

Research on the Application of Carbon Materials in Silicon-based Solar Cells

Xuan Li Peng Ai

Zhaotong University, Zhaotong, Yunnan, 657000, China

Abstract

The increasing demand for energy and the depletion of fossil fuels have led to the deep research on new energy technologies. High efficient solar cells could help accelerate the expansion of renewable energy. In recent years, some materials that can overcome the defects of traditional materials have been widely used in solar cells. Among them, carbon nanomaterials such as carbon nanotubes(CNT), graphene and fullerenes have been used as electrodes, transport layers, active layers or interface layers owing to their unique electrical and mechanical properties. Notably, the combination of carbon nanomaterials with various types of solar cells could enhance the efficiency and stability of the cells. This paper reviews recent advances in efficiency and stability of carbon-based solar cells, and looks into the future and challenges of carbon-based solar cells.

Keywords

solar cell; carbon nanomaterial; efficiency; stability

碳材料在硅基太阳能电池中的应用研究

李旋 艾鹏

昭通学院, 中国·云南 昭通 657000

摘要

人类日益巨大的能源需求和正在耗尽的化石燃料引发了人类对新能源技术的深入研究。在这一点上, 高效率的太阳能电池有利于加速扩大可再生能源。近年来, 一些能够克服传统材料自身缺陷的材料被广泛用于太阳能电池, 其中碳纳米材料如碳纳米管、石墨烯、富勒烯因其独特的电性能和机械性能被用作电极、传输层、活性层或界面层。值得注意的是, 将碳纳米材料与各种类型的太阳能电池结合可增强电池的效率 and 稳定性。论文概述了最近碳基太阳能电池在效率和稳定性方面取得的进展, 展望了碳基太阳能电池的未来和挑战。

关键词

太阳能电池; 碳纳米材料; 效率; 稳定性

1 引言

碳和硅是自然界中研究最多也是最丰富的元素, 在过去的几十年里两种元素在光伏器件的应用中都展现出了出色的性能。1883年, 美国科学家查尔斯·弗里茨在锗片上镀了一层硒金属电极, 制造了第一块光伏电池, 在太阳光照射下能产生电流^[1]。虽然它的转换效率只有1%, 而且成本极高, 但对于光电效应和光伏器件的研究和发展来说, 它是具有非凡意义的, 为光伏器件的发展奠定了基础。从那时起, 硅基太阳能电池变得越来越普遍, 到2016年, 新南威尔士大学马丁格林教授团队制造了效率达到了45%以上的多结电池^[2]。与此同时, 除了硅基电池快速发展外, 新型的薄膜太阳能电池, 包括染料敏化太阳能电池, 碲化镉太阳能电池,

铜铟镓硒太阳能电池, 有机光伏太阳能电池以及混合钙钛矿太阳能电池, 统称为第三代太阳能电池也飞速发展起来了^[3]。

2 碳材料在太阳能电池中的最新进展

碳纳米材料由于其优越的电学、热学、材料和机械性能, 已成为制造能量器件的有利候选者。在太阳能电池中使用碳纳米管、石墨烯和富勒烯可显著提高其性能, 使器件具有更优越的电荷产生、电荷收集和电荷传输功能。碳纳米材料在提高器件能源转换效率和稳定性方面展现出令人期待的潜力。此外, 碳纳米材料在可大规模生产的最新柔性技术中发挥着重要作用, 这也是研究者正在努力的方向——柔性碳基太阳能电池。

碳材料被认为是可作为贵金属的替代品, 因为它们具有低成本、高导电性和能够与金媲美的功函数(5.0 eV)等优点^[4], 还可以很容易地溶解在有机溶剂中, 并从溶液中沉积为薄活性层, 应用于太阳能电池。此外, 碳同素异形体如石

【作者简介】李旋(1992-), 男, 中国云南弥勒人, 硕士, 助教, 从事太阳能电池及纳米材料研究。

墨烯、碳纳米管和富勒烯易于通过化学气相沉积 (CVD) 在柔性衬底上沉积成薄膜^[5]。尽管碳纳米材料在电子学和光学方面的作用已经得到了广泛的研究, 相对而言, 碳材料作为太阳能电池活跃层的潜力仍有待探索。

碳纳米材料作为电子受体或透明电极在钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 中得到了广泛的应用, 近年来, 它们已被用作主要的活跃层组成成分。富勒烯 (C_{60} 和 C_{70}) 和单壁碳纳米管 (SWCNTs) 混合形成双分子层器件, 或者单壁碳纳米管和氧化还原石墨烯 (rGO) 形成复合物, 目前报道的无聚合物碳基器件的最高效率为 0.21% (C_{60}) 和 0.85% (C_{70})。Liu 等在连续的石墨烯管上生长整齐的碳纳米管阵列, 这种结构使石墨烯管/碳纳米管复合纤维具有自支撑的中空结构。中空结构使其他活性材料如聚苯胺 (PANI) 容易在管的内外表面上功能化, 从而具有对器件性能有利的条件。中空纤维状的 G/CNT/PANI 复合物能够负载相当大质量比的 PANI (90%), 将这种复合物用于染料敏化太阳能电池中能达到 4.2% 的转换效率。

3 碳材料与硅太阳能电池的结合

第一代基于硅的太阳能电池由于其较高的效率 (就单结电池而言) 而备受青睐。此外, Si 是地球上储量最丰富的材料之一, 间接带隙为 1.12 eV, 能吸收绝大部分可见光区的光子。第一代太阳能电池包括三种:

①单晶硅太阳能电池, 效率接近 28%^[6], 效率最高, 成本也高; ②多晶硅太阳能电池, 效率比单晶硅低, 接近 21%^[7]; ③非晶硅太阳能电池, 效率相对较低, 接近 16%^[8]。其中, 多晶硅太阳能电池应用最广, 因为它的效率不低而且成本不高, 经济效益比最佳。

通常在 Si 中掺杂硼元素形成 p-Si 以产生额外的空穴, 而 Si 掺杂磷元素形成 n-Si 以产生额外的电子, 当 p-Si 和 n-Si 互相接触, 在两者之间就会形成一个 p-n 结。在太阳光的照射下, p-n 结会获得较高的能量 (相对于 Si 自身 1.12 eV 带隙), 在光子的作用下产生电子空穴对, 太阳能电池就能把光转换为电。但是, 由于材料自身的限制, 第一代太阳能电池存在低效率的问题。单晶硅太阳能电池的实验室最高效率是 26.7%, 距离理论极限 S-Q 效率还有一定的距离, 而且 Si 的提纯工艺和成本在一定程度上限制的硅太阳能电池的大规模生产应用。但是, 硅基太阳能电池的局限性可以通过使用碳纳米材料来克服。碳基太阳能电池展现出来的性能如透光性和柔韧性是硅基太阳能电池无法比拟的。而且, 碳基太阳能电池可以通过溶液工艺技术制造, 从而有可能通过卷对卷技术实现低成本大批量生产。

早期的太阳能电池使用 p-n 结将阳光转化为电能, 当半导体形式的碳和硅接触时就会形成 p-n 结。p 型碳和 n 型硅之间形成碳-硅异质结后, 由于浓度不同, 载流子会发生扩散。空穴扩散进硅, 而电子扩散到碳中。载流子扩散过程使

得能带弯曲, 形成内建电场。当 p-n 结被太阳光照射时, 光子将被异质结吸收, 价带中的电子被比带隙能量更高的光子激发到导带, 从而产生电子空穴对。电子空穴对在内建电场的作用下被分开形成电流, 增大内建电场的势能可以高效的分离电子空穴对。目前已知的碳材料有多种不同形式, 从低维结构的富勒烯和碳纳米管到碳基聚合物如 PEDOT:PSS。

3.1 富勒烯 (C_{60})

C_{60} 被广泛应用于有机光伏太阳能电池中作为电子受体或者传输体, 值得注意的是光生电子从导电聚合物到 C_{60} 的转移速度很快^[9]。这些晶体由于自身的面心立方结构, 具有较高电子迁移率和大概 1.5~2.3eV 之间的直接带隙 (类似于 n 型半导体)。

$C_{60}/p\text{-Si}$ 和 $C_{60}/n\text{-Si}$ 异质结产生的光电流记录值最高的是轻掺杂的 n-Si。然而, 这种电池的效率却远低于 0.1%, 主要是因为填充因子较低 (仅为 0.3), C_{60} 薄膜的电阻又高。要想在光伏器件中使用 C_{60} 薄膜, 必须降低薄膜电阻, 可以通过离子注入使 C_{60} 薄膜结构转变为无定形碳。但是, 由于其固有导电性, C_{60}/Si 异质结的效率仍然是一个极具挑战的问题。2016 年, 一种由 p-Si 和经过 TBAI 处理过的有机 n 型 C_{60} 异质结构成的高效率混合电池被报道, 研究者根据 J-V 和 C-V 曲线测定了 C_{60} 掺杂和器件对耗尽区宽度和电学参数的影响, 最终得到了最优化的效率 8.43%^[10]。

3.2 碳纳米管 (CNTs)

碳纳米管的性质也被证明适合应用在太阳能电池中。2017 年, 第一块 CNT/Si 异质结太阳能电池诞生, 由原始的双壁碳纳米管和 n 型硅组成, 但是效率很低, 仅仅达到 1.31%。研究发现, 它的低效率主要是因为电流密度低 ($13.8\text{mA}/\text{cm}^2$), 填充因子很小 (19%)。通过氢氟酸处理降低原生 SiO_2 层的厚度能够显著提高 CNT/Si 异质结的效率。据报道, 这个处理能使电流密度增至 $26\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子增大到 53%, 效率提升至 7.4%。

近年的研究表明, 化学掺杂和改变碳纳米管膜的排列模式能够有效的改善 CNT/Si 异质结的效率。传统的 CNT/Si 异质结太阳能电池在工业领域的应用有限, 因为其金属框架决定了活性区域只能在硅片的中心。2020 年, chen 等^[11]人制备了一种具有前后结设计的标准器件, 为把整块硅片作为活性区提供了新路径。标准器件使用混合 Nafion 层制备, 同时扮演钝化层, 减反层, 物理材料阻塞层和 CNT 掺杂剂的作用, 这样就能制备得到效率分别为 15.2% (活性区域 1cm^2) 和 18.9% (活性区域 3cm^2) 的器件。

3.3 石墨烯

石墨烯因其极高的透光性、几乎无带隙、宽谱光吸收和极高的电子迁移率 ($2.5 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{Vs}$) 等独特的性质而受到电子行业的广泛关注。2010 年出现了第一块利用石墨烯制备的石墨烯/硅异质结太阳能电池, 在 n 型硅上制备了一层石墨烯层, 效率为 1.65%^[12]。

实现高效率石墨烯/硅异质结太阳能电池的几个关键因素是:

①控制石墨烯层数,提高透光率;②提高石墨烯的功函数,增大异质结内建电场的势能;③添加GO(氧化石墨烯)或SiO₂界面层;④引入减反射层扩大光吸收。通过增加p型化学掺杂度可以提高石墨烯的功函数^[13]。仅在过去的五年里,石墨烯/n-Si太阳能电池的整体效率就从1.65%提高到了15.6%^[14]。当然,这种效率的急剧提升得益于用在CNT/n-Si异质结的化学掺杂法同样适用于石墨烯/n型硅太阳能电池。

Zhong等人制备了一种具有高效光电转换效率的石墨烯半导体异质结,他们将石墨烯功能织物(GWFs)和n型单晶硅结合起来制备成了肖特基结,并通过改变所用GWF类型研究了太阳能电池的性能。GWFs具有很高的光学透明度,但在载流子的收集方面存在缺陷。如果将GWFs的网格密度优化至最佳,就能很好地平衡光生载流子的产生和收集,获得较高的转换效率^[15]。

结构简单,易于在大气条件下制备这些优点使得CNT/Si异质结跻身可利用的先进前沿材料。而且,这些异质结有利于克服硅对太阳能电池性能的限制,因为它们与CNTs的复合材料具有独特的性能。

4 总结与展望

论文全面总结了近年来基于碳基纳米材料高性能硅太阳能电池的发展趋势和进展,尤其对诸如富勒烯,石墨烯和碳纳米管等材料对硅太阳能电池的效率和稳定性的影响进行了讨论。碳基硅太阳能电池优势显著,吸引了全球研究人员的关注。它们独特的光电性能,储量丰富,光吸收率高,优异的热和电性能使其成为可大规模生产的候选材料。

虽然利用不同类型的碳材料在提升效率和稳定性上取得了一定的进展,但要大规模生产使用还面临很多需要解决的问题,比如长期稳定可靠性,产量低,生产工艺成本。此外,高质量石墨烯或碳纳米管衍生物的真空工艺不允许大面积沉积,钙钛矿太阳能电池中C₆₀电极用在空穴传输层中使得在钙钛矿和空穴传输层之间有较大的能垒,与有机空穴传输层相比较表现出较低的转换效率,而且缺乏水分和热稳定性。因此,需要进一步深入研究碳纳米复合材料,随着技术范围日趋扩大和成熟,相信碳纳米复合材料终会在提高太阳能电池的效率方面发挥关键性作用。研究者仍然看好具有先进性能的碳基太阳能电池的实际应用前景,通过对新型材料设计、创新工艺和新型器件配置的进一步研究,可以有效解决光伏太阳能电池的障碍。

参考文献

[1] Fritts C E. On a new form of selenium cell, and some electrical

discoveries made by its use [J]. American Journal of Science, 1883.

- [2] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables (version 48)[J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2016,24(7):905-913.
- [3] 李波,赵建红,赵鑫波,等.新型太阳能电池的研究进展及发展趋势[J].能源研究与信息,2021,37(1):8.
- [4] Zhang, Chongyuan, Haizhou, et al. Effect of tantalum doping on SnO₂ electron transport layer via low temperature process for perovskite solar cells [Z].
- [5] Pan H, Tan B, Yazdani a, et al. Controlling the Particle Size of Aqueous Conjugated Polymer Colloids and Impact on Transistor Performance[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects,2020,594(4):124633.
- [6] Bhattacharya S, John S. Beyond 30% Conversion Efficiency in Silicon Solar Cells: A Numerical Demonstration[J]. Scientific Reports,2019(9).
- [7] DEng w, Ye f, Xiong Z, et al. Development of High-efficiency Industrial p-type Multi-crystalline PERC Solar Cells with Efficiency Greater Than 21%[J]. Energy Procedia,2016(92):721-729.
- [8] Garud S, Trinh C T, ABOU-RAS D, et al. Toward High Solar Cell Efficiency with Low Material Usage: 15% Efficiency with 14 μm Polycrystalline Silicon on Glass[J]. Solar RRL,2020(4).
- [9] Sariciftci N S, Smilowitz I, HEEGER A J, et al. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene [J]. Science,1992,258(5087):1474-1476.
- [10] Ho, Jun, Yun, et al. Silver Nanowire-IZO-Conducting Polymer Hybrids for Flexible and Transparent Conductive Electrodes for Organic Light-Emitting Diodes[J]. Scientific reports,2016.
- [11] Chen J, TunE D D, GE K, et al. Front and Back-Junction Carbon Nanotube - Silicon Solar Cells with an Industrial Architecture[J]. Advanced Functional Materials,2020,30(17).
- [12] Graphene-on-silicon Schottky junction solar cells[J]. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla),2010,22(25):2743.
- [13] Avishekdey, Pahelighosh, Jamesbowen, et al. Engineering work function of graphene oxide from p to n type using a low power atmospheric pressure plasma jet[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020(22).
- [14] Graphene based Schottky junction solar cells on patterned silicon-pillar-array substrate[J]. Applied Physics Letters,2011,99(23):666.
- [15] Zhong Y, Xiao Y, Chen Q, et al. Heterojunction solar cells based on graphene woven fabrics and silicon[J].无机材料学报(英文),2018,4(2):4.