

## PbS 量子点能级结构的尺寸和配体依赖性及其对异质结电池性能的影响

王恒<sup>1,2</sup>, 翟光美<sup>1,2</sup>, 张继涛<sup>1</sup>, 杨永珍<sup>1</sup>, 刘旭光<sup>1,3</sup>, 李学敏<sup>1</sup>, 许并社<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部和山西省重点实验室, 新材料工程技术研究中心, 太原 030024; 2. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054; 3. 太原理工大学 化学与化工学院, 太原 030024)

**摘要:** 通过电化学循环伏安测试和吸收光谱测试, 确定了有机配体(油酸)和原子配体(四正丁基碘化铵, TBAI)钝化的不同粒径(2.6~4.5 nm)PbS 量子点的导带和价带能级, 并研究了量子点尺寸对 PbS/TiO<sub>2</sub> 异质结电池(空气气氛中制备)性能的影响。结果表明: PbS 量子点的能级结构受其粒径大小和表面配体特性的影响。当 PbS 量子点尺寸从 2.6 nm 增加至 4.5 nm 时, 油酸包覆 PbS 量子点的导带底从-3.67 eV 减小到-4.0 eV, 价带顶从-5.19 eV 增加到-4.97 eV; 而对于 TBAI 配体置换的 PbS 量子点, 其导带底和价带顶则分别从-4.15 eV 和-5.61 eV 变化至-4.51 eV 和-5.46 eV。粒径为 3.9 nm 的 PbS 量子点所制备的电池性能最优, 其能量转化效率达到 2.32%, 这可归因于其适宜的禁带宽度、结晶质量和良好的 PbS/TiO<sub>2</sub> 界面能级匹配度。

**关键词:** PbS 量子点; 循环伏安; 能级结构; 太阳能电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## PbS Quantum Dots: Size, Ligand Dependent Energy Level Structures and Their Effects on the Performance of Heterojunction Solar Cells

WANG Heng<sup>1,2</sup>, ZHAI Guang-Mei<sup>1,2</sup>, ZHANG Ji-Tao<sup>1</sup>, YANG Yong-Zhen<sup>1</sup>, LIU Xu-Guang<sup>1,3</sup>, LI Xue-Min<sup>1</sup>, XU Bing-She<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education and Shanxi Province; Research Centre of Advanced Materials Science and Technology of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The conduction band minimum and valence band maximum of colloidal PbS quantum dots with different sizes (2.6-4.5 nm) and different surface ligands (oleic acid or tetrabutylammonium iodide, TBAI) were determined by cyclic voltammetry and absorption measurements. Furthermore, the effect of quantum dot sizes on the performance of PbS quantum dots/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells prepared in air was also studied. The results show that energy level structures of PbS quantum dots strongly depend on the size and ligand on the surface. As the quantum dot size increases from 2.6 nm to 4.5 nm, the conduction band minimum of pristine PbS quantum dots with oleic acid ligands

收稿日期: 2016-01-06; 收到修改稿日期: 2016-03-18

基金项目: 电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放课题(KFJJ201406); 国家自然科学基金(21471111, 21176169, 61475110, 61404089, 61504090); 山西省科技创新重点团队(2015013002-10); 山西省基础研究计划项目(2014011016-6, 2014021019-1, 2015021103)

The Open Foundation of State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices (KFJJ201406); National Natural Science Foundation of China (21471111, 21176169, 61475110, 61404089, 61504090); Shanxi Provincial Key Innovative Research Team in Science and Technology (2015013002-10); Basic Research Projects of Shanxi Province (2014011016-6, 2014021019-1, 2015021103)

作者简介: 王恒(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: whtyut@foxmail.com

通讯作者: 杨永珍, 教授. E-mail: yyztyut@126.com; 翟光美, 讲师. E-mail: zhaiguangmei@tyut.edu.cn

decreases from  $-3.67$  eV to  $-4.0$  eV, while their valence band maximum increases from  $-5.19$  eV to  $-4.97$  eV. However, for PbS quantum dots passivated by TBAI ligands, their conduction band minimum and valence band maximum change from  $-4.15$  eV and  $-5.61$  eV to  $-4.51$  eV and  $-5.46$  eV, respectively. Devices made of the PbS quantum dots with size of  $3.9$  nm show the highest power conversion efficiency of  $2.32\%$ , which can be ascribed to their proper bandgap, crystal quality and favorable energy-level alignment at the PbS quantum dot /TiO<sub>2</sub> interface.

**Key words:** PbS quantum dot; cyclic voltammetry; energy level structure; solar cell

胶体量子点(CQDs)具有可溶液方法制备、禁带宽度可调<sup>[1]</sup>和多激子产生效应<sup>[2-4]</sup>等特性,在红外及可见光探测器<sup>[5]</sup>、照明及显示用电致发光器件<sup>[6]</sup>、场效应晶体管<sup>[7-8]</sup>和光伏器件<sup>[9-11]</sup>等方面显示出潜在应用价值,受到广泛关注。特别地,PbS等IV-VI族量子点因其光吸收范围可拓展至近红外光区,将其应用于太阳能电池器件中的研究备受关注<sup>[12]</sup>。

PbS等胶体量子点电池的性能与其内部载流子的产生、转移、运输和抽取等动力学行为和过程密切相关,而这些动力学行为和过程又与器件中各功能层的能级结构直接相关。近年来,通过改进器件结构和改善材料的表面性质(如采用不同表面配体)等方式,PbS等红外量子点电池的性能得到了快速提升,例如利用三元合金量子点(有机配体)制备的ITO/PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>/Al肖特基电池,能量转化效率达到 $3.3\%$ <sup>[13]</sup>;使用TiO<sub>2</sub>纳米柱制备的耗尽型异质结电池,由于提高了耗尽区宽度,使得PbS量子点层的厚度增加,效率相比于平面耗尽型异质结器件明显提高<sup>[14]</sup>;Tang等<sup>[15]</sup>利用四甲基氢氧化铵和四正丁基碘化铵(TBAI,原子配体)制备得到了效率为 $5.4\%$ 的量子结电池。最近,Zhang等<sup>[16]</sup>通过在量子点合成过程中对PbS和PbSe表面进行原位卤素原子钝化,改善其缺陷态密度,进一步提高了器件性能。尽管胶体量子点电池的器件性能提升很快,但有源层材料即量子点的粒径和表面化学性质如何影响其能级结构,并进而影响电池性能方面尚缺乏系统的研究,尤其是随着量子点的表面置换配体从有机短碳链配体发展到无机原子配体后,原子配体对不同粒径量子点的能级位置和电池性能的影响规律尚不明确。

本工作在合成一系列不同粒径PbS量子点的基础上,利用电化学方法<sup>[17]</sup>系统研究了粒径尺寸和表面配体(有机配体和原子配体)对量子点能级结构的影响,并结合电池性能测试结果,分析了量子点电池性能的主要影响因素及其可能的影响机制。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

氧化铅(99.9%)、油酸(OA, 90%)、1-十八烯(ODE, 90%)、四正丁基碘化铵(98%)、六氟磷酸四丁基铵和无水乙腈均购自阿法埃莎(中国)化学有限公司;TiO<sub>2</sub>纳米粒子浆料购自Dyesol公司;二异丙氧基双乙酰丙酮钛(75%)和双三甲基硫化硅((TMS)<sub>2</sub>S)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;1-丁醇、正辛烷、甲苯、丙酮和无水甲醇、无水乙醇等溶剂则购自天津市富宇精细化工有限公司。

### 1.2 PbS量子点的合成

PbS量子点采用热注入方法<sup>[18]</sup>制备。将 $446$  mg PbO( $2$  mmol)、 $1.6$  mL油酸( $5$  mmol)和 $25$  mL十八烯(ODE)依次加入至同一个三颈瓶中,并在 $100^\circ\text{C}$ 下除气处理 $6$  h,随后在氮气保护下将其升温至 $150^\circ\text{C}$ ,并在该温度下保温 $1$  h后,将 $210$   $\mu\text{L}$  (TMS)<sub>2</sub>S和 $3$  mL ODE的混合溶液迅速注入至该三颈瓶中进行反应。依据目标尺寸的不同,反应温度控制在 $70^\circ\text{C}$ ~ $170^\circ\text{C}$ ,反应时间为 $30$  s~ $2$  min,合成不同尺寸量子点的具体反应温度和时间如图1(a)所示。之后,将反应溶液迅速通过温水浴进行冷却以终止反应,并用比例为 $1:1.5$ 的甲苯/丙酮溶液进行离心纯化 $3$ 次,所得产物分散在正辛烷中形成量子点溶液备用,其浓度约为 $50$  mg/mL。

### 1.3 制备PbS/TiO<sub>2</sub>异质结电池

制备电池所用的图形化ITO玻璃衬底:首先在清洗液、去离子水、丙酮和乙醇中分别超声清洗 $15$  min,并经紫外臭氧处理 $10$  min;然后在其上旋涂 $0.15$  mol/L二异丙氧基双乙酰丙酮钛丁醇溶液,悬涂速度为 $2000$  r/min,时间 $30$  s,分别在 $125^\circ\text{C}$ 退火 $5$  min和 $500^\circ\text{C}$ 退火 $20$  min后得到TiO<sub>2</sub>致密层,其厚度约为 $100$  nm;之后将TiO<sub>2</sub>纳米粒子浆料旋涂在TiO<sub>2</sub>致密层上,在 $450^\circ\text{C}$ 退火 $30$  min,得到TiO<sub>2</sub>介孔层,其厚度约为 $240$  nm。PbS量子点层采用旋涂法制备,首先将约 $15$   $\mu\text{L}$ 的PbS量子点溶液

在 2500 r/min 的转速下旋涂在介孔  $\text{TiO}_2$  上, 随后将 TBAI 甲醇溶液滴加到 PbS 层上, 并在相同转速下旋涂以进行配体置换, 之后用甲醇旋涂冲洗 3 次以完成单层量子点的沉积, 重复数次直至达到目标量子点薄膜厚度, 以上过程均在大气环境中完成。最后, 将 PbS 量子点薄膜转移到热蒸镀釜中, 在高真空下进行金电极的制备, 金电极薄膜厚度约为 60 nm。

#### 1.4 测试与表征

利用美国 PerkinElmer 公司 Lambda 950 型紫外-可见-近红外分光光度计测试 PbS 量子点的吸收光谱; 利用日本电子 JEM-2010 高分辨透射电镜(TEM)对 PbS 量子点形貌进行表征, 加速电压为 200 kV; 利用马尔文 Nano ZS90 型动态光散射仪测试 PbS 量子点的粒径分布; 利用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, BRUKER TENSOR 27)对量子点表面配体情况进行测试; 利用日本岛津 AMICUS 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对配体置换后的量子点进行表面元素分析; 利用日本精工 SPA-300HV 型原子力显微镜

(AFM)观察  $\text{TiO}_2$  薄膜及 PbS 量子点薄膜的表面形貌; 由 Keithley 2400 型数字源表结合太阳光模拟器测试太阳能电池的伏安( $J-V$ )特性, 模拟太阳光强度为  $\text{AM1.5G } 100 \text{ mW/cm}^2$ , 其光照强度经标准硅电池(中国计量科学研究院)校准。

利用 CS 350 型电化学工作站对量子点进行电化学循环伏安测试, 其中饱和甘汞电极作为参比电极, 铂丝电极作为对电极, 尺寸为  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  的铂片电极作为工作电极, 以  $0.1 \text{ mol/L}$  的四丁基六氟磷酸铵( $\text{TBAPF}_6$ )无水乙腈溶液作为电解液。滴涂到工作电极上进行循环伏安测试的量子点分别为不同粒径的油酸配体或 TBAI 配体包覆的量子点。测试前用氮气吹扫 5 min, 测试过程中持续通入氮气以排除氧气的影响, 扫描速率均为  $20 \text{ mV/s}$ , 并利用二茂铁做内标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PbS 量子点吸收光谱及形貌表征

图 1(a) 为分散在正己烷中的不同粒径 PbS 量

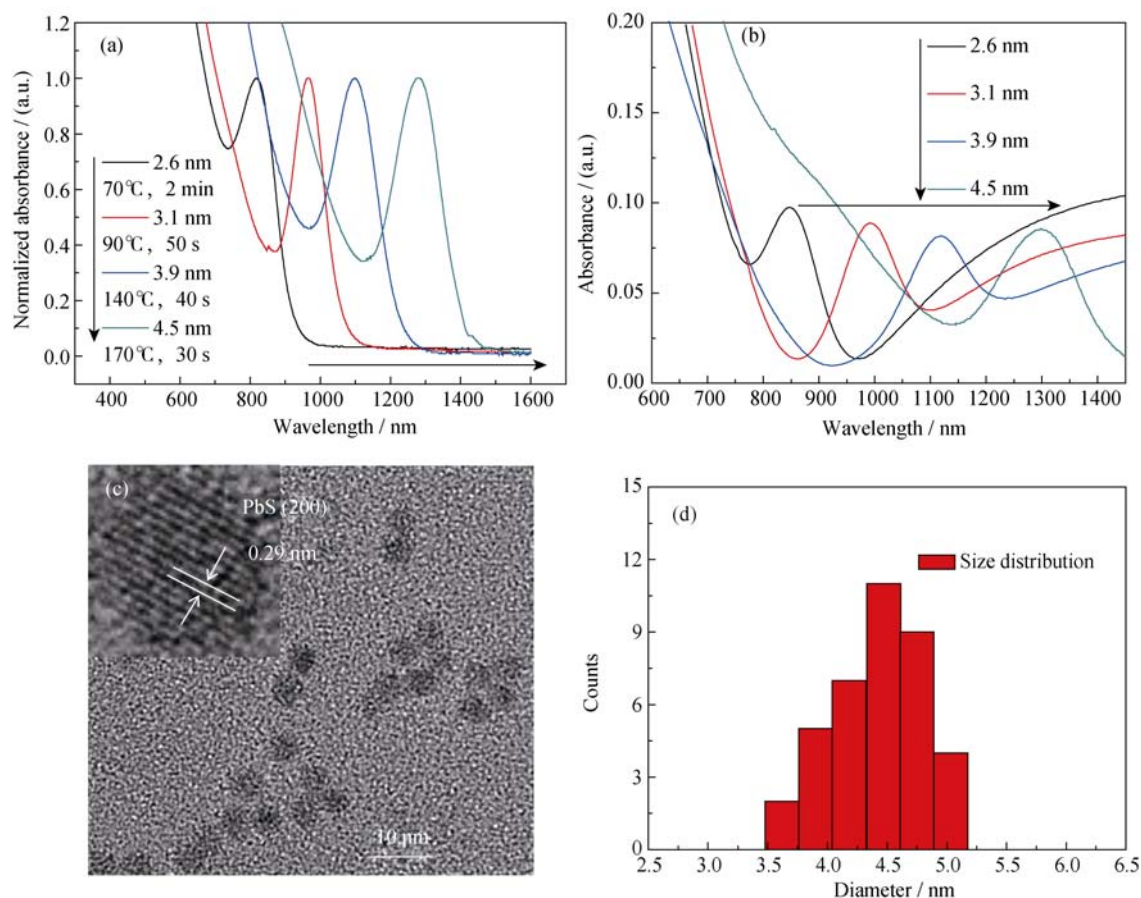


图 1 (a)PbS 量子点的吸收光谱图, (b)PbS 量子点薄膜(TBAI 配体)的吸收光谱图, (c)平均粒径 4.5 nm 的单分散 PbS 量子点 TEM 照片, 插图为量子点的高分辨 TEM 照片和(d)平均粒径 4.5 nm PbS 量子点的动态光散射粒径分布图

Fig. 1 Absorption spectra and morphology of PbS QDs

(a) Absorption spectra of PbS QDs with different sizes; (b) Absorption spectra of PbS QD-films after TBAI ligand exchange; (c) TEM image of colloidal PbS QDs with average size of 4.5 nm; (d) Size distribution of PbS QDs with an average size of 4.5 nm measured by dynamic light scattering

子点的吸收光谱,从图中可以看到,所合成的量子点具有明显的激子吸收峰,且激子吸收峰位置在 817~1280 nm 间变化,对应最小尺寸量子点的禁带宽度为 1.52 eV,最大尺寸量子点的禁带宽度为 0.97 eV。此外,激子吸收峰的半高宽仅约 40 nm,初步表明所合成的量子点粒径分布较窄。根据禁带宽度( $E_0$ )与粒径( $d$ )的关系式<sup>[19]</sup>:

$$E_0 = 0.41 + (0.0252d^2 + 0.283d)^{-1} \quad (1)$$

计算可得所制备四种 PbS 量子点的平均粒径分别为 2.6、3.1、3.9 和 4.5 nm。为研究 PbS 量子点薄膜的光学性质,使用 TBAI 配体制备了上述四种粒径 PbS 量子点薄膜,其吸收光谱如图 1(b)所示,从图中可以看出,相比于溶液中油酸配体包覆的量子点,经 TBAI 配体置换所得薄膜的激子吸收峰均展现出不同程度的红移。对于 2.6、3.1、3.9 和 4.5 nm 的量子点薄膜,其红移量分别为 30、27、22 和 21 nm,这可能与配体置换导致量子点表面态和量子点间电子耦合程度的改变有关<sup>[20]</sup>,而随着量子点粒径的增大,红移量在减小,在  $S^{2-}$  离子配体置换的 CdSe 纳米晶中也出现了相似现象<sup>[21]</sup>,这可能是由于量子点粒径越小,其比表面积越大,导致表面态和电子耦合的改变程度越大所致。图 1(c)为激子吸收峰在 1280 nm 处量子点的 TEM 照片,从图中可知量子点尺寸均匀、形貌一致,其粒径约为 4.5 nm,与利用公式(1)计算所得的结果及利用动态光散射测试的粒径分布结果(图 1(d))基本一致。图 1(c)中的插图量子点的高分辨 TEM 照片,从图中可以看到量子点(200)晶面清晰的晶格条纹,且不存在明显的晶格缺陷,说明所合成的 PbS 胶体量子点具有较高的结晶质量。

## 2.2 不同配体 PbS 量子点的 FT-IR、XPS 和 TEM 表征

所合成的 PbS 量子点表面被油酸配体包裹,油酸作为一种长链的有机配体,在量子点溶液中起到分散并稳定量子点的作用。但在 PbS 量子点薄膜中,该配体由于是一种十八碳不饱和脂肪酸,将严重影响薄膜的电导率和载流子迁移率等电学参数,并进而影响器件性能。因此,为了得到高质量的量子点薄膜,利用原子配体(TBAI)对量子点表面的原始油酸配体进行了置换。图 2(a)为配体置换前后 PbS 量子点薄膜的 FT-IR 光谱图,从图中可以看出,利用 TBAI 配体处理后的薄膜,波数分别在 2922  $\text{cm}^{-1}$  和 2852  $\text{cm}^{-1}$  处的非对称与对称 C-H 键( $-\text{CH}_2-$ 基团)振动峰强度明显减弱,而且 1406  $\text{cm}^{-1}$  和 1527  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{COO}^-$  键对称和非对称振动峰强度也基本消失,

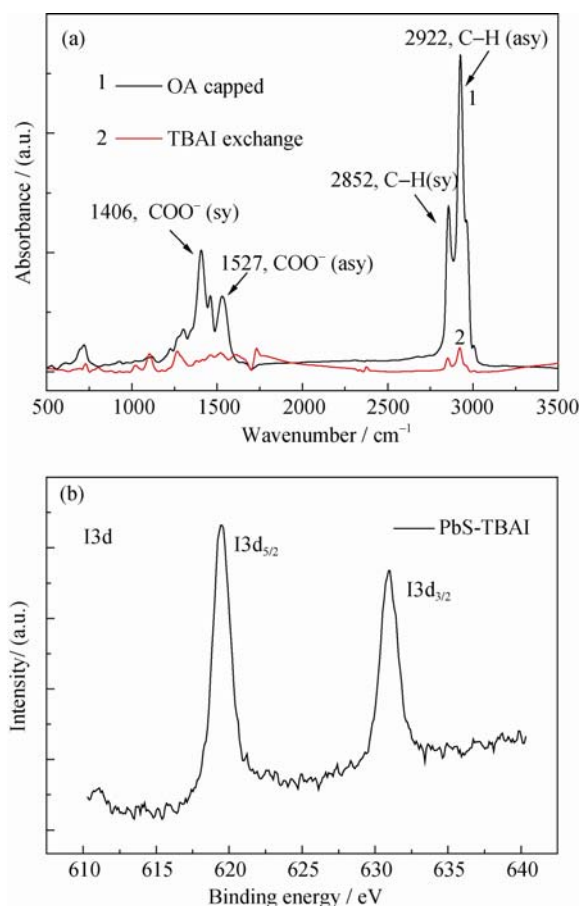


图 2 (a) TBAI 配体置换前后 PbS 薄膜的 FT-IR 图谱和(b) TBAI 配体置换后量子点的 XPS 图谱(I 3d)

Fig. 2 (a) FT-IR spectra of PbS QDs film before and after TBAI ligand-exchange, and (b) XPS spectrum (I 3d) of the TBAI-exchanged PbS QDs

表明原始的长链油酸配体已被基本移除, TBAI 配体对量子点的配体置换作用明显。如图 2(b)所示, TBAI 配体置换后量子点的 XPS 图谱(I 3d)中出现了结合能分别位于 619.5 eV 和 631 eV 的  $I3d_{5/2}$  和  $I3d_{3/2}$  特征峰,表明在配体置换过程中, TBAI 中带负电的 I 离子与 PbS 量子点表面的  $\text{Pb}^{2+}$  离子相结合形成了  $\text{PbI}_2$ , 并包覆在量子点表面,而铵根离子与去质子化的油酸结合,在置换过程中被冲洗掉<sup>[22]</sup>。为了了解配体置换对 PbS 量子点尺寸的影响,利用 TEM 对配体置换前后的样品进行了形貌观察,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,配体置换前后量子点的尺寸并没有明显变化,但配体置换后量子点的晶格条纹清晰度下降,这可能与配体置换后在 PbS 量子点表面形成了原子级厚度的无定形  $\text{PbI}_2$  层有关。

## 2.3 PbS 量子点电化学测试及能级计算

电化学循环伏安法是测试半导体材料能级结构的重要手段之一<sup>[23-24]</sup>。半导体纳米晶的导带(CBM)与价带(VBM)可分别通过计算其电子亲和势( $EA$ )与

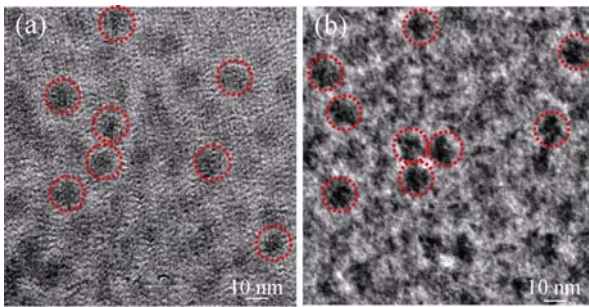


图 3 (a)油酸包覆的PbS量子点和(b)TBAI配体置换后量子点的TEM照片

Fig. 3 TEM images of (a) PbS QDs capped with oleic acid and (b) PbS QDs after ligand exchange with TBAI

电离电势(IP)得到。IP 和 EA 的计算公式如下:

$$IP = -[E_{ox} - E(F_c / F_c^+) + 4.8] eV \quad (2)$$

$$EA = -[E_{red} - E(F_c / F_c^+) + 4.8] eV \quad (3)$$

其中  $E_{ox}$  和  $E_{red}$  分别是纳米晶的起始氧化电位和起始还原电位,  $E(F_c / F_c^+)$  是二茂铁/二茂铁盐的形式电位, 通过图 4(a)中二茂铁在乙腈溶液中的循环伏安曲线可得其起始氧化电位为 0.7 V, 4.8 是  $E(F_c / F_c^+)$

相对于真空能级的值。在测试 PbS 量子点循环伏安曲线过程中, 并没有观察到明显的还原峰, 因此通过其电离电势值和由吸收光谱确定的禁带宽度值 ( $E_g$ ) 计算得到不同尺寸和表面配体量子点的电子亲和势, 即公式(4):

$$EA = -(IP + E_g) eV \quad (4)$$

图 4(b)为 3.9 nm PbS 量子点的循环伏安曲线, 其中油酸包覆和 TBAI 钝化量子点薄膜的起始氧化电位分别为 0.97 V 和 1.41 V。利用公式(2)和公式(4), 可计算得到其价带顶分别位于 -5.07 eV 和 -5.51 eV, 导带底分别位于 -3.94 eV 和 -4.43 eV。图 4(c)和(d)分别为利用循环伏安法计算出的不同尺寸油酸包覆的量子点及 TBAI 钝化处理量子点的能级图, 可以看出 PbS 量子点随着粒径的增大, 其导带底位置逐渐降低, 而价带顶位置逐渐提高。当粒径从 2.6 nm 增大到 4.5 nm 时, 对于油酸配体包覆的 PbS 量子点来说, 其导带底从 -3.67 eV 减小到 -4.0 eV, 价带顶从 -5.19 eV 增加到 -4.97 eV; 而经 TBAI 钝化处理过的量子点, 其导带底与价带顶则分别从 -4.15 eV 和

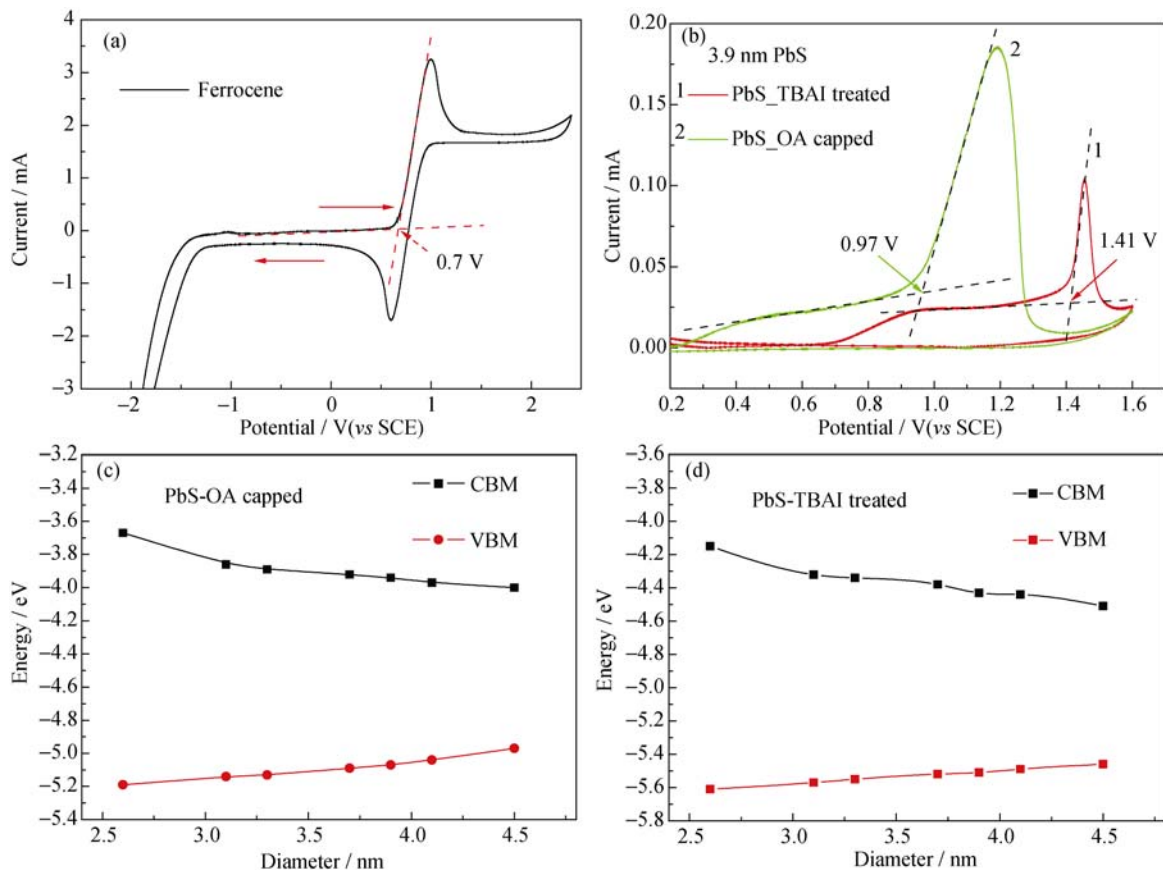


图 4 (a)二茂铁在乙腈溶液中的循环伏安曲线; (b)3.9 nm PbS 量子点薄膜配体处理前后的循环伏安曲线; (c)和(d)分别为计算得到的油酸配体及 TBAI 配体置换后 PbS 量子点的能级图

Fig. 4 (a) Cyclic voltammogram of ferrocene in acetonitrile solution, (b) Cyclic voltammograms of 3.9 nm PbS QDs capped by OA and TBAI; The energy level diagrams of (c) as-synthesized PbS QDs with OA ligands and (d) PbS QDs after ligand exchange with TBAI

-5.61 eV 变化至 -4.51 eV 和 -5.46 eV, 导带底和价带顶位置均较相同尺寸油酸配体量子点出现明显的负向偏移, 这与文献[25]中使用紫外光电子能谱测试的结果基本一致。配体对能级结构的影响与量子点/配体界面处形成的诱导偶极子和配体自身的本征偶极子的偶极矩大小和方向有关<sup>[26]</sup>。

#### 2.4 不同粒径 PbS 量子点/TiO<sub>2</sub> 异质结电池性能

为了研究不同粒径量子点对电池性能的影响, 对 2.6、3.3、3.9 和 4.5 nm 四种粒径的 PbS 量子点进行 TBAI 配体置换并制备了 PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub> 异质结电池, 器件结构如图 5(a)所示。图 5(b)和(c)分别为退火后 TiO<sub>2</sub> 致密层和 TiO<sub>2</sub> 介孔层的 AFM 图, 从图中可以看出, TiO<sub>2</sub> 凝胶层经退火后晶粒大小均一、致密性良好; 由 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子浆料制备的介孔层经退火后呈现明显的介孔状, 退火后的 TiO<sub>2</sub> 致密层和 TiO<sub>2</sub> 介孔层的表面粗糙度分别为 26 和 16 nm。在 TiO<sub>2</sub> 介孔层上制备的 PbS-TBAI 薄膜表面光滑且呈

现出一定的镜面反射现象, 由 AFM 测试结果(如图 5(d))可知其表面粗糙度仅为 6.5 nm。

研究发现, 对于在大气环境中所制备的 PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub> 异质结电池来说, 在最初的一到两周测试时, 其性能并不稳定, 关于该量子点电池不稳定性的相关研究工作正在进行中, 本工作所展示的是稳定后的器件性能参数。图 6(a)为四种粒径 PbS 量子点/TiO<sub>2</sub> 异质结光伏器件的  $J-V$  曲线, 从图中可以看出, 电池的开路电压( $V_{oc}$ )随量子点粒径的增加依次减小, 而短路电流密度( $J_{sc}$ )则随量子点尺寸的增大先增加后减小, 当 PbS 量子点尺寸为 3.9 nm 时, 其短路电流密度达到最大值 15.4 mA/cm<sup>2</sup>, 同时填充因子( $FF$ )及效率( $\eta$ )也分别达到最大值 43%和 2.32%。从图 6(b)所示暗态  $J-V$  曲线亦可以看出 3.9 nm PbS 量子点所制备异质结电池的整流特性最好。表 1 给出了四种粒径量子点异质结电池的具体性能参数。

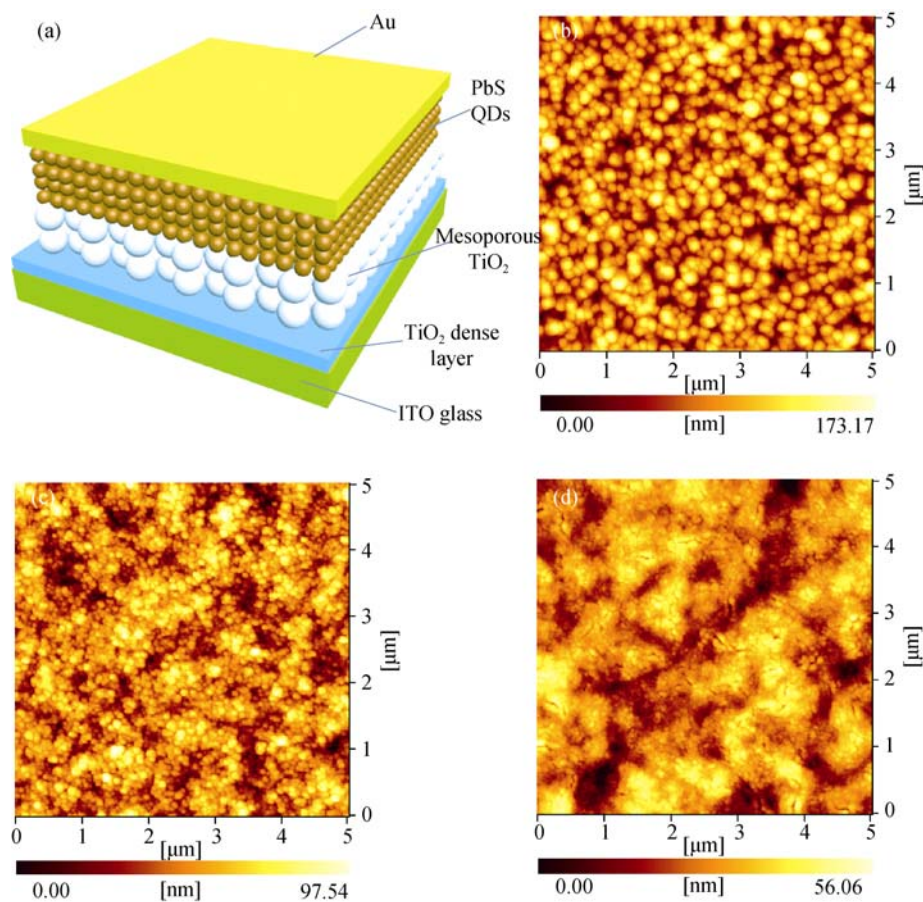


图 5 (a) PbS/TiO<sub>2</sub> 异质结电池结构示意图, (b) TiO<sub>2</sub> 致密层的 AFM 图, (c) TiO<sub>2</sub> 介孔层的 AFM 图和(d) TBAI 配体钝化后 PbS 量子点薄膜的 AFM 图

Fig. 5 Schematic diagram (a) of the PbS/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cell, AFM images of (b) TiO<sub>2</sub> compact layer, (c) mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticle layer and (d) PbS QD film passivated by TBAI

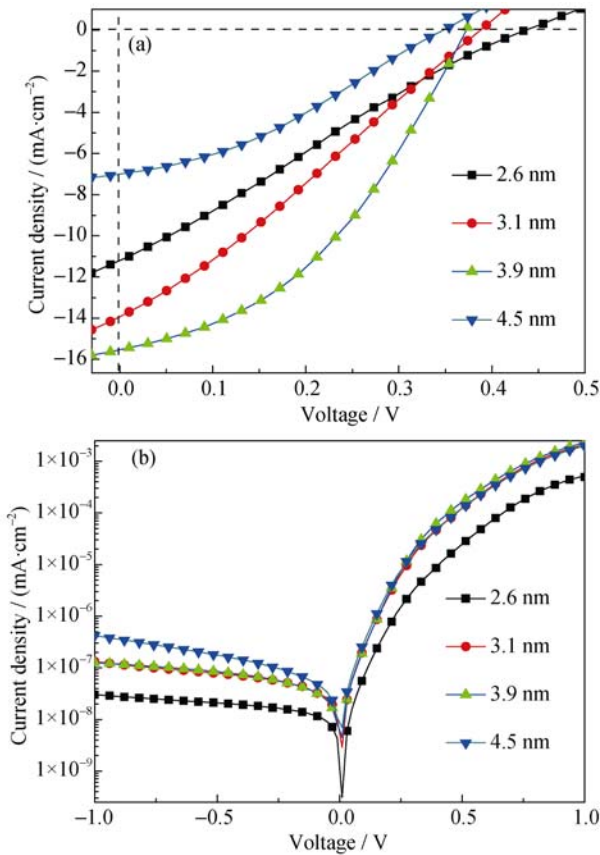


图 6 不同粒径 PbS 量子点/TiO<sub>2</sub> 异质结电池的(a)亮态电流密度-电压曲线和(b) 暗态电流密度-电压曲线  
Fig. 6 (a) Light current density-voltage curves and (b) dark current density-voltage curves of the PbS QDs/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells made of different sizes of QDs

对于异质结电池器件来说, 开路电压主要依赖于 p 型半导体和 n 型半导体的费米能级差, 并随着该能级差的增加而增加。由表 1 可知, 随着量子点尺寸的减小, 电池的开路电压从 0.33 V 增加到 0.43 V, 这可能是由于随着 PbS 量子点禁带宽度变大(如图 7(a)所示), 其费米能级相对于 TiO<sub>2</sub> 中的电子费米能级不断下移, 导致能级差变大所致<sup>[27]</sup>; 但较小粒

表 1 TBAI 处理的不同粒径 PbS 量子点电池性能参数  
Table 1 Parameters of solar cells made of different sizes of PbS QDs with TBAI ligands

Size/nm	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	$FF/\%$	$\eta/\%$
2.6	0.43	11.0	25	1.18
3.1	0.37	13.7	29	1.47
3.9	0.35	15.4	43	2.32
4.5	0.33	6.93	35	0.80

径的 PbS 量子点(2.6、3.1 nm)电池的短路电流密度分别仅为 11.0 和 13.7 mA/cm<sup>2</sup>, 均小于 3.9 nm 量子点器件的短路电流密度, 这一方面可能是由于它们的禁带宽度较大, 光吸收范围较小, 造成对太阳光的吸收不充分; 另一方面, 小粒径 PbS 量子点的合成温度较低(70~90℃), 比表面积大, 导致晶体结晶完整性较差, 量子点表面和内部可能存在较多的缺陷, 最终造成量子点薄膜载流子迁移率较小, 从而引起其导电性能较差<sup>[28]</sup>。对于较大尺寸的 PbS 量子点(3.9 nm 和 4.5 nm), 尽管在 170℃ 合成了粒径为 4.5 nm 的 PbS 的量子点, 可能具有较高的晶体质量及载流子迁移率, 但其电池短路电流密度明显小于粒径为 3.9 nm 量子点电池, 这可能是由于粒径为 3.9 nm 量子点薄膜的导带底与 TiO<sub>2</sub> 的导带能级匹配度较好, 量子点薄膜中的光生电子可以容易地注入到 TiO<sub>2</sub> 中, 而对于粒径为 4.5 nm 的 PbS 量子点, 其导带底低于 TiO<sub>2</sub> 的导带能级, 在 PbS/TiO<sub>2</sub> 异质界面可能存在较大的电子势垒, 使 PbS 量子点薄膜中的光生电子难以有效注入 TiO<sub>2</sub> 中, 从而造成电池性能下降, 如图 7(b)和图 7(c)中的能带结构示意图所示。

### 3 结论

PbS 量子点的能级结构受到其粒径大小和表面配体情况的强烈影响。当 PbS 量子点粒径从 2.6 nm

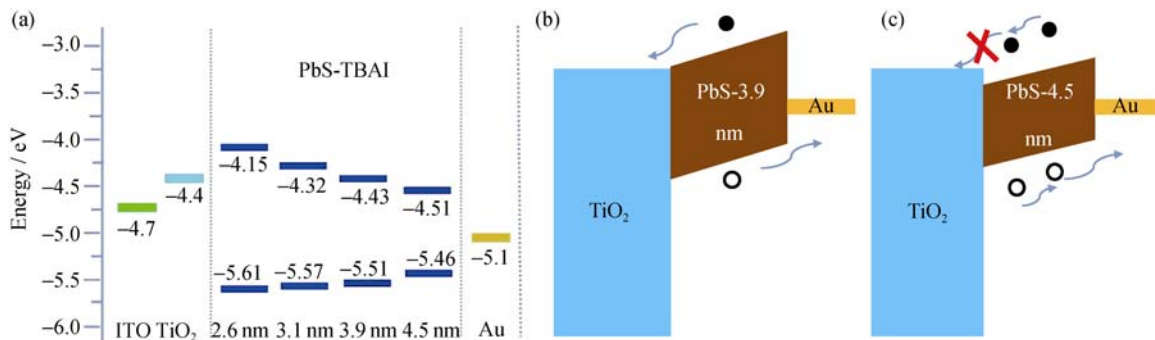


图 7 (a)PbS/TiO<sub>2</sub> 异质结器件中所用材料的能级结构示意图, (b)3.9 nm 异质结器件中能带弯曲示意图和(c)4.5 nm 异质结器件中能带弯曲示意图

Fig. 7 Energy level diagram (a) of the materials used in PbS/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells and schematic diagram of the energy levels in the heterojunction devices made of (b) 3.9 nm PbS QDs and (c) 4.5 nm PbS QDs.

增大到 4.5 nm 时, 对于油酸配体包覆的 PbS 量子点来说, 其导带底从-3.67 eV 减小到-4.0 eV, 价带能级从-5.19 eV 增加到-4.97 eV; 而对于 TBAI 配体置换后的 PbS 量子点, 其导带底和价带顶则分别从-4.15 eV 和-5.61 eV 移动至-4.51 eV 和-5.46 eV, 较相同尺寸油酸配体量子点出现明显的负向偏移, 这可能是由于配体置换后量子点/配体界面处的偶极距和配体本征偶极矩变化所致。在所制备的四种粒径 PbS-TBAI/TiO<sub>2</sub> 异质结器件中, 基于 3.9 nm PbS 量子点的电池性能最优, 其开路电压、短路电流密度、填充因子和能量转化效率分别为 0.35 V、15.4 mA/cm<sup>2</sup>、43% 和 2.32%, 这可归因于其适宜的能级位置、禁带宽度和良好的晶体质量。

### 参考文献:

- [1] BAKUEVA L, MUSIKHINET S, HINES M A, *et al.* Size-tunable infrared (1000-1600 nm) electroluminescence from PbS quantum-dot nanocrystals in a semiconducting polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(17): 2895-2897.
- [2] ELLINGSON R J, BEARD M C, JOHNSON J C, *et al.* Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots. *Nano Lett.*, 2005, **5**(5): 865-871.
- [3] SEMONIN O E, LUTHER J M, CHOI S, *et al.* Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell. *Science*, 2011, **334**(6062): 1530-1533.
- [4] ZHAI G M, CHURCH C P, BREEZE A J, *et al.* Quantum dot PbS<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells. *Nanotechnology*, 2012, **23**(40): 405401-1-7.
- [5] KEULEYAN S, LHUILLIER E, BRAJUSKOVIC V, *et al.* Mid-infrared HgTe colloidal quantum dot photodetectors. *Nat. Photonics*, 2011, **5**(8): 489-493.
- [6] SUN L F, CHOI J J, STACHNIK D, *et al.* Bright infrared quantum-dot light-emitting diodes through inter-dot spacing control. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, **7**(6): 369-373.
- [7] LIU Y, GIBBS M, PERKINS C L, *et al.* Robust, functional nanocrystal solids by infilling with atomic layer deposition. *Nano Lett.*, 2011, **11**(12): 5349-5355.
- [8] BISRI S Z, DEGOLI E, SPALLANZANI N, *et al.* Determination of the electronic energy levels of colloidal nanocrystals using field-effect transistors and ab-initio calculations. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(32): 5639-5645.
- [9] ZHANG X P, LAN Z, CHEN L, *et al.* Preparation and photovoltaic performance of SnS sensitized nanocrystallite TiO<sub>2</sub> photoanode. *J. Inorg. Mater.*, 2013, **28**(10): 1093-1097.
- [10] ZHAI G M, BEZRYADINA A, BREEZE A J, *et al.* Air stability of TiO<sub>2</sub>/PbS colloidal nanoparticle solar cells and its impact on power efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(6): 063512-1-3.
- [11] KRAMER I J, SARGENT E H. The architecture of colloidal quantum dot solar cells: materials to devices. *Chem. Rev.*, 2014, **114**(1): 863-882.
- [12] CAREY G H, ABDELHADY A L, NING Z J, *et al.* Colloidal quantum dot solar cells. *Chem. Rev.*, 2015, **115**(23): 12732-12763.
- [13] MA W L, LUTHER J M, ZHENG H M, *et al.* Photovoltaic devices employing ternary PbS<sub>2</sub>Se<sub>1-x</sub> nanocrystals. *Nano Lett.*, 2009, **9**(4): 1669-1703.
- [14] KRAMER I J, ZHITOMIRSKY D, BASS J D, *et al.* Ordered nanopillar structured electrodes for depleted bulk heterojunction colloidal quantum dot solar cells. *Adv. Mater.*, 2012, **24**(17): 2315-2319.
- [15] TANG J, LIU H, ZHITOMIRSKY D, *et al.* Quantum junction solar cells. *Nano Lett.*, 2012, **12**(9): 4889-4894.
- [16] ZHANG J B, GAO J B, MILLER E M, *et al.* Diffusion-controlled synthesis of PbS and PbSe quantum dots with in situ halide passivation for quantum dot solar cells. *ACS Nano*, 2014, **8**(1): 614-622.
- [17] DISSANAYAKE D M N M, LUTZ T, CURRY R J, *et al.* Measurement and validation of PbS nanocrystal energy levels. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(4): 043501-1-3.
- [18] BARKHOUSE D A R, DEBNATH R, KRAMER I J, *et al.* Depleted bulk heterojunction colloidal quantum dot photovoltaics. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(28): 3134-3138.
- [19] MOREELS I, LAMBERT K, SMEETS D, *et al.* Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots. *ACS Nano*, 2009, **3**(10): 3023-3030.
- [20] LUTHER J M, LAW M, SONG Q, *et al.* Structural, optical, and electrical properties of self-assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1, 2-Ethanedithiol. *ACS Nano*, 2008, **2**(2): 271-280.
- [21] LIU L M, ZHANG X F, JI L, *et al.* Size-dependent ligand exchange of colloidal CdSe nanocrystals with S<sup>2-</sup> ions. *RSC Adv.*, 2015, **5**(110): 90570-90577.
- [22] FRITZINGER B, CAPEK R K, LAMBERT K, *et al.* Utilizing self-exchange to address the binding of carboxylic acid ligands to CdSe quantum dots. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(29): 10195-10201.
- [23] ZHONG H Z, LO S S, MIRKOVIC T, *et al.* Noninjection gram-scale synthesis of monodisperse pyramidal CuInS<sub>2</sub> nanocrystals and their size-dependent properties. *ACS Nano*, 2010, **4**(9): 5253-5262.
- [24] ZHAI G M, XIE R W, WANG H, *et al.* Effects of capping ligands on optical properties and electronic energies of iron pyrite FeS<sub>2</sub> nanocrystals and solid thin films. *J. Alloys Compd.*, 2016, **674**: 9-15.
- [25] BROWN P R, KIM D, LUNT R R, *et al.* Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange. *ACS Nano*, 2014, **8**(6): 5863-5872.
- [26] YANG S Y, PRENDERGAST D, NEATON J B. Tuning semiconductor band edge energies for solar photocatalysis via surface ligand passivation. *Nano Lett.*, 2012, **12**(1): 383-388.
- [27] HYUN B R, ZHONG Y W, BARTNIK A C, *et al.* Electron injection from colloidal pbs quantum dots into titanium dioxide nanoparticles. *ACS Nano*, 2008, **2**(11): 2206-2212.
- [28] LIU Y, GIBBS M, PUTHUSSERY J, *et al.* Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in PbSe nanocrystal solids. *Nano Lett.*, 2010, **10**(5): 1960-1969.