

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201312274

www.whxb.pku.edu.cn

## 用 CdSe/ZnS 量子点提高体异质结有机太阳能电池的效率

倪 婷 邹 凡 蒋玉蓉 杨盛谊\*

(北京理工大学光电学院与物理学院, 纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 通过掺杂吸收光谱在可见光波段的量子点可提高聚合物对可见光的吸收, 因此掺杂 CdSe/ZnS 核-壳结构量子点(CQDs)能提高聚(3-己基噻吩):[6,6]-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯(P3HT:PCBM)体异质结太阳能电池的能量转换效率. 本文研究了 CdSe/ZnS 量子点在 P3HT:PCBM 中的不同掺杂比例及其表面配体对太阳能电池光伏性能的影响, 优化器件 ITO (氧化铟锡)/PEDOT:PSS (聚(3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸))/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al 的能量转换效率达到了 3.99%, 与相同条件下没有掺杂量子点的参考器件 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al 相比, 其能量转换效率提高了 45.1%.

**关键词:** 体异质结太阳能电池; CdSe/ZnS 核-壳结构胶体量子点; 聚合物; 配体置换; 能量转换效率  
**中图分类号:** O649

## To Improve the Efficiency of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells by Incorporating CdSe/ZnS Quantum Dots

NI Ting ZOU Fan JIANG Yu-Rong YANG Sheng-Yi\*

(Beijing Key Laboratory of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, School of Optoelectronics and School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China)

**Abstract:** The efficiency of bulk heterojunction solar cells was enhanced by incorporating CdSe/ZnS core-shell colloidal quantum dots (CQDs) into copolymers of poly(3-hexylthiophene (P3HT) and [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) as the active layer, as result of the increased absorption in the visible region. The doping of CdSe/ZnS CQDs in the active layer and the influence of CQD surface ligands on device performance were investigated. A maximum power conversion efficiency (PCE) of 3.99% was obtained from the optimized solar cell ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al (ITO: indium-tin oxide; PEDOT: poly(3,4-ethylenedioxythiophene; PSS: poly(styrenesulfonate)) under AM1.5 illumination. This was 45.1% improvement on the PCE of the control device ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al.

**Key Words:** Bulk heterojunction solar cell; CdSe/ZnS core-shell colloidal quantum dot; Polymer; Ligand exchange; Power conversion efficiency

### 1 引言

近年来, 有机聚合物太阳能电池由于具有低成本、轻便、可弯曲等优点而受到广泛的关注。<sup>1</sup> 目前,

大部分聚合物薄膜太阳能电池的活性层都是体异质结的器件结构。<sup>2</sup> 为了提高体异质结光伏器件的光电转换效率, 人们开始对体异质结器件的活性层进行

Received: October 23, 2013; Revised: December 26, 2013; Published on Web: December 27, 2013.

\*Corresponding author. Email: syyang@bit.edu.cn; Tel: +86-10-68918188.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (60777025), Cooperation Project of Beijing Nova Program, China (XXHZ201204), Foundation of Distinguished Young and Middle-aged Teacher at BIT (BIT-JC-201005) and Program from the Key Laboratory of Photoelectronic Imaging Technology and System (2012OEIOF02), Beijing Institute of Technology, Ministry of Education of China.

国家自然科学基金(60777025), 北京市科技新星合作项目(XXHZ201204), 北京理工大学杰出中青年教师支持计划项目(BIT-JC-201005)以及光电成像与系统教育部重点实验室开放项目(2012OEIOF02)资助

掺杂或修饰. 由于量子点(QDs)具有独特的光学性质, 因此如将光吸收性能好、粒径及形貌合适的QDs应用于有机太阳能电池, 就有可能极大地提高器件的效率. 利用量子点对聚合物太阳能电池进行掺杂就是目前有机光伏器件的研究热点之一. 通常, 由于其纳米量级的粒径以及大的比表面积, 量子点的表面缺陷增多, 光生载流子很容易被其表面缺陷态捕获.<sup>3</sup> 因此, 人们一般制备核-壳结构的量子点来减少量子点表面的缺陷, 减少光生载流子的俘获效应, 并通过在量子点表面包覆有机配体来提高量子点的稳定性.

1996年, Greenham等<sup>4</sup>首次报道了聚合物MEH-PPV(聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑])与CdSe量子点共混物为有源层的太阳能电池, 其器件效率仅为0.1%. 经过十年的发展, 器件效率得到了极大提高. 2006年, Cao等<sup>5</sup>利用CdSe量子点与聚(3-己基噻吩)(P3HT)共混物制备的太阳能电池的光电转换率为1.08%. 人们普遍认为, 这些太阳能电池器件效率偏低的一个重要原因就是量子点表面的有机配体是绝缘体, 不利于聚合物/量子点界面处的光生载流子转移. 2009年, Olson等<sup>6</sup>通过使用具有丁胺配体的CdSe量子点与P3HT混合制成的太阳能电池的效率达到1.77%. 随后, Zhou等<sup>7</sup>使用了非配体交换的CdSe量子点与P3HT混合, 制成的太阳能电池的效率为2%. 他们用己酸处理表面含有氨基的CdSe量子点后制备的基于CdSe/P3HT器件的效率已明显提高. 除了CdSe量子点外, 基于其它窄带隙量子点(如PbS、<sup>8</sup> PbSe、<sup>9</sup> CdS<sup>10</sup>和CuInS<sub>2</sub><sup>11</sup>)的体异质结太阳能电池也有报道, 但是它们的效率远低于CdSe量子点的体异质结太阳能电池. 2012年, Fu等<sup>12</sup>将CdSe量子点与P3HT混合并制备薄膜之后, 再利用正丁硫醇(*n*-BT)对CdSe量子点进行配体置换, 制备的太阳能电池的效率达到了3.09%. 同年, Dixit等<sup>13</sup>将CdSe/ZnS量子点作为电子受体, P3HT作为电子给体, 对体异质结P3HT:(CdSe/ZnS)进行适当温度及时间的退火, 使得在P3HT与量子点界面处形成一层相互渗透且充分接触的薄层, 所制成的太阳能电池ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(CdSe/ZnS)/Al在8.19 mW·cm<sup>-2</sup>白光的照射下其光电转换效率达到了5.1%, 其填充因子(FF)为0.45. 可见, 从2006年以来的几年时间里, 通过对量子点的配体及器件结构方面的不断改进, 量子点掺杂的聚合物太阳能电池的效率有了明显的提高.

那么, 通过这种量子点掺杂的方法能在多大程度上提高有机太阳能电池的效率呢? 为此, 本文利用吸收光谱在可见光范围的CdSe/ZnS核-壳结构量子点对P3HT:PCBM([6,6]-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯)活性层进行掺杂, 并通过CdSe/ZnS量子点掺杂比例的优化及其表面配体的置换, 以提高器件在太阳可见光波段的光能吸收, 进而提高器件的能量转换效率.

## 2 实验

### 2.1 活性层材料的制备

实验中所用P3HT和PCBM均购于美国Aldrich公司. 首先, 分别将P3HT和PCBM溶解到1,2-二氯苯中制备成浓度分别为20和16 mg·mL<sup>-1</sup>的溶液, 共混搅拌至完全溶解, 这样就得到了质量比为1:0.8的P3HT:PCBM混合液, 之后再使用0.22 μm的有机过滤头对得到的混合液进行过滤, 滤除大颗粒有机物, 以便改善活性层表面的粗糙度, 减少由于膜层不平整产生的缺陷对器件的载流子传输效率的影响.

实验中所用的CdSe/ZnS量子点购于武汉珈源量子点有限公司, 其浓度为8 μmol·mL<sup>-1</sup>(溶剂为正己烷). 首先, 通过离心干燥的方式, 将买来的CdSe/ZnS量子点的溶剂除去, 换成1,2-二氯苯溶剂, 其浓度仍然配置为8 μmol·mL<sup>-1</sup>. 实验中1,2-二氯苯溶剂购于美国Alfa Aesar公司, 纯度为99%. 然后, 分别将CdSe/ZnS量子点与P3HT相混合, 制成质量比( $k = M_{\text{QDs}}/M_{\text{P3HT}}$ )分别为1:1、0.75:1、0.5:1和0.25:1的四种溶液. 再分别将上述四种不同浓度的量子点混合液与PCBM共混, 并始终保持P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)混合液中P3HT与PCBM的质量比( $M_{\text{P3HT}}/M_{\text{PCBM}}$ )为1:0.8. 由于所用量子点的配体为油胺(OLA)(如图1所示), 油胺中含有19个C, 为长链有机绝缘材料, 这会严重影响器件活性层的载流子传输能力, 造成器件短路电流的下降. 因此, 为了进一步优化掺杂后的器件, 在确定了最优的CdSe/ZnS量子点掺杂比例后, 还需对量子点进行表面配体置换.

用来进行量子点配体置换的配体主要基于以下要求: (1) 新配体的碳链要尽可能的短, 以提高载流子传输效率; (2) 新配体要能溶解于P3HT:PCBM所在的溶剂(二氯苯)中, 以保证置换后的胶体量子点(CQDs)在二氯苯中有较好的分散性; (3) 新配体要能保持量子点原有的光学特性(如量子点的吸收峰)及电学特性(如量子点的导带及价带). 根据以上三点要求, 实验中选择吡啶(氮杂环的苯环结构,

如图1所示)作为新配体对量子点进行配体置换,其链长明显短于OLA. 配体置换的具体方法如下:<sup>14</sup> 首先,在OLA为配体的CdSe/ZnS量子点溶液(溶剂为正己烷)中加入2倍体积的丙酮与异丙醇混合溶液(其中丙酮与异丙醇的体积比为2:1). 然后在 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心沉析3 min,接着将得到的量子点溶于吡啶与氯仿的溶液中[CdSe/ZnS:吡啶:氯仿按照摩尔比1:1200:300]进行混合. 实验中所用吡啶购于国药集团化学试剂有限公司,纯度为99%. 在 $60^\circ\text{C}$ 下加热搅拌12 h之后,加入大量的正己烷离心沉析出量子点,以除去多余的吡啶,并将置换后的量子点分散于1,2-二氯苯溶剂中. 然后,按前面实验中得到的最优的掺杂比( $k=M_{\text{QDs}}/M_{\text{P3HT}}$ )将量子点掺入P3HT:PCBM共混体系中,并充分混合.

## 2.2 体异质结太阳能电池的制备

首先,在经过刻蚀、清洗、臭氧处理后的ITO玻璃上旋涂PEDOT:PSS薄膜,其厚度约为50 nm. 由于PEDOT:PSS的功函数高于ITO的功函数,所以旋涂有PEDOT:PSS的太阳能电池的开路电压也会有所增加.<sup>15</sup>

为了确保实验数据的可比性,实验中所有器件的成膜工艺都采用制备参考器件ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al的最优工艺条件. 将不同浓度的活性层溶液通过旋涂的方法,在PEDOT:PSS上旋涂成膜,其旋涂速度为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,旋涂时间为60 s,通过台阶仪测出其膜厚大约为170 nm. 将旋涂有活性层的ITO玻璃放在手套箱(氮气环境)中静置30 min,使有源层形成网络互穿结构,同时也可促进聚合物及量子点薄膜的致密化,并提高薄膜的质量,改善太阳能电池的填充因子等参数.<sup>16</sup> 之后,对器件进行后退火处理(退火温度为 $150^\circ\text{C}$ ,退火时间为25 min),以提高器件的开路电压并改善聚合物与电极的接触界面,从而增加电极收集电荷的能力.

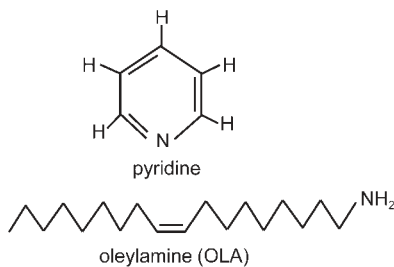


图1 吡啶和油胺的分子结构式

Fig.1 Molecule structures of pyridine and oleylamine

## 3 结果与分析

图2给出了以油胺为配体的CdSe/ZnS量子点以及P3HT的1,2-二氯苯溶液的吸收光谱图. 显然,CdSe/ZnS量子点的吸收峰值出现在480和580 nm处;P3HT的吸收峰值则出现在465和605 nm处. 因此,通过CdSe/ZnS量子点的掺杂可以提高器件在可见光波段的光能吸收.

应用吡啶对量子点进行配体置换,将得到的吡啶为配体的CdSe/ZnS量子点溶于1,2-二氯苯中,其荧光光谱如图3(A)所示. 图3(B)给出了吡啶及吡啶为配体的CdSe/ZnS量子点的归一化荧光光谱. 另外,油胺为配体的CdSe/ZnS量子点的荧光光谱列于图3(B)的插图中,其荧光峰值位于630 nm处. 可见,用吡啶置换后的CdSe/ZnS量子点在630 nm处的发光很弱,出现荧光猝灭现象,<sup>17</sup>而它在400–500 nm波段却出现了新的荧光峰,这种现象与配体以及溶剂都有关系. 在CdSe/ZnS核-壳结构量子点中,CdSe由ZnS壳层包裹,其表面陷阱态较少,<sup>13</sup>配体置换对CdSe/ZnS量子点能级的影响较小,因此其在630 nm处的荧光峰位基本没变,但其峰值强度有了明显的减弱. 在置换成短链的吡啶配体之后,量子点的电学性能提高,载流子更容易从量子点上转移出去,这在一定程度上导致了量子点的荧光猝灭,其荧光峰值明显下降.<sup>17–20</sup>

为了便于说明问题以及讨论的需要,实验中我们分别制备了下列三种太阳能电池器件.(1)参考器件(A):ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al;(2)器件(B):ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al(其中量子点的配体为OLA);(3)器件(C):ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al(其中量子点的配体为吡啶).

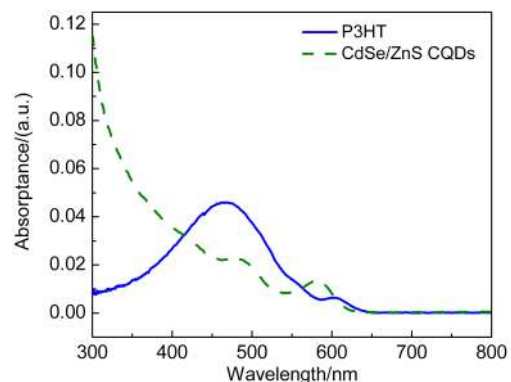


图2 1,2-二氯苯中CdSe/ZnS CQDs和P3HT的吸收光谱  
Fig.2 Absorption spectra of CdSe/ZnS CQDs and P3HT in 1,2-dichlorobenzene

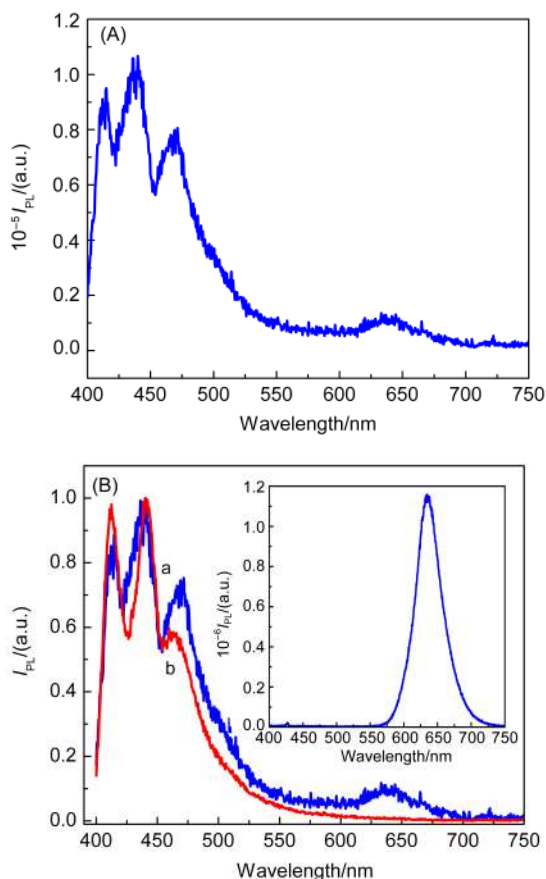


图3 (A) 吡啶为配体的CdSe/ZnS量子点荧光(PL)光谱; (B) 吡啶为配体的CdSe/ZnS量子点的归一化荧光光谱(曲线a)和吡啶的归一化荧光光谱(曲线b)

Fig.3 (A) Fluorescence (PL) spectrum of CdSe/ZnS CQDs capped with pyridine; (B) normalized PL spectra of CdSe/ZnS CQDs capped with pyridine (curve a) and the normalized PL spectrum of pyridine (curve b)

The inset shows the PL spectrum of CdSe/ZnS CQDs capped with OLA ligand.

同时, 实验中所有器件的光电性能都是在AM1.5的条件下测量的. 考虑到量子点易发生团聚以及配体阻碍电子传输等问题, 在用量子点对聚合物太阳能电池的活性层进行掺杂时, 需要优化量子点掺杂的质量比  $k$  ( $k=M_{\text{CQDs}}/M_{\text{P3HT}}$ ). 为此, 实验中分别制备了4种不同质量比的器件, 这些器件中CdSe/ZnS与P3HT的质量比( $k$ )分别为1:1、0.75:1、0.5:1和0.25:1.

图4和表1分别给出了不同质量比 $k$ 的量子点掺杂太阳能电池的电流密度-电压( $J-V$ )特性曲线和器件性能参数. 显然, 加入适量的CdSe/ZnS量子点有利于提高器件的性能. 而且, CdSe/ZnS量子点主要是通过提高器件的短路电流密度( $J_{\text{sc}}$ )来提高器件的能量转换效率(PCE)的.

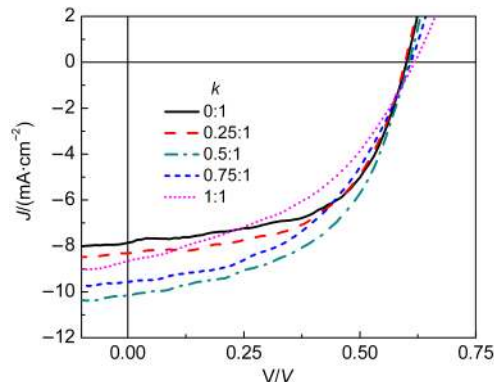


图4 不同质量比的量子点掺杂太阳能电池ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al的电流密度-电压( $J-V$ )特性曲线

Fig.4 Current density-voltage ( $J-V$ ) characteristic curves of solar cell ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al in different mass ratios

$$k=M_{\text{CQDs}}/M_{\text{P3HT}}$$

表1 不同质量比的量子点掺杂太阳能电池ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al的器件性能参数

Table 1 Performance parameter of solar cell ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al in different mass ratios

$k$	$V_{\text{oc}}/V$	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
0:1	0.60	7.99	58.9	2.75
0.25:1	0.60	8.32	54.6	2.73
0.5:1	0.61	10.03	50.9	3.46
0.75:1	0.61	9.61	47.6	3.12
1:1	0.62	8.57	43.5	2.31

$V_{\text{oc}}$ : open circuit voltage;  $J_{\text{sc}}$ : short circuit current; FF: fill factor, PCE: power conversion efficiency

由于CdSe/ZnS量子点的加入, 增强了器件对太阳可见光波段的吸收, 相对于未掺杂的参考器件, 产生了更多的光生激子,<sup>21-23</sup> 并且由于CdSe/ZnS量子点的加入, 此时的体异质结是由P3HT、PCBM和CdSe/ZnS量子点共同构成的网络互穿结构, 增加了活性层中体异质结的表面积,<sup>13,24</sup> 光生激子分离的概率也相应增加. 因此, 掺杂后器件的短路电流增大.  $J_{\text{sc}}$ 在CdSe/ZnS量子点与P3HT质量比 $k=0.5:1$ 时达到极大值, 之后随着量子点的增多而减小, 这是由于量子点过多时, 意味着活性层中量子点表面长链配体在活性层中的含量过多, 从而阻碍了活性层内载流子的传输, 造成了 $J_{\text{sc}}$ 的下降. 另外, 过多的CdSe/ZnS量子点很可能成为电子和空穴的复合中心而加快载流子的复合, 进而减少了光生激子并造成了 $J_{\text{sc}}$ 的下降.

掺入CdSe/ZnS量子点后器件的能级及器件工作时的载流子转移过程如图5所示. CdSe/ZnS量子

点中, 由于ZnS壳层具有较高的上能级(-3.4 eV)和较低的下能级(-7.2 eV), P3HT产生的电子会转移给ZnS壳层, 而这部分电子可以继续转移到Al电极, 也可能跃迁到能量较低的CdSe上能级(-4.3 eV), 而CdSe产生的电子和空穴则需要穿过CdSe/ZnS界面间的势垒才能对光电流产生贡献. 由于量子点表面壳层的厚度仅为1-2 nm, 从CdSe中产生的电子可通过隧穿效应向外传输.

器件的开路电压( $V_{oc}$ )是由给体、受体间的能级差决定的. 能级差越大, 则器件的开路电压越大. 从图5中可看出, CdSe/ZnS量子点的加入增大了给体与受体间的能级差, 因此, 随着CdSe/ZnS量子点掺杂比例的增大, 器件的 $V_{oc}$ 也逐渐增大. 但由于加入量子点的质量比是有限的, 对 $V_{oc}$ 的影响也是有限的, 因此,  $V_{oc}$ 的增幅并不大.

填充因子(FF)是反应器件活性层成膜质量好坏的重要参数. 从上面的图表中可知, 随着CdSe/ZnS量子点的加入, 器件的FF逐渐下降, 从而限制了PCE的进一步提高, 甚至降低了器件的PCE. 这主要是由于量子点易团聚, 使得器件活性层表面粗糙度大于未掺杂的器件. 这种粗糙的表面与Al电极接触时, 易产生陷阱态, 俘获电子并阻碍电子的传输, 造成电子与空穴传输不平衡, 使得器件的FF下降;<sup>25</sup> 同时, 加入的CdSe/ZnS很可能成为电子和空穴的复合中心而加快载流子的复合, 从而导致填充因子的下降并降低器件的PCE.

利用OLA为配体的CdSe/ZnS量子点进行掺杂时, 发现 $k=0.5:1$ 时太阳能电池的光电转换效率最高. 在这个最优的质量比条件下, 器件B的效率达到了

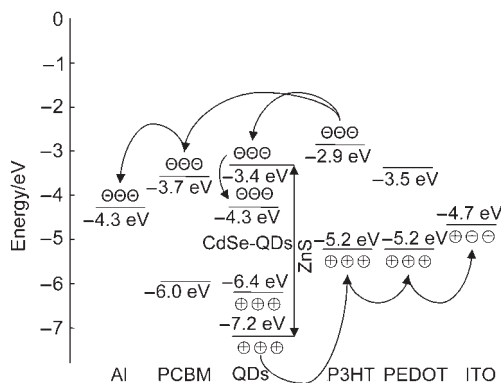


图5 太阳能电池ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al的能级结构及载流子转移示意图

Fig.5 Energy level diagram of ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al and the possible charge carrier transitions in the solar cell

3.46%, 相对于参考器件A的PCE提高了25.8%. 为了进一步提高器件的光电性能, 并减少配体对器件的不良影响, 我们用短链的吡啶对OLA配体进行了置换, 以减少活性层中配体对载流子传输的不良影响, 从而提高器件的短路电流.

图6和表2分别给出了三种不同器件的 $J-V$ 曲线和性能参数. 可知, 将CdSe/ZnS量子点配体置换成吡啶后, 器件C的短路电流进一步提高, 其PCE达到了3.99%. 相对于参考器件A, 该功率转换效率提高了45.1%. 将量子点表面的长链配体置换成短链配体后, 配体对载流子传输的阻碍作用得到了改善, 短路电流也提高了9.2%.

进一步, 图7给出了参考器件A与器件C的外量子效率(EQE)曲线. 与参考器件A的EQE相比, 器件C在可见光波段的EQE高于参考器件A, 尤其是在550-600 nm之间, 与CdSe/ZnS量子点的吸收峰吻合. 由于成膜时, 随着有机溶剂的挥发, 量子点与聚合物成膜时形成网络互穿结构, 此过程中量子点易发生团聚现象, 造成了量子点的尺寸变大, 其吸收峰发生了红移. 因此, 在500-650 nm波段, 量子点掺杂后器件C的EQE相比参考器件A增大了. 这表

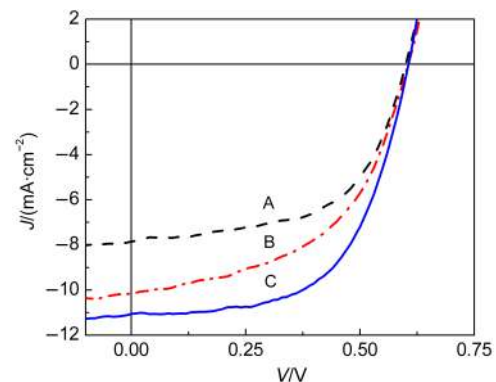


图6 参考器件(A)以及不同配体的CdSe/ZnS掺杂器件(B和C)的 $J-V$ 曲线

Fig.6  $J-V$  curves of the control device A, devices B and C incorporated CdSe/ZnS CQDs with different ligands

device A: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al;

device B: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al;

device C: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:(CdSe/ZnS)/Al

表2 不同配体的CdSe/ZnS掺杂器件A、B、C的性能参数  
Table 2 Performance parameters of devices A, B, and C incorporated CdSe/ZnS CQDs with different ligands

Device	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%
A	0.60	7.99	58.9	2.75
B	0.61	10.03	50.9	3.46
C	0.61	10.95	59.7	3.99

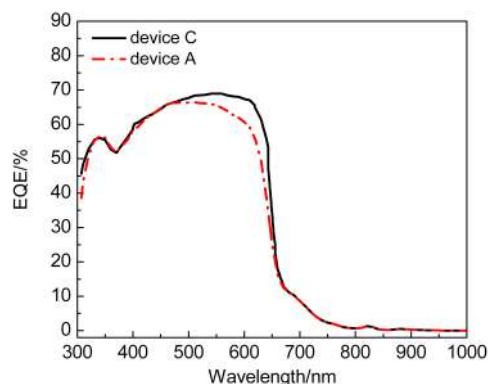


图7 以吡啶为配体的CdSe/ZnS量子点掺杂器件C及参考器件A的EQE曲线

Fig.7 EQE curves of device C incorporated CdSe/ZnS CQDs with pyridine ligand and the control device A  
EQE: external quantum efficiency

明通过加入适量的CdSe/ZnS量子点,的确能够增加有源层在可见光波段(尤其是500–650 nm波段)对太阳光能的吸收,从而提高效率。

置换配体后,器件性能有了大幅提高的主要原因是器件的FF得到了改善。采用短链配体包覆量子点表面,在避免量子点团聚的同时,也减小了量子点之间的距离,使量子点薄膜更致密,减少了活性层表面由量子点引入的陷阱及复合中心,从而提高了器件的FF。我们注意到,与文献<sup>13</sup>相比,我们制备的太阳能电池的能量转换效率还稍微低一些,其原因是文献<sup>13</sup>中他们对体异质结P3HT/(CdSe/ZnS)进行了适当温度(120 °C)和适当时间(7 min)的退火,这使得在P3HT与量子点形成一层相互渗透并充分接触的薄层,而这一薄层能确保P3HT与量子点的充分接触并将起到让激子迅速离解的作用,光生载流子则迅速分别向两端电极传输,因此,所制备的太阳能电池ITO/PEDOT:PSS/P3HT:(CdSe/ZnS)/Al在8.19 mW·cm<sup>-2</sup>白光的照射下其能量转换效率达到了5.1%,但我们的器件的填充因子却比他们的高很多。对这方面的原因分析我们正在深入探索之中。

#### 4 总结

采用吸收光谱在可见光波段的CdSe/ZnS量子点对体异质结聚合物太阳能电池进行适当掺杂确实有利于提高器件的效率。量子点与聚合物的能级匹配有利于激子的传输,而对量子点配体进行适当的处理也是十分重要的。当CdSe/ZnS与P3HT的质量比 $k=0.5:1$ 时,太阳能电池器件B的能量转换效率最大为3.46%,相对于未掺杂量子点的参考器件A,效率

提高了25.8%。进一步用吡啶对CdSe/ZnS量子点进行配体置换后制备的太阳能电池器件C的光电性能得到了进一步的提升,其最高效率达到了3.99%。这与未掺杂量子点的器件A相比,效率提高了45.1%;与油胺为配体的器件B相比,效率提高了15.3%。

#### References

- (1) Landi, B. J.; Castro, S. L.; Ruf, H. J.; Evans, C. M.; Bailey, S. G.; Raffaele, R. P. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *87*, 733. doi: 10.1016/j.solmat.2004.07.047
- (2) Chang, L. L.; Lademann, H. W. A.; Bonekamp, J. B.; Meerholz, K.; Moulé, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1779. doi: 10.1002/adfm.201002372
- (3) Ip, A. H.; Thon, S. M.; Hoogland, S.; Voznyy, O.; Zhitomirsky, D.; Debnath, R.; Levina, L.; Rollny, L. R.; Carey, G. H.; Fischer, A.; Kemp, K. W.; Kramer, I. J.; Ning, Z. J.; Labelle, A. J.; Chou, K. W.; Amassian, A.; Sargent, E. H. *Nanotechnology* **2012**, *7*, 577.
- (4) Greenham, N. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17628. doi: 10.1103/PhysRevB.54.17628
- (5) Han, L. L.; Qin, D. H.; Jiang, X.; Liu, Y. S.; Wang, L.; Chen, J. W.; Cao, Y. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4736. doi: 10.1088/0957-4484/17/18/035
- (6) Olson, J. D.; Gray, G. P.; Carter, S. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 519. doi: 10.1016/j.solmat.2008.11.022
- (7) Zhou, Y. F.; Riehle, F. S.; Yuan, Y.; Schleiermacher, H. F.; Niggemann, M.; Urban, G. A.; Kruger, M. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 013304. doi: 10.1063/1.3280370
- (8) Noone, K. M.; Strein, E.; Anderson, N. C.; Wu, P. T.; Jenekhe, S. A.; Ginger, D. S. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2635. doi: 10.1021/nl1013663
- (9) Cui, D.; Xu, J.; Zhu, T.; Paradee, G.; Ashok, S.; Gerhold, M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 183111. doi: 10.1063/1.2201047
- (10) Khan, M. T.; Bhargava, R.; Kaur, A.; Dhawan, S. K.; Chand, S. *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 1007. doi: 10.1016/j.tsf.2010.08.032
- (11) Yue, W.; Hart, S.; Peng, R.; Shen, W.; Geng, H.; Wu, F.; Tao, S.; Wang, M. J. *Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7570. doi: 10.1039/c0jm00611d
- (12) Fu, W. F.; Shi, Y.; Qiu, W. M.; Wang, L.; Nan, Y. X.; Shi, M. M.; Li, H. Y.; Chen, H. Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12094. doi: 10.1039/c2cp42487h
- (13) Dixit, S. K.; Madan, S.; Madhwal, D.; Kumar, J.; Singh, I.; Bhatia, C. S.; Bhatnagar, P. K.; Mathur, P. C. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 710. doi: 10.1016/j.orgel.2012.01.014
- (14) Jeong, S.; Shim, H. C.; Kim, S.; Han, C. S. *ACS Nano* **2009**, *4*, 324.
- (15) Meng, Q. L.; Li, F. X.; Xi, X.; Qian, W. Y.; Que, L. Z.; Ji, J. J.; Ding, Y. Q.; Li, G. H. *J. Synth. Cryst.* **2010**, *39*, 670. [孟庆蕾, 李方馨, 席曦, 钱维莹, 阙立志, 季静佳, 丁玉强, 李果华. 人工晶体学报, **2010**, *39*, 670.]

- (16) Zhuo, Z. L.; Zhang, F. J.; Xu, X. W.; Wang, J.; Lu, L. F.; Xu, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 875. [卓祖亮, 张福俊, 许晓伟, 王健, 卢丽芳, 徐征. 物理化学学报, **2011**, *27*, 875.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110414
- (17) Olek, M.; Bulsgen, T.; Hilgendorff, M.; Giersig, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12901. doi: 10.1021/jp061453e
- (18) Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463. doi: 10.1021/jp971091y
- (19) Efros, A. L.; Rosen, M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 475. doi: 10.1146/annurev.matsci.30.1.475
- (20) Kucur, E.; Qu, L.; Riegler, G. A.; Urban, G. A.; Nann, T. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2333. doi: 10.1063/1.1582834
- (21) Moule, A. J.; Meerholz, K. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3028. doi: 10.1002/adfm.v19:19
- (22) Wang, L.; Zhao, D.; Su, Z.; Li, B.; Zhang, Z.; Shen, D. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, H804.
- (23) Landsberg, P. T.; Nussbaumer, H.; Willeke, G. *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 1451. doi: 10.1063/1.354886
- (24) Kolodinski, S.; Werner, J. H.; Wittchen, T.; Queisser, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2405. doi: 10.1063/1.110489
- (25) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864. doi: 10.1038/nmat1500