиг, и механизм деградации имеет скорее термический характер [5,6]. На рис. 2, b показан спектр EQE солнечного элемента после дополнительного отжига, выдержанный перед нанесением PEDOT:PSS 60 мин после удаления естественного оксидного слоя. Максимальное значение EQE составляет 63.3 %, плотность тока — 26.2 мА/см^2 .

В сериях образцов солнечных элементов с добавлением DMSO и IPA (рис. 3) использовался черный кремний с высотой волокон 8.3 мкм и PEDOT:PSS (Orgasol, высокопроводящий, 1.1 % водная суспензия без добавления ПАВ). Образцы выдерживались 30 мин после снятия естественного оксидного слоя, отжиг проводился в течение 10 мин при 120°C . Центрифугирование проводилось при скорости 300 об./мин (20 с) с последующим увеличением скорости до 3000 об./мин (40 с).

Из рис. 3 следует, что добавление изопропилового спирта в суспензию PEDOT:PSS значительно увеличивает плотность тока короткого замыкания. Это может быть связано с увеличением однородности покрытия вследствие лучшего смачивания подложки, что приводит к снижению сопротивления слоя (ρ , Ом/квадрат). Снижение значений напряжения холостого хода вызвано вынужденным использованием апертуры, поскольку ток короткого замыкания более чувствителен к площади облучения образца. При этом заряды, образовавшиеся в неактивной области, продолжают рекомбинировать, что несколько снижает напряжение холостого хода. Эффект описывается двухдиодной моделью, в которой один из диодов не подвергается облучению.

В серии с DMSO наиболее ярко выражено увеличение напряжения холостого хода (24.37 %). Ток короткого замыкания не системно изменяется в пределах 10.76 %, что может объясняться низкой смачиваемостью подложки суспензией PEDOT:PSS.

Таким образом, в работе были определены оптимальные режимы центрифугирования (3000 об./мин, 1 мин), температуры (130°C) и времени отжига (10 мин). Эффективность при приведенных параметрах нанесения составила 4.8 %. Показано, что тонкий слой естественного оксида улучшает смачиваемость подложки и характеристики солнечного элемента. Наибольшую эффективность 6.9 % показал образец, полученный с 30 мин интервалом между снятием оксидного слоя и нанесением PEDOT:PSS. Подтверждено улучшение смачивания суспензией PEDOT:PSS, содержащей изопропиловый спирт, и изменение свойств слоя, обеспечивающих большую внутримолекулярную подвижность зарядов, получаемого из составов, содержащих диметилсульфоксид, что отражается на характеристиках солнечных элементов. Наилучшую эффективность 3.5 и 4.5 % показали структуры с 6 об.% изопропилового спирта и 7.5 об.% диме-

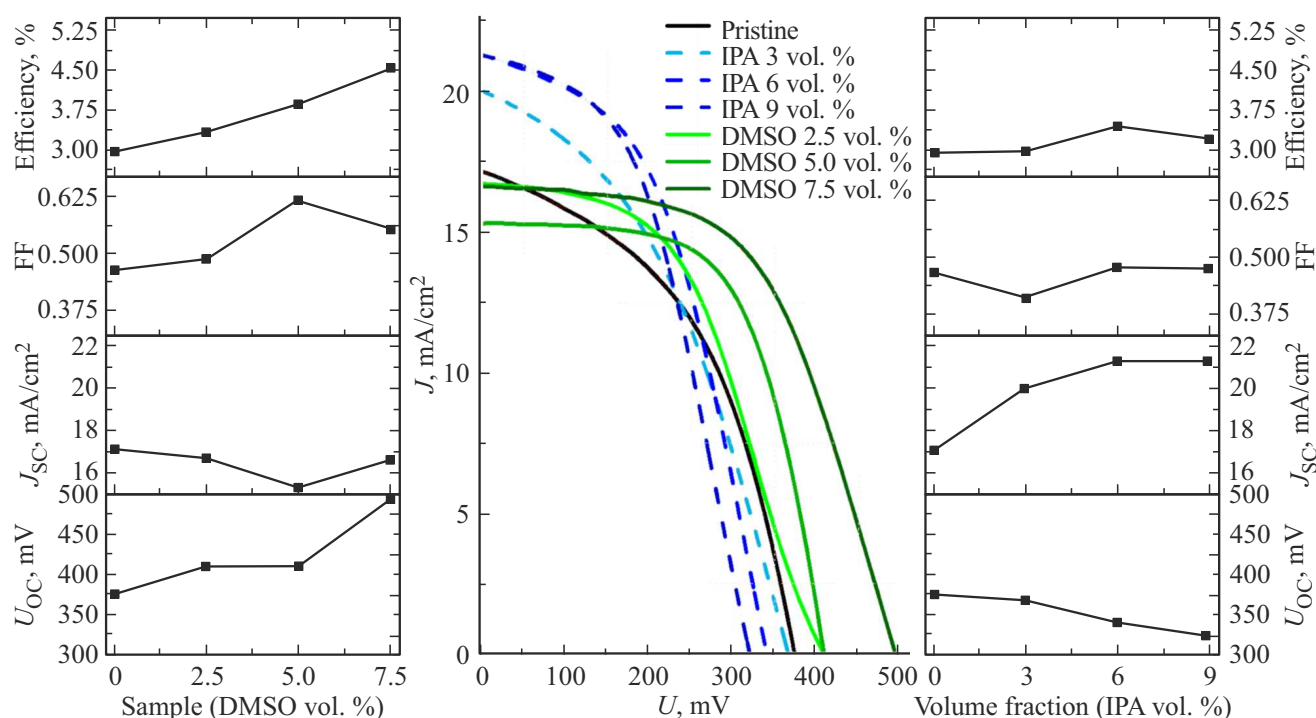


Рис. 3. BAX (b) и характеристики солнечных элементов с различным содержанием DMSO (a) или IPA (c).

тилсульфоксида соответственно, при исходной эффективности в 3 %.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда „Высокоэффективные солнечные элементы на основе наноструктурированного „черного“ кремния с оксидными пассивирующими слоями“ № 24-79-10275 (<https://rscf.ru/project/24-79-10275/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Zhang, Y. Zhang, H. Guo, Z. Zhang, C. Zhang. Int. J. Photoenergy, **2017** (1), 3192197 (2017). DOI: 10.1155/2017/3192197
- [2] T.-G. Chen, B.-Y. Huang, E.-C. Chen, P. Yu, H.-F. Meng. Appl. Phys. Lett., **101** (3), 033301 (2012). DOI: 10.1063/1.4734240
- [3] K.-H. Hwang, D.I. Kim, S.-H. Nam, H.J. Seo, J.-H. Boo. Funct. Mater. Lett., **11** (5), 1850043 (2018). DOI: 10.1142/S1793604718500431
- [4] M. Otto, M. Algasinger, H. Branz, B. Gesemann, T. Gimpel, K. Füchsel, T. Käsebier, S. Kontermann, S. Koynov, X. Li, V. Naumann, J. Oh, A.N. Sprafke, J. Ziegler, M. Zilk, R.B. Wehrspohn. Adv. Optical Mater., **3** (2), 147 (2014). DOI: 10.1002/adom.201400395

- [5] S. Khodakarimi, M.H. Hekmatshoar, M. Nasiri, M. Khaleghi Moghaddam, F. Abbasi. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **27** (2), 1278 (2015). DOI: 10.1007/s10854-015-3886-2
- [6] Y. Kim, A. Ballantyne, J. Nelson, D. Bradley. Organic Electron., **10** (1), 205 (2009). DOI: 10.1016/j.orgel.2008.10.003
- [7] J. Sheng, K. Fan, D. Wang, C. Han, J. Fang, P. Gao, J. Ye. ACS Appl. Mater. Interfaces, **6** (18), 16027 (2014). DOI: 10.1021/am503949g
- [8] Y. Shi, Y. Zhou, Z. Che, J. Shang, Q. Wang, F. Liu, Y. Zhou. Mater. Lett., **308**, 131106 (2022). DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131106

Редактор Г.А. Оганесян

Study of the influence of spin-coating parameters and PEDOT:PSS suspension composition on the performance of *b*-Si/PEDOT:PSS solar cells

V.A. Pozdeev¹, E.A. Vyacheslavova¹, O.P. Mikhailov¹,
A.A. Maksimova^{1,2}, A.S. Gudovskikh^{1,2}, A.V. Uvarov¹

¹ Alferov University,
194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The paper studies the influence of spin-coating parameters, annealing and PEDOT:PSS suspension composition on the characteristics of a solar cell based on silicon with a nanostructured surface („black silicon“). The optimal rotation speeds, annealing temperatures and durations for these substrates and suspension compositions are determined: 3000 rpm, 130 °C, 10 min. It is shown that a layer of natural silicon oxide formed in 30 min has a positive effect on the characteristics of the solar cell. Also, an improvement in the characteristics of solar cells was revealed when 6 vol.% isopropyl alcohol and 7.5 vol.% dimethyl sulfoxide were added to the PEDOT:PSS suspension as co-solvents.