

量子点在低价太阳电池中的应用及研究状况*

岳文瑾^{1,2,3}, 王命泰¹

(1 中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031;2 中国科学技术大学,合肥 230026;3 安徽工程大学生物与化学工程学院,芜湖 241000)

摘要 太阳电池的发展包括 3 个阶段,已商业化生产的第一代单晶硅电池成本较高,而薄膜化的第二代太阳电池虽大幅降低了成本,但效率不理想。因此,期待比第一代太阳电池有更高转换效率的同时,保持第二代太阳电池低成本优势的第三代太阳电池的诞生。其中,半导体量子点太阳电池因具有高达 66% 的热力学转换效率备受关注。介绍了基于量子点的几种低价太阳电池,包括全无机纳米结构太阳电池、染料敏化电池及聚合物太阳电池等,重点介绍了由有机聚合物和无机半导体量子点组成的杂化聚合物/量子点电池的结构及影响器件效率的关键因素。

关键词 量子点 聚合物 太阳电池 体异质结

中图分类号:TM914.4 文献标识码:A

Application of Quantum Dots to Low-Cost Solar Cells

YUE Wenjin^{1,2,3}, WANG Mingtai¹

(1 Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031;2 University of Science and Technology of China, Hefei 230026;3 Department of Biochemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000)

Abstract “1st Generation” solar cells based on crystalline silicon have high manufacturing cost. “2nd Generation” reduces cost by using thin film absorbers, but typically yields lower efficiencies as a result. “3rd Generation” potentially increasing the power conversion efficiency beyond that of “1st Generation” and reserving low cost as “2nd Generation” are expected. Solar cells based on semiconductor quantum dots (QDs) with radii smaller than that of the Bohr exciton of the material are predicted to have maximum attainable thermodynamic conversion efficiency up to 66%. Several low-cost solar cells based on QDs, such as QDs-based inorganic solar cells, QDs-sensitive solar cells and polymer/QDs solar cells are introduced, mainly focusing on the device structure and key factors influencing device efficiency in the polymer/QDs solar cells.

Key words quantum dots, polymer, solar cells, heterojunction

0 引言

能源与人类社会的生存与发展休戚相关。20 世纪现代工业突飞猛进的发展以及人们生活水平和生活质量的提高使得能源需求日趋紧张,并对能源提出了更高的要求。太阳能是最干净而又取之不尽的自然能源,在太阳能的利用中,发展较快也较多的是利用光伏效应制成的太阳电池。太阳电池的研发经历了 3 个阶段,图 1 定量地描述了第一代、第二代、第三代太阳电池的生产成本及效率。第一代单晶硅电池目前占有全球市场的 85%^[1],发展早,技术成熟,光电转化效率高,目前已商业化;然而,单晶硅电池的高成本限制了其大面积应用,包括制造过程中的高能耗(高温、高真空)、要求硅材料的纯度高(99.999%)、材料用量大(500 μm 以上才具有光伏效应)。为降低成本,基于薄膜及溶液沉积技术的第二代太阳电池应运而生。第二代太阳电池的主要特点是薄

膜化,成本较第一代电池低,这是由于光电材料薄膜层的应用大大减小了半导体材料的消耗,并且利用溶液沉积技术制备的电池器件,为大面积低价太阳电池的制作提供了可能,但不足之处是效率较第一代电池明显降低。目前,第二代太阳电池主要包括无机半导体太阳电池(INSCs)、染料敏化太阳电池(DSC)及纳米结构聚合物太阳电池(PSC)。其中,研究较多的无机薄膜太阳电池主要有非晶硅($\alpha\text{-Si}$)、碲化镉(CdTe)、铜铟硒(CIS)和砷化镓(GaAs)等材料制作的电池^[2],非晶硅薄膜电池的转换效率现已近 12%^[3],但性能还不够稳定,光衰减严重。碲化镉(CdTe)和铜铟硒(CIS)的禁带宽度与太阳光谱匹配较好,属于直接带隙材料,性能稳定,是很具希望的高效薄膜太阳电池材料;如 CdTe 薄膜电池的转换效率达 16.15%,CIS 薄膜电池的效率为 18.4%^[2]。但是,CdTe 中的 Cd 是一种对人体有害的物质,而 CIS 中的 In 在地壳中的含量非常稀少,并且进行大面积精确控制的工

* 中国科学院“百人计划”资助

岳文瑾:硕士,讲师,主要研究方向为聚合物太阳电池 Tel:0551-5591244 E-mail:yuewenjin_79@163.com 王命泰:通讯作者,博士,研究员 E-mail:mtwang@ipp.ac.cn

艺也非常复杂。此外, CdTe 和 CIS 电池材料和器件制作过程中仍然用到高温和高真空等条件, 器件制作工艺复杂、成本昂贵, 这些都不利于器件的大规模制作和应用。如何实现此类电池材料和器件的低价制备, 是这类电池发展中需要面对的挑战。DSC 的效率已达 11% 左右^[2], 是一类非常有大规模应用前景的低价太阳能电池, 进一步提高器件的光电转换效率并维持性能的稳定, 是 DSC 走向实际应用过程中需要面对的关键问题^[4]。另外, 聚合物太阳能电池最容易通过溶液成膜方式实现大面积低价制作, 但目前研究相对较少, 效率还无法与其他种类的电池相比^[5]。

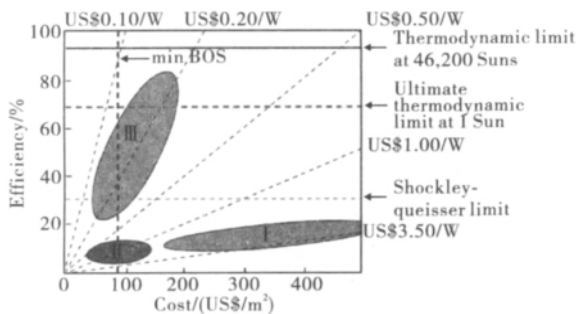


图 1 光伏发电的成本与单位面积效率关系图^[1]

Fig. 1 Solar electricity costs as function of module efficiency^[1]

太阳能电池的发展需要在效率稳定性和生产成本上达到大规模应用的要求。第三代太阳能电池是人们正在努力发展的目标, 其特点是在光电转换效率比第一代太阳能电池高的同时, 还应保持第二代薄膜太阳能电池低成本的优势^[1]。因此, 寻求高效且低价的太阳能电池材料及器件制作工艺, 并深入认识光伏过程中与材料和器件性能息息相关的基础化学和物理问题, 是当前太阳能电池研究的重要方向。

纳米结构材料的基本性质已得到广泛而深入的研究, 纳米科技在能源领域的研究和应用也得到了极大的关注。2007 年国际著名期刊《科学》杂志发表展望文章^[1], 指出纳米科技将在低价、高效光伏电池开发和应用中发挥重要的作用。纳米技术在光伏电池研发方面蕴藏着极大的潜力, 也成为纳米科技领域的一个热点, 研究工作主要体现在提高电池效率、减少半导体材料用量、降低电池制作成本和扩大电池衬基材料等方面。在光伏器件中应用纳米材料有多重优点: (1) 纳米结构材料具有的特殊物理性质(如尺寸效应、限域作用、具有多重能带结构等), 结合新的电池概念, 有望使电池的效率超过传统单一 p/n 的 Shockley-Queisser 理论极限[即一个太阳照射下为 31%], 如由于量子点尺寸的减小导致其带隙变宽, 可以在串联电池中利用不同尺寸的量子点来扩大对太阳光谱的吸收^[6]; (2) 半导体纳米结构的形状、尺寸和生长特点等可在低成本合成过程中得到很好的调控, 尤其是在一定尺度范围内可以实现分子状态和体型状态之间的性能转换, 进而便于根据特殊光电性能和电荷输运性能的需要用一定的方式设计和制备纳米结构材料; (3) 许多纳米尺度的结构可以通过简单且廉价的方法制备, 如通过分子设计和合

成, 使得纳米材料来源丰富; (4) 可实现低成本组装, 并可避免如单晶硅电池中存在晶格匹配等苛刻条件的限制。

纳米材料的结构通常按尺寸和形貌分为 4 类: 三维结构、二维结构、一维结构、零维结构。其中, 零维结构又称量子点, 是一种三维受限的低维半导体材料^[7], 它是将材料的尺寸在三维空间进行约束, 使尺寸小于材料的 Bohr 激子半径^[8]。量子点具有许多独特的物理性质, 包括量子尺寸效应、表面效应、量子隧道效应、介电限域效应、小尺寸效应^[8,9]。由于量子点具有这些优良的特性, 量子点的制备也一直受到重视, 制备方法主要包括胶体化学法、复合组合法、微波辐射法、电化学沉积法、仿生合成、超声分散法^[8,10]等。由于量子点具有较低的激子冷却速率、多激子产生性能和低维度下的激子浓缩能力等量子尺寸效应, 基于量子点的太阳能电池有望最高达到 66% 的热力学转换效率^[11-15]。本文将主要讨论无机量子点在 INSCs^[8]、DSCs^[4]和 PSC^[16]等太阳能电池中的应用及研究状况, 重点介绍在 PSC 电池中的应用。

1 无机量子点太阳能电池

量子点在无机太阳能电池中的应用主要包括 3 种结构: 叠层 p-i-n 结构、双层结构、体形共混结构。在 p-i-n 结构中, 通常是在半导体中嵌入致密的 QDs 形成中间带(Intermediate band, IB), 即 i 层^[17]。当光照射时, 电子不仅可以通过吸收一个高能光子直接从价带(VB)跃迁到导带(CB), 也可以通过先吸收一个低能光子从 VB 跃迁到 IB, 再吸收另一个低能光子由 IB 跃迁到 CB 中。可见, IB 的存在能增加材料对长波段光子的吸收率, 拓宽材料的吸收范围。制造 IBSC 时需要把 IB 材料夹在传统的 p 型和 n 型半导体之间, 使其与电极隔开, 这样当电子从导带注入 n 区, 空穴从价带注入 p 区时, 载流子不会通过中间带被收集, 因此, 在提高电池 J_{sc} 的同时不会降低 V_{oc} 。而通过改变 i 层厚度、量子点的尺寸、密度和层数等结构参数, 可以调整器件对光的吸收范围和光生载流子的收集效率。Marti 等^[17]制作了 p-i-n 结构量子点太阳能电池, 研究了 InAs 量子点中间带隙层的电学特性和层数对光伏性能的影响, 结果表明, 当 InAs 量子点中间带隙层层数为 10 时, 电池具有大的短路电流; 但随着层数的继续增加, 其短路电流反而减小, 这是由于少数载流子寿命会因界面层中缺陷的增加而减小的缘故。为了弥补这一不足, Laghumavarapu 等^[18]在每层 InAs 量子点中引入 GaP 应变补偿层(见图 2(a)), 光伏性能明显改善; 当引入 4 层 GaP 应变补偿层时, $J_{sc} = 9.8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.72 \text{ V}$, $FF = 73.5\%$ 。Loef 等^[19]研究了 CdSe 量子点与 TiO_2 形成的 p-n 结太阳能电池的光伏特性, 结果表明, 太阳能电池的转换效率受 CdSe 量子点中浅受主的控制, 因为这些浅受主的存在会在小尺寸量子点中引起俄歇复合, 使电池的转换效率降低。

除了 p-i-n 结构电池以外, 还可以利用量子点和氧化物纳米结构形成双层结构的电池, 其中量子点为吸收层而宽带隙氧化物纳米结构膜层为电池传导层。Luther 等^[20]在 ZnO 纳米薄膜表面采用浸泡的方法沉积一层 PbS 量子点层(见图 2(b)), 得到的太阳能电池效率达 3% 且在空气中较稳定。Le-

schkies 等^[21]在 ZnO 纳米薄膜上旋涂一层 PbSe 量子点,并选择 Au 与 ITO 作为对电极,与传统的纳米薄膜光伏电池相比,产生了更高的光电流与光电压,并且光电压取决于量子点的尺寸,随着量子点有效带隙的增加逐渐增加。Choi^[22]设计了相反的结构,在 Al 及 ITO 电极间设计了直径可变的 PbSe 量子点层,并在 PbSe 量子点层上增加一层 ZnO 纳米薄膜,发现只有直径低于 4.5nm 的 PbSe 量子点才能通过 PbSe/ZnO 缓冲层传输电荷,获得了 3.4% 的效率。

高的器件效率(AM1.5 为 3%)。可见,器件效率与电池结构有密切关系, TiO₂ 纳米膜层的存在有利于增加电荷载流子的分离并减少在体型材料中的复合,但这种无序纳米结构的存在减少了电荷传输的效率并增加了界面复合的可能性,若能设计有序 TiO₂ 纳米结构将有助于进一步提高器件效率。

2 量子点敏化电池

染料敏化太阳电池(DSC)是一种低成本的光电化学太阳电池,一般由透明导电基片、宽带隙半导体、染料敏化层、电解质和对电极组成^[4],如果选择无机半导体量子点作为光敏剂代替染料敏化层,即形成量子点敏化电池(QD-DSC)^[8]。当电池接受到太阳光照时,吸附在宽带隙半导体表面的量子点敏化层受光激发后产生电子-空穴对的分离,电子注入宽带隙半导体膜形成的工作电极的导带,经外部导线导出后传递到对电极,随后再转移至电解质中,最后经电解质溶液回到量子点基态并与空穴结合形成回路。其较普通的染料敏化电池具有诸多优点:首先,无机半导体量子点的光吸收能力可通过改变量子点的尺寸来调节,而改变材料的尺寸不需要改变其化学组成,因此具有操作简单、方便的特点;其次,无机半导体量子点通常具有比有机染料分子更大的消光系数及更好的光化学稳定性;此外,量子点自身所具有的较大的偶极子动量将导致电荷的快速分离和大的激发系数,从而进一步减小暗电流,尤其是利用发生在量子点内的电子相互碰撞,量子点敏化电池具有一个光子产生多个电子的能力,对提高太阳电池的光伏性能非常有效。

目前,常用的半导体量子点材料如 CdS^[26]、CdSe^[27]、InAs^[28]和 Bi₂S₃^[29]等都可以用作光敏剂,它们可通过在胶体溶液中吸附^[30-35]或原位合成^[36]的方法敏化宽带隙半导体(TiO₂、ZnO)光电极。其中最常见的是利用量子点敏化 TiO₂ 多孔膜电极,电池效率的提高可能归因于量子点与 TiO₂ 多孔膜间形成了特殊的界面结构,抑制了电子的复合^[30]。此外,选择一维纳米阵列代替多孔膜结构制作的电池,可以有效降低光阳极层中的陷阱态密度,减少电子和空穴的复合,实现电子的快速转移,在理论上,纳米阵列的太阳电池可以突破原来的限值,进一步提高光电转化效率。如 Sun 等^[26]报道的 CdS 量子点敏化的 TiO₂ 纳米管阵列光电极(见图 3(a))以及 Leschkies 等^[37]报道的 CdSe 量子点敏化 ZnO 纳米管电极(见图 3(b)),光电流及效率的明显提高说明纳米管阵列有利于光致电荷的分离。此外,Kamat 等^[34]制备出 2.3~3.7nm 的 CdSe 量子点,将 TiO₂ 纳米管电极浸泡在 CdSe 量子点溶液后制成光电极,结果表明,小的量子点能以更快的速度将光子转换为电子,而大的量子点则可以吸收更多的入射光子,当 CdSe 量子点直径为 3nm 时电池的光电转换性能最好。

可见,量子点敏化电池有较高的光电转换效率,加之价格低廉,使这种电池具有广阔的前景和潜在的商业价值。然而,长期以来,该领域的研究一直都是利用液态电解质作为空穴传输材料,它虽然具有来源广泛、易于调节等优点,但在实践中却存在许多无法改进的缺陷,如液态电解质存在挥

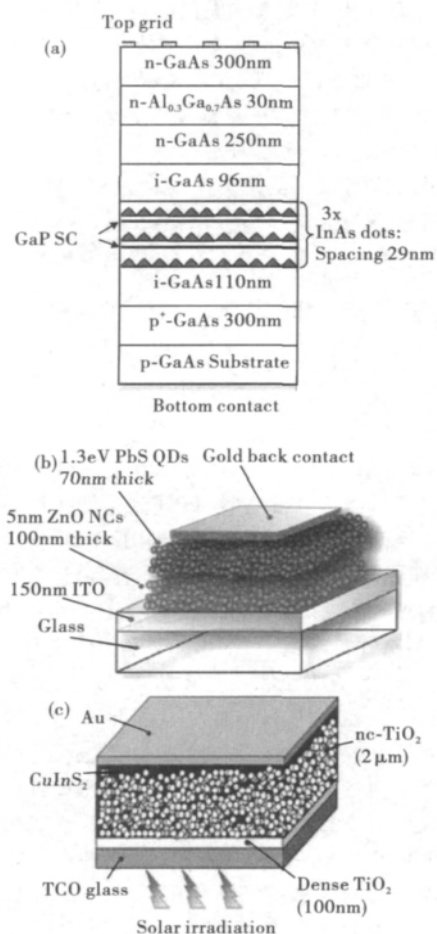


图 2 InAs 量子点太阳电池结构图(a)^[18]、ZnO/PbS 纳米结构体型异质结器件结构(b)^[20]和 CuInS₂/TiO₂ 三维全无机太阳电池(c)^[23]

Fig. 2 Schematic diagram of the QD solar cells containing three-stack InAs QDs(a)^[18], device structure for ZnO/PbS nanocrystal heterojunction device(b)^[20] and structure of CuInS₂/TiO₂ inorganic 3D solar cells(c)^[23]

此外,利用原子层化学气相沉积法用 I-III-VI 半导体化合物(如 CuInS₂)量子点来填充多孔纳米 TiO₂ 薄膜得到三维全无机材料固态电池^[23,24](见图 2(c)),量子点主要是作为吸收层材料,电池能量转换效率达到 4%~5%;在制作上,这种全无机体型电池的效率与 TiO₂ 颗粒尺寸、膜厚和缓冲层的结构等因素有重要的关系^[25],当 TiO₂ 膜层厚度为 200nm、In₂S₃ 缓冲层厚度为 60nm、TiO₂ 粒径为 300nm 时获得了最

发、渗漏和腐蚀电极等问题,因此电池的寿命普遍偏低。可见,改善太阳电池的性能、降低制造成本以及减少大规模生产对环境造成的影响是未来太阳电池发展的主要方向。

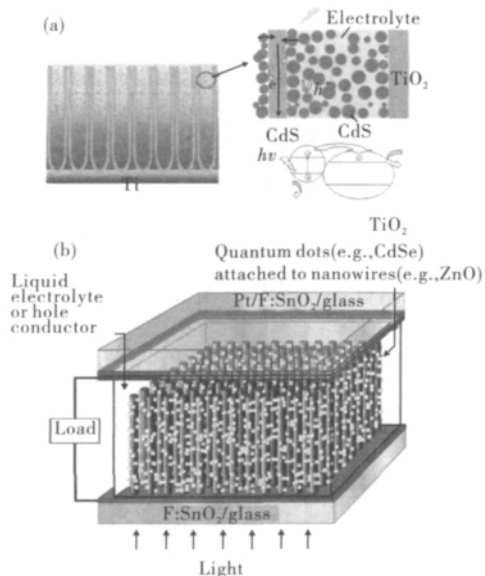


图3 CdS 修饰的 TiO₂ 纳米管膜电极(a)^[26]和 CdSe 修饰的 ZnO 纳米管膜电极(b)^[37]

Fig. 3 Sketch showing the nanostructure of CdS modified TiO₂ nanotube film electrode(a)^[26] and CdSe modified ZnO nanotube film electrode(b)^[37]

3 聚合物/量子点太阳电池

3.1 聚合物电池原理及存在的问题

聚合物太阳电池(PSC)是一种新型的低价太阳电池,具有制备工艺简单、柔韧、轻质、材料来源丰富等独特的优势,有很大的发展潜力^[38,39]。聚合物太阳电池是由有机共轭聚合物作为电子给体(D)和纳米结构材料为电子受体(A)组成的电池,其基本原理是:聚合物吸收光子产生激子,激子在聚合物相中扩散至 D/A 界面并在界面处分离成自由电荷(空穴和电子),空穴和电子分别经聚合物相和纳米结构相传输至相应的电极被收集。PSC 的光电转换一般包括 4 个关键过程:激子产生(Step 1)、激子扩散(Step 2)、激子分离(Step 3)、自由电荷的传输和收集(Step 4)(见图 4)。目前,聚合物太阳电池的普遍效率较低,主要有以下 3 方面的原因:(1)聚合物的吸收光谱窄,吸光率比较低^[40],对于入射到地面的太阳光,从能量分布上看,大约在 700nm 处能量最强,因而所使用的活性层材料的吸收光谱也应尽量地接近太阳的辐照光谱,并且在 700nm 处达到最强的吸收,这有利于活性层材料对光的吸收和利用,但目前大部分有机聚合物材料带隙(E_g)较宽,仅吸收 400~600nm 的可见光的能量,而不吸收近红外光区的能量;(2)激子扩散距离短,一般说来,束缚的激子扩散到 D/A 界面才能进行分离,但是大多数聚合物的激子扩散长度在 5~20nm^[41],在扩散长度以外的激子对光电流是没有贡献的;(3)高分子材料的载流子迁移率偏低,大多在 10^{-1}

$\sim 10^{-9} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ^[41,42],聚合物中的光生空穴离开 D/A 界面的速度较慢,使电池中存在严重的电荷复合^[43]。可见,要提高聚合物电池的效率,需从拓宽吸收光谱、优化器件结构及选择合适的受体材料等多方面着手,其中一种常见的方式就是设计窄带隙的无机半导体量子点作为受体的杂化聚合物型异质结电池。

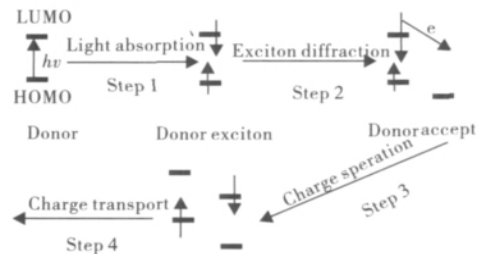


图4 聚合物太阳电池中光致能量转换机理

Fig. 4 General mechanism for photoenergy conversion in organic solar cells

3.2 聚合物/量子点杂化太阳电池结构及研究进展

由无机纳米材料作为电子受体(A)与共轭聚合物组成的杂化聚合物太阳电池(HPSC),将有机材料吸收系数高、成膜性能优良等优点和无机材料电子亲和能高、物理化学稳定性好和电子传输能力好的优点结合起来,尤其是可利用合成过程中对纳米材料的结构与性能的调控^[44]来实现对电池性能的调控。此外,窄带隙的无机半导体可以在可见光区产生吸收,与聚合物吸收光谱互补,拓宽复合材料的吸收光谱范围^[40]。

目前,量子点/聚合物杂化电池主要有两种结构,一种方式是两种材料简单共混,另一种是通过无机量子点在聚合物中原位合成实现共混^[5]。在简单共混结构的电池中,常通过旋涂聚合物/量子点共混物获得电池的光活性层(见图 5(a))。该类电池的关键问题是在获得良好 D/A 界面的同时防止量子点的团聚^[45],因为共混体系的凝聚态结构是影响器件效率的最重要因素。另外,在共轭聚合物膜内原位合成量子点可以获得较好的互穿网络结构(见图 5(b)^[5]),但可实现原位合成的量子点种类有限,已报道的有 TiO₂^[46]、ZnO^[47]、CdSe^[48]。目前,研究较多的主要集中在简单共混结构上,这种电池的器件结构及活性层形貌分别如图 5(c)和图 5(d)所示^[49,50]。

Greenham 等^[45]首次报道了聚合物 MEH-PPV 与 CdSe 量子点共混物制作的电池,器件效率为 0.1%,器件效率较低的一个重要原因就是量子点表面存在的有机配体虽然能改善量子点在有机溶剂和聚合物基质中的分散性能,但不利于聚合物/量子点界面处的能量转移(或电荷分离)。为了提高器件性能,需要对量子点表面进行处理,研究表明,量子点表面配体的减少有利于提高有机/无机界面的激子分离效率和器件性能^[50]。通过选择含有不同配位基(丁胺、硬脂酸、吡啶、油酸、三丁胺)的分子对 CdSe 进行配位基交换的表面处理发现,含有短的烷烃链的配体处理后的 CdSe 量子点与 P3HT 共混后可以获得更高的器件效率^[51];而用 Se 粉合成

的 CdSe 量子点较三辛基硒(TOPSe)的器件效率更高,这可能是由于残留的 TOP 配体在量子点表面阻碍了它与聚合物间的电荷传递^[52];另外,还可利用酸碱反应进行表面处理,如用己酸处理表面含有氨基的 CdSe 量子点后制作的 CdSe/P3HT 器件效率也明显提高^[50]。除了对量子点进行表面处理,光活性层的组成及形貌也是影响器件性能的重要因素。Han 的研究表明,热退火时间及温度影响 CdSe/MEH-PPV 器件性能,在 180℃ 时退火 20min 效果最好,获得 0.85% 的效率;选择氯苯作为溶剂较甲苯及吡啶的效果更好,而氯仿的效果最差,可能是由于溶剂改变了混合膜的形貌及相分离;聚合物的选择,P3HT 较 MEH-PPV 的效果更好^[52]。除 CdSe 量子点外,其他低带隙的量子点如 PbS^[53]、PbSe^[54]、CdS^[55] 和 CuInS₂^[56] 的体型异质结也有报道,但是效率远低于 CdSe 的体型异质结。不同量子点材料与聚合物的体型异质结器件参数如表 1 所示。

表 1 QDs/聚合物杂合电池光伏参数

Table 1 Photovoltaic parameters of HPSC based on QDs and conjugated polymer

QDs	Polymer	V _{oc} V	J _{sc} mA/cm ²	FF	PCE %	Ref.
CdSe ^a	P3HT	0.623	5.8	0.56	2.0	[50]
CdSe ^b	P3HT	0.55	6.9	0.47	1.8	[51]
CdSe ^c	MEH-PPV	0.9	2.03	0.47	0.85	[52]
	MEH-PPV/ PCBM	0.58	2.98	0.44	0.95	[55]
PbS	P3HT	0.38	4.2	0.34	0.55	[53]
PbSe	P3HT	0.35	1.08	0.37	0.14	[54]
CuInS ₂	MEH-PPV	0.62	0.00776	0.23	0.007	[56]

Note: a-hexanoic acid treated; b-pyridine/butylamine treated; c-pyridine treated

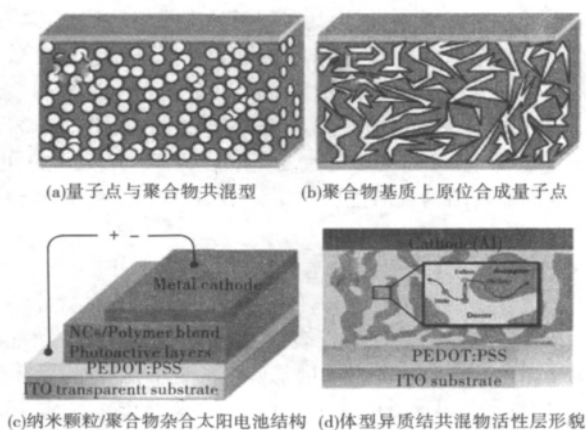


图 5 杂化太阳电池的不同结构^[50]

Fig. 5 The different geometries of hybrid solar cells^[50]

3.3 影响聚合物/量子点电池因素

3.3.1 有机/无机材料相容性

杂化电池中有机/无机材料界面的相容性是影响电池性

能的关键因素。首先,它决定两组分之间的接触性能,影响到聚合物的激子与穿过界面的电荷转移激子之间的电子耦合能力,进而影响激子分离(即电荷分离);同时,它也影响纳米结构在聚合物基质中的分散性能和电荷传输通道的形成。其次,有机/无机界面是电荷复合的主要场所,界面结构特性将影响复合过程。量子点合成过程中使用的有机配体在量子点表面形成了绝缘层^[56],不利于聚合物和量子点之间的能量转移。可以使用含有吡啶^[40,52,57-63]、氯化物^[64]、氨基^[51]及硫醇^[65]等官能团的配体进行表面处理,以提高有机/无机材料界面的电荷传递能力。Kitada 采用乙二胺处理 PbSe 量子点后,可使四苯卟啉/PbSe 量子点太阳能电池的短路电流明显提高^[66]。此外,通过热分解缩短表面配体的链长度,也可提高器件性能,如 Seo 等利用热分解的方法去除了在 CdSe 量子点表面的氨基甲酸盐配体上的部分支链氧羰基,明显缩短了量子点之间以及量子点与聚合物基质间的距离,提高了量子点之间以及聚合物与量子点之间的电荷输运能力,进而明显提高了 CdSe/P3HT 杂化器件的电流^[67]。但是经过配位基交换过的量子点表面能非常高,易于团聚并从有机溶剂中析出^[68],因此很难获得稳定的量子点与聚合物的共混物。Zhou 等^[50]利用酸碱反应,用己酸处理表面含有氨基的 CdSe 量子点后制作的 CdSe/P3HT 器件,得到了 2% 的效率,是目前报道效率最高的聚合物/量子点杂化电池器件。

除了对量子点进行表面修饰,另一种方式就是对聚合物进行修饰。如对聚合物链末端进行功能化,可以改善聚合物和量子点之间的相互作用和相容性^[69]。Palaniappan 等^[70]通过改变 P3HT 末端的功能基团,如末端是 H/Br、H/SH 和 Br/CH₂=CHCH₂ 的 P3HT,与 CdSe 量子点形成体型异质结电池,发现末端是巯基和烯丙基的 P3HT 制作的器件效果较好,分别获得了 0.6% 和 0.9% 的效率。

3.3.2 光吸收性

量子点材料较体型材料具有更高的吸收系数,而且可以通过调节量子点的尺寸有效调控带隙及能级。Verma 等^[71]制作了 CdTe/MEH-PPV 太阳电池,吸收光谱从 350nm 拓宽至近红外区,能量转换效率为 0.06%。Günes 等^[72]用 PbS 量子点与 P3HT 混合形成双层异质结杂化太阳电池,获得了 0.3mA/cm² 的短路电流和 350mV 的开路电压,在 550nm 处获得了 3% 的 IPCE,复合材料在 300~650nm 间都有吸收。Cui 等^[54]的研究表明,PbSe 量子点可将聚合物的吸收拓宽至红外区,在 805nm 处可获得 1.3% 的 IPCE,并在 AM1.5 的光照下得到 0.14% 的转化效率,其中在红外区(780nm< λ <1600nm)的贡献达 33%。本课题组合成了 CuInS₂ 量子点,并与 MEH-PPV 共混,制作 CuInS₂/MEH-PPV 杂化太阳电池,其 V_{oc}=0.62,电池材料的吸收范围为 300~900nm^[56]。在该器件中,CuInS₂ 不仅是受体材料,同时也是光吸收材料,它能吸光产生激子,在 CuInS₂/MEH-PPV 界面处完成激子分离,将空穴转移至聚合物中。然而,目前这种电池的光电流还较低(约 10 μ A/cm²),致使器件光电转换效率低下,可能有以下两方面原因:(1)量子点在聚合物基质中团聚严重,使电荷分离必须的 D/A 界面面积较小,且不利于形成电荷传

输所必须的由量子点和聚合物组成的三维互穿网络结构；(2) 电池器件结构还不理想，导致光生电流的收集效率低。因此，要获得高效的电池器件，必须深入认识材料形态结构与器件性能之间的内在联系，对材料结构和器件性能进行优化。

除合成窄带隙的量子点材料，合成其他低带隙的聚合物也是拓宽器件吸收光谱的一种有效手段^[73-75]，如带隙为 1.4 eV 的 PCPDTBT 具有较高的空穴移动性，是一种理想的光吸收电子供体材料^[76]。

4 结语

量子点太阳能电池的发展较快，其中，量子点敏化电池以及无机量子点电池已获得较高的效率，但要实现商业化应用仍有不少缺陷，如量子点敏化电池存在长期稳定性的问题，而无机量子点电池存在大面积制作的工艺及成本方面的问题。聚合物/量子点太阳能电池因兼有无机和有机材料的优点，且容易通过溶液法大面积成膜，是很有发展潜力的一种低价太阳能电池。虽然聚合物/量子点太阳能电池的开路电压已达到 0.6~0.9 V，但是短路电流和填充因子要比无机电池和 DSC 低很多。聚合物/量子点电池效率较低的原因包括以下几方面：光吸收材料的带隙较大、吸收系数较低导致光生载流子的数目较少；激子扩散至 D/A 界面的距离超过激子扩散长度而导致激子复合；量子点表面的配体阻碍了供体-受体间的电荷转移；电荷载流子传输至电极的速率较低以及半导体表面存在的缺陷而导致复合；导电聚合物中低的空穴移动性而导致载流子移动不平衡；无法形成连续的互穿网络。因此，为提高量子点电池的效率，需做好以下几方面的工作：增加对太阳光的吸收，包括合成与太阳光谱匹配的高吸收系数、窄能带的无机半导体量子点材料，并充分利用量子点中的热激子能量，合成新的低带隙、高吸收系数、高空穴移动速度的聚合物材料；增强界面激子的分离和输运，可通过设计有序量子点及其阵列来增大界面面积以便于激子的分离和提高单位面积上的多激子产生能力，实现量子点之间载流子的共振隧穿；减小载流子的复合，可通过形成具有晶格匹配性良好和无缺陷的高质量界面，并充分移除量子点表面的配体。如果能在材料性质和工艺技术的研究方面能够取得重大突破性进展，量子点太阳能电池的研究将会步入一个新的层次。

参考文献

- Lewis N S. Toward cost-effective solar energy use[J]. *Science*, 2007, 315: 798
- Chen C, Wang M, Li J, et al. Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Nano*, 2009, 3: 3103
- Rech B, Roschek T, Repmann T, et al. Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 427: 157
- Toivola M, Halme J, Miettunen K, et al. Nanostructured dye solar cells on flexible substrates—Review [J]. *Int J Energy Res*, 2009, 33: 1145
- Helgesen M, Søndergaard R, Krebs F C. Advanced materials and processes for polymer solar cell devices [J]. *J Mater Chem*, 2010, 20: 36
- Li Y L, Ikeda Y, Saito T, et al. Si thin-film solar cells using SiH₂Cl₂ by rf plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 511-512: 46
- Nozik A J. Nanoscience and Nanostructures for photovoltaics and solar fuels [J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 2735
- Nozik A J, Beard M C, Luther J M, et al. Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells [J]. *Chem Rev*, 2010, 110: 6873
- Donegá C de M. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1512
- Zhang G, Finefrock S, Liang D, et al. Semiconductor nanostructure-based photovoltaic solar cells [J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 2430
- Aroutiounian V, Petrosyan S, Khachatryan A, et al. Quantum dot solar cells [J]. *Appl Phys*, 2001, 89: 2268
- Nozik A J. Quantum dot solar cells [J]. *Physica E*, 2002, 14: 115
- Queisser H J. Photovoltaic conversion at reduced dimensions [J]. *Physica E*, 2002, 14: 1
- Raffaella R P, Castro S L, Hepp A E. Quantum dot solar cells [J]. *Prog Photovolt Res Appl*, 2002, 10: 433
- Klimov V I. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals; Implications for lasing and solar energy conversion [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 1682
- Saunders B R, Turner M L. Nanoparticle-polymer photovoltaic cells [J]. *Adv Colloid Interf Sci*, 2008, 138: 1
- Martia A, Lopez N, Antolin E. Emitter degradation in quantum dot intermediate band solar cells [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 233510
- Laghumavarapu R B, El-Emawy M, Nuntawong N, et al. Improved device performance of InAs/GaAs quantum dot solar cells with GaP strain compensation layers [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 243115
- Loef R, Houtepen A J, Talgorn E. Study of electronic defects in CdSe quantum dots and their involvement in quantum dot solar cells [J]. *Nano Lett*, 2009, 9: 856
- Luther J M, Gao J, Lloyd M T, et al. Stability assessment on a 3% bilayer PbS/ZnO quantum dot heterojunction solar cell [J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 3704
- Leschkes K S, Beatty T J, Kang M S, et al. Solar cells based on junctions between colloidal PbSe nanocrystals and thin ZnO films [J]. *ACS Nano*, 2009, 11: 3638
- Choi J J, Lim Y F, Santiago-Berrios M B, et al. PbSe nano-

- crystal excitonic solar cells[J]. *Nano Lett*,2009,9:3749
- 23 Nanu M, Schoonman J, Goossens A. Inorganic nanocomposites of n- and p-type semiconductors: A new type of three-dimensional solar cell[J]. *Adv Mater*,2004,16:453
- 24 Nanu M, Schoonman J, Goossens A. Nanocomposite three-dimensional solar cells obtained by chemical spray deposition [J]. *Nano Lett*,2005,5:1716
- 25 O' Hayre R, Nann M, Schoonman J, et al. A parametric study of $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ nanocomposite solar cells: How cell thickness, buffer layer thickness, and TiO_2 particle size affect performance[J]. *Nanotechnology*,2007,18:055702
- 26 Sun W T, Yu Y, Pan H Y, et al. CdS quantum dots sensitized TiO_2 nanotube-array photoelectrodes[J]. *J Am Chem Soc*,2008,130:1124
- 27 Lopez-Luke T, Wolcott A, Xu L P, et al. Nitrogen-doped and CdSe quantum-dot-sensitized nanocrystalline TiO_2 films for solar energy conversion applications[J]. *J Phys Chem C*, 2008,112:1282
- 28 Yu P, Zhu K, Norman A G, et al. Nanocrystalline TiO_2 solar cells sensitized with InAs quantum dots[J]. *J Phys Chem B*,2006,110:25451
- 29 Peter L M, Wijayantha K G U, Riley D J, et al. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi_2S_3 nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO_2 [J]. *J Phys Chem B*, 2003,107:8378
- 30 Lin S C, Lee Y L, Chang C H, et al. Quantum-dot-sensitized solar cells: Assembly of CdS-quantum-dots coupling techniques of self-assembled monolayer and chemical bath deposition[J]. *Appl Phys Lett*,2007,90:143517
- 31 Shen Y J, Lee Y L. Assembly of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO_2 films for quantum dot-sensitized solar cell applications[J]. *Nanotechnology*,2008,19:045602
- 32 Diguna L J, Shen Q, Kobayashi J, et al. High efficiency of CdSe quantum-dot-sensitized TiO_2 inverse opal solar cells [J]. *Appl Phys Lett*,2007,91:023116
- 33 Shen Q, Arae D, Toyoda T. Photosensitization of nanostructured TiO_2 with CdSe quantum dots: Effects of microstructure and electron transport in TiO_2 substrates[J]. *Photochem Photobiol A*,2004,16:75
- 34 Kongkanand A, Tvrđy K, Takechi K, et al. Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe- TiO_2 Architecture [J]. *J Am Chem Soc*, 2008,130:4007
- 35 Shen Q, Sato T, Hashimoto M, et al. Photoacoustic and photoelectrochemical characterization of CdSe-sensitized TiO_2 electrodes composed of nanotubes and nanowires[J]. *Thin Solid Films*,2006,499:299
- 36 Chang C H, Lee Y L. Chemical bath deposition of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO_2 films for application in quantum-dot-sensitized solar cells[J]. *Appl Phys Lett*,2007,9: 053503
- 37 Leschkes K S, Divakar R, Basu J, et al. Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices[J]. *Nano Lett*,2007,7:1793
- 38 Barrau S, Zhang F, Herland A, et al. Integration of amyloid nanowires in organic solar cells[J]. *Appl Phys Lett*,2008, 93:023307
- 39 Luther J M, Beard M C, Song Q, et al. Multiple exciton generation in films of electronically coupled PbSe quantum dots[J]. *Nano Lett*,2007,7:1779
- 40 Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells[J]. *Science*,2002,295:2425
- 41 Coakley K M, McGehee M D. Conjugated polymer photovoltaic cells[J]. *Chem Mater*,2004,16:4533
- 42 Skompska M. Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells[J]. *Synth Metals*,2010,160:1
- 43 Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated polymer-based organic solar cells[J]. *Chem Rev*,2007,107:1324
- 44 Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes[J]. *Chem Rev*, 2005,105:1025
- 45 Greenham N C, Peng X G, Alivisatos A P. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity[J]. *Phys Rev B*,1996,54: 17628
- 46 van Hal P A, Wienk M M, Kroon J M, et al. Photoinduced electron transfer and photovoltaic response of a MDMO-PPV : TiO_2 bulk-heterojunction[J]. *Adv Mater*,2003,15: 118
- 47 Beek W J E, Slooff L H, Wienk M M, et al. Hybrid solar cells using a zinc oxide precursor and a conjugated polymer [J]. *Adv Funct Mater*,2005,15:1703
- 48 Leventis H C, King S P, Sudlow A, et al. Nanostructured hybrid polymer-inorganic solar cell active layers formed by controllable in situ growth of semiconducting sulfide networks[J]. *Nano Lett*,2010,10:1253
- 49 Zhou Y, Eck M, Krüger M. Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers[J]. *Energy Environ Sci*,2010,3:1851
- 50 Zhou Y, Riehle F S, Yuan Y, et al. Improved efficiency of hybrid solar cells based on non-ligand-exchanged CdSe quantum dots and poly(3-hexylthiophene)[J]. *Appl Phys Lett*, 2010,96:013304
- 51 Olson J D, Gray G P, Carter S A. Optimizing hybrid photovoltaics through annealing and ligand choice[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*,2009,93:519
- 52 Han L L, Qin D H, Jiang X, et al. Synthesis of high quality zinc-blende CdSe nanocrystals and their application in hybrid solar cells[J]. *Nanotechnology*,2006,17:4736

- 53 Noone K M, Strein E, Anderson N C, et al. Broadband absorbing bulk heterojunction photovoltaics using low-bandgap solution-processed quantum dots[J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 2635
- 54 Cui D, Xu J, Zhu T, et al. Harvest of near infrared light in PbSe nanocrystal-polymer hybrid photovoltaic cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 183111
- 55 Khan M T, Bhargav R, Kaur A, et al. Effect of cadmium sulphide quantum dot processing and post thermal annealing on P3HT/PCBM photovoltaic device[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519: 1007
- 56 Yue W, Han S, Peng R, et al. CuInS₂ quantum dots synthesized by a solvothermal route and their application as effective electron acceptors for hybrid solar cells[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7570
- 57 Dayal S, Kopidakis N, Olson D C, et al. Photovoltaic devices with a low band gap polymer and CdSe nanostructures exceeding 3% efficiency[J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 239
- 58 Gur I, Fromer N A, et al. Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals[J]. *Nano Lett*, 2007, 7: 409
- 59 Heinemann M D, von Maydell K, Zutz F, et al. Photo-induced charge transfer and relaxation of persistent charge carriers in polymer/nanocrystal composites for applications in hybrid solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 3788
- 60 Liu J S, Tanaka T, Sivula K, et al. Employing end-functional polythiophene to control the morphology of nanocrystal-polymer composites in hybrid solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6550
- 61 Sun B Q, Marx E, Greenham N C. Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers[J]. *Nano Lett*, 2003, 3: 961
- 62 Sun B Q, Snaith H J, Dhoot A S, et al. Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency[J]. *J Appl Phys*, 2005, 97: 014914
- 63 Zhou Y, Li Y C, Zhong H Z, et al. Hybrid nanocrystal/polymer solar cells based on tetrapod-shaped CdSe_xTe_{1-x} nanocrystals[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 4041
- 64 Owen J S, Park J, Trudeau P E. Reaction chemistry and ligand exchange at cadmium-selenide nanocrystal surfaces[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12279
- 65 Sih B C, Wolf M. CdSe nanorods functionalized with thiolanchored oligothiophenes[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 17184
- 66 Kitada S, Kikuchi E, Ohno A, et al. Effect of diamine treatment on the conversion efficiency of PbSe colloidal quantum dot solar cells[J]. *Solid State Commun*, 2009, 149: 1853
- 67 Seo J, Kim W J, Kim S J, et al. Polymer nanocomposite photovoltaics utilizing CdSe nanocrystals capped with a thermally cleavable solubilizing ligand [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 133302
- 68 Huynh W U, Dittmer J J, Teclerian N, et al. Charge transport in hybrid nanorod-polymer composite photovoltaic cells[J]. *Phys Rev B*, 2003, 67: 115326
- 69 Zotti G, Vercelli B, Berlin A, et al. Self-assembled structures of semiconductor nanocrystals and polymers for Photovoltaics. 2. Multilayers of CdSe nanocrystals and oligo(poly)thiophene-based molecules. Optical electrochemical, photoelectrochemical, and photoconductive properties[J]. *Chem Mater*, 2010, 22: 1521
- 70 Palaniappan K, Murphy J W, Khanam N, et al. Poly(3-hexylthiophene)-CdSe quantum dot bulk heterojunction solar cells: Influence of the functional end-group of the polymer [J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 3845
- 71 Verma D, Rao A R, Dutta V. Surfactant-free CdTe nanoparticles mixed MEH-PPV hybrid solar cell deposited by spin coating technique[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2009, 93: 1482
- 72 Günes S, Fritz K P, Neugebauer H, et al. Hybrid solar cells using PbS nanoparticles[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2007, 91: 420
- 73 Winder C, Sariciftci N S. Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells[J]. *J Mater Chem*, 2004, 14: 1077
- 74 Bundgaard E, Krebs F C. Low band gap polymers for organic photovoltaics [J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2007, 91: 954
- 75 Price S C, Stuart A C, You W. Low band gap polymers based on benzo[1,2-b:4,5']dithiophene; Rational design of polymers leads to high photovoltaic performance[M]. *Macromolecules*, 2010, 43: 4609
- 76 Soci C, Hwang I W, Moses D, et al. Photoconductivity of a low-bandgap conjugated polymer [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 632

(责任编辑 周媛媛)