

量子点太阳电池的探索*

彭英才¹ 傅广生²

1. 河北大学电子信息工程学院 保定 071002
2. 河北大学物理科学与技术学院 保定 071002

摘要 阐述了探索量子点太阳电池的重要意义与物理构想, 简要介绍了两种不同结构组态的量子点太阳电池的光伏性能, 如 p-i-n 量子点太阳电池和量子点敏化太阳电池. 对发生在各种量子点 (PbSe、PbS、PbTe、CdSe 和 Si) 中的因碰撞电离而导致的多激子产生效应及其研究进展进行了重点评述, 并提出了设计与制作量子点太阳电池的若干技术对策. 可以预期, 具有超高能量转换效率、低制作成本与高可靠性的量子点太阳电池的实现, 有可能对未来的光伏技术与产业产生革命性的影响.

关键词 无机非金属材料, 量子点结构, 综述, 多激子产生, 太阳电池, 技术对策

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2009)05-0449-09

Approach to quantum dot solar cells

PENG Yingcai^{1**} FU Guangsheng²

1. College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002

2. College of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002

* Supported by Natural Science Foundation of Hebei Province No.E2008000626.

Manuscript received March 20, 2009; in revised form May 26, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel: (0312)4101595, E-mail: ycpeng2002@163.com

ABSTRACT The importance and physical conception to achieve quantum dot solar cells are expounded, and the photovoltaic performances of two configuration quantum dot solar cells are described, such as p-i-n quantum dot solar cells and quantum dot-sensitized solar cells. The multiple exciton generation in various quantum dots based on impact ionization and their studied progress are reviewed. Finally, some technology strategy to design and fabricate quantum dot solar cells was proposed. It can be predicated that the achievement of the quantum dot solar cells with ultrahigh energy conversion efficiency, low fabricated cost and high stability shall create revolutionary influence for futural photovoltaic technology and industry.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, quantum dot structures, reviews, multiple exciton generation, solar cells, technology strategy

目前, 人类正面临着环境不断恶化和能源日渐短缺的严重问题, 加强环境保护和开发清洁能源是各国政府所高度关注的焦点. 因此, 近年来人们对太阳能开发和利用的研究进展极为迅速. 作为一种重要的光电能量转换器件, 太阳电池的研究一直受到人们的热切关注. 太阳电池可以分为两大类: 一类是基于半导体 p-n 结中载流子输运过程的无机固态太阳电池, 另一类则是基于有机分子材料中光电子化学过程的光电化学太阳电池. 单晶 GaAs 太阳电池、晶体 Si 太阳电池和 Si 基薄膜太阳电池属于第一类, 而染料敏

化太阳电池和聚合物太阳电池属于第二类^[1-4]. 第一类太阳电池已经产业化或商业化, 而第二类太阳电池正处于研究与开发之中. 但是, 不论哪类太阳电池, 目前的能量转换效率都远低于其理论预测值. 也就是说, 在太阳电池的光电能量转换过程中, 有相当一部分光能白白地浪费了. 尽管人们已采用各种方法使太阳电池的转换效率得到了一定改善, 但尚不能使其大幅度提高. 找到一种更有效的途径或对策, 使太阳电池的实际能量转换效率接近其理论预测值, 成为材料物理、光伏器件与能源科学的一项重大课题.

近几年, 人们已在这方面作了许多有益探索. 理论研究指出, 采用具有显著量子限制效应和分立光谱特性的量子点 (QDs) 作为有源区设计和制作的量子点太阳电池, 可以使其能量转换效率获得超乎寻常的

* 河北省自然科学基金资助项目 E2008000626.

2009 年 3 月 20 日收到初稿; 2009 年 5 月 26 日收到修改稿.

本文联系人: 彭英才, 教授

提高,其极限值可以达到~66%左右。尽管目前尚没有制作出这种超高转换效率的实用化太阳电池,但是大量的理论计算和实验研究已经证实,量子点太阳电池将会在未来的太阳能转换中显示出巨大的发展前景。本文首先简要阐明探索量子点太阳电池的物理构想,然后介绍两种典型组态结构的量子点太阳电池,并对发生在一些重要量子点结构中的多激子产生效应进行重点评述,最后提出发展量子点太阳电池的若干技术对策。

1 探索量子点太阳电池的物理构想

单结太阳电池的极限效率(即 Shockley-Queisser 效率)约为 32%,但是目前实用化太阳电池的能量转换效率均没有达到这一技术指标。其主要原因有两个:一是对于一种具有特定带隙的光伏材料,只有大于此带隙的光子能量才会被吸收,而小于此带隙的光子能量不能吸收,由此造成低光子能量的损失;二是在目前的太阳电池中,一个光子只能激发产生一个电子-空穴对,即量子产额总是小于 1,不能充分利用高能端光子的能量。

有两种途径可改善单结太阳电池的光伏特性,提高其能量转换效率。一种方法是拓宽光伏材料对太阳光谱能量的吸收范围,例如采用多结叠层或多带隙结构。对于多结叠层结构,当太阳光从上面照射太阳电池时,上面的宽带隙电池将吸收高能光子,下面的窄带隙电池将吸收低能光子。随着电池结数的增多,其转换效率也相应提高;对于多带隙太阳电池,如果在某一材料的带隙中引入另一个中间带,原来不能吸收的低能光子有可能被价带电子吸收而跃迁到中间带,然后它再吸收另一个低能光子从中间带跃迁到导带以实现多光子吸收,从而使太阳电池的转换效率得以提高^[5]。

另一条途径则是从光子和电子之间的相互作用以及声子对能量转换过程的参与入手,即通过合理而充分利用光生热载流子的输运性质以提高太阳电池的转换效率。简言之,就是减少因光生热载流子弛豫造成的能量损耗,使光伏电池的转换效率得以提高。而这又可以用两种方法实现:一种是增加光生电压(即开路电压),另一种则是提高光生电流(即短路电流)。前者要求光生热载流子变冷之前及时从太阳电池中取出,以提高光生电压;而后者则要求热载流子能通过碰撞电离激发产生两个或更多的电子-空穴对,即多激子产生过程(MEG)^[6]。该过程为热载流子俄歇复合的逆过程,其物理含义不是通常的电子-空穴在复合时将多余的能量传递给另一个载流子,使其从低能态被激发到更高的能态中去,而是由两个电子-空穴对复合以产生一个具有更高能量的电子-

空穴对。为了实现前者,要求光生载流子的分离和输运过程必须快于热载流子的变冷速率,而后者则要求碰撞电离过程应大于热载流子的变冷速率和其他的能量弛豫过程。2002年,美国国家能源实验室 Nozlik 和澳大利亚新南威尔士大学 Green 两个小组的研究同时指出:某些半导体量子点在被来自于光谱末端的蓝光或高能紫外线轰击时,能释放出两个以上的电子^[7,8]。2004年,美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯国家实验室的 Klimov 等首次用实验证明了上述理论^[9]。图 1 示出了无多激子产生效应和有多激子产生效应半导体结构的量子产额示意图。由图 1a 可以看到,对于无多激子产生的光伏材料,每个入射光子只能产生一个电子-空穴对,其最高量子产额(QY)为 100%;而对于有多激子产生的光伏材料,一个入射光子可以产生两个或两个以上的电子-空穴对,其量子产额可以高达 300%以上,如图 1b 所示。

基于上述考虑,人们认为利用量子点结构所具有的量子限制效应和能级分立特性,将其应用于太阳能的光电转换是一个合理选择,由此便产生了量子点太阳电池的构想。目前,关于这一领域的研究尚处于理论探讨和初步尝试之中,还没有实用化的太阳电池问世。尽管如此,它所蕴藏的潜在价值将是不可估量的。

2 不同结构组态的量子点太阳电池

2.1 p-i-n 结构量子点太阳电池

p-i-n 结构太阳电池最早应用于非晶 Si 太阳电池,其主要目的是利用 p-n 结自建电场对 i 层光生载流子所产生的漂移作用提高收集效率。一种典型的 p-i-n 量子点太阳电池的结构形式和能带图如图 2a 和 2b 所示,它的主要结构特点是在 n⁺ 和 p⁺ 区之间的 i 层中设置了一个多层量子点,以增加光产生电流。在多层垂直量子点结构中存在着强耦合效应,光生载流子可以通过共振隧穿过程将由光激发产生的电子和空穴注入到相邻的 n⁺ 和 p⁺ 区中去,从而使其量子效率得以明显提高。改变 i 层厚度、量子点的尺寸、密度和层数等结构参数,便可以灵活调整光吸收谱的能量范围和光生载流子的收集效率。Aroutiounian 等^[10]设计了一个 InAs/GaAs p-i-n 量子点太阳电池,理论计算指出:当 InAs 量子点的尺寸为~10 nm、密度为~10¹⁰/cm²、GaAs 空间势垒层厚度为 5-10 nm 和 i 层厚度为 3 μm 时,其短路电流 J_{sc}=45.17 mA/cm²,开路电压 V_{oc}=0.746 V,太阳电池的转换效率 η≈25%。而在没有量子点层时, J_{sc}=35.1 mA/cm², V_{oc}=0.753 V, η≈19.5%。

Wei 等^[11]为了克服由于量子点中存在的光生载流子复合而导致的电荷俘获效应,对 InAs/GaAs p-i-n 量子点太阳电池结构又作了进一步改进,即

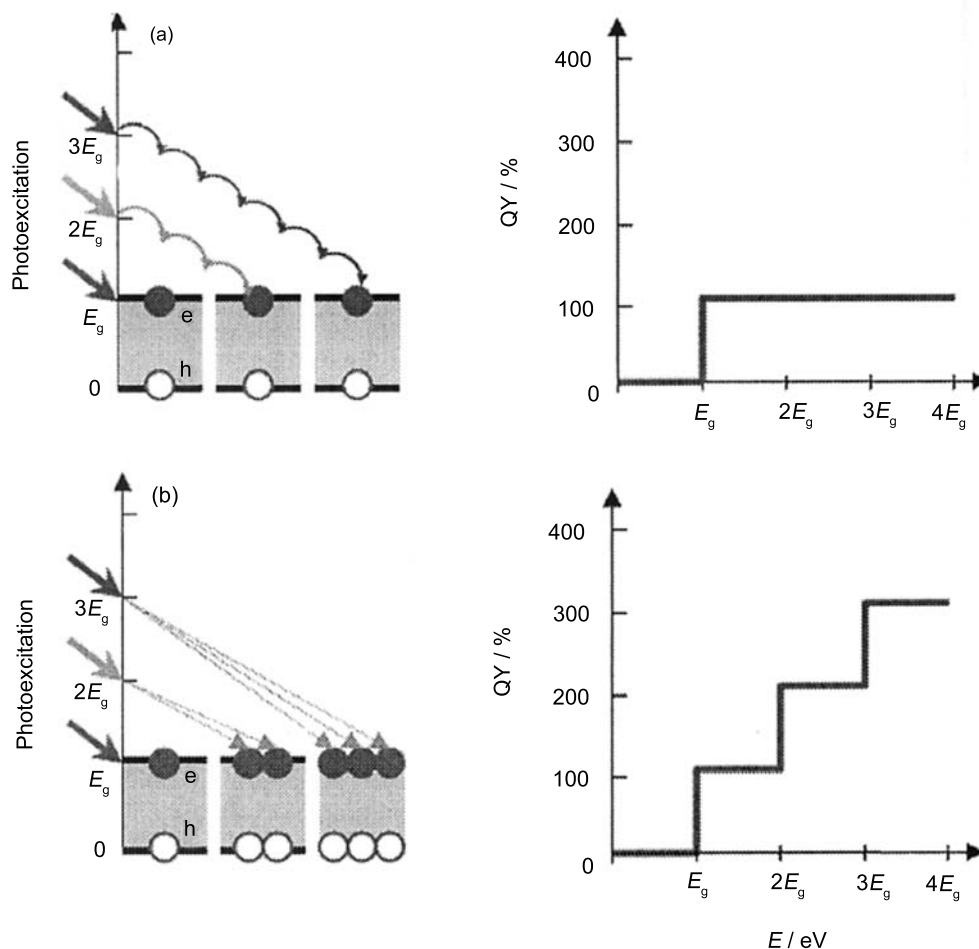


图 1 无多激子产生和有多激子产生的半导体结构中的量子产额示意图

Fig.1 Quantum yields in the semiconductor structures with (a) and without (b) multiple exciton generation

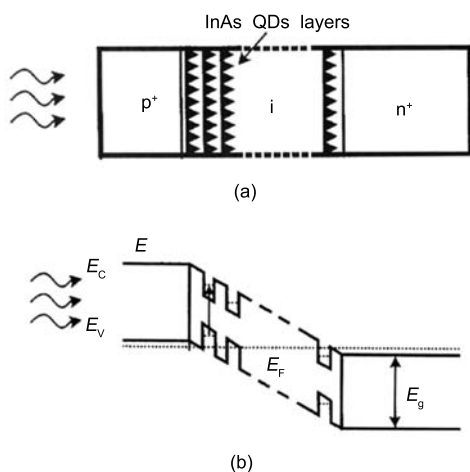


图 2 p-i-n 量子点太阳能电池的结构形式 (a) 与能带图 (b)

Fig.2 Schematic structure (a) and energy-band diagram (b) of p-i-n quantum dot solar cells

在每层 InAs 量子点的上面又生长了一层围栏型 $Al_xGa_{1-x}As$ 势垒, 以形成一个多层三明治结构. 这

种组态具有以下特点: ①量子点之间的共振隧穿特性可以通过改变 $Al_xGa_{1-x}As$ 势垒层的组分、层厚以及 GaAs 浸润层的厚度而调整; ② $Al_xGa_{1-x}As$ 围栏势垒使 InAs 量子点真正成为一个光生载流子的产生和收集中心, 而不是载流子的复合区域; ③由热产生少数载流子导致反向饱和电流可以被有效的减小. 理论分析指出, 在 AM1.5 太阳光照度下, 对于具有 10-20 层 InAs 量子点的太阳能电池, 其能量转换效率可高达 ~45%.

Marti 等^[12] 实验研究了 InAs 量子点中间带太阳能电池的电流 - 电压特性, 发现 InAs 量子点的层数对其光伏特性有重要的影响. 具有 10 层 InAs 量子点的太阳能电池, 获得了较大的短路电流. 而当 InAs 量子点层数增加到 20 层时, 其短路电流反而减小, 因为少数载流子寿命因存在于界面层中的缺陷增加而减小. 为了弥补这一不足, Laghumavarapu 等^[13] 在每层 InAs 量子点中引入 GaP 应变补偿层, 使太阳能电池的光伏特性得到明显改善. 当引入 4 层 GaP 应变补偿层时, 其 $J_{sc}=9.8 \text{ mA/cm}^2$,

$V_{oc}=0.72$ V 和填充因子 $FF=73.5\%$; 而不引入 GaP 应变补偿层时, 其 $V_{oc}=0.42$ V, $J_{sc}=8.3$ mA/cm² 和 $FF=62.5\%$. 更进一步, Gress 等^[14] 研究了具有 5 层 InAs/GaAs p-i-n 量子点太阳能电池的 α 粒子辐照特性. 实验发现, 采用 α 粒子辐照不仅可改善 InAs 量子点层的光致发光特性, 还能有效减缓量子点太阳能电池的性能退化.

为了改善量子点太阳能电池的红外光谱响应特性, Laghumavarapu 等^[15] 又报道了由分子束外延生长的 GaSb/GaAs II 型 p-i-n 量子点太阳能电池. 这种 II 型量子点结构为空穴载流子提供了一个 450 meV 的封闭势, 可改善光生载流子的电荷抽取特性. 此外, 由于 GaSb 量子点采用了界面失配阵列生长模式, 使 GaSb 量子点的堆积层数不受积累应变能的限制, 可有效改善其光谱吸收特性. 有量子点阵列太阳能电池的短路电流和开路电压分别为 1.29 mA/cm² 和 0.37 V, 无量子点阵列太阳能电池的短路电流和开路电压分别为 1.17 mA/cm² 和 0.6 V. 短路电流的增大归因于量子点阵列所造成的对长波长光子能量的吸收, 而开路电压的减小则是因本征区域中窄带隙量子点的引入. 具有量子点太阳能电池的光谱响应范围因基态跃迁而增加到了 1.3 μ m 波长, 而无量子点太阳能电池的光谱响应范围只达到了 1.1 μ m 波长.

2.2 量子点敏化太阳能电池

染料敏化太阳能电池是一种低成本和高效率的光电化学太阳能电池, 一般由纳米结构的 TiO₂ 光电极、镀铂对电极、染料敏化剂和电解液组成. 在这种太阳能电池中, TiO₂ 纳米结构是由染料分子起光敏化作用的. 除了染料分子之外, 无机半导体量子点也可以作为以 TiO₂ 纳米薄膜为光电极的敏化剂而制作太阳能电池^[16]. 低维半导体物理的研究指出, 通过调节量子点的直径改变其带隙宽度, 可以最大限度地实现对太阳光能的吸收. 此外, 量子点自身所具有的较大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, 量子点敏化太阳能电池具有一个光子产生多个电子的能力, 对提高太阳能电池的光伏性能也是非常有效的. 图 3a 和 3b 分别是量子点敏化太阳能电池的结构形式与工作原理示意图.

Lin 等^[17] 利用由 CdS 量子点敏化的 TiO₂ 光电极制作太阳能电池, 实现了 $J_{sc}=3.44$ mA/cm², $V_{oc}=0.66$ V 和 $\eta=1.35\%$ 的光伏特性. Chang 等^[18] 采用化学溶液沉积方法在介孔 TiO₂ 膜层中原位合成了 CdS 量子点, 并制作了量子点敏化太阳能电池, 其光伏参数分别为 $J_{sc}=4.30$ mA/cm², $V_{oc}=0.68$ V 和 $\eta=1.84\%$. Shen 等^[19] 用自组织 CdS 量子点敏化介孔 TiO₂ 薄膜光电极, 使太阳能电池的光电流转换效率

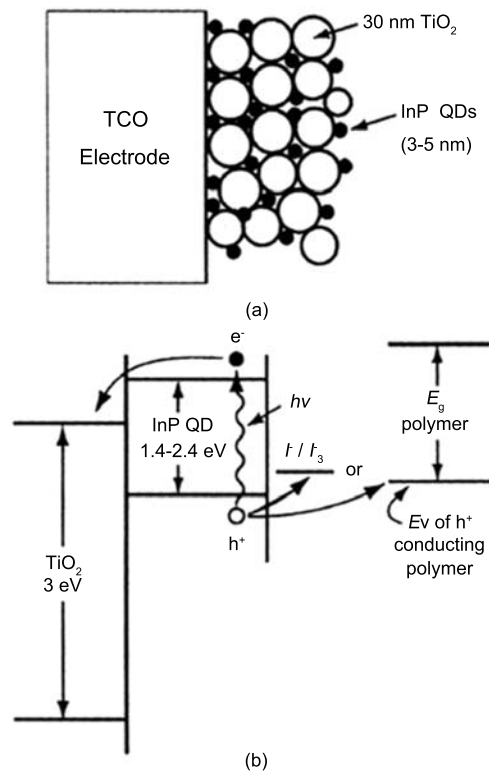


图 3 量子点敏化太阳能电池的结构形式 (a) 与工作原理 (b) 示意图

Fig.3 Configuration (a) and operated principle (b) of quantum dot-sensitized solar cells

(IPCE) 达到了 20%.

除了 CdS 量子点之外, CdSe 量子点作为光敏化剂也在量子点敏化太阳能电池中得到了应用. Diguna 等^[20] 采用 CdSe 量子点敏化 TiO₂ 反蛋白石光电极而制作了太阳能电池, 得到了 $\eta=2.7\%$ 的能量转换效率. 该太阳能电池在结构设计方面具有以下特点: ①采用 TiO₂ 反蛋白石代替多孔纳米 TiO₂ 薄膜, 因为前者所具有的有序互连孔隙可以导致敏化剂很好地进行渗透填充和电子的快速输运. ②由于将具有钝化作用的 F⁻ 离子填充到 TiO₂/CdSe 和 CdSe/ZnS 两个界面形成了 TiO₂/F/CdSe/F/ZnS 结构, 界面特性得到了明显改善, 因而光激发电子可以有效地转移到 TiO₂ 的导带, 使得开路电压得以增加. Shen 等^[21] 研究了 CdSe 量子点对 TiO₂ 纳米结构的光敏化特性. 结果指出, TiO₂ 纳米晶粒的尺寸不同, 其敏化效果也不一样. 当 TiO₂ 纳米晶粒尺寸为 27 nm 时, 可以获得最大的 IPCE 值 (~25%). 虽然目前量子点敏化太阳能电池的能量转换效率仅有 2%~3%, 但它具有性能稳定和工作寿命长的特点. 更为重要的是, 如果能进一步调节量子点的界面性质, 改善量子点与量子点界面之间的电子输运过程, 理论预计其能量转换效率可以大幅度提高. 前不久, Leschkies 等^[22] 以液体电解质作

为空穴运输媒介, 制作了 CdSe 量子点敏化 ZnO 纳米线太阳能电池, 实现了 $J_{sc}=1-2 \text{ mA/cm}^2$ 和 $V_{oc}=0.5-0.6 \text{ V}$ 的光伏参数. 在 AM1.5 太阳光照度下, 其内量子效率高达 50-60%. 尤其是最近, Loef 等^[23] 实验研究了 CdSe 量子点/TiO₂ 结构太阳能电池的光伏特性. 结果证实, 存在于 CdSe 量子点中的浅受主对太阳能电池的转换效率有直接的影响, 因为这些缺陷态的存在在小尺寸量子点中引起俄歇复合, 从而使量子点敏化太阳能电池的转换效率降低.

2.3 各种量子点中的多激子产生效应

具有真正意义上的量子点太阳能电池, 当属基于量子点中因碰撞电离而导致的多激子产生效应设计和制作的太阳能电池, 这是一项最具魅力, 同时也极富挑战性的研究. 最具魅力是因为一旦能实现这种太阳能电池, 其应用前景是不可估量的. 而最富挑战性则是, 研制这种太阳能电池还面临着许多需要解决的重大课题. 这一节着重评述发生在各种量子点结构中的多激子产生效应, 并探讨利用该效应设计量子点太阳能电池的可行性.

2.3.1 碰撞电离多激子产生的物理过程 在体单晶材料中, 由每个光子激发产生多个电子-空穴对的物理过程可以利用碰撞电离效应进行解释. 在这一过程中, 具有动能大于半导体带隙的电子或空穴可以产生一个或更多的电子-空穴对. 作为载流子动能的产生方式, 可以通过外加电场实现, 也可以通过吸收一个能量大于材料带隙的光子而产生. 在常规的体材料中, 载流子的跃迁严格遵守能量和动量守恒定则. 此外, 载流子的碰撞电离速率还必须与由电子-声子散射限制的能量弛豫速率相互竞争. 业已证实, 只有在电子动能比材料带隙能量大若干倍时, 才有可能发生这种竞争过程, 否则其量子产额将是很低的.

量子点结构是一种具有三维量子限制效应的低维体系, 它的类 δ 函数状态密度和电子-空穴谱的分立特征, 使电子通过电子-声子作用的弛豫速率可以有效的减小. 同时, 在量子点中电子-空穴库仑相互作用的增强, 可以使多激子产生的逆俄歇过程大大增加. 更进一步, 对量子点而言晶体动量不再是一个好量子数, 因此在逆俄歇过程中无需保持动量守恒定则. 这种由碰撞电离制约的逆俄歇过程所描述的物理含义是: 当量子点吸收一个能量大于或等于 $2E_g$ 的光子时, 所产生的高能激子通过能量转移过程而弛豫到带边, 其结果是导致一个吸收的光子形成两个或两个以上的激子, 这样就使太阳光谱中的高光子能量转变成光电转换所需要的能量, 而不会导致能量损耗, 这是多激子产生的最本质体现^[24,25]. 图 4 示出一个典型量子点的碰撞电离多激子产生过程.

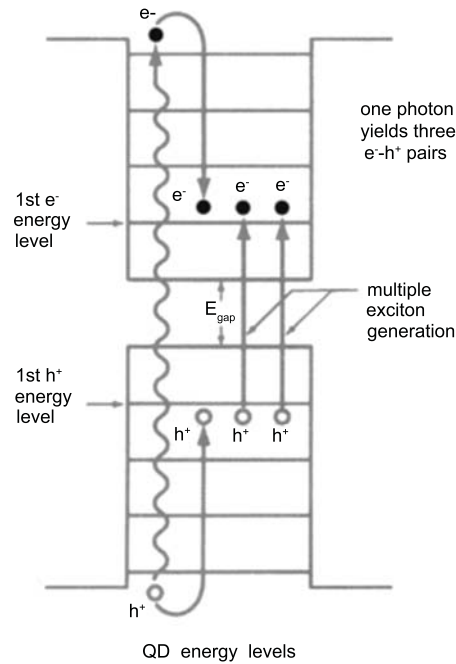


图 4 量子点中的多激子产生过程

Fig.4 Multiple exciton generation process in quantum dots

2.3.2 PbSe、PbS 和 PbTe 量子点中的多激子产生 PbSe、PbS 和 PbTe 是三种 IV-VI 族化合物半导体材料, 其晶体结构均为氯化钠型, 体材料的带隙分别为 0.29, 0.42 和 0.3 eV. 作为典型的纳米半导体材料, 纳米 PbSe 晶粒 (nc-PbSe) 和纳米 PbS 晶粒 (nc-PbS) 的制备方法、结构表征与发光特性已广为人们所研究.

除此之外, nc-PbSe 和 nc-PbS 都具有很好的多激子产生能力. Klimov 等^[9] 首次实验证实了发生在晶粒尺寸为 4-6 nm 的 nc-PbSe 中的多激子产生过程. 据报道, 当泵浦光子能量为 nc-PbSe 带隙能量的 3 倍时, 便可以产生两个或两个以上的激子, 说明这种激发效率是很高的, 而且具有皮秒量级的快速激发过程. 他们还理论计算了采用 nc-PbSe 单级太阳能电池的能量转换效率随带隙能量的变化关系. 图 5a 是在碰撞电离阈值为 nc-PbSe 带隙能量的 3 倍和具有不同碰撞电离效率 η_{ii} 的条件下, 器件能量转换效率 η 随 nc-PbSe 带隙能量的变化规律. 随着 η_{ii} 从 25% 增加到 100%, 其 η 值从 43.9% 增加到 48.3%. 研究还指出, 太阳能电池的能量转换效率可以通过减小碰撞电离的能量阈值得以实现. 图 5b 示出了当碰撞电离效率 $\eta_{ii}=100%$ 和具有不同的碰撞电离阈值能量的条件下, 器件能量转换效率 η 随 nc-PbSe 带隙能量的依存关系. 由图可知, 当碰撞电离阈值能量从 $5E_g$ 减小到 $2E_g$ 时, 其 η 值增加了 37%, 即达到了 60.3%. 2006 年, 该研究小组又报道了更加鼓舞人心的实验结

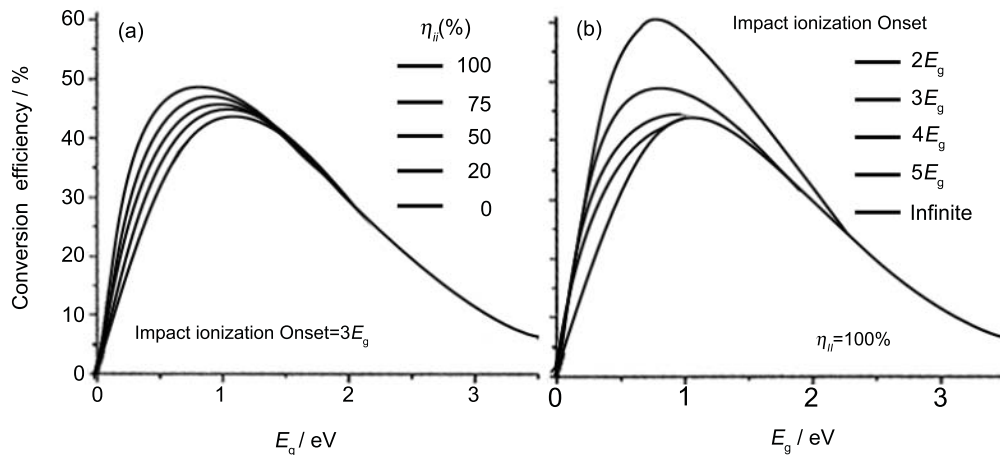


图 5 nc-PbSe 单级太阳能电池能量转换效率的计算结果
Fig.5 Calculated energy conversion efficiencies of nc-PbSe single stage solar cells

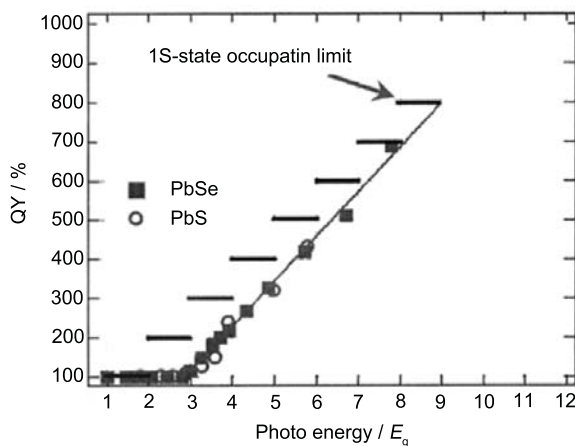


图 6 PbSe 和 PbS 量子点结构的量子产额

Fig.6 Quantum yields of PbSe and PbS quantum dot structures

果. 他们发现当用高能紫外线轰击 PbSe 和 PbS 量子点时, 每个吸收光子可以产生 7 个激子, 这相当于仅有 $\sim 10\%$ 的光子能量被损耗掉. 而对于每个吸收光子只产生一个激子的情形, 所浪费掉的光子能量则高达 $\sim 90\%$, 图 6 示出了其量子产额与光子能量 E_g 的依赖关系. 可以看出, 对于这两种量子点而言, 多激子产生的能量阈值为 $3E_g$. 而当利用 $h\nu=7.8E_g$ 的光子能量照射 PbSe 纳米量子点时, 其量子产额值可高达 $\sim 700\%$ 以上, 这是在目前各种量子点结构中所观测到的最高量子产额^[26].

与此同时, Nozik 等的研究团队也开展了胶体 PbSe、PbS 和 PbTe 量子点中多激子产生的实验研究. 结果发现, 当入射单光子的能量为量子点能隙的 4 倍时, 将由一个光子产生 3 个激子, 相当于获得了 300% 的量子产额^[27,28]. 应该注意到, 由于量子点的直径

不同, 其带隙能量也不一样, 所以在同样光照条件下的多激子产生效应也不尽相同. 例如, 当 PbSe 量子点的直径分别为 3.9、4.7 和 5.4 nm 时, 其带隙能量分别为 0.91、0.82 和 0.72 eV. 当 $h\nu/E_g=3$ 时, PbSe 量子点开始呈现出多激子产生效应; 当 $h\nu/E_g=4$ 时, 将出现明显的多激子产生效应, 量子产额将急速增加, 其值可高达 $\sim 300\%$ 以上. 除此之外, 该小组还研究了 PbTe 胶体纳米晶粒合成方法、结构表征与多激子产生过程, 也获得了令人感兴趣的研究结果^[29]. 对于具有 0.91 eV 的带隙能量 (晶粒尺寸 $d=2.6$ nm) 的 PbTe 纳米晶粒, 当 $h\nu/E_g=3$ 时也开始出现多激子产生效应. 随着 $h\nu/E_g$ 的增加, 量子产额也迅速增加; 当 $h\nu/E_g=3.5$ 时其值可高达 $\sim 250\%$ 以上, 这足以说明由一个吸收光子是可以激发产生出两个以上激子的.

2.3.3 CdSe 量子点中的多激子产生 CdSe 是一种 II-VI 族直接带隙化合物半导体, 室温下的禁带宽度为 1.74 eV. 由于 CdSe 材料具有良好的光电特性, 在高效率发光器件中具有重要的应用. 关于 CdSe 量子点中的多激子产生过程, Califano 等^[30] 理论研究了发生在 CdSe 量子点中的由于逆俄歇过程而导致的直接载流子倍增效应. 他们利用半经验的全赝势方法计算了载流子的倍增速率与入射光子能量的依赖关系, 指出对于一个平均直径为 2.93 nm 的胶体 CdSe 量子点, 其载流子倍增速率远大于其常规的体材料, 在室温条件下可以由一个吸收光子激发产生两个电子-空穴对. Klimov 等^[31] 的小组研究了 CdSe 量子点中的多激子产生过程, 对于直径为 3.2 nm 的 CdSe 量子点, 当 $h\nu/E_g=1.5$ 时, 其多激子产生的量子产额为 100%; 而当 $h\nu/E_g=2.5$ 时, 多激子产生的量子产额开始增加; 当 $h\nu/E_g=3$ 时, 量子产额为 160%.

2.3.4 Si 量子点中的多激子产生 Si 是一种间接带隙半导体,近 10 余年来 Si 基纳米发光材料的研究兴起,使其在光电子器件中具有潜在的应用价值. 又由于 Si 材料是一种重要的光伏材料,研究 Si 纳米结构中的多激子产生效应具有重要意义. Beard 等^[32]首次采用超快速瞬态吸收谱实验研究了胶体 Si 纳米晶粒中的多激产生过程,当 Si 纳米晶粒尺寸为 9.5 nm(相当于 $E_g=1.20$ eV) 时,导致多激子产生的光子能量阈值为 ~ 2.4 eV. 当吸收光子能量 $h\nu/E_g=3.4$ 时,获得的多激子产生的量子产额为 260%. 显而易见, Si 纳米晶粒有着远大于体 Si 的量子产额. Timmerman 等^[33]实验研究了当 Si 纳米晶粒 3.1 nm 和相邻 Si 晶粒间距为 ~ 3 nm 时的 Si 纳米晶粒之间的双光子产生过程,发现当入射光子能量 $h\nu > 2E_g \approx 3$ eV 时,一个具有高能量的光子首先在第一个 Si 纳米晶粒中产生一个电子-空穴对,然后多余的能量通过俄歇过程激发相邻 Si 纳米晶粒,最后产生激子发光. 该实验结果为利用 Si 量子点等纳米结构设计和制作高效率的低成本太阳能电池,提供了理论依据.

3 发展量子点太阳能电池的技术对策

种种迹象表明,一个量子点太阳能电池的研究热潮可能到来. 为了能够实现真正意义上的量子点太阳能电池,无论在理论上还是在技术上尚有大量的工作需要尝试和探索.

3.1 量子点材料的选择

选择适宜的量子点材料是设计量子点太阳能电池的一个最基本要求,其主要物理依据是量子点材料的光谱响应范围应与太阳光谱相匹配,而这又与所选用光伏材料自身的禁带宽度 E_g 直接相关,因为它直接限制着所形成量子点的带隙能量. 量子点物理的研究指出,量子尺寸效应使其具有带隙宽化特性,而且随着量子点直径的减小其带隙能量急剧增加^[34]. 例如,室温下体单晶 Si 的禁带宽度为 1.12 eV,当 Si 纳米晶粒的直径为 3 nm 和 2 nm 时,其带隙能量分别约为 2.0 eV 和 2.5 eV. 太阳光谱的能量范围在 0.5–3.5 eV 之间,但主要能量只集中在 1.8 eV(700 nm) 的近红外区附近. 为此,如何有效利用这一波段的能量是尤为重要的.

依据上述分析,为了实现基于多激子产生效应的量子点太阳能电池,应选用体材料禁带宽度相对较窄的 IV–VI 族半导体,如 PbSe、PbS 和 PbTe 等. 因为要在一定光照度下产生多个电子-空穴对,需要其入射光子能量至少为量子点带隙能量的 2–3 倍,即 $h\nu/E_g=2-3$. 所以在这类材料中比较容易引发多激子产生过程,意味着采用这种材料设计多激子产生量

子点太阳能电池是可行的^[27];属于 II–VI 族的 CdS 和 CdSe 材料,因为它们具有相对较大的禁带宽度(2.53 eV 和 1.74 eV),一般不适宜作为多激子产生量子点太阳能电池的候选者. 尽管人们已经探讨了发生在 CdSe 量子点中多激子产生的可能性,但其量子产额相对较低. 而由 CdSe 量子点具有较宽和可调谐的吸收光谱,较大的激发系数以及快速的电子转移能力,因此可以作为量子点光敏化剂而在量子点敏化太阳能电池中获得应用^[35];而属于 III–V 族的 InAs 量子点和 IV–IV 族的 Si 纳米晶粒,可利用 InAs/GaAs 多层量子点和有序的 Si 纳米晶粒薄膜作为 i 层有源区构成 p-i-n 量子点太阳能电池,利用量子点或纳米晶粒之间的强耦合效应和共振隧穿特性增加光生载流子的收集效率,从而提高太阳能电池的转换效率.

3.2 有序量子点的形成

为了有效改善量子点太阳能电池的光伏特性,有序量子点及其阵列的制备至关重要. 晶粒有序具有两个显著特征,即晶粒尺寸趋于一致和密度分布趋于均匀. 有序量子点的形成,对于 p-i-n 结构量子点太阳能电池有利于实现量子点之间载流子的共振隧穿,对于量子点敏化太阳能电池有利于加快敏化量子点与 TiO_2 光电极之间的能量转移,而对于各种量子点有利于提高单位面积上的多激子产生能力.

有序量子点的形成可以由两种方法实现,一种是基于分子束外延生长的物理自组织化生长,另一种则是基于溶液中胶体微粒的化学自组装形成. 前者适用于 InAs、GaSb、PbS 和 Si 等量子点的制备,后者则适用于 CdSe、CdS、PbSe 和 Si 等纳米微粒的合成. 分子束外延是利用两种材料之间的失配应变,并基于 S-K 模式的自组织生长方法,已广泛用于各类固态量子点的制备. 尤其在 In(Ga)As/GaAs III–V 族化合物量子点的生长中,分子束外延技术已获得了十分成功的应用. 作者的小组曾提出了实现晶粒有序 Si 基纳米发光材料的自组织生长:一种是利用固体表面预成核位置的有序化实现,而另一种则是通过控制自组织化生长成核过程的有序化实现^[36]. 胶体纳米微粒单元一般是采用胶体化学方法制备而成,是将制得的胶体微粒经过慢沉积获得的,其中的溶胶是作为起始物的醇盐或金属有机配合物,通过水解生成相应的氢氧化物或含水氧化物,然后再经缩聚反应形成一定尺寸且稳定分散于介质中的胶体粒子的分散体系. 为获得高度有序的胶体纳米微粒,还可以使用自组装模板进行合成^[37,38].

3.3 器件结构组态的设计

作为构成量子点太阳能电池的结构形式,有如下三种类型:一种是将有序的三维量子点阵列引入 i 区,作

为有源区构成 p-i-n 结构^[39]. 因这种量子点阵列具有强耦合效应以及由于微带的形成而允许电子具有长程输运性质, 可以减慢光生载流子的冷却速率, 并由此增加光生载流子的收集效率以产生较高的光生电势. 同时, 在量子点阵列中还可以产生多激子以增加光生电流, 对提高太阳能电池的光电转换效率是十分有利的; 第二种是采用量子点敏化结构^[40]. 这是一种由量子点代替染料分子作为敏化剂而制作的太阳能电池, 与染料敏化太阳能电池相比, 量子点敏化太阳能电池的优势在于其光学特性可由量子点的尺寸加以合理调节. 此外, 由于在量子点中可以产生多激子效应, 使其量子产额大于 1, 意味着量子点敏化太阳能电池比染料敏化太阳能电池有更高的转换效率; 第三种则是采用弥散在有机半导体聚合物中的量子点结构. 这是一种将纳米微粒均匀分散到电子和空穴导电聚合物中而形成的无机量子点/有机聚合物复合结构, 由于它结合了有机材料具有较高的光吸收系数和量子点是很好的光生载流子输运层的优点, 使太阳能电池具有较高的能量转换效率. 尤其是如果量子点能够产生多激子效应, 其光伏性能还会得以大幅度提高.

3.4 量子点界面性质的调整

在各种量子点结构太阳能电池中都存在着大量的界面组织, 如 InAs/GaAs p-i-n 结构量子点太阳能电池中 InAs 量子点与 GaAs 空间隔离层之间的界面, 量子点敏化太阳能电池中 CdSe 量子点与 TiO₂ 光阳极之间的界面, 用于多激子产生过程的量子点与量子点之间的界面, 中间带太阳能电池中不同禁带宽度材料之间的界面, 无机量子点/有机聚合物之间的界面以及各种太阳能电池的光吸收区与金属电极之间的界面等, 都对电子或空穴载流子的输运过程起着非常重要的作用. 为了能最大限度地加快界面之间的载流子输运过程和最大限度地减小载流子在界面同缺陷态的复合过程, 具有晶格匹配性良好和无缺陷的高质量界面的形成, 是关系到能够大幅度提高太阳能电池转换效率的重要因素. 此外, 建立与发展检测载流子的输运与复合过程的快速测量装置也十分必要. 如果材料性质和工艺技术的研究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

- J.K.Rath, Low temperature polycrystalline silicon: a review on deposition, physical properties and solar cell applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **76**, 431(2003)
- LI Ligui, LU Guanghao, YANG Xiaoni, ZHOU Enle, Progress of polymer solar cells, *Chinese Science Bulletin*, **51**(21), 2457(2006)
(黎立桂, 鲁广昊, 杨小牛, 周恩乐, 聚合物太阳能电池研究进展, *科学通报*, **51**(21), 2457(2006))
- HE Yuliang, DING Jianning, PENG Yingcai, GAO Xiaoni, New aspects of silicon thin-film solar cells, *Chinese J. Physics*, **37**(12), 862(2008)
(何宇亮, 丁建宁, 彭英才, 高晓妮, 对硅薄膜型太阳电池的一些思考, *物理*, **37**(12), 862(2008))
- M.Grätzel, Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cell, *Inorganic Chemistry*, **44**(20), 6841(2005)
- V.Popescu, G.Bester, M.C.Hanna, A.G.Norman, A.Zunger, Theoretical and experimental examination of the intermediate-band concept for strain-balanced (In, Ga) As/Ga(As, P) quantum dot solar cells, *Phys. Rev.*, **78**(20), 205321(2008)
- M.C.Hanna, A.J.Noziq, Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers, *J. Appl. Phys.*, **100**(7), 074510(2006)
- A.J.Noziq, Quantum dot solar cells, *Physica*, **E14**, 115(2002)
- T.Trupke, M.A.Green, P.Würfel, Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons, *J. Appl. Phys.*, **92**(3), 1668(2002)
- R.D.Schaller, V.I.Klimov, High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals, Implications for solar energy conversion, *Phys. Rev. Lett.*, **92**(18), 186601(2004)
- V.Aroutiounian, S.Petrosyan, A.Khachatryan, A.Khachatryan, K.Touryan, Quantum dot solar cells, *J. Appl. Phys.*, **89**(4), 2268(2001)
- G.D.Wei, S.R.Forrest, Intermediate-band solar cells employing quantum dots embedded in an energy fence barrier, *Nano Lett.*, **7**(1), 218(2007)
- A.Marti, N.Lopez, E.Antolin, E.Canovas, A.Luque, C.R.Stanley, Emitter degradation in quantum dot intermediate band solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **90**(23), 233510(2007)
- R.B.Laghumavarapu, M.El-Emawy, N.Nuntawong, A.Moscho, L.F.Lester, D.L. Huffaker, Improved device performance of InAs/GaAs quantum dot solar cells with GaP strain compensation layers, *Appl. Phys. Lett.*, **91**(24), 243115(2007)
- C.D.Cress, S.M.Hubbard, B.J.Landi, R.P.Raffaella, D.M.Wilt, Quantum dot solar cell tolerance to alpha-particle irradiation, *Appl. Phys. Lett.*, **91**(18), 183108(2007)
- R.B.Laghunavarapu, A.Moscho, A.Khoshakhlagh, M.E.Emawy, L.F.Lester, D.L.huffaker, GaSb/GaAs type II quantum dot solar cells for enhanced infrared spectral response, *Appl. Phys. Lett.*, **90**(17), 173125(2007)
- PENG Yingcai, S.Miyazaki, XU Jun, *Chinese J. Vac. Sci. Technol.*, **29**(4), 411(2009)
(彭英才, Miyazaki S, 徐 骏, TiO₂ 纳米结构及其在染料敏化太阳电池中的应用, *真空科学与技术学报*, **29**(4), 411(2009))
- S.C.Lin, Y.L.Lee, C.H.Chang, Y.J.Shen, Y.M.Yang, Quantum dot sensitized solar cells: assembled monolayer and chemical bath deposition, *Appl. Phys. Lett.*, **90**(14), 143517(2007)
- C.H.Chang, Y.L.Lee, Chemical bath deposition of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO₂ films for application in quantum dot sensitized solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **91**(5), 053503(2007)

- 19 Y.J.Shen, Y.L.Lee, Assembly of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO₂ films for quantum dot sensitized solar cell applications, *Nanotechnology*, **19**, 045602(2008)
- 20 L.J.Diguna, Q.Shen, J.Kobayashi, T.Toyoda, High efficiency of CdSe quantum dot sensitized TiO₂ inverse opal solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **91**(2), 023116(2007)
- 21 Q.Shen, D.Arae, T.Toyoda, Photosensitization of nanostructured TiO₂ with CdSe quantum dots: effects of microstructure and electron transport in TiO₂ substrates, *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **164**, 75(2004)
- 22 K.S.Leschkies, R.Divakar, J.Basu, E.E.Pommer, J.E.Boercker, C.B.Carter, Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices, *Nano Lett.*, **7**, 1793(2007)
- 23 R.Loef, A.J.Houtepen, E.Talgorn, J.Schoonman, A.Goossens, Study of electronic defects in CdSe quantum dots and their involvement in quantum dot solar cells, *Nano Lett.*, **9**(2), 856(2009)
- 24 G.Allan, C.Delerue, Role of impact ionization in multiple exciton generation in PbSe nanocrystals, *Phys. Rev.*, **B73**(20), 205423(2006)
- 25 V.I.Rupasov, V.I.Klimov, Carrier multiplication in semiconductor nanocrystals via intraband optical transitions involving virtual biexciton states, *Phys. Rev.*, **B76**(12), 125321(2007)
- 26 R.D.Schaller, M.Sykora, V.I.Klimov, J.M.Pietrya, Seven excitons at a cost of one: Redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers, *Nano Lett.*, **6**(3), 424(2006)
- 27 R.J.Ellingson, M.C.Bead, J.C.Johnson, P.R.Yu, O.I.Micic, A.J.Noziik, Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots, *Nano Lett.*, **5**(5), 865(2005)
- 28 A.Shabaev, A.L.Efros, A.J.Noziik, Multiexciton generation by a single photon in nanocrystals, *Nano Lett.*, **6**(12), 2856(2006)
- 29 J.E.Murphy, M.C.Beard, A.J.Noziik, A.G.Norman, S.P.Ahrenkiel, PbTe colloidal nanocrystals: Synthesis, characterization and multiple exciton generation, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(10), 3241(2006)
- 30 M.Califano, A.Zunger, A.Franceschetti, Direct carrier multiplication due to inverse auger scattering in CdSe quantum dots, *Appl. Phys. Lett.*, **84**(13), 2409(2004)
- 31 R.D.Schaller, V.M.Agranovich, V.I.Klimov, High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multiexcitons via virtual single-exciton states, *Nature Physics*, **1**, 189(2005)
- 32 M.C.Beard, K.P.Knutsen, P.Yu, J.M.Luther, Q.Songet, W.K.Metzger, A.J.Noziik, Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals, *Nano Lett.*, **7**(8), 2506(2007)
- 33 D.Timmerman, I.Izeddin, P.Stallinga, I.N.Yassievich, T.Gregorkiewicz, Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications, *Nature Photonics*, **2**, 105(2008)
- 34 PENG Yingcai, ZHAO Xinwei, FU Guangsheng, Progress of Si-based nanometer luminescent materials, *Chinese Science Bulletin*, **47**(10), 721(2002)
(彭英才, Zhao X W, 傅广生, Si 基纳米发光材料的研究进展, *科学通报*, **47**(10), 721(2002))
- 35 M.Sykora, M.A.Petruska, J.A.Aceved, J.A.Acevedo, I.Bezel, T.J.Meyer, V.I.klimov, Photoinduced charge transfer between CdSe nanocrystal quantum dots and Ru-polypyridine complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(31), 9984(2006)
- 36 PENG Yingcai, ZHAO Xinwei, FU Guangsheng, Self-assembled growth of ordered Si-based nanometer luminescent materials, *Chinese J. Materials Research*, **18**(5), 449(2004)
(彭英才, Zhao X W, 傅广生, 晶粒有序 Si 基纳米发光材料的自组织化生长, *材料研究学报*, **18**(5), 449(2004))
- 37 ZHANG Lide, MU Jimei, *Nanometer Materials and Nanometer Structures* (Beijing, The Press of Science, 2002) p.124
(张立德, 牟季美, *纳米材料与纳米结构* (北京, 科学出版社, 2002) p.124)
- 38 WANG Zhanguo, CHEN Yonghai, YE Xiaoling, *Nanometer Semiconductor Technology* (Beijing, The Press of Chemical Industry, 2006) p.66
(王占国, 陈涌海, 叶小玲, *纳米半导体技术* (北京, 化学工业出版社, 2006) p.66)
- 39 D.L.Nika, E.P.Pokatilov, Q.Shav, A.A.Balandin, Charge-carrier states and light absorption in ordered quantum dot superlattices, *Phys. Rev.*, **B76**(12), 125417(2007)
- 40 J.S.Sousa, J.A.K.Freire, G.A.Farias, Exciton escape in CdSe core-shell quantum dots: Implications for the development of nanocrystal solar cells, *Phys. Rev.*, **B76**(15), 155317(2007)