

文章编号: 1000-7032(2013)10-1358-04

CdSe/ZnSe/ZnS 量子点在单晶太阳能电池中的应用

严兴茂, 王庆康*

(上海交通大学 薄膜与微细技术教育部重点实验室 微纳科学技术研究院, 上海 200240)

摘要: 将 CdSe/ZnSe/ZnS 量子点掺入到聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中, 研究了量子点的发光下转移特性。将 420 nm 长波滤光片盖在单晶电池上, 使电池对 300 ~ 420 nm 波段光谱响应几乎为零, 同时排除下转移层抗反射效应的影响, 再在滤光片表面制备下转移层, 观察到了外量子效率 (EQE) 值的提升, 说明所用量子点可以应用于对 300 ~ 420 nm 波段光谱响应几乎为零的电池上实现频率的下转移, 提高 EQE。对量子点在太阳能电池中应用的可能性进行了分析, 并根据本实验中测得电池的 EQE 数据, 计算了该电池获得提升所需量子点最低的整体荧光量子效率值为 87.8%。

关键词: 太阳能电池; 光谱下转移层; CdSe/ZnSe/ZnS 量子点; 外量子效率; 荧光量子效率

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20133410.1358

Application of CdSe/ZnSe/ZnS Quantum Dots in Monocrystalline Silicon Solar Cells

YAN Xing-mao, WANG Qing-kang*

*(Key Laboratory of Thin Film and Microfabrication Technology of Ministry of Education,**Research Institute of Micro/Nano Science and Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)*** Corresponding Author, E-mail: wangqingkang@sjtu.edu.cn*

Abstract: The luminescent down-shifting characteristics of CdSe/ZnSe/ZnS core/shell/shell quantum dots (QDs) were studied by incorporating the QDs as the down-shifting luminescent material into polymethyl-methacrylate (PMMA). Firstly, the optical high-pass filter with threshold 420 nm was used to cover the solar cell, so as to make the spectral response of the cell almost zero in the wave-band range of 300 ~ 420 nm. Then the luminescent down-shifting (LD) layer of QDs was prepared on the external surface of the optical filters, we found the external quantum efficiency (EQE) of solar cell improved. This indicates that LD layer can realize the down-shifting of frequency spectra at 300 ~ 420 nm, which is out of the spectral response region of the normal cell. Finally, in order to analyze the possibility of applying quantum dots to solar cells, the minimum fluorescence quantum efficiency (FQE) of the quantum dots was calculated to be 87.8% according to the measured EQE of solar cell.

Key words: solar cell; luminescent down-shifting layer; CdSe/ZnSe/ZnS quantum dots; external quantum efficiency; fluorescence quantum efficiency

收稿日期: 2013-06-04; 修订日期: 2013-06-24

基金项目: 国家“863”计划(2011AA050518); 国家 973 计划(2012CB934302)资助项目

作者简介: 严兴茂(1988-), 男, 江西萍乡人, 主要从事太阳能电池的光谱下转移的研究。

E-mail: xmy809032789@sjtu.edu.cn, Tel: (021)34206909

1 引 言

由于辐射复合、晶格热损失和硅材料能带结构所固有的缺陷(只能吸收利用 $E \geq E_g$ 的光子), 单晶硅太阳能电池的理论转换效率极限为 31%^[1]。辐射复合是不可避免的。为了提高电池的光电转换效率, 人们针对晶格热损失和硅材料能带结构的固有缺陷, 发展了光谱上转换^[2]和光谱下转换^[3]的方法。光谱上转换是将两个或两个以上未能被电池吸收的低能光子($\lambda > 1\ 100\ \text{nm}$) 转换成能被电池高效吸收利用的高能光子($500\ \text{nm} < \lambda < 1\ 000\ \text{nm}$), 光谱下转换是将高能光子($\lambda < 500\ \text{nm}$) 转换成较低能量的光子($500\ \text{nm} < \lambda < 1\ 000\ \text{nm}$)。这两种方式都和稀土发光材料有关^[4], 都可能增加电池可吸收利用的光子数, 所以有可能打破上述单晶硅太阳能电池的理论转换极限。提升电池光电转换效率的另外一个可能的方式是光谱的下转移^[5], 该方式和下转换相似, 所不同的是该方式是针对现有电池短波响应较差而提出来的, 是将响应较差的短波光光子转换成响应较好的长波光光子, 更有利于载流子的收集, 从而改善电池的光电转换效率。光谱下转移是通过发光下转移层来实现的。下转移层由发光下转移材料和包裹发光材料的基质两种材料组成。基质材料在电池响应波段需要有很高的光透过率, 理想情况是完全透光; 发光材料需要较高的荧光量子效率, 理想情况是 100%。发光材料吸收电池响应较差的蓝紫光, 发出电池响应较好的红光或是黄绿光, 从而提高电池的光谱响应。

从下转移层所用发光材料来看, 已有 Si 纳米晶^[6]、CdS 量子点^[7]、CdSe/ZnS 核壳式量子点^[8]等无机半导体材料和多种有机荧光材料^[5] 见诸报道。基体材料有硅氧化物、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)^[9] 和 烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)^[10] 等。从以上报道来看, 发光材料和基体材料都局限在无机物填充到无机物或有机物嵌入到有机物, 而将半导体量子点 (QDs) 嵌入到 PMMA 等有机材料作为下转移层的工作尚罕见报道。和 CdSe、CdSe/ZnS 相比, CdSe/ZnSe/ZnS 量子点具有更优异的光学性能^[11]。本文将 CdSe/ZnSe/ZnS 量子点掺入到 PMMA 当中作为下转移层, 研究了其对单晶硅太阳能电池的光

谱响应的影响。

2 实 验

2.1 PMMA 预聚液的制备

按质量比 1:1 000 量取一定质量的 AIBN(偶氮二异丁腈) 和经蒸馏制取的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 混合, 搅拌加速溶解后, 在 90 °C 水浴中加热, 同时不断搅拌, 12 min 后停止加热, 常温下冷却, 获得一定黏度的 PMMA 溶液。

2.2 PMMA/QDs 下转移层的制备

将 50 $\mu\text{mol/L}$ 的 CdSe/ZnSe/ZnS 量子点(购自百灵威, 荧光量子效率大于 40%, 发射峰 525 nm) 先用正己烷稀释到 8 $\mu\text{mol/L}$, 按体积比 1:5 量取量子点和 PMMA 预聚液, 用 1 mL 注射器将量子点一滴一滴地缓慢注入到 PMMA 预聚液当中, 边注入边超声分散。

将 PMMA/QDs 复合液用涂胶机旋涂到电池片和 420 nm 长波通滤光片表面, 通过控制转速和旋涂次数获得不同厚度的薄膜。之后将样品密封, 使 PMMA 预聚液在常温下完全聚合, 获得 PMMA/QDs 下转移层。样品 A 为尺寸 2.45 cm × 2.15 cm 的单晶硅电池, 样品 B 为尺寸 2.15 cm × 2.15 cm 的单晶硅电池。

3 结果与讨论

图 1 是样品 A 表面制备 PMMA/QDs 薄膜和未制备 PMMA/QDs 薄膜的裸电池的外量子效率图。从图中可以看到, 对于样品 A, 在大于 335 nm 的波段, 由于下转移薄膜层的引入形成了抗反射效应, 所以引起了外量子效率的提高; 而对于 300 ~ 335 nm 波段, PMMA/QDs 的引入反而降低了外量子效率, 这与下转移层的目标和抗反射效应的结果相悖。推测这可能是由于下转移层中量子点的荧光量子效率较低 (FQE) 所致: 根据量子点 FQE 的定义, 若 FQE 为 50%, 则量子点造成了 50% 的光损失, 若光子被量子点吸收造成的损失大于电池直接吸收所造成的损失, 则量子点就会无益于提高 EQE。对于电池响应较差的某一单色光, 若要使下转移层的引入使得外量子效率获得提高, 则所用发光材料的荧光效率应该大于电池在该波长处的外量子效率与荧光发射波长处外量子效率的比值。即

$$\eta_{\text{FQE}}(\lambda) > \eta_{\text{EQE}}(\lambda_{\text{short}}) / \eta_{\text{EQE}}(\lambda_{\text{long}}). \quad (1)$$

若 $\eta_{EQE}(525\text{ nm}) = 1$, 外量子效率曲线即为所用发光材料的最低荧光量子效率曲线。以 325 nm 为例, $\eta_{EQE}(325\text{ nm})/\eta_{EQE}(525\text{ nm}) \approx 0.5/0.75 \approx 0.67$, 则需荧光效率 $\eta_{FQE} > 0.67$ 。实际上, 在 325 nm 激发光下, 测试所用量子点在正己烷中的绝对荧光量子效率值为 9.25%, 小于 0.67。由此推测, 若电池本身在 300 ~ 500 nm 光谱响应小于 9.25%, 则下转移层是有可能提升其光谱响应的。图 2 是所用量子点归一化后的吸收和荧光发射光谱图。

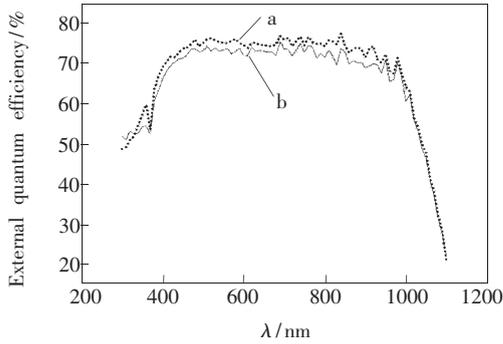


图 1 电池 A 的外量子效率曲线: a. 电池表面制备了转移层; b. 裸电池。

Fig. 1 External quantum efficiency curves of solar cell A. a. Covered by down-shifting layer. b. Naked.

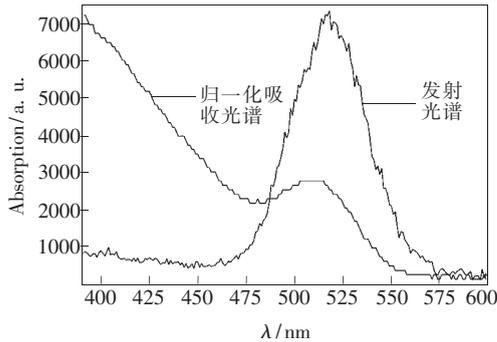


图 2 CdSe/ZnSe/ZnS 量子点归一化的吸收光谱和发射光谱

Fig. 2 The absorption and emission spectra of CdSe/ZnSe/ZnS quantum dots

为验证上面的推测, 我们测试了样品 B 的外量子效率。在样品 B 上覆盖 420 nm 长波通滤光片后, 其在 300 ~ 420 nm 波段的外量子效率几乎为 0。从图 3(a) 可以看出, 在 > 420 nm 波段, 薄下转移层 (10 μm) 的引入由于抗反射效应改善了电池的光谱响应; 但当下转移层厚度增至 40 μm 左右时, 由于膜层本身的吸收和反射造成了光谱响应降低。对于 300 ~ 420 nm 波段, 膜层抗反射

效应是不发挥作用的, 因为滤光片能滤除这一波段光子的影响。从其放大的图 3(b) 中可以看出, 外量子效率随下转移层厚度的增加而增大。滤光片上带有 10 μm 厚下转移层的曲线 d 在全响应波段的 EQE 都有提高; 在 300 ~ 420 nm 波段, 由于滤光片排除了抗反射效应的影响, 其改善应归功于量子点的作用; 在大于 420 nm 波段, 其改善应归功于下转移层的抗反射效应。这就验证了之前的推测: 本实验所用量子点可以用于短波段光谱响应较差的电池并提高其外量子效率。

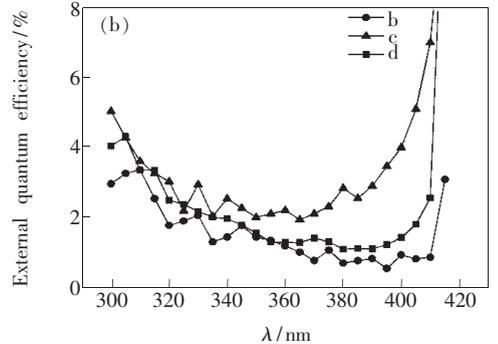
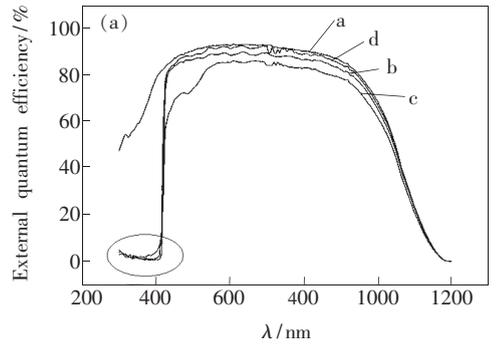


图 3 (a) 电池 B 的外量子效率曲线: a. 裸电池; b. 电池表面覆盖了滤光片; c. 电池表面覆盖了滤光片, 滤光片表面旋涂一层 40 μm 左右的下转移层; d. 电池表面覆盖了滤光片, 滤光片表面旋涂一层 10 μm 左右的下转移层。(b) 电池 B 的外量子效率曲线在 300 ~ 420 nm 波段的放大图。

Fig. 3 (a) The external quantum efficiency curves of solar cell B: a. naked; b. covered by an optical filter; c. covered by an optical filter with 40 μm luminescent down-shifting(LD) layer; d. covered by an optical filter with a 10 μm LD layer. (b) Enlarged picture of the external quantum efficiency curves in 300 ~ 420 nm.

另外, 根据公式 (1), 要获得电池短波段外量子效率的改善, 量子点的荧光效率值应该大于电池在短波段外量子效率与长波段外量子效率的比

值。为了探究量子点在 300 ~ 500 nm 波段对光谱下转移的整体效率,用 $\overline{\eta_{\text{FQE}}}$ 表示量子点在 300 ~ 500 nm 波段整体的荧光效率,根据 AM1.5 太阳光谱辐照度数据^[12] $N(\lambda)$ 和电池 B 的外量子效率数据,将公式(1)右边部分积分:

$$\overline{\eta_{\text{FQE}}} > \frac{\int_{300}^{500} N(\lambda) \eta_{\text{EQE}}(\lambda) d\lambda}{\eta_{\text{EQE}}(\lambda_{525}) \int_{300}^{500} N(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

代入数据得到 87.8%, 这意味着量子点对 300 ~ 500 nm 波段总的荧光量子效率要达到 87.8% 才能使该电池有光谱响应的改善。而对于其他材料种类的电池,只需将其外量子效率代入到公式(2)中,即可估算出所需量子点的荧光效率值。例如多晶硅电池,其在短波段的光谱响应低于单

晶硅电池,根据上面公式计算的结果应该会小一些,意味着所需量子点的荧光效率可以更低一些。

4 结 论

量子点制备的光谱下转移层可以应用于太阳能电池并提高其在短波段的光谱响应,但前提是量子点的荧光效率值大于电池在短波段外量子效率与长波段外量子效率的比值。另外,下转移层的厚度也应优化选择。合适的厚度不仅可以提高短波段的光谱响应,还可以形成抗反射效应,提高电池的外量子效率;而过厚的下转移层虽然会进一步提高短波段的光谱响应,但由于膜层本身的吸收和反射,在整体上却会降低电池的外量子效率。

参 考 文 献:

- [1] Henry C H. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 1980, 51(8):4494-4499.
- [2] Shalav A, Richards B S, Green M A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91(9):829-842.
- [3] Trupke T, Green M A, Würfel P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(3):1668-1672.
- [4] Jiang C F, Huang W J, Ding M Y, *et al.* Synthesis and luminescence properties of β -NaYF₄ doped with Eu³⁺ and Tb³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(7):683-687 (in Chinese).
- [5] Klampafitis E, Ross D, McIntosh K R, *et al.* Enhancing the performance of solar cells *via* luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(8):1182-1194.
- [6] Pi X D, Li Q, Li D S, *et al.* Spin-coating silicon-quantum-dot ink to improve solar cell efficiency [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(10):2941-2945.
- [7] Cheng Z J, Su F F, Pan L K, *et al.* CdS quantum dot-embedded silica film as luminescent down-shifting layer for crystalline Si solar cells [J]. *J. Alloys Compds.*, 2010, 494(1-2):L7-L10.
- [8] Van Sark W, Meijerink A, Schropp R E I, *et al.* Enhancing solar cell efficiency by using spectral converters [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, 87(1-4):395-409.
- [9] McIntosh K R, Lau G, Cotsell J N, *et al.* Increase in external quantum efficiency of encapsulated silicon solar cells from a luminescent down-shifting layer [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2009, 17(3):191-197.
- [10] Rothmund R, Kreuzer S, Umundum T, *et al.* External quantum efficiency analysis of Si solar cells with II-VI nanocrystal luminescent down-shifting layers [J]. *Energy Procedia*, 2011, 10(1):83-87.
- [11] Talapin D V, Mekis I, Götzinger S, *et al.* CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS core-shell-shell nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(49):18826-18831.
- [12] Xiong S Z, Zhu M F. *Fundamentals and Applications of Solar Cells* [M]. Beijing: Science Press, 2009:617-618.