

多壁碳纳米管对多晶硅太阳能电池修饰作用

谢文彬 朱 永 龚天诚 张 洁

(重庆大学光电工程学院光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要 研究了多壁碳纳米管对无减反层的多晶硅太阳能电池上表面的修饰作用。通过向多晶硅太阳能电池表面滴加多壁碳纳米管乙醇均匀混合液的方法实现了修饰工艺。当修饰效果达到最佳时,短路电流提升了 5.61%,开路电压、最大输出功率和填充因子分别下降了 4.36%、6.15%和 7.11%。多壁碳纳米管的修饰对多晶硅太阳能电池同时具有利、弊影响,修饰作用存在最优点。结合 PC1D 仿真软件,从理论和数值模拟上分析了多壁碳纳米管的修饰原理,解释了电学参数变化原因。通过实验及分析,为了达到优化修饰的效果,提出了减小碳纳米管浓度的修饰方式。

关键词 材料; 硅太阳能电池; 优化修饰; PC1D 仿真软件; 多壁碳纳米管

中图分类号 TM914.4+1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.s106003

Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Polycrystalline Silicon Solar Cells

Xie Wenbin Zhu Yong Gong Tiancheng Zhang Jie

(Key Laboratory for Optoelectronic Technology & System, Education Ministry of China, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract The modification of multi-walled carbon nanotubes on the surface of silicon solar cells without antireflection layer is studied. The modification craft is realized by dropping uniform mixture of multi-walled carbon nanotubes and ethanol on the surface of polycrystalline silicon solar cells. The short-circuit current increases by 5.61%, but open circuit voltage, maximum output power and the fill factor decreases by 4.36%, 6.15% and 7.11% respectively when the modification reaches the best state. For polycrystalline silicon solar cell, both advantages and disadvantages of the modification of multi-walled carbon nanotubes exist, and this indicates the existence of optimization point of modification. With PC1D simulation software, the principles of modification are analyzed from aspects of theoretical and numerical analyses, and the reasons for the change of electrical parameters are explained. Through experiments and analyses, a way of reducing the concentration of multi-walled carbon nanotubes is proposed to optimize the effect of modification.

Key words materials; silicon solar cell; optimized modification; PC1D stimulation software; multi-walled carbon nanotube

OCIS codes 230.0250; 160.4236; 160.6030; 310.6870

1 引言

多晶硅太阳能电池在太阳能电池产业中占主导地位,相对于其他太阳能电池,产业化水平的多晶硅

成本低,但转换效率低。纳米材料可改善太阳能电池性能^[1-5],具有优异光学和电学特性的碳纳米管是纳米材料中的佼佼者^[6-10],可使用碳纳米管修饰

收稿日期: 2013-08-01; **收到修改稿日期**: 2013-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(61376121)、中央高校面上项目(106112013CDJZR120008,106112013CDJZR120003)、中央高校重点项目(106112013CDJZR125502)

作者简介: 谢文彬(1990—),男,硕士研究生,主要从事光纤传感与太阳能电池等方面的研究。

E-mail: icyember@163.com

导师简介: 朱 永(1973—),男,博士,教授,主要从事光微纳器件及系统,光电仪器等方面的研究。

E-mail: yongzhu@cqu.edu.cn(通信联系人)

多晶硅太阳能电池。在 20 世纪末,国外学者就已经将碳纳米管应用于太阳能电池,提出了碳纳米管作为透明电极具有良好的透明性和柔性^[11],在光敏层中具有优越的激子分离及传导作用^[12]的研究结果。国外研究者使用纳米材料修饰聚合物型^[13-15]、染料敏化物型^[16-18]、无机型^[19-21]等太阳能电池,已经研制出效率较高的新型太阳能电池。然而,国内研究纳米材料对太阳能电池修饰作用还处于起步阶段。碳纳米管与太阳能电池相结合的研究主要集中于染料敏化物型、有机型^[22-23]和新型无机太阳能电池^[24-25]等,而对传统硅系太阳能电池的研究很少。本文对碳纳米管修饰的多晶硅太阳能电池进行研究,力求明确其修饰原理并提出优化的修饰方式。

2 实验设计及实现

实验过程按照如下步骤进行:1)选择碳纳米管和晶硅太阳能电池,确定修饰方式;2)制备碳纳米管修饰的太阳能电池样品;3)测试实验。

材料选择:多壁碳纳米管(MWCNT)金属性强

于单壁碳纳米管(SWCNT),选用导电性能更佳的MWCNT;晶硅太阳能电池分为单晶硅和多晶硅太阳能电池,选择成本更低、工艺更简单、市场占有率更高的多晶硅太阳能电池作为修饰对象。

修饰方式:太阳能电池具有很大的受光面积,修饰电池表面,效果更加显著。太阳能电池的减反层会隔离碳纳米管和硅基的接触,碳纳米管的修饰作用会受到削弱。为了使修饰作用更加明显,使用MWCNT修饰无减反层的多晶硅太阳能电池的表面。

碳纳米管修饰的多晶硅太阳能电池样品制备:使用滴管向 10 cm×10 cm 的多晶硅太阳能电池表面滴加 0.08 g/L 的 MWCNT 乙醇均匀混合液^[26],在多晶硅太阳能电池表面形成 MWCNT 薄层,如图 1 所示。MWCNT 滴加工工艺次数与多晶硅太阳能电池表面的 MWCNT 浓度成正比。实验使用的 MWCNT 经过化学气相沉淀法制得,纯度大于 95%,单根的管径为 20~30 nm,长度为 10~30 μm。

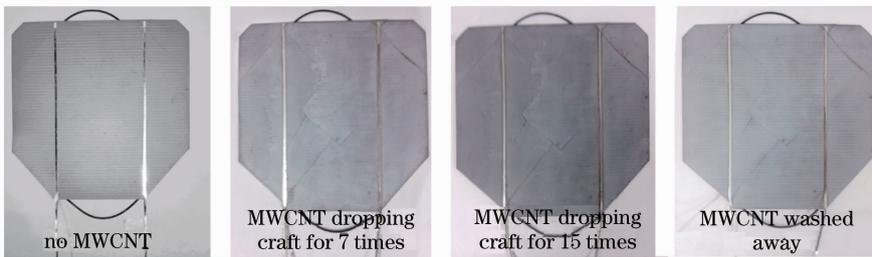


图 1 MWCNT 修饰的多晶硅太阳能电池

Fig. 1 Polycrystalline silicon solar cells modified by MWCNT

测试实验:采用太阳能仿真器(北京扭比特 Salor-500)作为光源,安捷伦 34410A 测试太阳能电池输出的电流和电压。实验测取了 0~15 次 MWCNT 滴加工工艺及清洗碳纳米管后(在实验结果中用第 16 次表示)的多晶硅太阳能电池的电学参数。

3 实验结果分析

3.1 电流-电压特性实验

随着 MWCNT 浓度增加,电流-电压(*I-V*)特性曲线整体下降,如图 2 所示。

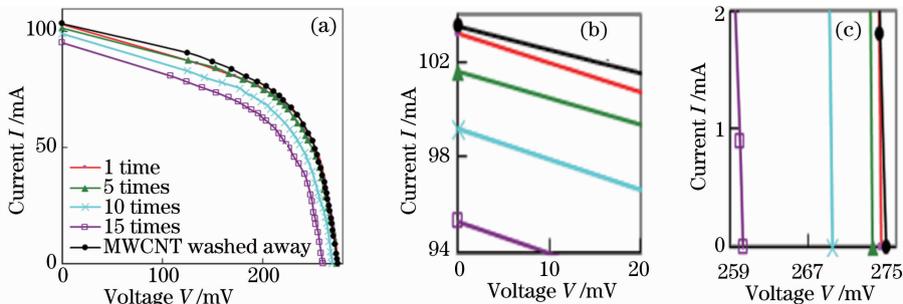


图 2 (a) MWCNT 对多晶硅太阳能电池 *I-V* 曲线的影响;(b)和(c)局部放大图

Fig. 2 (a) Influence of MWCNT on *I-V* curves of polycrystalline silicon solar cells; (b) and (c) partial enlarged views

对电流-电压特性曲线整体下降原因分析如下：

1) MWCNT 具有缺陷,可复合光生载流子,提高太阳能电池的表面复合速率。MWCNT 的多层结构会导致大量缺陷的富集。太阳能电池表面的 MWCNT 增加了光生载流子的表面复合速率,电池的电流-电压曲线整体下降。

使用 PC1D 仿真表面复合速率对太阳能电池的影响。选取 PC1D 中典型硅太阳能电池文件 (Pvcel.prm) 进行仿真,结果如图 3 所示。随着载流子表面复合速率的增加,开路电压、短路电流均减小,电流-电压特性曲线整体下降。

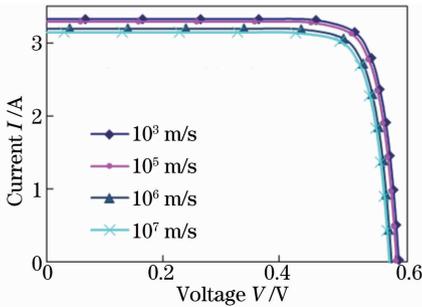


图 3 PC1D 仿真表面复合速率对太阳能电池的影响
Fig. 3 Influence of surface recombination rate on solar cell stimulated by PC1D

2) MWCNT 与 n 型硅形成了与太阳能电池相反的异质结,反向结削弱了太阳能电池对载流子的分离作用。

MWCNT 薄层与 n 型硅层形成异质结的能带图^[27]如图 4 所示,该结对光生载流子的分离作用与太阳能电池 p-n 结作用相反,如图 5 所示。由于 n 型硅层很薄,反向结和太阳能电池的 p-n 结将互相渗透、削弱。碳纳米管浓度越高,对太阳能电池负面作用越强。

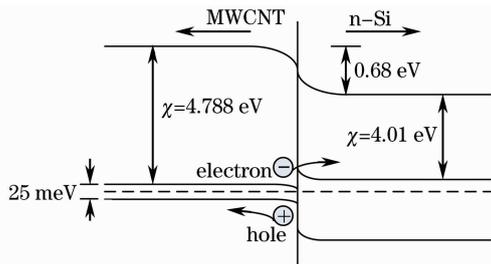


图 4 MWCNT 与 n 型硅的能带图

Fig. 4 Band diagram of MWCNT and n-Si

3) 随着碳纳米管浓度的增加,透射光减少,下层太阳能电池的可吸收光减少。

特性曲线的整体下降表现为开路电压、短路电流等参数的下降。该 3 个负面因子也是其他参数恶

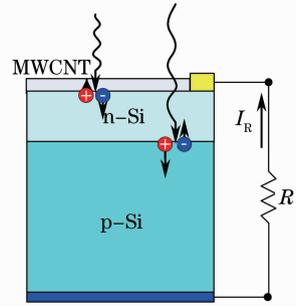


图 5 太阳能电池的 p-n 结和反向结

Fig. 5 p-n junction and reverse junction of solar cell 化的原因。

3.2 短路电流测试实验

MWCNT 对多晶硅太阳能电池的修饰可提高电池的短路电流,但碳纳米管浓度的增加将导致短路电流减小,如图 6 所示。

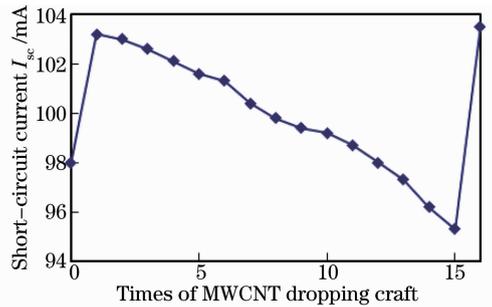


图 6 MWCNT 对短路电流的影响

Fig. 6 Influence of MWCNT on short-circuit current

对 MWCNT 提升短路电流的原因分析如下：

1) MWCNT 提供了载流子传输新路径,减小了硅晶粒间界的负面作用。

多晶硅太阳能电池的硅基由取向不同的硅晶粒组成。晶粒间存在间界,阻碍光生载流子运动;晶粒间界作为一种晶体缺陷,对光生载流子起着有效复合中心的作用。在多晶硅上沉淀一层碳纳米管,由于它的导电特性,形成了光生载流子传输新路径。碳纳米管将晶粒连接,光生载流子可在碳纳米管中跨越晶粒间界,提升短路电流。

2) MWCNT 在 n 型硅上方形成新导电层,减少了载流子的传输电阻。

n 型层硅的传输电阻是太阳能电池串联电阻的组分之一,串联电阻减小将提升短路电流。使用 PC1D 仿真串联电阻对太阳能电池性能的影响,如图 7 所示,仿真结果表明短路电流随着串联电阻的减小而增大。

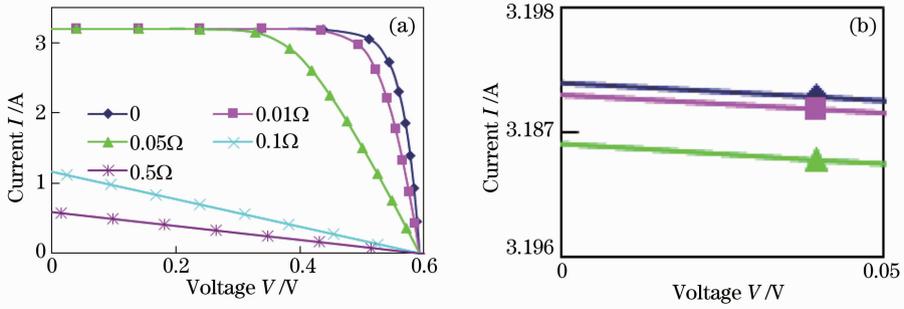


图 7 (a) PC1D 仿真串联电阻对太阳能电池性能的影响; (b) 局部放大图

Fig. 7 (a) Influences of series resistor on solar cell stimulated by PC1D; (b) partial enlarged view

3) 一维的碳纳米管对光子具有捕获作用, 适当浓度的碳纳米管附着在太阳能电池表面会提升太阳能电池的光吸收效率。

但随着 MWCNT 浓度的增加, 短路电流减小, 主要由 3 负面因子引起。

3.3 开路电压测试实验

随着 MWCNT 浓度的增加, 开路电压减小, 如图 8 所示。

3 负面因子会减小开路电压, 此外, 在滴加 MWCNT 乙醇均匀混合液时, 部分碳纳米管附着在太阳能电池边缘, 连通了 n 型和 p 型层, 造成 p-n 结部分漏电, 表现为并联电阻减小, 开路电压减小。

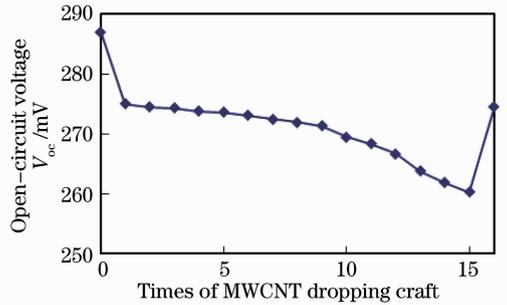


图 8 MWCNT 对开路电压的影响

Fig. 8 Influence of MWCNT on open-circuit voltage

使用 PC1D 仿真并联电阻对太阳能电池特性的影响。如图 9 所示, 并联电阻的减小, 可造成电流-电压曲线的极大变形, 导致开路电压减小。

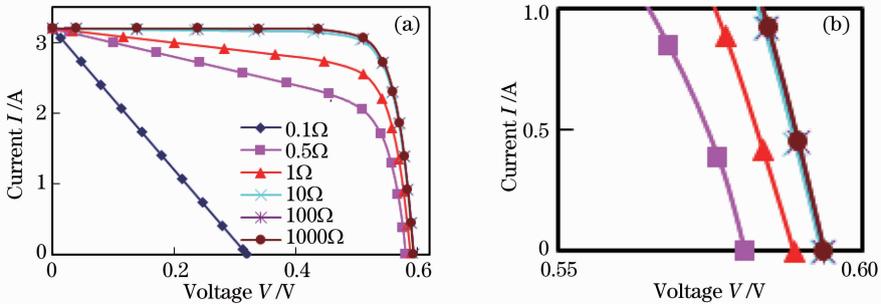


图 9 (a) PC1D 仿真并联电阻对太阳能电池性能的影响; (b) 局部放大图

Fig. 9 (a) Influences of shunt resistance on solar cell stimulated by PC1D; (b) partial enlarged view

3.4 最优修饰效果与无 MWCNT 修饰实验结果对比分析

短路电流、开路电压、最大输出功率和填充因子在清洗 MWCNT 后(即多晶硅太阳能电池表面的 MWCNT 浓度最低时)达到最优值, 最大输出功率和填充因子的实验数据如图 10 和图 11 所示。

分析比较碳纳米管修饰效果达到最佳与无碳纳米管修饰的太阳能电池的特性, 如图 12 所示。短路电流提升了 5.5 mA, 相对百分比为 5.61%; 开路电压下降了 12.5 mV, 相对百分比为 4.36%; 最大输出功率下降了 1.03 mW, 相对百分比为 6.15%; 填

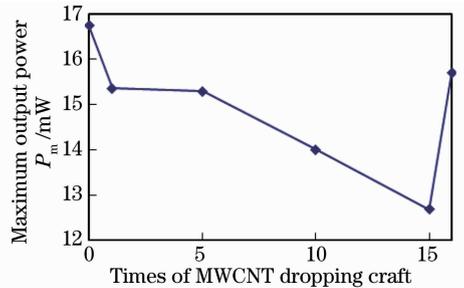


图 10 MWCNT 对最大输出功率的影响

Fig. 10 Influence of MWCNT on maximum output power 填充因子下降了 4.23%, 相对百分比为 7.11%。

MWCNT 对多晶硅太阳能电池同时具有正、负

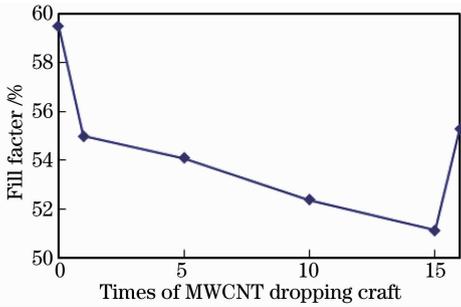


图 11 MWCNT 对填充因子的影响

Fig. 11 Influence of MWCNT on fill factor

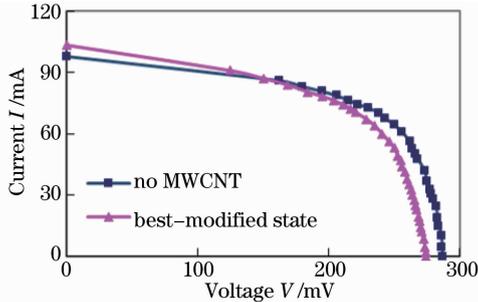


图 12 无 MWCNT 与 MWCNT 修饰效果最优的太阳能电池 I-V 特性曲

Fig. 12 I-V curves of solar cell with no MWCNT and solar cell in best-modified state

面的影响。在实验室工艺条件下 MWCNT 浓度变大时,它对太阳能电池带来的负面影响大于正面影响,电池的电流-电压曲线整体下降。减少碳纳米管浓度,正面和负面影响均削弱。该实验所能达到的 MWCNT 的最小浓度具有局限性,可更换工艺方法,进一步减小其浓度,依照实验结果(图 2 所示),短路电流和开路电压均具有增加的趋势。减小碳纳米管浓度将减小其负面影响,且存在一个平衡点能不过多削弱正面影响,使得修饰效果达到最优。

4 结 论

进行了 MWCNT 修饰无减反层多晶硅太阳能电池表面的实验,实验结果表明,这种修饰方式对太阳能电池同时存在正、负面影响,但减小太阳能电池表面碳纳米管的浓度,修饰效果有提升的趋势,修饰作用存在最优点。

参 考 文 献

- 1 N Yang, J Zhai, D Wang, *et al.*. Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 887-894.
- 2 E Garnett, P Yang. Light trapping in silicon nanowire solar cells [J]. *Nano letters*, 2010, 10(3): 1082-1087.
- 3 F Liu, J M Nunzi. Enhanced organic light emitting diode and solar cell performances using silver nano-clusters[J]. *Organic*

- Electronics*, 2012, 13(9): 1623-1632.
- 4 K Pan, Y Dong, W Zhou, *et al.*. TiO₂-B nanobelt/anatase TiO₂ nanoparticle heterophase nanostructure fabricated by layer-by-layer assembly for high-efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 88: 263-269.
- 5 Q Zhang, E Uchaker, S L Candelaria, *et al.*. Nanomaterials for energy conversion and storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 3127-3171.
- 6 Zhu Pan, Sang Mei, Gao Yang, *et al.*. Wavelength switchable passive mode-locking fiber laser based on single-wall carbon nanotube[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(2): 0202005. 朱攀, 桑梅, 高杨, 等. 基于单壁碳纳米管的波长可切换被动锁模光纤激光器[J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0202005.
- 7 Qu Zunshi, Ma Baomin, Liu Jie. Research on pulse laser characteristics for 2 μm Tm:YAP laser based on carbon nanotube absorber[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(11): 1102009. 曲遵世, 马宝民, 刘杰. 基于碳纳米管的 Tm:YAP 2 μm 脉冲激光特性实验研究[J]. *中国激光*, 2011, 38(11): 1102009.
- 8 Xie Bin, Chen Bo, Song Hang, *et al.*. Research of X-ray source using carbon nanotubes based field-emission cathode [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, 24(10): 1434-1436. 解滨, 陈波, 宋航, 等. 以碳纳米管阵列为场致发射阴极的 X 射线源研究[J]. *光学学报*, 2004, 24(10): 1434-1436.
- 9 D Jariwala, V K Sangwan, L J Lauhon, *et al.*. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (7): 2824-2860.
- 10 L Yang, S Wang, Q Zeng, *et al.*. Carbon nanotube photoelectronic and photovoltaic devices and their applications in infrared detection[J]. *Small*, 2013, 9(8): 1225-1236.
- 11 M W Rowell, M A Topinka, M D McGehee, *et al.*. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(23): 233506.
- 12 D J Bindl, M J Shea, M S Arnold. Enhancing extraction of photogenerated excitons from semiconducting carbon nanotube films as photocurrent[J]. *Chemical Physics*, 2012, 413: 29-34.
- 13 L Lu, T Xu, W Chen, *et al.*. The role of n-doped multiwall carbon nanotubes in achieving highly efficient polymer bulk heterojunction solar cells [J]. *Nano Letters*, 2013, 13 (6): 2365-2369.
- 14 S Jeong, E C Garnett, S Wang, *et al.*. Hybrid silicon nanowire-polymer solar cells [J]. *Nano Letters*, 2012, 12 (6): 2971-2976.
- 15 D Liu, M Zhao, Y Li, *et al.*. Solid-state, polymer-based fiber solar cells with carbon nanotube electrodes[J]. *ACS nano*, 2012, 6(12): 11027-11034.
- 16 K T Dembele, R Nechache, L Nikolova, *et al.*. Effect of multi-walled carbon nanotubes on the stability of dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 233: 93-97.
- 17 Y F Chan, C C Wang, C Y Chen. Electrospun TiO₂-MWCNTs nanofibers as photoanode in dye-sensitized solar cell (DSSC)[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(15): 5261-5272.
- 18 Y Xiao, J Y Lin, J Wu, *et al.*. Dye-sensitized solar cells with high-performance polyaniline/multi-wall carbon nanotube counter electrodes electropolymerized by a pulse potentiostatic technique [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 233: 320-325.
- 19 Y Jia, J Q Wei, K L Wang, *et al.*. Nanotube-silicon heterojunction solar cells[J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 4594-4598.
- 20 C Chen, Y Lu, E S Kong, *et al.*. Nanowelded carbon-nanotube-based solar microcells[J]. *Small*, 2008, 4(9): 1313-1318.
- 21 T M Barnes, X Wu, A Duda, *et al.*. Single-wall carbon nanotube networks as a transparent back contact in CdTe solar cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(24): 243503.
- 22 J M Lee, B H Kwon, H I Park, *et al.*. Exciton dissociation and charge-transport enhancement in organic solar cells with

- quantum-dot/N-doped CNT hybrid nanomaterials[J]. *Advanced Materials*, 2013, 5(4): 1680–1684.
- 23 T M Barnes, J D Bergeson, R C Tenent, *et al.*. Carbon nanotube network electrodes enabling efficient organic solar cells without a hole transport layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(24): 243309.
- 24 J Di, Z Yong, X Zheng, *et al.*. Aligned carbon nanotubes for high-efficiency schottky solar cells [J]. *Small*, 2013, 9(8): 1367–1372.
- 25 L Chen, H He, S Zhang, *et al.*. Enhanced solar energy conversion in Au-doped, single-wall carbon nanotube-Si heterojunction cells[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 1–7.
- 26 Zhang Jie, Chen Yulin, Zhu Yong. Raman spectrum of carbon nanotubes coated by Au nano particles film[J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(11): 1115001.
- 张 洁, 陈俞霖, 朱 永. 碳纳米管和金属纳米粒子复合结构的拉曼光谱特性[J]. *中国激光*, 2012, 39(11): 1115001.
- 27 P L Ong, W B Euler, I A Levitsky. Carbon nanotube-Si diode as a detector of mid-infrared illumination [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(3): 033106.

栏目编辑: 韩 峰