

(PEDOT-PSS)-碳纳米管复合膜硅基太阳能电池

孙良芳^{1,2}, 李儒², 邸江涛^{*2}, 丁鹏^{*1}, 李清文²

(1. 上海大学 理学院 化学系, 上海 200438; 2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123)

摘要: 碳纳米管-Si(CNTs-Si)肖特基太阳能电池具有制作简单、成本低的优势。然而, 受限於 CNTs 薄膜的电阻高、结区均匀性差、反光严重等因素, 该类器件的光电转换效率仍较低。本文研究了聚 3,4-乙撑二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT-PSS)-CNTs 复合透明膜的制备及其在硅太阳能电池中的应用。电流-电压曲线表明, PEDOT-PSS 的引入可以大幅度提升 CNTs-Si 器件的光电转换效率(从 5.9% 到 11.6%)。作为透明电极, 复合膜中的取向 CNTs 可有效地收集和传导太阳能电池结区的光生空穴, 而 PEDOT-PSS 则有效填补了 CNTs 膜的面内空隙, 进而增加了肖特基结的面积。采用表面刻有倒金字塔结构的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 作为减反层, 有效地降低入射光的反射, 增加 Si 表面对光的吸收, 进一步将 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 器件的光电转换效率提升至 12.4%。电子束感生电流技术表明器件的光电转换主要基于复合膜与 Si 之间的肖特基结。

关键词: 碳纳米管; 导电高分子; 太阳能电池; 复合薄膜; 减反层

中图分类号: TB382 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)11-2385-07

(PEDOT-PSS)-carbon nanotubes composite films for Si solar cells

SUN Liangfang^{1,2}, LI Ru², DI Jiangtao², DING Peng^{*1}, LI Qingwen²

(1. Department of Chemistry, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200438, China;

2. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

Abstract: Carbon nanotubes-Si(CNTs-Si) Schottky solar cells have the advantages of low cost and facile fabrication. However, the applications of such devices have been limited by the low photovoltaic conversion efficiency, which is possibly derived from the high resistance of CNTs, non-uniform junction and serious light reflection. A composite film of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS)-CNTs was prepared as a transparent conducting film for Si-based solar cell. The current-voltage curves show that the use of PEDOT-PSS considerably improves the conversion efficiencies from 5.9% for pristine CNTs-Si solar cells up to 11.6%. Aligned CNTs in the composite film facilitate the transfer of photo-generated holes in the junction region. The applied PEDOT-PSS conducting polymer fills the voids between nanotubes, improving the contact between CNTs and Si and forming additional Schottky junctions. A transparent polydimethylsiloxane (PDMS) film with an inverted pyramid structure was attached on the (PEDOT-PSS)-CNTs-Si solar cells, further improving the conversion efficiency to 12.4% by reducing light reflection loss. The electron beam induced current technique shows that the photo-conversion mechanism of such devices is based on a Schottky junction.

Keywords: carbon nanotubes; conducting polymer; solar cell; composite film; antireflection layer

近年来能源危机和环境污染等严峻问题受到极大的关注, 因此发展具有高光电转换性能且廉价的太阳能电池十分重要。传统的单晶硅太阳能电池制

备工艺成熟、使用寿命长、转换效率较高, 在光伏市场占有较大份额, 成为主导产品。但是, 其制备工艺复杂, 成本较高, 有报道称, 工艺成本占电池

收稿日期: 2016-11-22; 录用日期: 2017-01-04; 网络出版时间: 2017-02-28 18:14

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170228.1814.002.html>

基金项目: 中国科学院率先行动“百人计划”(邸江涛); 国家自然科学基金(11302241; 21603264; 21473238; 21503267; 51561145008)

通讯作者: 邸江涛, 博士, 研究员, 研究方向为碳基储能器件和智能驱动材料 E-mail: jtidi2009@sinano.ac.cn

丁鹏, 博士, 研究员, 研究方向为高分子复合材料与纳米复合材料 E-mail: dingpeng@shu.edu.cn

引用格式: 孙良芳, 李儒, 邸江涛, 等. (PEDOT-PSS)-碳纳米管复合膜硅基太阳能电池[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 2385-2391.

SUN Liangfang, LI Ru, DI Jiangtao, et al. (PEDOT-PSS)-carbon nanotubes composite films for Si solar cells[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(11): 2385-2391 (in Chinese).

组总成本的比例高达 30%。因此,简化电池制备工艺和降低电池的成本是光伏领域亟需解决的一个突出问题。

近些年来,新型透明导电薄膜的开发促进了 Si 基杂化太阳能电池的研究。这些薄膜主要有导电聚合物薄膜^[1]、碳纳米管(CNTs)薄膜^[2]、石墨烯^[3-4]、金属纳米线网络^[5]等。将薄膜转移至 Si 表面即可得到 Si 基杂化光伏电池。光生电子空穴对在导电薄膜与 Si 之间所形成的异质结区(多为肖特基结)分离而实现光电转换。相比传统 Si 电池,这类杂化电池的制备工艺大为简化,而且结区的形成不需高温,甚至在室温条件下就可实现。因此,该类电池有望大幅度降低 Si 基太阳能电池的成本。

在这些透明导电薄膜中,CNTs 薄膜具有面电阻低、环境稳定性好并在可见区和近红外区有很高的透过率等特点。此外,CNTs 的电学性质还可以通过掺杂等方式进行调控。因此,CNTs 透明导电薄膜可以用于开发高性能 Si 基杂化光伏器件。CNTs 独特的性质使 CNTs-Si 太阳能电池表现出优异的性能。Wei 等^[2]在 2007 年首次报道了将一层半透明的 CNTs 薄膜转移至 Si 片表面制备得到了 CNTs-Si 太阳能电池。其中 CNTs 一方面与 Si 形成肖特基结,另一方面它还起到收集和传输光生电荷的作用。当时电池的转换效率仅有 1.38%。通过优化电池的结构和加工工艺,Jia 等^[6]将该类器件的效率提高到 7.4%。Di 等^[7]从可纺丝 CNTs 阵列拉出的取向 CNTs 薄膜用于制备太阳能电池,这种 CNTs 薄膜无催化剂残留,具有透明自支撑的特点。该类自支撑 CNTs 膜大大的简化了器件的制备。然而,受限于 CNTs 的结构特点,难以形成致密的 CNTs-Si 结区。外界环境因素的影响会大幅度降低器件的稳定性^[8-9]。

聚合物太阳能电池由于具有成本低、工艺简单、质轻和柔性好等特点而备受关注^[10],但是聚合物太阳能电池存在光子吸收效率低、激子分离能力差、载流子迁移率低和激子易复合等问题,导致聚合物太阳能电池的转换效率偏低。为了解决这些问题,研究人员将 CNTs 引入聚合物太阳能电池^[11]。CNTs 具有较高的载流子迁移率,通过调制可以获得较好的电学和光学性能^[12-13]。CNTs 与聚合物的复合,实现 CNTs 与聚合物在结构和性能上的协同,近来在光伏领域受到了广泛的关注^[14]。

此外,用平面硅和有机物制备的杂化太阳能电

池虽然制备简单,但是平面硅较高的反射率(约 40%)使电池的短路电流密度远远低于单晶硅太阳能电池,纳米技术的迅速发展,为杂化太阳能电池带来了新的效率提升空间。硅纳米线^[15]、硅纳米孔^[16]及金字塔^[17-18]结构具有很高的陷光能力,可以大幅度减少硅片表面入射光的反射。但是所使用的制备硅纳米线的方法多数具有制备方法复杂、成功率不高、危险性高的缺点。

本文中提出以功函数相近的导电聚合物聚 3,4-乙撑二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT-PSS)与 CNTs 复合薄膜作为 Si 基杂化电池的电极:聚合物能很好地弥补 CNTs 与 Si 结区的不均匀性,与 CNTs 协同收集光生电荷。带有倒金字塔结构的透明聚合物聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为减反层,很大程度上降低了 Si 表面对入射光的反射,进而提高(PEDOT-PSS)-CNTs-Si 太阳能电池的光电转换效率。

1 实验材料及方法

1.1 CNTs-Si 太阳能电池制备

本实验使用表面有 300 nm SiO₂ 的 Si 片(n 型,100,购于北大微电子工艺实验室),电阻率为 0.05~0.2 Ω·cm。图案化刻蚀出光学窗口之前先将 Si 片表面清理干净,在 Si 片上面贴一层 3M 公司生产的黑色绝缘胶带,然后用手术刀片在胶带上刻出 3 mm×3 mm 的正方形,将图案内的胶带揭下,露出裸露的 Si 基底。将带有胶带的 Si 片置于 BOE(缓冲 SiO₂ 刻蚀液)溶液中腐蚀掉 SiO₂。刻蚀结束后,将胶带从 Si 片表面剥离,将 Si 片置于乙醇和超纯水中分别超声 5 min,然后用 N₂ 枪吹干后用于薄膜转移。

所采用的 CNTs 薄膜取自可纺丝 CNTs 阵列。CNTs 阵列由化学气相沉积法制备得到,其中生长温度为 750℃,碳源采用乙烯,氩氢混合气(H₂ 体积分数为 5%)作为载气,Fe(1 nm)-Al₂O₃(20 nm)-SiO₂-Si 作为催化剂,此法得到的 CNTs 多为双壁(>99%),直径为 5 nm,长度与阵列高度基本一致,约为 200 μm,纯度大于 95%^[19]。

利用刀片将 CNTs 薄膜从可纺丝 CNTs 阵列的一侧拉出,并悬空固定。随后将图案化的 Si 基底置于薄膜下方,用镊子夹住 Si 基底向上移动将薄膜贴附在 Si 基底上。完成薄膜转移后,用乙醇蒸汽熏 1 min,乙醇在 CNTs 和 Si 基底凝结形成的

毛细管作用力使 CNTs 薄膜和裸露的 Si 基底有更好的界面接触, 同时不破坏 CNTs 的取向结构。由于 CNTs 薄膜具有自支撑的特性, 这使 CNTs-Si 器件的加工过程大大简化, 并且利于一次制备多个 CNTs-Si 器件。器件测试的电流电源为 Keithley 2440, 采用四电极测试方式, 电压扫描范围为 $-1\sim 1\text{ V}$ 。光源采用太阳光模拟器, 光谱为 AM 1.5G, 光强为 100 mW/cm^2 。

1.2 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 太阳能电池制备

PEDOT-PSS 商用导电聚合物, 购于 Heraeus Clevios 公司, 型号为 Clevios PH1000, 电导率为 $1\,000\text{ S/cm}$, PEDOT 与 PSS 的质量比为 $1:2.5$ 。将配制好的 PEDOT-PSS 溶液旋涂在已经转移了 CNTs 薄膜的 Si 片上, 以 $6\,000\text{ r/min}$ 的转速持续 1 min , 140°C 退火处理 10 min 。(PEDOT-PSS)-CNTs 复合膜的连接电极采用银浆, 银浆涂在正方形电池窗口周围, Ga-In 合金涂在 Si 基底的背部, 形成欧姆接触, 作为电池的背电极, 一个完整的 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 太阳能电池制备完成。

1.3 PDMS 减反薄膜的制备

聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 是最广泛使用的 Si 有机聚合物材料。PDMS 作为减反层具有价格低廉、加工简单、良好的化学稳定性、高透光性的特点。在 Si 片上刻蚀出倒金字塔结构, 然后将液态的 PDMS 旋涂在硅片上, 加热使 PDMS 固化变硬, 冷却后揭下, 形成表面带有金字塔结构的 PDMS 膜。其中平整面在下与 (PEDOT-PSS)-CNTs 复合膜接触, 带有结构的面朝上, PDMS 薄膜用在 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 太阳能电池上, 起到减反和封装的作用。

2 结果与讨论

2.1 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 光伏器件的性能表征

图 1 为 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 杂化肖特基异

质结器件的制备过程和结构示意图。CNTs 薄膜从可纺丝 CNTs 阵列中直接以干法形式拉出, 然后将薄膜转移至刻蚀有图案的硅基底上 (如图 1(a) 和图 1(b) 所示)。该 CNTs 薄膜具有取向性好、透过率高、导电和成膜工艺简单等优点^[20]。将 PEDOT-PSS 水溶液以旋涂的方式沉积在 CNTs-Si 器件上, 形成 PEDOT-PSS 层 (如图 1(c) 所示)。为了减少入射光的反射, 本工作在 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 光伏器件的上层加入带有倒金字塔结构的 PDMS 透明薄膜作为减反层, 如图 1(d) 所示。

图 2 为 CNTs 薄膜与 (PEDOT-PSS)-CNTs 复合薄膜的 SEM 图像。表明贴附在 Si 基底表面的数层 (3 层) CNTs 薄膜整体平整, 且取向性保持良好, 见图 2(a)。其中, CNTs 多聚集成管束, 这主要受 CNTs 在纺丝阵列中的聚集态影响 (CNTs 的比表面积较大, 在生长过程中多聚集成束)。PEDOT-PSS 层可在 CNTs 膜表面均匀铺展, 弥补了 CNTs 管束之间的空隙, 同时保持了 CNTs 的取向, 如图 2(b) 所示。

图 3(a) 为不同结构的 CNTs-Si、(PEDOT-PSS)-CNTs/Si、(PDMS-PEDOT-PSS)-CNTs-Si 三种光伏器件在光照条件下的电流密度 (电压) ($J-V$) 曲线。表 1 列出了以上三种器件短路电流密度、开路电压、填充因子和器件的光电转换效率。对比了不同层数 CNTs 薄膜的器件性能, 结果表明, 三层 CNTs 膜制备的 CNTs-Si 器件的光电转换效率最高。虽然 CNTs 膜的层数越少, 透过率越高, 器件吸收的光子数就越多, 然而, 层数较少的 CNTs 膜的电阻较大, 使器件因内阻较大难以获得较高的转换效率。CNTs 膜的层数增多可以降低器件的内阻, 但器件因吸光受限导致最终的转换效率较低。本工作中, 采用三层 CNTs 膜得到的 CNTs-Si 器件的特征参数如下, 短路电流密度为 23.38 mA/cm^2 ,

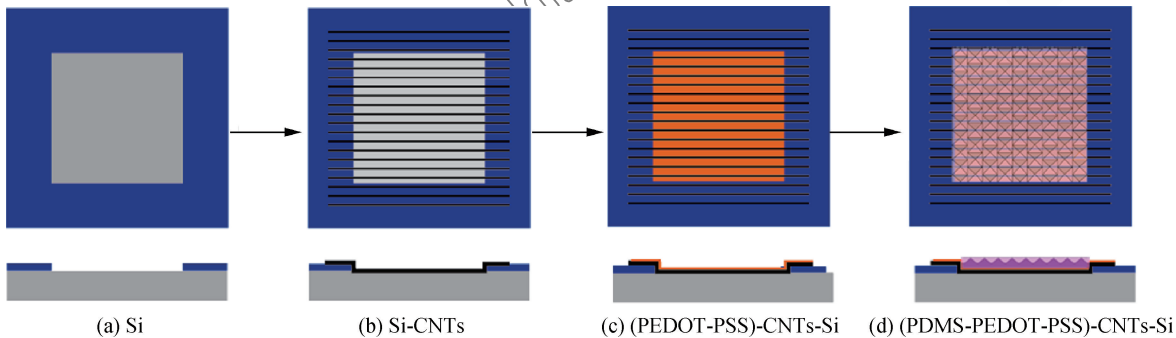


图 1 PDMS-(PEDOT-PSS)-CNTs-Si 太阳能电池的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic showing the preparation and the device structure of (PDMS-PEDOT-PSS)-CNTs-Si solar cells

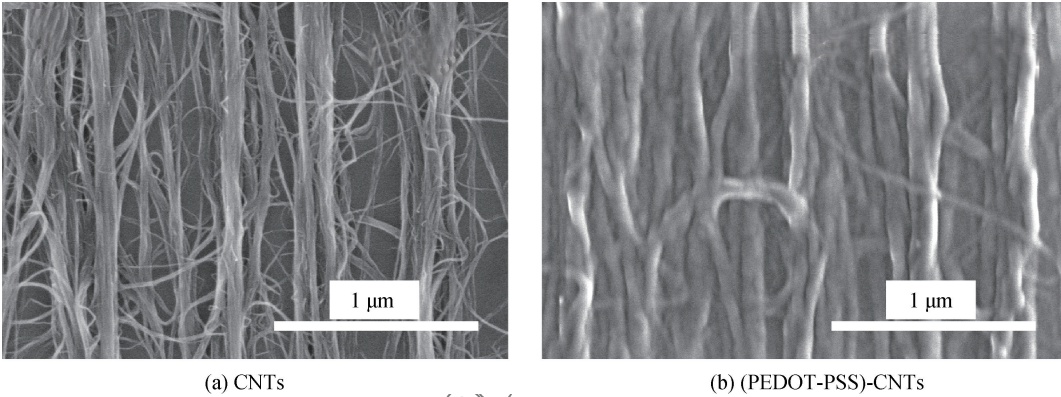


图2 CNTs 薄膜与(PEDOT-PSS)-CNTs 复合薄膜的 SEM 图像
Fig. 2 SEM images of CNTs film and (PEDOT-PSS)-CNTs composite film

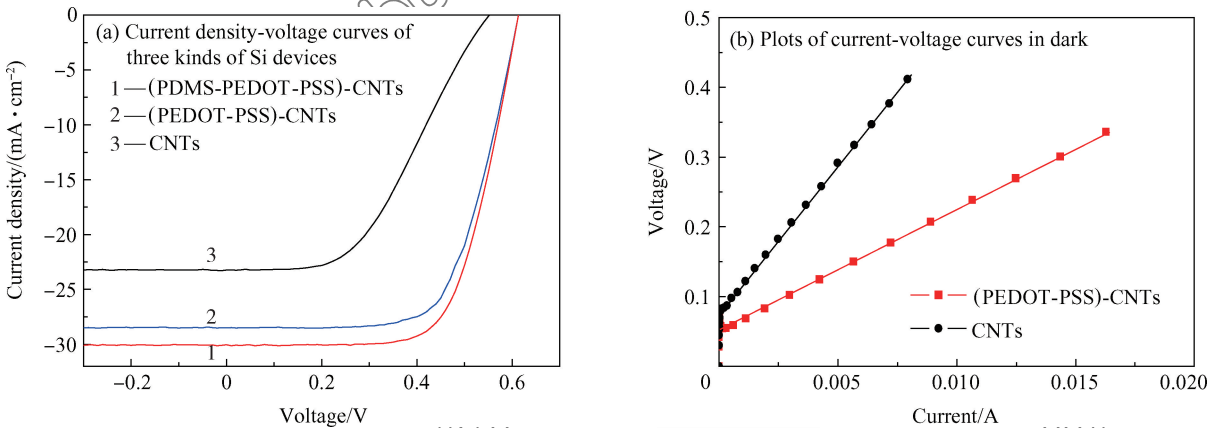


图3 三种 CNTs-Si 器件对应的电流密度-电压特性曲线和暗态电流-电压微分拟合曲线
Fig. 3 Current density-voltage curves of three kinds of Si devices and plots of current-voltage curves in dark

表1 不同优化处理后 CNTs-Si 电池的光电性能

Table 1 Photovoltaic properties of different structure carbon-based solar cells

Structure of devices	Short current density/(mA · cm ⁻²)	Open circuit voltage/V	Fill factor/%	Photoelectric conversion efficiency/%
CNTs-Si	23.38	0.55	45.8	5.9
(PEDOT-PSS)-CNTs-Si	28.48	0.61	67.2	11.6
(PDMS-PEDOT-PSS)-CNTs-Si	30.10	0.61	67.1	12.4

开路电压为 0.55 V，填充因子为 0.458，器件的光电效率为 5.9%。在此基础上涂敷 PEDOT-PSS 溶液。PEDOT-PSS 薄膜的厚度对器件的性能也有所影响，实验结果表明，转速为 6 000 r/min 旋涂获得的 PEDOT-PSS 薄膜使 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 太阳能电池获得光电转换效率最佳，为 11.6%，约为 CNTs-Si 器件转换效率的 2 倍。其它器件特征：短路电流密度为 28.48 mA/cm²，开路电压为 0.61 V，填充因子为 0.672。

可以看出，与 CNTs-Si 器件相比，该类 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 光伏器件的各项特征指标均优

于 CNTs-Si 器件。相比于 CNTs-Si 器件，(PEDOT-PSS)-CNTs-Si 器件性能的提高可从以下三个方面分析。首先，本文中用到的 PEDOT-PSS 层具有良好的空穴传输能力，可以与 n 型 Si 构成异质结。CNTs 与 Si 基底接触后，由于 CNTs 薄膜存在空隙，因此可以看到裸露的 Si 表面。而裸露的 Si 表面则会由于电荷难以被有效地收集，导致严重的电荷复合。PEDOT-PSS 层填充了裸露的 Si 基底上 CNTs 未覆盖的区域，这使有效的结区面积增大而分离产生更多的光生载流子，进而获得较高的短路电流密度，并在一定程度上提高开路电压。其次，

PEDOT-PSS 层具有一定的导电性, 实验结果表明, (PEDOT-PSS)-CNTs 复合膜的表面电阻为 $116\ \Omega/\text{sq}$, 低于相同层数 CNTs 膜的表面电阻 ($772\ \Omega/\text{sq}$)。PEDOT-PSS 可以在 CNTs 之间构建更好的导电通道, 降低器件的内阻。器件的串联内阻可从暗态条件下的电流-电压曲线(横坐标是电流, 纵坐标是电压对电流的微分 (dV/dI) 与电流的乘积)得出。如图 3(b) 所示, 曲线的斜率即为旋涂 PEDOT-PSS 前后 CNTs-Si 电池的串联电阻。原始的 CNTs-Si 太阳能电池的串联电阻 R_s 为 $41\ \Omega$, 而旋涂 PEDOT-PSS 层后, 器件的串联内阻降低为 $25\ \Omega$ 。再者, PEDOT-PSS 层作为一种高分子黏附层还可以固定 CNTs 薄膜与 Si 基底的接触, 进而改善 CNTs 与 Si 的结区。此外, CNTs 薄膜具有多孔结构使整个结区暴露在空气中, Si 表面的氧化、空气中水蒸气以及尘埃等都会降低器件的稳定。涂覆 PEDOT-PSS 后还在一定程度上提高了器件的稳定性。

2.2 PDMS 减反层对 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 器件效率的影响

图 4 是 PDMS 减反膜的截面 SEM 图像, 膜表面有明显的倒金字塔结构, 深度约为 $3\ \mu\text{m}$ 。PDMS 薄膜在可见光范围内的透光性高达 99% (如图 5(a) 所示), 此外, PDMS 作为封装材料可以保护器件免受空气的腐蚀, 提高器件的稳定性。如表 1 所示, 在 AM 1.5 G 太阳光模拟器照射下, PDMS 减反层进一步提高了 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 器件的短路电流密度(升至 $30.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$) 和光电转化效率(提高至 12.4%)。

图 5(b) 表征 CNTs-Si、(PEDOT-PSS)-CNTs-Si、(PDMS-PEDOT-PSS)-CNTs-Si 三种器件的反射率。可以看出, 裸露的硅片在整个测试光谱范围

内 ($300\sim1\ 100\ \text{nm}$) 具有非常高的反射率 (大于 40%)。CNTs 膜的反射率其次, 整个光谱范围内在 30%~40% 之间。旋涂 PEDOT-PSS 后, 器件的反射率在 $300\sim700\ \text{nm}$ 可见光范围内降低到 30% 以下。PDMS 减反层进一步将器件在整个测试光谱范围内的反射率降至 20% 以下。可见, 具有倒金

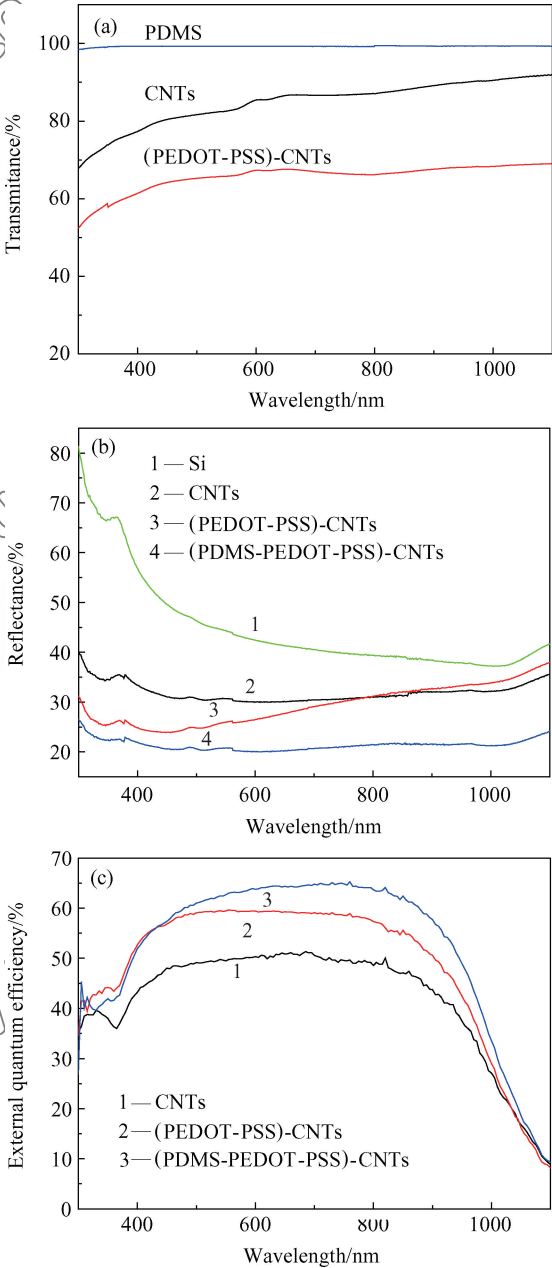


图 5 CNTs 薄膜、(PEDOT-PSS)-CNTs 复合膜和 PDMS 减反层三种薄膜的透光率(a)、三种 CNTs-Si 器件及 Si 基底表面的反射光谱(b)及三种 CNTs-Si 器件的外量子效率能谱(c)

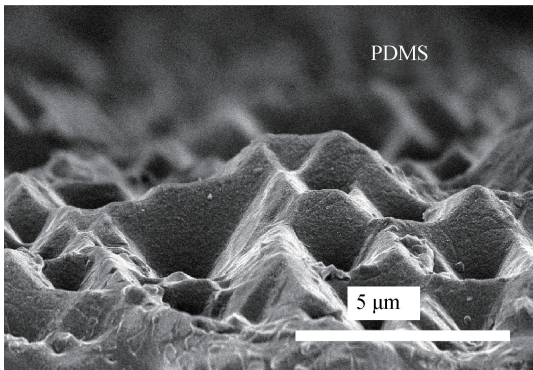


图 4 PDMS 减反膜的截面 SEM 图像

Fig. 4 Cross-section SEM image of PDMS antireflection layer

金字塔结构的 PDMS 减反层可以明显的降低器件对入射光的反射。图 5(c) 是三种器件在 300 ~ 1100 nm 光谱范围内的外量子效率(EQE)图。可以看出, PDMS 减反层可在整个测试光谱范围内提高器件的光电转化效率。进一步分析可以发现, 测量的 CNTs-Si、(PEDOT-PSS)-CNTs-Si、(PDMS-PEDOT-PSS)-CNTs-Si 器件的 EQE 随入射光频率的变化趋势与反射光谱(如图 5(b)所示)结果相一致。

2.3 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 器件的工作机制

本研究中 CNTs 的管径在 5 nm 左右, CNTs 呈金属性, 其功函数在 4.5 ~ 5 eV 之间^[24]。PEDOT-PSS 的功函数约为 4.89 eV。二者复合后界面接触势垒非常小, 进而有利于载流子的传输。本研究中所用的 n 型硅的功函数约为 3.9 eV。当 (PEDOT-PSS)-CNTs 复合膜与 Si 接触时, 两种材料的费米能级的差异使 Si 表面的电子向 CNTs 扩散, CNTs 表面电子浓度增加, 带负电, Si 则带正电, 且正负电荷数量相等。电荷的转移使 (PEDOT-PSS)-CNTs 复合膜和 Si 之间形成了具有一定厚度的空间电荷层, 即存在内建电场。电场的方向由 Si 指向 (PEDOT-PSS)-CNTs 复合膜。达到热平衡时,

二者费米能级相等。光照条件下, Si 内部产生的电子空穴对在内建电场的作用下分离, 其中, 电子向 Si 内部移动, 空穴则向 Si 片表面移动, 二者分别在 Si 和 (PEDOT-PSS)-CNTs 复合膜两端得以收集, 实现光电转化。本文采用电子束感生电流 (Electron beam induced current, EBIC) 技术对 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 结区表征。EBIC 技术通常配置在扫描电子显微镜中, 是一种常用的表征半导体的手段, 当适当能量的电子束入射到半导体, 在半导体内的一定范围内产生电子空穴对。电致电子空穴对在内建电场的作用下分离并在外回路中得以收集而产生电流 (又称感生电流)。

图 6(a) 和图 6(c) 为器件的低倍数 EBIC 照片, 图 6(b) 和图 6(d) 为其对应的 SEM 图像, 其中, 亮色区域代表着结区, 入射电子束在该区域诱导产生电流, 而黑色区域为非结区, 电子束在该部分不产生诱导电流。器件的剖面图如图 6(c) 和图 6(d) 所示。对比左右二图可以发现结区产生于硅表面向下厚 1 ~ 2 μm 的硅区域, 而在 CNTs 薄膜部分未发现结区, 这一现象与上文分析的 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 结属于肖特基结范畴相一致。

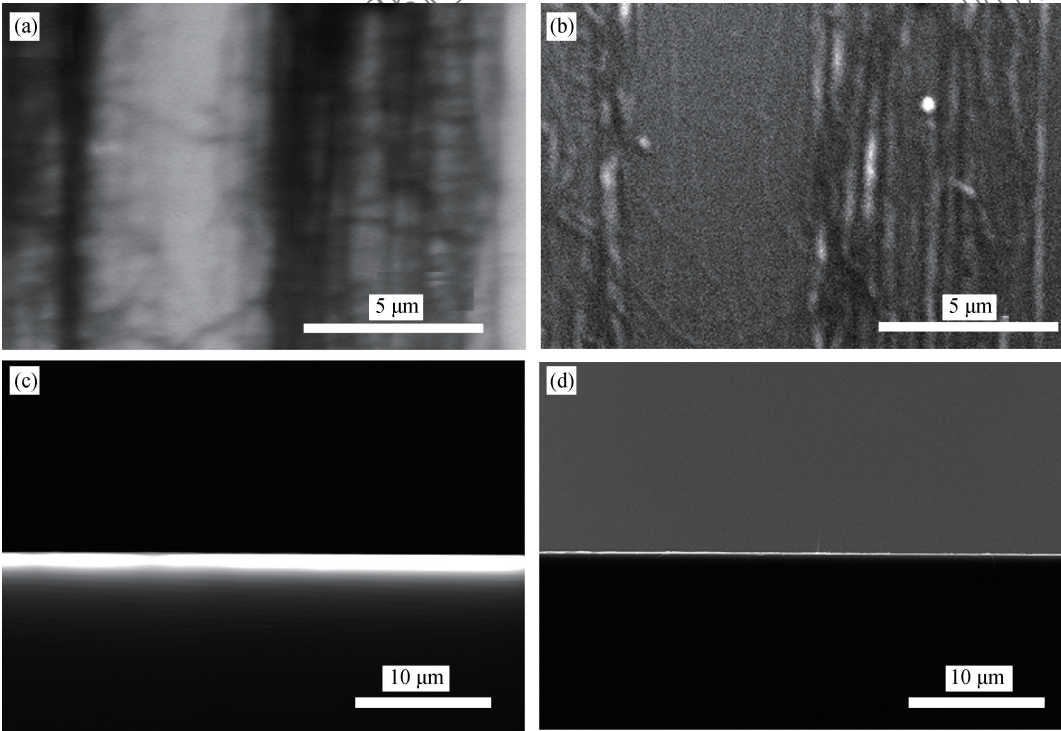


图 6 (PEDOT-PSS)-CNTs-Si 电池的平面(a)和截面(c)EBIC 图及对应的 SEM 图像((b)、(d))
Fig. 6 EBIC images of (PEDOT-PSS)-CNTs-Si solar cells ((a) Top view, (c) Side view) and the corresponding SEM images((b), (d))

3 结 论

(1) 取向的碳纳米管(CNTs)有效地收集和传导结区分离的光生空穴。聚 3,4-乙撑二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT-PSS)有效地填补了 CNTs 膜的面内空隙,增加肖特基结的面积。同时, PEDOT-PSS 层还可以对其下的 CNTs 产生挤压作用,改善 CNTs 与 Si 基底的接触。

(2) 表面具有倒金字塔结构的聚二甲基硅氧烷膜(PDMS)可以有效地降低入射光的反射,进而大幅度提升器件的光电转换效率。

(3) EBIC 技术表明 CNTs-Si 光伏器件属于肖特基结范畴,结区产生于硅表面向下 1~2 μm 厚的硅区域, CNTs 薄膜部分则未发现结区的存在。

与传统 Si 太阳能电池相比,本研究中的 CNTs-Si 电池具备制备工艺简单、成本低的特点。然而,其光电转换效率仍低于传统 Si 电池。CNTs-Si 界面接触是影响器件性能的关键因素。发展 CNTs 生长技术,生长出具有小管径、超长、高结晶度且高导电的 CNTs,可以大大改善 CNTs 与 Si 基底的接触,同时辅以减反层结构,有望进一步提高该类器件的性能。

参考文献:

- [1] SAILOR M J, GINSBURG E J, GORMAN C B, et al. Thin films of n-Si/poly-(CH₃)₃Si-cyclooctatetraene: Conducting-polymer solar cells and layered structures[J]. *Science*, 1990, 249(4973): 1146-1149.
- [2] WEI J Q, JIA Y, SHU Q K, et al. Double-walled carbon nanotube solar cells[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(8): 2317-2321.
- [3] LI X M, ZHU H W, WANG K L, et al. Graphene on silicon schottky junction solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(25): 2743-2748.
- [4] 任芳,朱光明,任鹏刚. 纳米石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 263-272.
- [5] ANDERSON W A, DELAHOY A E, MILANO R A. 8 percent efficient layered schottky barrier solar cell[J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45(9): 3913-3915.
- [6] JIA Y, WEI J Q, WANG K L, et al. Nanotube-silicon heterojunction solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(23): 4594-4598.
- [7] DI J T, YONG Z Z, ZHENG X H, et al. Aligned carbon nanotubes for high efficiency schottky solar cells[J]. *Small*, 2013, 9(8): 1367-1372.
- [8] TUNE D D, FLAVEL B S, KRUPKE R, et al. Carbon nanotube-silicon solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(9): 1043-1055.
- [9] JIA Y, LI P X, WEI J Q, et al. Carbon nanotube films by filtration for nanotube-silicon heterojunction solar cells[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(10): 1401-1405.
- [10] SONG T, LEE S T, SUN B Q. Prospects and challenges of organic/group IV nanomaterial solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(10): 4216-4232.
- [11] 陈卫祥,陈文录,徐铸德,等. 碳纳米管的特性及其高性能的复合材料[J]. *复合材料学报*, 2001, 18(4): 1-5.
- [12] DURKOP T, GETTY S A, COBAS E, et al. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(1): 35-39.
- [13] 石磊,徐学斌. 多壁碳纳米管/聚苯乙烯-聚氯乙稀复合材料的导电特性[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(4): 7-12.
- [14] SHU J, XU X C. Electrical property of MWNTs/PS-PVC composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(4): 7-12 (in Chinese).
- [15] REN S Q, BERNARDI M, LUNT R R, et al. Toward efficient carbon nanotube/P3HT solar cells: Active layer morphology, electrical, and optical properties[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(12): 5316-5321.
- [16] PENG K Q, LEE S T. Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(2): 198-215.
- [17] PENG K Q, WANG X, LI L, et al. High-performance silicon nanohole solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(20): 6872-6873.
- [18] MAVROKALOS A, HAN S E, YERCI S, et al. Efficient light trapping in inverted nanopyramid thin crystalline silicon membranes for solar cell applications[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 2792-2796.
- [19] CHENG H H, CHANG Y Y, CHU J Y, et al. Light trapping enhancements of inverted pyramidal structures with the tips for silicon solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(14): 141113.
- [20] DI J T, HU D M, CHEN H Y, et al. Ultrastrong, foldable, and highly conductive carbon nanotube film[J]. *Acs Nano*, 2012, 6: 5457-5464.
- [21] JIANG K L, WANG J P, LI Q Q, et al. Superaligned carbon nanotube arrays, films, and yarns: A road to applications[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(9): 1154-1161.
- [22] LIU P, SUN Q, ZHU F, et al. Measuring the work function of carbon nanotubes with thermionic method[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(2): 647-651.