

量子点太阳电池中半导体氧化膜与敏化剂结构调控研究进展

章晨光 范润洲 尹细明 熊 艳*

(长江大学物理与光电工程学院, 荆州 434023)

摘 要 新一代太阳电池——量子点敏化太阳电池(QDSSC)由于具有吸收广、多激子和高稳定等独特优势近年来已得到初步发展。从量子点敏化太阳电池的原理入手综述了 QDSSC 中光阳极半导体氧化膜、量子点敏化剂的种类及两者间的结构调控、量子点制备方法这三大模块的研究进展,从原理上对光阳极半导体氧化膜、敏化剂的性能进行了简要合理的解释,并结合现存的问题提出了今后的发展方向。

关键词 量子点敏化太阳电池, 光阳极, 半导体氧化膜, 敏化剂

Recent development in semiconductor oxide film and sensitizer of quantum dot-sensitized solar cells

Zhang Chenguang Fan Runzhou Yin Ximing Xiong Yan

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023)

Abstract Recently, a new generation of solar cells—quantum dot-sensitized solar cells (QDSSC)—have got preliminary development due to the unique advantages of absorb wide, multi-exciton and high stability. The research of semiconductor oxide film, species of quantum dots and preparation of quantum dot sensitizer of QDSSCs was reviewed. The performance and operational principle of semiconductor oxide and the sensitizer were stated. The existing problems raised in the future development were discussed.

Key words quantum dot-sensitized solar cells (QDSSC), photo anode, semiconductor oxide, sensitizer

随着全球经济的高速发展,人们对能源的需求量与日俱增。太阳能是最具开发潜能的新能源之一。近年来,太阳电池已有了很大的发展。晶体硅太阳电池是研究最早的太阳电池,由于光电转换效率高、稳定性好等优势在工业生产中占主导地位^[1],但因材料价格昂贵、制备工艺繁琐^[2]等不足无法与传统的化石能源竞争。为研究成本低、高效率和制备工艺简单的太阳电池,新型太阳电池——量子点敏化太阳电池(QDSSC)因其具有量子限制效应、多激子效应和理论效率高优势逐渐引起了人们的广泛关注^[3]。

QDSSC 具有制作简单、成本低、吸光系数大、电子给体和受体材料能级匹配易实现^[1]等优点。因此,QDSSC 具有良好的发展前景。然而由于量子点与氧化物半导体的能级搭配、量子点敏化剂的光利

用率、量子点的制备等原因造成 QDSSC 的实际转化效率较低。所以研究者们共同关心的问题是改进敏化剂以解决量子点和氧化物半导体能级匹配的问题以及优化量子点的制备方法等关键因素。

1 QDSSC 的基本原理和结构

QDSSC 主要由透明导电玻璃如氟锡氧化物(FTO),氧化物半导体薄膜、量子点敏化剂(QDs)、电解质和对电极几部分组成^[4]。首先,吸附在氧化物半导体薄膜表面的量子点吸收光子产生电子-空穴对。电子由价带跃迁至导带并快速注入到宽带隙氧化物二氧化钛(TiO_2)导带。注入到氧化物导带中的光生电子经过传输迁移到导电基底,然后通过外电路到达对电极。同时,留在量子点价带中的空穴将电解液中的还原态氧化成氧化态。接着,氧化

基金项目:湖北省自然科学基金(2013CFA088);中国石油科技创新基金(2015D-5006-0404)

作者简介:章晨光(1992-),男,硕士,主要研究方向为染料敏化太阳电池。

联系人:熊艳,博士,副教授。

态电解液扩散至对电极,从外电路得到电子被还原,至此构成整个回路,在外电路中产生光电流。

2 QDSSC 阳极组成部分的发展现状

2.1 光阳极半导体氧化膜

光阳极在 QDSSC 中起到重要作用,一般而言要想获得更高的光电转换效率,必须具备以下几个条件:一方面,在能带上必须保证半导体与量子点的能带结构匹配以使光生电子能顺利地注入到半导体氧化物中;另一方面,在结构上半导体氧化物须具备较高的比表面积和孔隙率以保证能够吸附更多的量子点,同时有利于电解液的渗入;另外还需要具有较好的电子传输特性以使光生电子能够及时有效地转移到导电基底^[5]。

在 QDSSC 的光阳极中常用半导体氧化物材料作为多孔薄膜,在半导体氧化膜结构调控的研究上较成熟的是 TiO_2 纳米晶薄膜。由于 TiO_2 纳米晶薄膜拥有较大的比表面积和孔隙率,近年来已在染料敏化太阳电池和 QDSSC 上取得了不错的光电转换效率。但 TiO_2 纳米晶在薄膜内无序堆积,光生电子在传输的过程中要经过大量的晶界势垒,从而减缓了光生电子在薄膜内的传输速率^[5]。另一方面,由于纳米颗粒表面存在丰富的缺陷态,光生电子在传输的过程中很容易被其捕获,增加了光生电子复合的几率^[6],而 TiO_2 光转化效率会受到电子在多晶网络慢渗透的限制,孔中的缺陷会俘获电子且颗粒间存在晶界,因此科研人员纷纷研究改善半导体纳米晶的形貌如不规则排列制备纳米线、纳米管和纳米微球等来解决这一关键问题。Deng 等^[7]构筑了 TiO_2 纳米颗粒/氧化锌 (ZnO) 纳米线结构, ZnO 纳米线的引入能够提高光生电子的传输和收集同时增加对太阳光的散射作用,结果使 QDSSC 的光电转换效率从 1.3% 提高到 1.55%。Lee 等^[8]在 TiO_2 纳米晶薄膜中加入了单壁碳纳米管,有效的电子传输和电子负荷的减少使光电性能得到了很大的提升。Zhao 等^[9]制得了拥有较高比表面积和较低电子传输电阻的石墨烯/ TiO_2 纳米晶复合薄膜,与单纯的 TiO_2 纳米晶薄膜相比,光电转换效率提高了近 57%。Zhang 等^[10]在 TiO_2 纳米管、 ZnO 纳米棒和 ZnO/TiO_2 核壳结构上进行硫化镉 (CdS)/硒化镉 (CdSe) 量子点敏化太阳能电池的性能研究,最终在 TiO_2 纳米管上得到 4.61% 的效率。

为了进一步提高 QDSSC 的光电转换效率,三维分级结构的 TiO_2 纳米材料逐渐被开发出来。

Han 等^[11]制得了 TiO_2 纳米管/ TiO_2 纳米纤维分级结构,组装成 QDSSC 后测得的光电转换效率是单纯 TiO_2 纳米管阵列的 3 倍多。Zhu 等^[12]则在金红石 TiO_2 纳米棒阵列的基础上用锐钛矿纳米片修饰,从而构筑了“纳米树”分级结构。与单纯的 TiO_2 纳米棒阵列相比,光电转换效率提高了 50%。

2.2 QDs 的种类与制备

量子点是指三维方向尺寸均小于相应物质块体材料激子德布罗意波长的准零维纳米结构(一般介于 1~10nm 之间),可视为少量原子构成的团簇^[13]。量子点具有表面效应、量子限制效应、量子尺寸效应和多激子效应^[14]。量子点作为敏化剂是 QDSSC 中最核心的组成部分。量子点吸收光子发生电荷分离是整个电池运行的动力所在。量子点的种类和制备方法直接影响电池的光电转换效率。

2.2.1 量子点的种类

量子点种类繁多,常用的 QDs 主要有: CdS 、 CdSe 、碲化镉 (CdTe)^[15]、硫化铅 (PbS)^[16]、硫化银 (Ag_2S)^[17]、硒化银 (Ag_2Se)^[18]、硫铜铜 (CuInS_2)^[19-21] 和硒铜铜 (CuInSe_2)^[22] 和硫铋银 (AgBiS_2)^[23] 等。其中,敏化剂结构调控中研究最多的是 CdS 和 CdSe 量子点。一方面, CdS 与 TiO_2 或 ZnO 光阳极半导体薄膜材料的能级非常匹配,且具有较高的消光系数和优良的光电性能,十分适合作为吸收层;另一方面,在量子点的制备上, CdS 作为基底更有利于 CdSe 的吸附沉积,对电池性能的优化有一定的提升。2009 年, Lee 等^[24]首次采用 CdS 和 CdSe 共敏化 TiO_2 , 获得 QDSSC 的光电转换效率高达 4.22%, 自此 CdS/CdSe 就被作为经典共敏化体系受到广泛研究。该种结构不仅在光收集上协同互补,预先吸附在 TiO_2 薄膜上的 CdS 量子点对后续 CdSe 量子点的沉积有促进作用,最终形成的 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ 也可以实现电子的快速注入,共敏化体系中一方面需要考虑量子点与光阳极氧化物半导体之间的能级匹配,另一方面还要考虑共敏化量子点之间的能级匹配。Santra 等^[25]通过采用锰离子 (Mn^{2+}) 掺杂到 CdS 量子点与 CdSe 量子点共敏化多孔 TiO_2 薄膜中,最终得到的光电转换效率提高到了 5.4%。但与有机染料相比, CdS 和 CdSe 量子点并没有拓宽光吸收的范围,光吸收仍然主要集中在 400~700nm 波长范围内的可见光,这就使得太阳光谱中能量分布很大,约 40% 的近红外光并没有得到有效利用。所以,研究者必须寻找禁带宽度更窄、光谱响应更宽的量子点敏化剂以实现太阳光

谱能量的充分利用。近年来,开发了许多禁带宽度较窄的新型量子点。其中硫铜铜(CuInS_2)因具有消光系数高、禁带宽度窄和无毒等优点成为研究热点,但是 CuInS_2 表面存在的缺陷态导致光电转换活性并不是太高。Li 等^[26]将 CdS 量子点包覆在 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 的表面,在拓宽量子点光吸收范围的同时也抑制了表面态和光生电子的复合过程,最终光电转换效率为 4.20%。Pan 等^[27]将 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 量子点沉积在多孔 TiO_2 薄膜表面,取 x 值为 0.45 时,这种量子点的光吸收带边能够拓宽至 800nm,组装成电池器件后,QDSSC 的光电转换效率达到了突破性的 6.36%,且能保持较好的稳定性。

2.2.2 量子点的制备方法

QDSSC 的制备有很多种方法。QDSSC 的制备对量子点在氧化物半导体上的沉积量、覆盖度等将有直接影响,进而影响光吸收、电荷传输与复合等一系列过程。因此,这一环节对 QDSSC 的性能具有重要影响。常用的量子点制备方法主要可分为 4 种。

(1)自组装法(SA)。预先制备好量子点,纯化后分散在溶液里。将纳米多孔 TiO_2 薄膜浸入溶液中吸附量子点。该制备方法操作简便,但组合成的电池稳定性较差。Yu 等^[28]采用一步水热法通过巯基乙酸(TGA)将 CdTe/CdS 量子点连接在 TiO_2 表面组装成 QDSSC,光电转换效率达到 3.8%。Song 等^[29]直接利用水热法将 TGA 包覆的 CdSe 量子点组装到 TiO_2 薄膜中,也取得了不错的光电性能。

(2)氧化膜原位合成量子点法。该法分两种,一是连续化学浴沉积法(S-CBD)或称连续离子层吸附反应法(SILAR),将多孔半导体氧化膜电极交替浸入两种盐溶液中使其表面生成量子点,首先,将多孔半导体氧化膜电极浸入到含有金属阳离子的前驱体溶液中,随后用溶剂清洗完之后再浸入到含有阴离子的前驱体溶液中,最后再次用溶剂清洗,这就完成了一次沉积循环。因此,可以通过控制沉积循环的次数来控制量子点的尺寸和数量。另一种方法为化学浴沉积法(CBD),是将多孔氧化膜电极浸入同时含有阳离子和阴离子的前驱体溶液中使其生成量子点。采用 SILAR 法的研究已报道较多,并且转换效率也最高。但有研究者认为用 SILAR 法制备量子点的电子注入速率随 SILAR 次数的增加而降低,同时整个电池的性能也随之趋向饱和。这表明 SILAR 法制备的光阳极的性能受到量子点/量子点界面浓度过高和氧化膜/量子点界面缺乏有效钝化的限制^[30]。

(3)喷雾热解法(SPD)^[31]。将量子点的前驱溶液雾喷在预先放置在加热板上的多孔半导体薄膜上,在加热的条件下前驱溶液会产生量子点附在多孔半导体薄膜上。Shin 等^[32]通过喷雾热解沉积的方法在 TiO_2 纳米管表面分别沉积了 CdS 和 CdSe,但是量子点的数量和尺寸很难控制,容易造成量子点的堆积。

(4)电沉积法(ED)^[33]。将预先制备好的量子点在加压后电场的作用下沉积在多孔半导体薄膜工作电极上。Yu 等^[34]采用电化学沉积的方法成功地将 CdS 和 CdSe 量子点沉积在 TiO_2 微球表面,快速的电子传输和较高的电子收集效率使得光电转换效率达到了 4.81%。

近年来,量子点种类很多,但主要集中在 CdS 和 CdSe 量子点,并且大部分研究工作仍以 SILAR 为主要制备方法,材料主要采用 TiO_2 、多硫电解质及铂(Pt)对电极。

3 结语

作为第三代太阳电池,QDSSC 具有量子限制效应、多激子效应、制作简单和性能稳定等优势已得到初步发展,但距理论效率还有较大差距,诸多难题还亟待解决,除了量子点与氧化物半导体的能级匹配、QDs 的光利用率、电子-空穴对传输过程中的复合等问题需要解决以外,电解质的腐蚀以及对电极的探究也是重点工作。未来对光阳极的研究,重点在半导体氧化膜和敏化剂结构的调控,一方面需要提高半导体氧化物的比表面积和孔隙率,减少表面缺陷态的同时要保证量子点与氧化薄膜的良好接触;另一方面需要寻找禁带宽度更窄、光谱响应更宽的量子点敏化剂以提高光利用率,并解决量子点和氧化物半导体能级匹配的问题,优化量子点的制备方法以期更大幅度的提高电池的效率。

参考文献

- [1] 李怀辉,王小平,王丽军,等.硅半导体太阳能电池进展[J].材料导报,2011(19):49-53.
- [2] 宋鑫.量子点敏化太阳能电池制备及光电转换性能的改进[D].天津:天津大学,2010.
- [3] Tian J, Cao G. Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells[J]. Nano Reviews, 2013, 4: 22578-22583.
- [4] Kamat P V. Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(48): 18737-18742.
- [5] Villanueva J, Jang S R, Halverson A F, et al. Trap-free transport in ordered and disordered TiO_2 nanostructures[J]. Nano

- Letters, 2014, 14(5): 2305-2309.
- [6] Kopidakis N, Neale N R, Zhu K, et al. Spatial location of transport-limiting traps in TiO_2 nanoparticle films in dye-sensitized solar cells[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(20): 202106-202110.
- [7] Deng J, Wang M, Yang C, et al. TiO_2 nanoparticle/ ZnO nanowire hybrid photoanode for enhanced quantum dot-sensitized solar cell performance[J]. RSC Advances, 2014, 4(77): 41141-41147.
- [8] Lee W, Lee J, Lee S, et al. Enhanced charge collection and reduced recombination of CdS/TiO_2 quantum-dots sensitized solar cells in the presence of single-walled carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(15): 153510-153515.
- [9] Zhao J, Wu J, Yu F, et al. Improving the photovoltaic performance of cadmium sulfide quantum dots-sensitized solar cell by graphene/titania photoanode[J]. Electrochimica Acta, 2013, 96(5): 110-116.
- [10] Zhang Q X, Chen G P, Yang Y Y, et al. Toward highly efficient CdS/CdSe quantum dots-sensitized solar cells incorporating with ordered photoanodes on transparent conductive substrates[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(18): 6479-6486.
- [11] Han H, Sudhagar P, Song T, et al. Three dimensional- TiO_2 nanotube array photoanode architectures assembled on a thin hollow nanofibrous backbone and their performance in quantum dot-sensitized solar cells[J]. Chemical Communications, 2013, 49(27): 2810-2812.
- [12] Zhu F, Dong H, Wang Y, et al. Dual-functional hetero-structured TiO_2 nanotrees composed of rutile trunks and anatase branches for improved performance of quantum dot-sensitized solar cells[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(41): 17798-17803.
- [13] Nozik A J. Exciton multiplication and relaxation dynamics in quantum dots: application to ultrahigh-efficiency solar photon conversion[J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(20): 6893-6899.
- [14] Shockley W, Queisser H. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells[J]. Applied Physics Letters, 1961, 32(3): 510-520.
- [15] Shen X, Jia J, Lin Y, et al. Enhanced performance of CdTe quantum dot sensitized solar cell via anion exchanges[J]. Journal of Power Sources, 2015, 277: 215-221.
- [16] Jumabekov A N, Siegler T D, Cordes N, et al. Comparison of solid-state quantum-dot-sensitized solar cells with exsitu and in situ grown PbS quantum dots[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(45): 25853-25862.
- [17] Shen H, Jiao X, Oron D, et al. Efficient electron injection in non-toxic silver sulfide (Ag_2S) sensitized solar cells[J]. Journal of Power Sources, 2013, 240(240): 8-13.
- [18] Tubtimtae A, Lee M W, Wang G J. Ag_2Se quantum-dot sensitized solar cells for full solar spectrum light harvesting[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(15): 6603-6608.
- [19] Jara D H, Yoon S J, Stampelcoskie K G, et al. Size-dependent photovoltaic performance of CuInS_2 quantum dot-sensitized solar cells[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(24): 7221-7228.
- [20] Peng Z, Liu Y, Zhao Y, et al. Efficiency enhancement of TiO_2 nanodendrite array electrodes in CuInS_2 quantum dot sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2013, 111(6): 755-761.
- [21] Chang C C, Chen J K, Chen C P, et al. Synthesis of eco-friendly CuInS_2 quantum dot-sensitized solar cells by a combined exsitu/in situ growth approach[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(21): 11296-11306.
- [22] Li W, Pan Z, Zhong X. CuInSe_2 and CuInSe_2 - ZnS based high efficiency "green" quantum dot sensitized solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(4): 1649-1655.
- [23] Huang P C, Yang W C, Lee M W. AgBiS_2 semiconductor-sensitized solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(36): 18308-18314.
- [24] Lee Y L, Lo Y S. Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitized of CdS/CdSe [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(4): 340-345.
- [25] Santra P K, Kamat P V. Mn-doped quantum dot sensitized solar cells: a strategy to boost efficiency over 5% [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(5): 2508-2511.
- [26] Li T L, Lee Y L, Teng H. High performance quantum dot-sensitized solar cells based on sensitization with CuInS_2 quantum dots/ CdS heterostructure[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(1): 5315-5324.
- [27] Pan Z, Zhao K, Wang J, et al. Near infrared absorption of Cd-Te_{1-x} alloyed quantum dot sensitized solar cells with more than 6% efficiency and high stability[J]. ACS Nano, 2013, 7(6): 5215-5222.
- [28] Yu X Y, Lei B X, Kuang D B, et al. Highly efficient CdTe/CdS quantum dot sensitized solar cells fabricated by a one-step linker assisted chemical bath deposition[J]. Chemical Science, 2011, 2(7): 1396-1400.
- [29] Song X, Wang M, Shi Y, et al. In situ hydrothermal growth of $\text{CdSe}(\text{S})$ nanocrystals on mesoporous TiO_2 films for quantum dot-sensitized solar cells [J]. Electrochimica Acta, 2012, 81(11): 260-267.
- [30] Guijarro N, Lana-Villarreal T, Shen Q, et al. Sensitization of titanium dioxide photoanodes with cadmium selenide quantum dots prepared by SILAR: photoelectro chemical and carrier dynamics studies[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(50): 21928-21937.
- [31] Zhu G, Lv T, Pan L K, et al. All spray pyrolysis deposited CdS sensitized ZnO films for quantum dot-sensitized solar cells[J]. Alloys Compd, 2011, 509(2): 362-365.
- [32] Shin K, Seok S I, Im S H, et al. CdS or CdSe decorated TiO_2 nanotube arrays from spray pyrolysis deposition; Se in photoelectron chemical cells[J]. Chemical Communications, 2010, 46(14): 2385-2387.
- [33] Salant A, Shalom M, Hod I, et al. Quantum dot sensitized solar cells with improved efficiency prepared using electrophoretic deposition[J]. ACS Nano, 2010, 4(10): 5962-5968.
- [34] Yu P R, Zhu K, Norman A G, et al. a-crystalline TiO_2 solar cells sensitized with InAs quantum dots[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, 110(50): 25451-25454.