

PbS 量子点的化学制备及其太阳能光伏特性

葛美英, 刘玉峰, 罗海瀚, 黄婵燕, 孙艳*, 戴宁

(中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要:通过化学溶液体系中反应温度与原料配比的控制合成了第一吸收峰在 833~1700 nm 范围内可调的 PbS 量子点. 利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、吸收光谱等手段研究了化学溶液法制备的 PbS 量子点形貌、尺寸分布以及近红外吸收等特性. 所获得的量子点尺寸分布均匀, 直径在 2.6~7.0 nm 范围内可调. 基于 PbS 量子点的红外吸收特性, 通过表面修饰方法在原子层沉积技术(ALD)生长的 TiO₂ 薄膜上构筑了 FTO/TiO₂/PbS/Au 光伏器件结构, 并初步研究了光电流与量子点特征吸收的关系等光电转换特性.

关键词:PbS; 量子点; 耗尽层异质结太阳能电池

中图分类号:O472 文献标识码:A

Preparation of PbS quantum dots for quantum dot-sensitized solar cells

GE Mei-Ying, LIU Yu-Feng, LUO Hai-Han, HUANG Chan-Yan, SUN Yan*, DAI Ning

(National laboratory for infrared physics, Shanghai Institute of Technical Physics
of the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Colloidal PbS quantum dots (QDs) with spectral tunability through quantum size effects were synthesized by chemical solution. By controlling the reaction temperature and preparing proper precursor, we obtained QDs with first absorption peak varied from 833 nm to 1706 nm. The structures, size distribution, and absorption properties of the QDs were measured by means of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and absorption spectra. Results showed that PbS quantum dots had narrow size distributions with diameters in the range of 2.6~7.0 nm. Based on the near infrared absorption properties of PbS QDs, we fabricated FTO/TiO₂/PbS/Au solar cells by controlling the surface properties of PbS QDs on TiO₂ film deposited with atomic layer deposition (ALD) and studied the relation between the photocurrent and the characteristic absorption peak of QDs.

Key words: PbS; quantum dots; depleted-Heterojunction solar cells

PACS: 84.60.Jt

引言

窄禁带 PbS、PbSe 和 PbTe 半导体材料一直是红外光电器件重要的基础材料. 近年来发展的 PbS、PbSe 纳米材料因其能通过结构尺寸有效地在近红外波段调节光学特性, 进而在红外探测和近红外荧光应用方面备受关注^[1-6]. 最近, 宽光谱的光电转换已经成为太阳能光伏转换研究的发展一个重点^[7-8]. IV-VI 族 PbS、PbSe 半导体纳米材料可调的光谱范围可以覆盖太阳光谱的近红外及短波红外区

域^[4,9,10]. 此外, PbS、PbSe 量子点显示多激子效应, 即吸收一个高能光子产生多个电子-空穴对^[11-13], 为突破经典电池的效率限制提供了有效的手段与途径, 使得 PbS、PbSe 半导体量子点材料在量子点光伏转换器件研究方面受到广泛关注. 然而, 如何有效地获得稳定且尺寸可控的量子点, 优化 PbS、PbSe 半导体量子点化学物理与表面特性及其相应的光电转换器件结构依旧是亟待解决的问题.

利用化学溶液法在无水无氧手套箱中制备了宽光谱的 PbS 量子点, 通过旋涂制膜法在原子层沉积

收稿日期:2011-12-15, 修回日期:2013-07-03

Received date: 2011-12-15, revised date: 2013-07-03

基金项目:科技部 973 计划(2011CBA00900, 2010CB93370); 国家自然科学基金(11204335)

Foundation items: Supported by 973 Program(2011CBA00900, 2010CB93370); National Natural Science of China (11204335)

作者简介(Biography): 葛美英(1983-), 女, 山东郓城人, 助理研究员, 博士, 主要研究领域为光电功能材料、纳米材料、无机/有机复合材料的制备及半导体纳米半导体物理与器件应用技术研究, 特别是在纳米材料、光电功能材料的制备及性能研究等方面拥有一定经验. E-mail: meiyingge@gmail.com

* 通讯作者(Corresponding author); E-mail: sunny@mail.sitp.ac.cn

方法(ALD)生长的TiO₂薄膜上生长一层均匀的PbS量子点薄膜,构筑了FTO/TiO₂/PbS/Au光伏器件,并对器件的光电流特性和光伏特性进行了初步研究.

1 实验

1.1 PbS 量子点的合成

按照文献[2]中方法合成PbS量子点,制备方法如下:称取0.09 g的PbO,4 ml的十八烯和一定量的油酸置于三口瓶中,油酸和PbO的摩尔比在2:1到32:1之间调节,将溶液加热至150℃,半小时后将温度调至反应温度,此时注入42 μl的TMS(Hexamethyldisilathiane),一段时间后将溶液冷却至80℃加入适量丙酮,离心去除表面的有机溶剂和未完全反应的前躯体.得到的PbS量子点放在手套箱中保存.

1.2 制备PV器件

用ALD的方法在FTO衬底上生长一层厚度为25 nm左右的TiO₂薄膜,500℃下退火2h.用匀胶机旋涂PbS量子点,每旋涂一层用巯基丙酸(MPA):甲醇体积比1:9的溶液处理PbS量子点表面,然后分别旋涂甲醇和辛烷,除掉表层剩余溶液,11个循环后,在真空手套箱中放置12 h.溅射厚度为100 nm的Au作为上电极.

1.3 PbS 量子点的表征

Perkin-Elmer Lambda 900 光谱仪表征吸收光谱,扫描速率为240 nm/min.透射电子显微镜(TEM)Japan JEM-2010F用来表征PbS量子点的形貌和尺寸,加速电压200 keV.PbS量子点的结构信息用X射线衍射仪(XRD)日本理学D/max 2550 V型上测得,Cu靶,X射线波长 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$,管电压为40 kV,管电流为200 mA.*I-V*曲线用Keithley 2400源表测量,光源采用AM1.5太阳光模拟器(Newport, Oriol Sol3A, Model 94023A),光强为100 mW/cm².光电流工作谱用CROWNTECH公司(美国颐光科技有限公司)的单色仪进行测试,光源采用CROWNTECH 350~2000 nm的钨灯.

2 结果与讨论

图1为不同尺寸PbS量子点在四氯乙烯溶液中的吸收谱^[10],通过调节反应体系生长时间、生长温度和原料配比,量子点的第一吸收峰可以在833 nm到1706 nm范围内可调.由于PbS量子点半径小于激子波尔半径 R_b ,电子局限在纳米空间范围,处于

强限域区,易形成激子,产生激子吸收带,所以第一吸收峰的峰位相对于PbS体材料(PbS禁带宽度为0.41 eV)有很大的蓝移.文献^[10]给出量子点直径和禁带宽度的经验公式:

$$E_0 = 0.41 + \frac{1}{0.0252d^2 + 0.283d},$$

E_0 指量子点的禁带宽度, d 代表量子点的直径.

根据量子点激子吸收峰可以得到禁带宽度,由此利用该公式可以计算量子点的直径,结果基本和TEM测试相符合.

量子点的均匀性是决定其光学性质的重要参数,第一吸收峰的宽度和量子点尺寸分布密切相关,第一吸收峰的宽度越小,则尺寸均匀性越好.图1所示的样品第一吸收峰半峰宽在1.25 eV左右.以上数据表明利用该方法可以调控PbS量子点的尺寸,并能获得尺寸分布均匀的量子点.

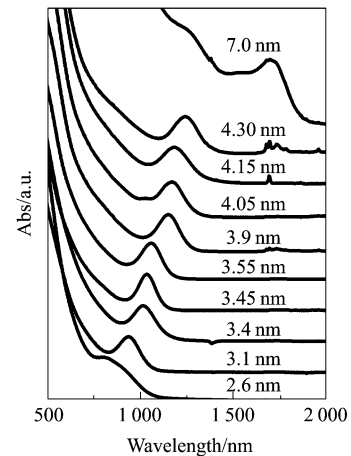


图1 室温下PbS量子点在四氯乙烯溶液中的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of PbS QDs in tetrahydroethylene solution at room-temperature

透射电子显微镜(TEM)是分析材料形貌和尺寸分布最直观的证据,图2a给出了PbS量子点的TEM照片,由TEM图可以看出,PbS量子点形貌单一,颗粒形状规则且尺寸分布均匀.通过HRTEM可以更深入的研究量子点的内部结构以及量子点尺寸的纵横比例,图2b为单个PbS量子点的HRTEM图,由图可以清楚的看到原子排布的点阵条纹,PbS量子点结晶性很好,不存在晶格缺陷,HRTEM数据证明该方法合成的PbS量子点为结晶性很好的立方相晶体.我们分析了大约100个纳米颗粒,对量子点的尺寸进行统计,图2c是统计结果的柱状图,由图可以看出,量子点尺寸服从正态分布,平均直径为

6.7 nm, 偏差 10% 左右.

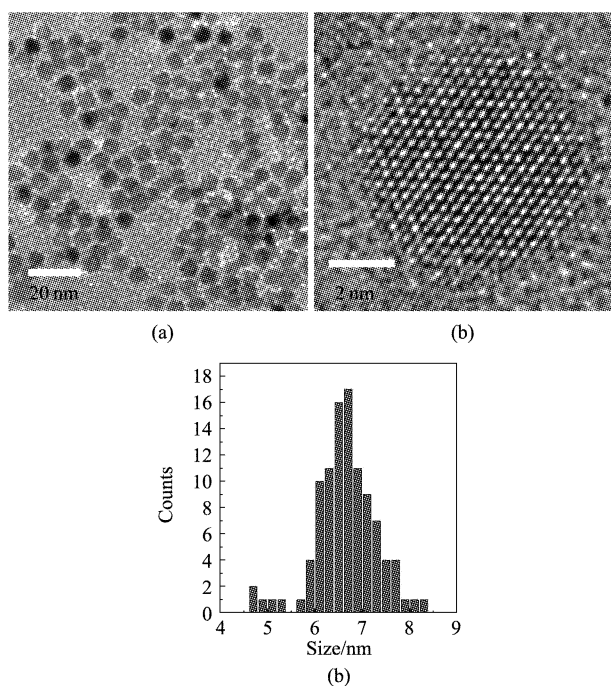


图2 a) 第一吸收峰在 1707 nm 处的 PbS 量子点的 TEM 图, b) 相应 PbS 量子点的 HRTEM 图, c) 相应量子点尺寸分布柱状图

Fig. 2 (a) TEM image of PbS QDs with 1st Abs at 1707 nm (b) HRTEM image of a PbS QDs, and (c) corresponding size histogram of PbS QDs

PbS 量子点的 X 射线衍射数据曲线如图 3 所示, 图中 2θ 在 25.9° , 30.1° , 43.1° , 51° 和 53.4° 等附近出现的衍射峰分别对应 PbS 体材料的 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 衍射峰, 这说明 PbS 量子点和体材料具有相同的晶体结构, 同属于立方晶系 (space group: $Fm-3m(225)$, $a = 0.5935$ nm, JCPDF#65-2935). 根据衍射峰的展宽, 利用谢乐公式计算 PbS 量子点的直径为 6.8 nm. 这和 TEM 的形貌及统计结果相吻合 (6.7 nm).

通过尺寸调控可有效地在近红外波段调节 PbS 量子点材料的光学特性. 此外, 量子点具有的吸收系数高、制备工艺简单、成本低等优点, 成为太阳电池光吸收层最有潜力的材料之一. 利用 PbS 量子点材料的优势, 选择合适的结构是制备太阳电池最关键的问题. 本文结合 n 型 TiO_2 透明电极的优势采用了耗尽层异质结构来制备太阳电池, 器件能级简图如图 4 所示. PbS 吸收太阳光后产生光生电子-空穴对, 由于 PbS 量子点的电子激发态 (1S 能级) 高于 TiO_2 的导带能级, 光生电子可以有效的注入 TiO_2 ,

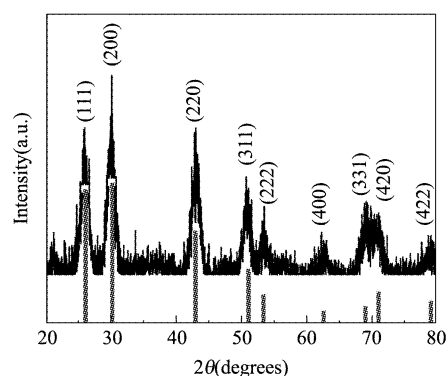


图3 PbS 量子点的 XRD 图衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction data for PbS QDs

并在 TiO_2 和 PbS 量子点界面处产生耗尽层. 光生空穴通过 Au 电极导出, 量子点的空穴能级和 TiO_2 价带之间有一定的突变, 这为限制空穴从 P 型量子点向 TiO_2 电极的传输提供了足够的势垒^[1]. 通过调节量子点的尺寸调控其禁带宽度, 提高量子点能级和 TiO_2 电极能级的匹配度, 从而提高电池器件的性能. 用 ALD 单层生长 TiO_2 电极保形性很好, 因而可以根据需要选择电极的形状, 减少器件对入射光的光散射; 单层原子生长电极的另一个优点是可以精确控制 TiO_2 薄膜的厚度, 便于研究电极厚度和光伏器件响应之间的关系.

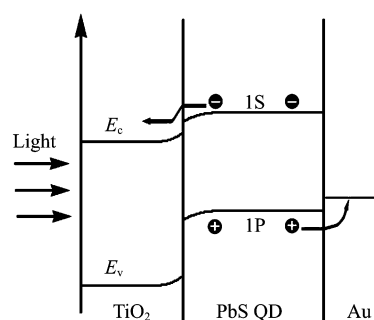


图4 光伏器件能级示意图

Fig. 4 Energy level alignment of TiO_2 and PbS QDs

图 5 a 是 $FTO/TiO_2/PbS/Au$ 光伏器件的光电流曲线 (红线) 和 PbS 量子点的吸收谱 (黑线), 基于 PbS 量子点的太阳电池产生光电流的区域从 1200 nm 到 400 nm, 覆盖整个近红外到可见光区域, 在波长大于 1200 nm 处量子点没有吸收, 所以在长波范围基本没有光电流产生. 光电流响应谱的形状与 PbS 量子点吸收谱形状类似, 说明存在 PbS 量子点导带低能级光生电子注入 TiO_2 晶体电极. 光伏器件

的光电流响应在 1062 nm 处的峰值与 PbS 量子点的第一激子吸收峰(1010 nm)对应,光电流响应峰相对于吸收谱的第一吸收峰有 52 nm 的红移,这是由于用 MPA 对量子点表面进行修饰后量子点表面态的变化以及量子点和 TiO₂ 的耦合引起的.光电流在 700 nm 左右处有一峰值出现,表明体系中存在量子点高能级热载流子注入 TiO₂ 电极^[6].

图 5(b) 是 FTO/TiO₂/PbS/Au 光伏器件的 I - V 响应曲线,在 100 mW/cm² 光强照射下测得器件的开路电压为 482 mV,短路电流为 169 μ A. 器件的短路电流较小,说明光生载流子复合几率太大,因此,需要进一步优化器件工艺,调节电极与半导体材料接触电阻、量子点材料表面修饰、电极导体电阻和金属导体电阻等参数,进而提高耗尽层异质结太阳能电池的光电转换效率.

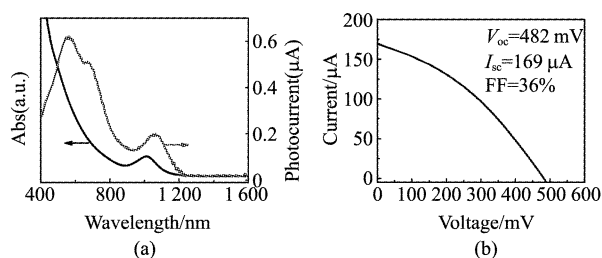


图 5 a) FTO/TiO₂/PbS/Au 光伏器件的光电流谱(红线)及 PbS 量子点的吸收光谱(黑线),b) 耗尽层异质结结构器件的 I - V 响应

Fig. 5 (a) The photocurrent of FTO/TiO₂/PbS/Au photovoltaic device (black line) and the absorption of PbS QDs (red line). (b) I - V response of FTO/TiO₂/PbS/Au photovoltaic device

3 结语

利用化学溶液法制备了尺寸分布均匀、结晶性良好的 PbS 量子点,通过控制体系反应温度与原料配比制备了第一激子吸收峰在 833 ~ 1700 nm 范围内可调的量子点. XRD、TEM、HRTEM 和吸叫光谱等表明 PbS 量子点尺寸分布均匀,与体材料有相同的结晶性特征. 利用禁带度为 1 eV (第一吸收峰在

1010 nm 处)的 PbS 量子点,结合 ALD 在 FTO 玻璃上生长一层致密的 TiO₂ 材料做电极,制备了耗尽层结构的太阳能电池,其光电流谱和吸收光谱相对应,本研究对进一步促进 IV-VI 族量子点的制备及其在太阳能电池中的应用具有积极地意义.

REFERENCES

- [1] Pattantyus-Abraham A G, Kramer I J, Barkhouse A R, *et al.* Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells [J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 3374 - 3380.
- [2] Hines M A, Scholes G D, Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission; observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15: 1844 - 1849.
- [3] Moreels I, Lambert K, De Muynck D, *et al.* Composition and size-dependent extinction coefficient of colloidal PbSe quantum dots [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19: 6101 - 6106.
- [4] Wise F W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2000, 33: 773 - 780.
- [5] Leschkies 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, 3: 3638 - 3648.
- [6] Tisdale W A, Williams K J, Timp B A. *et al.* Hot-electron transfer from semiconductor nanocrystals [J]. *Science*, 2010, 328: 1543 - 1547.
- [7] Sargent E H, Infrared photovoltaics made by solution processing [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3: 325 - 331.
- [8] Fernandes G E, Tzolov M B, Kim J H, *et al.* Infrared photoresponses from PbS filled multiwall carbon nanotubes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 22703 - 22709.
- [9] Sargent E. H, Infrared quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17: 515 - 522.
- [10] Moreels I, Lambert K, Smeets D, *et al.* Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2009, 3: 3023 - 3030.
- [11] Sukhovatkin V, Hinds S, Brzozowski L, *et al.* Colloidal quantum-dot photodetectors exploiting multiexciton generation [J]. *Science*, 2009, 324: 1542 - 1544.
- [12] Sambur J B, Novet T, Parkinson B A, Multiple exciton collection in a sensitized photovoltaic system [J]. *Science*, 2010, 330: 63 - 66.
- [13] Rabani E, Baer R, Theory of multiexciton generation in semiconductor nanocrystals [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 496: 227 - 235.