量子点太阳能电池中的能带工程与界面工程

周儒^{1*}, 李孝章¹, 胡流森^{2*}, 朱俊³

1. 合肥工业大学电气与自动化工程学院, 合肥 230009;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900;

3. 合肥工业大学光电技术研究院, 合肥 230009

* E-mail: zhouru@hfut.edu.cn; huls_caep@126.com

收稿日期: 2021-02-18; 接受日期: 2021-04-09; 网络版发表日期: 2021-09-16

国家自然科学基金(批准号: 51602088)资助项目

摘要 半导体量子点(quantum dots, QDs)凭借其优异的物理、化学特性在太阳能电池应用中受到广泛研究. 在量子点太阳能电池(quantum dot solar cells, QDSCs)中, 电荷分离效率和电荷收集效率低是影响器件光伏性能的关键因素. 能带工程和界面工程对于加速光生电子空穴对分离、提高载流子收集效率, 进而提高QDSCs性能具有重要意义. 本文从材料、薄膜和器件多角度出发, 综述了能带工程和界面工程在光伏性能优化方面的应用. 首先, 概述了QDs特性及QDSCs工作原理与器件结构; 其次, 结合国内外最新研究进展, 阐述了能带工程和界面工程的常用策略及其在提高器件性能方面的具体作用; 最后, 总结了能带和界面问题的关联性, 并对下一步研究方向进行了展望.

关键词 量子点, 太阳能电池, 能带工程, 界面工程

1 引言

量子点太阳能电池(quantum dot solar cells, QDSCs)是一种极具应用前景的下一代光伏器件. QDSCs的理论光电转换效率(PCE)高达44%, 远高于传统硅单结太阳能电池的Shockley-Queisser极限($\sim 31\%$)^[1-4]. 其中, 量子点(QDs)作为光吸收材料, 三维尺寸均小于或者接近激子玻尔半径, 表现出优异的物理、化学性能. 与传统硅基等太阳能电池相比, QDSCs的优势如下: (1) QDs种类繁多, 基本采用溶液法制备, 能耗小、成本低; (2) QDs消光系数高, 吸收层厚度通常在几百纳米至数微米就能实现充分的光吸

收; (3) 器件制备工艺简单、易于操作; (4) QDs具有量子尺寸效应, 可通过尺寸调控改变光谱吸收范围; (5) QDs具有多激子产生效应(multiple exciton generation, MEG), 使QDSCs的理论效率高达44%, 能够突破单结电池效率极限^[3,4]. 诸多优势使QDSCs受到广泛关注, 不断创造光伏器件效率新纪录.

目前, 在QDSCs中研究较多的QDs类型主要包括: 铅基(PbS, PbSe, PbTe等)^[5-7]、镉基(CdS, CdSe, CdTe, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 等)^[8-11]、银基(Ag_2S , Ag_2Se , AgBiS_2 , AgInSe_2 等)^[12-15]、铜基(CuInS_2 , CuInSe_2 , Zn-Cu-In-Se , $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ 等)^[16-19]以及钙钛矿体系(CsPbBr_3 , CsPbI_3 , FAPbI_3 , $\text{Cs}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$, $\text{Cs}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{PbI}_3$ 等)^[20-24].

引用格式: 周儒, 李孝章, 胡流森, 等. 量子点太阳能电池中的能带工程与界面工程. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 1429-1444

Zhou R, Li X Z, Hu L S, et al. Band and interface engineering for quantum dot solar cells (in Chinese). Sci Sin Tech, 2021, 51: 1429-1444, doi: 10.1360/SST-2021-0063

表1总结归纳了部分QDSCs最高效率对应的器件结构及光伏性能参数。其中, PbS胶体量子点(CQD)作为理想的宽光谱响应光吸收材料表现突出^[3,5]。加拿大多伦多大学Sargent课题组^[3,5,6]基于CQDs材料与器件作出了杰出贡献, 目前已将PbS QDSCs器件效率提升至13.3%。近年来, 新型钙钛矿QDs受到广泛关注, 并持续打破QDSCs效率纪录^[20,21]。零维结构钙钛矿QDs继承了金属卤化物钙钛矿材料体系优异的光电特性, 同时表现出较高的钙钛矿相稳定性, 有效地提升了器件寿命^[23,24]。美国NREL的Luther课题组^[20]基于Cs_xFA_{1-x}PbI₃钙钛矿QDs, 通过阶梯能级合理设计吸收层内的电荷分离界面, 从而获得了17.39%的效率记录。钙钛矿材料为QDSCs提供了新的发展方向。

QDSCs器件结构类型包括异质结型、敏化型、QDs-聚合物杂化型、肖特基结型、同质结型等。其中,

异质结型和敏化型QDSCs研究最为广泛, 其典型的器件结构和工作原理如图1所示。异质结型QDSCs的典型器件结构是“TCO/ETL/QDs/BE”(图1(a))。其中, TCO为透明导电氧化物玻璃; ETL为电子传输层, 主要包括ZnO, TiO₂等宽带隙n型半导体; BE指背电极, 如Au和Ag等。在异质结型器件中, 光子从透明n型氧化物薄膜入射, 产生的高密度光生载流子接近异质结界面, 有利于电子空穴对的分离。同时, 异质结的存在消除了肖特基界面费米能级的钉扎效应^[3]。光照条件下, 光生电子空穴对在PN结内建电场驱动下快速分离(图1(c))。为了确保光生电荷被有效提取, 吸光层的厚度不应超过少数载流子扩散长度和耗尽区之和^[4,6,20]。因此, 实现充分的光吸收并实现对光生载流子的有效提取对于改善器件性能至关重要。敏化型QDSCs的典型器件结构是“TCO/ETL/QDs/electrolyte/CE”(图1(b))。其中, CE

表1 QDSCs中常用的QDs类型及其最佳效率对应的器件结构和性能参数^{a)}

Table 1 The commonly used QDs for solar cells and the corresponding device structures and performance parameters for different QDs-based devices with champion efficiencies

QDs	Device architecture	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	参考文献
PbS	ITO/ZnO/n-QDs+p-QDs/PbS-EDT/Au	30.2	0.65	0.68	13.3	[6]
PbSe	ITO/ZnO/QDs/PbS-EDT/Au	28.1	0.57	0.66	10.68	[7]
CdS	FTO/TiO ₂ /QDs/Cu-ZnSe/electrolyte/CuS	10.49	0.62	0.52	3.35	[8]
CdSe	FTO/TiO ₂ /CdS/QDs/electrolyte/CuS	22.2	0.62	0.48	6.8	[9]
CdTe	FTO/TiO ₂ /QDs/CdSe _x Se _{1-x} /electrolyte/Cu ₂ S	16.58	0.627	0.694	7.24	[10]
CdSe _x Te _{1-x}	FTO/TiO ₂ /QDs/AlN/electrolyte/Cu ₂ S	21.73	0.68	0.63	9.31	[11]
Ag ₂ S	FTO/ZnO/CdS/QDs/electrolyte/Au	27.6	0.281	0.311	2.4	[12]
Ag ₂ Se	FTO/TiO ₂ /QDs/dye/electrolyte/Pt	9.53	0.75	0.55	3.97	[13]
AgBiS ₂	ITO/ZnO/QDs/PTB7/MoO ₃ /Ag	22.1	0.45	0.63	6.31	[14]
AgInSe ₂	FTO/TiO ₂ /QDs/CdS/ZnS/electrolyte/Cu ₂ S	18.27	0.65	0.52	6.3	[15]
CuInS ₂	FTO/TiO ₂ /QDs/ZnS/electrolyte/Cu ₂ S	20.65	0.586	0.581	7.04	[16]
CuInSe ₂	FTO/TiO ₂ /QDs/ZnS/electrolyte/Cu ₂ S	27.15	0.62	0.61	10.27	[17]
Zn-Cu-In-Se	FTO/TiO ₂ /QDs/ZnSe/ZnS/electrolyte/MC-Ti	26.7	0.78	0.66	13.84	[18]
Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄	FTO/TiO ₂ /QDs/electrolyte/Cu ₂ S	16.8	0.43	0.49	3.54	[19]
CsPbBr ₃	ITO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /QDs/Spiro-OMeTAD/Au	8.55	0.86	0.57	4.21	[22]
CsPbI ₃	FTO/TiO ₂ /QDs/PTAA/MoO ₃ /Ag	15.85	1.25	0.77	15.21	[23]
FAPbI ₃	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /QDs/PTAA/MoO ₃ /Ag	17.26	1.22	0.74	15.6	[20]
Cs _{0.25} FA _{0.75} PbI ₃	ITO/TiO ₂ /QDs/CsPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/MoO _x /Al	18.91	1.2	0.76	17.39	[20]
Cs _{0.5} FA _{0.5} PbI ₃	ITO/SnO ₂ /QDs/Spiro-OMeTAD/Au	18.3	1.17	0.78	16.6	[21]

a) ITO表示氧化铟锡导电玻璃衬底; FTO表示掺氟的SnO₂导电玻璃; electrolyte为多硫电解质; c-TiO₂为致密TiO₂; mp-TiO₂为介孔TiO₂。

图 1 (网络版彩图) QDSCs 典型器件结构和工作原理. (a), (c) 异质结型; (b), (d) 敏化型

Figure 1 (Color online) The typical device structure and working principle of QDSCs. (a), (c) The heterojunction type; (b), (d) the sensitizing type.

指对电极. 作为染料敏化太阳能电池(DSCs)的衍生物, QDSCs与DSCs具有相似的器件结构和工作原理^[8-10]. 通常将TiO₂和ZnO等n型半导体氧化物构造为介孔结构, p型QDs吸附在介孔薄膜内以构建3D异质结构的QDs敏化氧化物薄膜. 在敏化型QDSCs中没有内建电场, QDs和ETL之间的能级差为电子注入提供驱动力(图1(d)). 同时, QDs和ETL之间的紧密接触有利于电荷的高效分离与收集^[4]. 目前, 敏化型器件与基于非钙钛矿QDs的异质结型器件的性能相当^[17,18]. 太阳能电池的效率定义为所产生的最大电功率与入射光功率(P_{in})的比值:

$$PCE = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}. \quad (1)$$

太阳能电池的另一个关键参数EQE描述了在电极收集的载流子数量与入射光子数量的比例, 计算公式如下:

$$EQE = \eta_{LHE} \times \eta_{ext} \times \eta_{col}, \quad (2)$$

其中, η_{LHE} , η_{ext} 和 η_{col} 分别是光吸收材料的光收集效率、ETL的电子提取效率以及电极上的电荷收集效率. η_{LHE} 与光吸收系数、吸收范围和QDs数量密切相关, η_{ext} 取决于QDs和ETL之间的能带排列情况, 而 η_{col} 则主要由载流子迁移率和复合中心数决定.

由上述公式可见, 载流子的产生、分离和收集过程对于改善器件性能至关重要. 光生载流子不足(光吸收范围窄)、电荷分离效率低(能带排列不理想)、电荷收集效率低(电荷复合严重)是影响器件性能的主要原因^[4,18,20]. 迄今为止, 研究人员已经探索开发了各种有效策略改善光伏性能, 集中在增强载流子产生、促进载流子分离和加速电荷收集等方面^[3,4,11,20]. 其中, 能带工程与界面工程是通过对材料、薄膜和器件进行精细调控来改善QDSCs性能的重要策略. 能带工程主要是解决器件电荷分离效率低的问题, 通过优化能带排列, 实现高效载流子分离. 界面工程则主要是解决电荷收集效率低的问题, 一般利用表面修饰或钝化减少电荷复合, 进而提高电荷收集效率.

能带工程与界面工程策略的实施与半导体QDs独特的理化特性密切相关. QDs具备与其块体材料迥异的特性, 包括量子尺寸效应、表面效应、多激子产生效应、小尺寸效应、量子隧穿效应等^[3,4], 这些理化特性赋予了QDs在光电领域广阔的应用前景, 并在很大程度上决定了QDSCs性能. 其中, 量子尺寸效应和表面效应与QDs光电性质关联密切, 也是实施能带工程和界面工程的重要依据. 量子尺寸效应是指当半导体材料三维尺度中至少一维等于或小于激子玻尔半径时, 电子在材料中的约束力增强, 导致量子能级分裂, 进而改变材料的光、电、声、磁等性能^[25,26]. 量子尺

寸效应能够轻松调控QDs禁带宽度, 改变光谱响应范围. 表面效应是影响纳米材料性能的重要因素. 宏观材料性能主要取决于其化学组成和晶体结构, 表面原子的比例可以忽略不计. 当材料尺寸接近纳米级时, 表面原子的比例会显著增加. 高比例的表面原子会导致原子配位不足和大量表面悬空键的存在, 从而导致高密度表面态和带间缺陷态^[27,28]. 纳米尺度的半导体颗粒通常需要通过表面处理改善其电学特性. 因此, 利用有效的能带工程和界面工程策略, 构造理想的能带排列和界面特性, 对于提高QDSCs性能十分关键.

目前, 能带工程和界面工程已被广泛证实是提高器件性能的有效方法, 对于推动QDSCs光伏性能突破乃至商业化进程具有重要意义. 结合国内外最新研究进展, 本文将综述能带工程和界面工程的具体策略及其对于器件性能优化的重要作用.

2 能带工程

在QDSCs中, 光生载流子扩散到达QDs表面, 电子与空穴需要有效分离并被电子传输层(ETL)和空穴传输层(HTL)输运转移至两端电极. 若光生电子和空穴不能有效分离, 则会导致大量的电荷复合损失. ETL/QDs/HTL界面处的电荷分离效率取决于各功能层之间的能带排列^[2,3,25,26]. 例如, QDs和ETL二者导带能级差越大, 由QDs向ETL的电子注入驱动力越大, 电荷分离越高效. 目前, 由于能带排列不理想导致的电荷分离效率低是制约QDSCs器件性能的主要因素之一. 能带工程主要是通过优化能带排列调控载流子行为, 改善太阳能电池中的电荷分离过程^[26]. 同时, 通过能带工程也能够调节QDs光谱响应范围. 目前, 常用的能带工程具体策略包括尺寸调控、阶梯能级、合金化、离子掺杂等.

2.1 尺寸调控

尺寸调控是依据量子尺寸效应调控QDs光电特性的策略^[26,29]. QDs带隙宽度与粒径尺寸之间的关系可通过EMA模型描述如下^[30]:

$$E_{g(QD)} = E_{g(Bulk)} + \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 R}, \quad (3)$$

其中, $E_{g(QD)}$ 和 $E_{g(Bulk)}$ 分别是QDs和块体材料的带隙, h

是普朗克常数, R 是QDs的半径, m_e 和 m_h 分别是电子和空穴的有效质量, e 是电子电荷, ϵ_r 和 ϵ_0 是相对介电常数和真空介电常数. 上式表明可通过控制QDs尺寸调节其能带位置, 从而实现电荷分离过程和光谱吸收范围的有效调控. 例如, PbS块状材料的带隙约为0.4 eV, 当PbS QDs尺寸下降至小于其激子玻尔半径(~23 nm)时, 带隙将显著增大, 使导带能级上移^[31]. 一般来说, QDs的能带结构可通过紫外-可见-近红外吸收光谱明确其禁带宽度, 再结合电化学测试循环伏安法(CV)、紫外光电子能谱(UPS)、X射线光电子能谱(XPS)、莫特-肖特基(Mott-Schottky)曲线等半导体能带结构表征方法确定QDs的导带和价带位置^[20,32].

通过QDs合成过程控制可调控QDs尺寸. 目前, 主流的热注入法能够获得单分散性良好的高质量QDs^[3,31]. 在该方法中, 可以通过表面活性剂的选择来调控QDs成核和生长速率, 从而合成不同尺寸和形貌的CQDs. 常用的表面活性剂分子包括油酸、油胺、十二烷硫醇等. 本课题组则基于连续离子层吸附与反应(SILAR)法提出了一种新颖的QDs同步沉积策略, 制备获得近红外响应PbS QDs. 所谓SILAR法, 即将氧化物ETL介孔薄膜依次沉积在目标QDs的阳离子和阴离子前驱溶液中, 通过原位离子吸附与反应过程在介孔薄膜孔隙内部原位生成QDs. 如图2所示, 该工作通过QDs尺寸调控实现了能带结构和光谱响应范围的有效调节; 随着QDs尺寸减小, 带隙逐渐增大^[26]. 该方案的优势在于: (1) 通过简单的前驱液阳离子浓度调控, 借助同步沉积的CdS抑制PbS在氧化物介孔薄膜中的过度生长, 减小了PbS QDs尺寸, 使其导带水平上移, 促进了从PbS向TiO₂的电子注入; (2) PbS和CdS两种硫化物密切接触使PbS的表面缺陷态被有效钝化, 抑制了界面电荷复合. 最终, 通过能带调控和表界面钝化双重效果, 制备获得了光电转换效率为4.08%的QDSCs.

2.2 阶梯能级

能级匹配是QDSCs中载流子高效传输的必要条件^[25,26]. 当器件内部各功能层能带结构不匹配时, 就会阻碍电子和空穴的分离和传输, 而载流子分离和传输又会加速电荷复合. 阶梯能级往往有利于电荷分离和转移^[20,33~36]. 对于异质结结构电池, 只有在耗尽层内及附近产生的光生载流子才会在电场的作用下被有效分离乃至被电极收集产生光电流; 其他区域因没有电

图2 (网络版彩图)不同 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 摩尔比PbS QDs的紫外-可见-近红外吸收光谱(a), $(Ahu)^2$ 与 hu 关系曲线(b)和能带结构(c); (d)通过QDs尺寸调控光谱吸收范围示意图^[26]

Figure 2 (Color online) (a) UV-vis-NIR absorption spectra, (b) $(Ahu)^2$ vs. hu plots and (c) schematic diagram depicting band-structures of PbS QDs achieved under different molar ratio of $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$; (d) the concept of tuning the light absorption range by determining the particle size of PbS QDs ^[26].

场的存在,产生的载流子并不能被有效地分离,这会增大复合几率,降低光生电流.因此,在无电场的区域形成理想的阶梯能级排列将促进载流子传输.在设计梯度能级时,根据具体半导体的性质,应使电场分布合理,提升光生载流子收集效率.如图3所示, Luther课题组^[20]通过改变钙钛矿 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 中FA和Cs的组分比例,成功调节QDs能带结构. FA含量较高时, QDs导带边、价带边和费米能级下移; Cs含量较高时, QDs导带边、价带边和费米能级上移.通过逐层沉积QDs吸收层获得了阶梯能级分布,促进了器件内部界面处的电荷分离,进而改善了光生载流子收集.梯度能级促进电子向FA含量更高的吸光层一侧运动,而空穴则向FA含量更少的吸光层一侧运动.得益于优化设计的阶梯能级,获得了17.39%的超高光电转换效率,为当前QDSCs效率记录;器件稳态输出效率为15.74%.

2.3 合金化

合金化设计是优化材料光电性能的常用策略^[37~40].多元合金QDs是在常规二元QDs的基础上发

展起来的,表现出一些特殊的性能优势,包括: (1) 除量子尺寸效应外,合金QDs可通过组分调控轻易改变光电性质; (2) “光学弯曲”效应使合金QDs有望实现比二元QDs更窄的带隙宽度; (3) 晶格结构硬化使合金化QDs表现出更高的化学稳定性^[37].特别是,通过组分变化就能显著调控能带结构,而无需改变QDs尺寸,从而实现光子收集范围拓宽或电荷注入效率提升.合金量子点的制备方法与常规量子点相同,常用有热注入法、SILAR等,需要在合成过程中根据目标合金产物添加一定计量比的阳、阴离子源.迄今为止,研究人员已成功开发出多种合金化QDs,主要集中在多元硫族化合物体系上,包括 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$, $\text{CuInSe}_x\text{S}_{2-x}$, Zn-Cu-In-Se , Cu-In-Ga-Se 等^[37~42].诸多合金化QDs在QDSCs中成为极富潜力的光伏材料.如图4所示,本课题组采用SILAR法,在保持QDs尺寸不变的条件下,通过调节阴离子前驱液中S和Se含量比例成功调控 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 组分,改变光学能带和吸收带边,成功实现QDSCs的光电转换效率达5.06%.在此,合金化 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ QDs作为中间层的作用包括: (1) 构造理

图 3 (网络版彩图) (a) 混合阳离子Cs_xFA_{1-x}PbI₃ QDs及其他功能层的能级位置; (b) 基于不同Cs_{0.25}FA_{0.75}PbI₃层:CsPbI₃层厚度比的太阳能电池EQE曲线; (c) 基于不同底层Cs_xFA_{1-x}PbI₃ QDs吸收层的太阳能电池EQE光谱, 其中底层Cs_xFA_{1-x}PbI₃ QDs与顶层CsPbI₃ QDs的厚度比均为1:3^[20]

Figure 3 (Color online) (a) Energy band positions for perovskite QD compositions and contact layers; (b) EQE spectra of solar cells with varying thickness ratio of the Cs_{0.25}FA_{0.75}PbI₃ layer to CsPbI₃ layer in the perovskite QD absorber; (c) EQE spectra of solar cells with different compositions of the bottom layer in the perovskite QD absorber where the thickness ratio of the mixed-cation Cs_xFA_{1-x}PbI₃ QD layers to CsPbI₃ QD layers is 1:3 in all cases^[20].

想的阶梯型能带结构, 促进电荷注入; (2) 钝化界面缺陷和相间应变, 抑制电荷复合。

2.4 离子掺杂

作为半导体材料改性的重要策略, 离子掺杂是通过在基质材料中引入杂质离子实现光、电、磁等特性调控^[43]。在QDSCs研究中, 离子掺杂技术在调控QDs光电性能方面同样受到广泛关注。离子掺杂能够有效地调节QDs的能级结构^[43-45], 优化电荷传输路径, 降低电子和空穴复合, 从而提升电池性能。目前, 已经探索使用多种金属离子对QDs实施掺杂, 例如Gd³⁺, Mn²⁺, Hg²⁺, Bi³⁺, Ag⁺, Cu⁺等^[46-51]。这些金属离子掺杂对于

QDs光电性能的调控机理可能有所不同, 但对于器件性能均有改善作用。例如, 将阳离子Bi³⁺掺入p型PbS QDs会导致费米能级移动, 从而获得n型QDs, 用于构建同质结QDSCs^[46]。Ag⁺掺杂替代PbS晶格中的Pb²⁺, 会引入额外载流子, 提高器件光伏性能^[47]。如图5所示, 华南农业大学钟新华课题组基于Mn²⁺掺杂CdSe_{0.65}Te_{0.35} QDs制备获得了效率高达9.4%的QDSCs^[51]。开路电压(*V*_{oc})衰减谱测试揭示Mn²⁺掺杂有效抑制了电荷复合, 降低了吸光层的陷阱态密度, 延长了电子寿命。由TEM照片可知, Mn²⁺掺杂提高了QDs的单分散性, 降低了QDs的尺寸分布, 使能带结构更有利于电荷传输。

图 4 (网络版彩图) $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 敏化 TiO_2 薄膜样品的紫外-可见吸收光谱(a), $(Ah\nu)^2$ 和 $h\nu$ 关系(b), $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 有效带隙和吸收边(c) 和不同 Se/S 摩尔比条件下的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 能带结构(d)^[39]

Figure 4 (Color online) (a) UV-vis absorption spectra, (b) $(Ah\nu)^2$ versus $h\nu$ plots, (c) estimated effective band gaps and absorption onsets of a series of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ sensitized TiO_2 films, and (d) schematic diagram depicting the band structures of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ QDs depending on the molar ratio of Se/S^[39].

对于钙钛矿 QDs 而言, 离子掺杂技术在过去几年也获得广泛应用, 多种金属离子被成功掺入卤化物钙钛矿材料体系, 在改善材料光电性能、提高结构稳定性方面发挥了重要作用^[43]. 钙钛矿结构 ABX_3 的价带顶和导带底主要由 B 6s 和 B 6p 决定, 因此实施 B 位阳离子掺杂将在很大程度上调控材料能带结构^[52]. 例如, 通过 Sn^{2+} , Ge^{2+} 部分取代传统 Pb^{2+} , 能够降低钙钛矿材料带隙, 使光吸收范围与太阳光谱更加匹配^[53]. 同时, 对于 CsPbI_3 等室温下易发生相变的钙钛矿材料体系而言, 通过较小的 B 位离子掺杂能够减少八面体 PbI_6 倾斜程度, 进而实现钙钛矿相结构稳定^[52]. 然而, 目前离子基于掺杂型钙钛矿 QDs 的光伏器件性能距离期望值尚有较大差距, 仍有待进一步明确掺杂材料体系结构、丰富掺杂离子类型, 深入理解材料和器件微观物理机制.

3 界面工程

光生载流子由 QDs 内部到达器件界面后, 不仅需要合适的能带结构实现高效分离电荷, 同时还要求器

件内部各表界面的陷阱态密度尽可能低. 然而, 由于 QDs 比表面积很大, 表面原子环境与内部原子环境不同, 其物理和化学性质也会有所不同. QDs 中高占比的表面原子产生大量的表面陷阱态^[31]. 这些缺陷将成为光生载流子的复合中心, 导致电荷损失和光伏性能下降. 界面工程为纳米材料和器件的改性提供了新思路. 界面工程主要是利用表界面修饰或钝化减少电荷复合, 获得理想器件界面^[31,52]. 能带工程对于降低表界面陷阱态密度和电荷复合, 提高电荷收集效率起到十分关键的积极作用. 目前, 常用的界面工程策略包括界面修饰、配体交换、核壳结构等.

3.1 界面修饰

界面修饰广泛用于各类光电器件的性能提升, 对于 QDSCs 也不例外. 理想的界面修饰对器件界面电荷分离、传输、收集等行为有显著的改善作用. 通过调控薄膜复杂的表界面性质对于设计高效的 QDSCs 至关重要. 据估计, 一个电子在扩散过程中, 要平均克服 10^6 个表面缺陷^[54]. 为了抑制光阳极界面的电荷复合,

图 5 (网络版彩图)基于未掺杂和Mn掺杂QDs的太阳能电池 J - V 曲线(a)和电子寿命(b); CdSeTe(c)和Mn:CdSeTe QDs(d)的TEM照片^[51]

Figure 5 (Color online) (a) J - V curves and (b) extracted electron lifetime of champion QDSCs with different QDs; TEM images of (c) CdSeTe and (d) Mn:CdSeTe QDs ^[51].

通常在吸收层或ETL上引入绝缘或宽带隙材料作为界面阻挡层, 通过薄膜表面改性, 减少载流子复合, 进而提高电荷收集效率^[27,55]. 目前, 已开发出多种绝缘材料(如 Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 等)用于界面修饰^[55-58]. 这些绝缘材料在QDs/ETL界面形成能级势垒, 注入的电子需要跨越该能级势垒才能与空穴发生反向复合. 尽管阻挡层同时对电子注入过程产生一定不利影响, 但反向复合和电子注入两者之间的优化结果会提高电池的 V_{oc} 和 J_{sc} , 从而改善器件光电转换效率. 如图6所示, 钟新华课题组采用传统的 TiCl_4 水解处理, 制备非晶态 $\text{TiO}_2(\text{am-TiO}_2)$ 层对 TiO_2 颗粒和QDs之间的界面进行改性, 结合 ZnS/SiO_2 势垒层包覆, 大幅降低了器件界面电荷复合, am-TiO_2 在QDs和 ZnS/SiO_2 势垒层之间也起到钝化/缓冲层的作用^[56]. 最终, 将器件效率由8.39%提升到9.28%, 认证效率为9.01%. 其中, 光电转换效率的提升主要归因于 V_{oc} 的改善. 不同于传统铅系或镉系QDs, 新型钙钛矿QDs的界面修饰和分散较难, 导致

ETL/QDs界面载流子分离和传输效率不高. 武汉理工大学刘日利及其合作者在制备 CsPbI_3 QDSCs时, 采用富含电子的铯离子的乙酸甲酯溶液对介孔 TiO_2 ETLs表面进行界面修饰, 使QDs能够快速进入介孔 TiO_2 薄膜中, 形成良好的QDs/ TiO_2 界面接触, 大幅改善了接触界面的电荷分离和传输效率, 获得了光电转换效率高达14.32%的 CsPbI_3 QDSCs^[59].

此外, 在合成过程中实施界面钝化, 实现高质量QDs的可控制备, 也是解决吸光层界面问题的有效途径之一. 高质量QDs涵盖可控的成分、粒径、形貌以及良好的分散特性等. 在QDSCs中, 已经开发出多种QDs材料和薄膜的制备方法^[3,31], 可大体分为两类: (1) 原位生长, 即QDs直接在氧化物薄膜等衬底上原位沉积生长, 例如化学浴沉积(CBD)、SILAR、离子交换、原子层沉积等; (2) 非原位生长, 即通过热注入法或其他方法预合成单分散CQDs, 然后借助旋涂、喷涂、刮涂等方法制备成膜. 一般来说, 原位生长易于

图 6 (网络版彩图) (a) 经过和未经 TiCl_4 水解处理的光阳极结构示意图; (b) 经过和未经 TiCl_4 水解处理的器件结构 J - V 曲线^[56]
Figure 6 (Color online) (a) Schematic diagram of the structure with and without TiCl_4 hydrolysis treatment; (b) J - V curve of QD/ZnS/SiO_2 device structure with and without TiCl_4 hydrolysis treatment^[56].

实现高负载量, 而其缺点在于QDs尺寸不均一、结晶度较低; 非原位生长能够实现更加理想的过程控制, 获得高结晶度、单分散QDs, 但其合成过程比较复杂耗时。本课题组开发出了一一种新颖的原位阴离子交换策略^[60]。首先, 通过CBD在介孔 TiO_2 薄膜上沉积 PbSO_3 QDs; 然后, 在室温空气环境条件下, PbSO_3 和 S^{2-} 在水溶液中发生原位阴离子交换反应, 制备获得近似单分散的高质量 PbS QDs。如图7所示, 在该策略中, 同步沉积 PbS QDs和 ZnS 钝化层, 降低了界面态密度, 减少了电荷复合。同时, 通过阴离子交换法获得的小尺寸 PbS QDs的导带上移, 促进了 PbS 向 TiO_2 的电子注入。最终, 得益于有效界面钝化和能带调控, 在不采用任何掺杂或共敏化等策略的情况下, 基于这种原位阴离子交换法的敏化型QDSCs的光电转换效率为3.06%; 与传统SILAR法相比, 效率提升约200%。

3.2 配体交换

QDSCs性能的大幅提升很大程度上得益于QDs电学特性的优化, 即通过QDs与配体之间的相互作用改善其电学性能^[21,61-65]。表面配体可通过调整表面化学性质和电子亲和力、改变QDs之间的介电环境和距离来调节载流子迁移率^[64]。通常, 采用热注入法合成获得的CQDs表面具有大量长链有机配体, 利用短链配体进行配体交换将大大缩短QDs之间的距离, 有效增强QDs之间的电耦合, 提高载流子迁移率, 实现电荷的快速传输^[62]。在配体交换反应研究中, 常用三类配体取代初始长链有机分子, 即: 短链有机分子、金属硫

族配合物以及单原子^[31]。其中, 常用的短链有机分子包括3-巯基丙酸(MPA)、乙二硫醇(EDT)、丁胺、吡啶等, 尤其是采用MPA双功能连接分子作为短链配体替换QDs表面长链配体是经典的配体交换策略。然而, 可能由于配体交换不完全, 短链有机分子交换的QDSCs性能时常并不理想。后来, 又进一步发展出使用金属硫族配合物($\text{In}_2\text{Se}_4^{2-}$, AsS_3^{3-} , $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ 等)和卤素原子配体(碘、溴等)实施配体交换^[65], 特别是卤素原子能够在室温、环境气氛条件下实现液相配体交换, 有效改善QDs薄膜中载流子的迁移率, 从而使器件性能大幅提升。同时, QDs表面的高密度缺陷态已被视为限制QDSC性能改善的关键问题之一^[66]。理想的配体有助于QDs表面缺陷钝化, 降低缺陷态密度, 从而延长载流子和激子寿命^[7,67]。例如, 华中科技大学陈超课题组与其合作者针对 PbSe CQDs空气稳定性差、成膜过程引入缺陷等问题, 采用阳离子交换策略合成了空气稳定的CQDs, 然后采用溶液相的配体交换方法, 用 $\text{PbI}^{3-}/\text{I}^-$ 配体替换 PbSe CQDs表面的油酸配体^[7]。最后, 采用一步旋涂法制备了表面缺陷较少的高质量 PbI_2 包覆 PbSe CQDs薄膜, 相应太阳能电池获得了10.68%的可重复光电转换效率; 同时, 器件表现出优异的稳定性, 在空气中放置40 d或者光照8 h后, 器件效率几乎没有衰减。

3.3 核壳结构

构建核壳结构是另一种实现表面钝化的有效策略^[68-71]。核壳结构的核和壳是两种不同的半导体材料,

图 7 (网络版彩图)基于阴离子交换法(a)和传统SILAR法(b)的表面钝化过程示意图; (c) 敏化型PbS QDSCs器件结构和电荷传输过程示意图; (d) 基于阴离子交换法和传统SILAR法的器件 J - V 曲线^[60]

Figure 7 (Color online) Schematic diagrams illustrating surface passivation processes for anion-exchange (a) and SILAR processed devices (b), respectively. (c) Schematic illustration of device architecture and charge transfer processes of PbS QDSCs; (d) current density-voltage (J - V) characteristics of PbS QDSCs fabricated through our anion-exchange and conventional SILAR approaches ^[60].

二者的能级关系决定核壳结构类型. 因此, 在利用核壳结构进行表面钝化时, 也需要充分考虑核、壳两种材料的能带结构. 常用核壳结构有两种类型, 即I型和II型^[68,70]. I型结构是使用宽带隙半导体作为外壳材料, 核的导带和价带在壳的带隙之间, 可以将电子和空穴限制在核中, 例如CdTe/CdS, CdSeTe/CdS, PbS/CdS等^[69,72~74]. 其中, 需要仔细优化壳层厚度等参数方可实现有效的表面钝化和电荷转移. 在II型核壳结构中, 核的带隙容纳壳的价带边或导带边, 这种能带结构允许同时发生载流子分离, 一种电荷载流子位于核中, 另一种位于壳中, 从而造成电子空穴积累减少, 激子辐射寿命延长. II型核壳结构QDs包括CdTe/CdSe, CdS/CdSe, ZnSe/CdS等^[68,70,75,76]. 钟新华课题组首次利用Type-II核/壳结构CdTe/CdSe QDs的复合激发态(图8), 在将QDs光吸收范围拓宽到近红外区域的同时, 实现了电子、空穴的有效空间分离和传输. 与基于CdSe的参考电池相比, 基于核壳结构CdTe/CdSe的QDSCs性能获得大幅提升, 光电转换效率达到6.76%^[75]. 在构造核壳结构时, 研究重点之一为核和壳材料之间的晶

格失配^[15,67]. 核壳结构的设计通常也与掺杂、合金化等策略结合使用, 以拓宽光谱吸收, 促进电荷传输并减少电荷复合. 例如, Abate和Chang^[15]通过SILAR法在AgInSe₂ (AISe) QDs和ZnS外壳之间插入一层额外的CdS内壳, 获得了I型结构AISe/CdS/ZnS核壳QDs. CdS内壳有效防止QDs到电解质的电流泄漏, 对抑制载流子复合有很大的贡献. CdS层的加入减小了AgInSe₂和ZnS之间的晶格失配, 实现了AISe/CdS/ZnS的外延生长. 同时, 得益于CdS/ZnS双钝化壳层, 相应QDSCs器件实现了6.27%高效率, 明显高于无钝化壳(1.02%)以及CdS(4.37%)或ZnS(5.23%)单钝化壳的器件性能.

4 总结与展望

凭借QDs独特的光电性质, QDSCs正在发展成为一种极具应用潜力的新型光伏器件. 近年来, QDSCs在新材料开发、薄膜工艺优化、器件结构构筑、光伏性能提升等方面均取得了突出进展. 然而, 目前QDSCs

图 8 (网络版彩图) (a) CdSe(实线)和CdTe/CdSe(虚线) QDs的吸收谱和PL谱; (b) 核壳结构CdTe/CdSe QDs的能带结构示意图; 基于CdSe和CdTe/CdSe的QDSCs的(c) J - V 和(d) IPCE曲线^[75]

Figure 8 (Color online) (a) Absorption (solid lines) and PL spectra (dashed lines) of CdTe and CdTe/CdSe QDs dispersions in toluene. (b) Cartoon of a core/shell CdTe/CdSe QD indicating the relative position of the bands. (c) J - V curves and (d) IPCE spectra of CdSe and CdTe/CdSe QD-based QDSCs [75].

的实际光电转换效率距离理论值尚有很大差距. 制约 QDSCs器件性能的因素很多, 诸如光生载流子不足、能带排列不理想、表面复合严重等关键问题亟待解决. 能带工程和界面工程通过载流子管理在提高 QDSCs内部电荷分离和电荷收集方面发挥了重要作用.

在本文中, 我们总结归纳了典型的能带工程和界面工程策略, 而事实上能带工程和界面工程是密切关联且相辅相成的. “能带”和“界面”是光伏器件内部两个极为重要的关键问题, 切不可将二者分割开来. 本文中不少具体策略既涉及能带问题, 又与界面问题息息相关. 比如, 各功能层能级的匹配问题实际也可划归器件界面问题范畴, 同时界面修饰后势必会带来界面处能级的改变. 因此, 在进行材料和器件性能优化时, 一定要从“能带”和“界面”两个角度进行充分考虑, 合理设计具体实施策略, 提高器件内部电荷分离和收

集效率.

为进一步研发高性能 QDSCs, 需要从材料、薄膜、器件等多角度出发, 继续深入研究器件内部的“能带”和“界面”问题, 探索更加高效的能带工程和界面工程策略, 开展器件光伏性能优化. 具体如下.

在能带工程方面, 鉴于 QDs种类繁多, 可通过开发新型 QDs, 构造理想能带结构以提高器件内部电荷分离效率. 尤其是, 钙钛矿材料具有丰富的能带结构, 利用钙钛矿 QDs能够轻易实现能带调控. 同时, 这一特性也有助于设计构筑高效叠层光伏器件. 量子尺寸效应赋予了 QDs可调谐的能带结构, 但在进行能带设计时一般需要在宽光谱响应和高效电荷分离之间作出妥协, 这就需要细致探讨二者之间的平衡关系. 除 QDs吸收层之外, 还需要综合考虑 QDSCs中 ETL, HTL, 电极材料等各功能层的能级位置, 阐明电池内部载流子分离和传输等器件物理问题.

在界面工程方面, 亟需深化对QDs表面化学、配体交换机理等内容的认识和理解, 进一步揭示QDs与界面修饰层或表面配体之间的作用, 以及表界面钝化对缺陷态密度、电荷迁移率、能带结构等光电性质的影响规律. 建立电子-空穴复合行为模型, 通过界面工程调控载流子在界面处的传输和复合过程, 提高界面电荷提取效率、降低电荷复合损失. 同时, 在异质结型、敏化型等常规器件结构基础上, 探索设计三维体异质结、径向异质结等新型电池结构, 也是实施界面

工程、调控界面电荷行为的另一角度. 另外, 由于通过液相加工的QDs稳定性相对较差, 开展界面钝化也是改善QDSCs器件稳定性的迫切要求; 深入研究稳定性问题中的潜在机制, 探索更为有效的表界面钝化策略对于推动QDSCs商业化进程至关重要.

此外, 在深入理解能带和界面问题相关性的基础上, 联合使用能带工程和界面工程策略, 优化载流子管理, 有望进一步提高QDSCs效率和稳定性, 充分发挥出QDs的独特优势.

参考文献

- 1 Hu L, Zhao Q, Huang S J, et al. Flexible and efficient perovskite quantum dot solar cells via hybrid interfacial architecture. *Nat Commun*, 2021, 12: 466
- 2 Yuan J F, Bi C H, Xi J H, et al. Gradient-band alignment homojunction perovskite quantum dot solar cells. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 1018–1024
- 3 Lee H, Song H J, Shim M, et al. Towards the commercialization of colloidal quantum dot solar cells: Perspectives on device structures and manufacturing. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 404–431
- 4 Zhou R, Yang Z, Xu J Z, et al. Synergistic combination of semiconductor quantum dots and organic-inorganic halide perovskites for hybrid solar cells. *Coord Chem Rev*, 2018, 374: 279–313
- 5 Biondi M, Choi M J, Ouellette O, et al. A chemically orthogonal hole transport layer for efficient colloidal quantum dot solar cells. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906199
- 6 Choi M J, García de Arquer F P, Proppe A H, et al. Cascade surface modification of colloidal quantum dot inks enables efficient bulk homojunction photovoltaics. *Nat Commun*, 2020, 11: 103
- 7 Ahmad W, He J G, Liu Z T, et al. Lead selenide (PbSe) colloidal quantum dot solar cells with >10% efficiency. *Adv Mater*, 2019, 31: 1900593
- 8 Jung E S, Basit M A, Abbas M A, et al. Improved CdS quantum dot distribution on a TiO₂ photoanode by an atomic-layer-deposited ZnS passivation layer for quantum dot-sensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2020, 218: 110753
- 9 Marandi M, Torabi N, Ahangarani Farahani F. Facile fabrication of well-performing CdS/CdSe quantum dot sensitized solar cells through a fast and effective formation of the CdSe nanocrystalline layer. *Sol Energy*, 2020, 207: 32–39
- 10 Yang J W, Zhong X H. CdTe based quantum dot sensitized solar cells with efficiency exceeding 7% fabricated from quantum dots prepared in aqueous media. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 16553–16561
- 11 Wei H Y, Qiu P, Peng M Z, et al. Interface modification for high-efficient quantum dot sensitized solar cells using ultrathin aluminum nitride coating. *Appl Surf Sci*, 2019, 476: 608–614
- 12 Hwang I, Seol M, Kim H, et al. Improvement of photocurrent generation of Ag₂S sensitized solar cell through co-sensitization with CdS. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 023902
- 13 Yang Y, Pan D Q, Zhang Z, et al. Photovoltaic performance of Ag₂Se quantum dots co-sensitized solid-state dye-sensitized solar cells. *J Inorg Mater*, 2019, 34: 137–144
- 14 Bernechea M, Miller N C, Xercavins G, et al. Solution-processed solar cells based on environmentally friendly AgBiS₂ nanocrystals. *Nat Photon*, 2016, 10: 521–525
- 15 Abate M A, Chang J Y. Boosting the efficiency of AgInSe₂ quantum dot sensitized solar cells via core/shell/shell architecture. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2018, 182: 37–44
- 16 Pan Z X, Mora-Seró I, Shen Q, et al. High-efficiency “green” quantum dot solar cells. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9203–9210
- 17 He F F, Wang W, Xue W N, et al. Al/Zn co-incorporated Cu-In-Se quantum dots for high efficiency quantum dot sensitized solar cells. *New J Chem*, 2020, 44: 4304–4310

- 18 Rao H S, Zhou M S, Pan Z X, et al. Quantum dot materials engineering boosting the quantum dot sensitized solar cell efficiency over 13%. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 10233–10241
- 19 He M P, Kou D X, Zhou W H, et al. Se-assisted performance enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ quantum-dot sensitized solar cells via a simple yet versatile synthesis. *Inorg Chem*, 2019, 58: 13285–13292
- 20 Zhao Q, Hazarika A, Chen X, et al. High efficiency perovskite quantum dot solar cells with charge separating heterostructure. *Nat Commun*, 2019, 10: 2842
- 21 Hao M M, Bai Y, Zeiske S, et al. Ligand-assisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ quantum dot solar cells with reduced phase segregation. *Nat Energy*, 2020, 5: 79–88
- 22 Panigrahi S, Jana S, Calmeiro T, et al. Imaging the anomalous charge distribution inside CsPbBr_3 perovskite quantum dots sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2017, 11: 10214–10221
- 23 Ling X F, Yuan J Y, Zhang X L, et al. Guanidinium-assisted surface matrix engineering for highly efficient perovskite quantum dot photovoltaics. *Adv Mater*, 2020, 32: 2001906
- 24 Li F C, Zhou S J, Yuan J Y, et al. Perovskite quantum dot solar cells with 15.6% efficiency and improved stability enabled by an $\alpha\text{-CsPbI}_3/\text{FAPbI}_3$ bilayer structure. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2571–2578
- 25 Wang H, Zhai G M, Zhang J T, et al. PbS quantum dots: Size, ligand dependent energy level structures and their effects on the performance of heterojunction solar cells. *J Inorg Mater*, 2016, 31: 915–922
- 26 Zhou R, Niu H H, Ji F W, et al. Band-structure tailoring and surface passivation for highly efficient near-infrared responsive PbS quantum dot photovoltaics. *J Power Sources*, 2016, 333: 107–117
- 27 El-Ballouli A O, Bakr O M, Mohammed O F. Compositional, processing, and interfacial engineering of nanocrystal- and quantum-dot-based perovskite solar cells. *Chem Mater*, 2019, 31: 6387–6411
- 28 Jagadeeswararao M, Swarnkar A, Markad G B, et al. Defect-mediated electron-hole separation in colloidal $\text{Ag}_2\text{S-AgInS}_2$ hetero dimer nanocrystals tailoring luminescence and solar cell properties. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 19461–19469
- 29 Bernechea M, Cao Y M, Konstantatos G. Size and bandgap tunability in Bi_2S_3 colloidal nanocrystals and its effect in solution processed solar cells. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 20642–20648
- 30 Pejova B, Grozdanov I. Three-dimensional confinement effects in semiconducting zinc selenide quantum dots deposited in thin-film form. *Mater Chem Phys*, 2005, 90: 35–46
- 31 Chernomordik B D, Marshall A R, Pach G F, et al. Quantum dot solar cell fabrication protocols. *Chem Mater*, 2017, 29: 189–198
- 32 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: 2206–2212
- 33 Pan Z X, Yue L, Rao H S, et al. Boosting the performance of environmentally friendly quantum dot-sensitized solar cells over 13% efficiency by dual sensitizers with cascade energy structure. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903696
- 34 Chuang C H M, Brown P R, Bulović V, et al. Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering. *Nat Mater*, 2014, 13: 796–801
- 35 Gao Y J, Zheng J H, Chen W J, et al. Enhancing PbS colloidal quantum dot tandem solar cell performance by graded band alignment. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 5729–5734
- 36 Park D, Yim S. Cascaded band alignments of PbS heterojunction layers for improved performance of PbS quantum dot solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2020, 208: 110363
- 37 Peng W X, Du J, Pan Z X, et al. Alloying strategy in Cu-In-Ga-Se quantum dots for high efficiency quantum dot sensitized solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 5328–5336
- 38 Du J, Du Z L, Hu J S, et al. Zn-Cu-In-Se quantum dot solar cells with a certified power conversion efficiency of 11.6%. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4201–4209
- 39 Zhou R, Wan L, Niu H H, et al. Tailoring band structure of ternary $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ quantum dots for highly efficient sensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2016, 155: 20–29
- 40 Song X H, Ma Z A, Li L X, et al. Aqueous synthesis of alloyed $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ colloidal quantum dots and their *in-situ* assembly within mesoporous TiO_2 for solar cells. *Sol Energy*, 2020, 196: 513–520
- 41 Badawi A. Photoacoustic study of alloyed $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ quantum dots sensitized solar cells electrodes. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2016, 27: 7899–

7907

- 42 Zhai G M, Church C P, Breeze A J, et al. Quantum dot PbS_{0.9}Se_{0.1}/TiO₂ heterojunction solar cells. *Nanotechnology*, 2012, 23: 405401
- 43 Lu C H, Biesold-McGee G V, Liu Y, et al. Doping and ion substitution in colloidal metal halide perovskite nanocrystals. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 4953–5007
- 44 Voznyy O, Zhitomirsky D, Stadler P, et al. A charge-orbital balance picture of doping in colloidal quantum dot solids. *ACS Nano*, 2012, 6: 8448–8455
- 45 Ning Z J, Zhitomirsky D, Adinolfi V, et al. Graded doping for enhanced colloidal quantum dot photovoltaics. *Adv Mater*, 2013, 25: 1719–1723
- 46 Stavrinadis A, Rath A K, de Arquer F P G, et al. Heterovalent cation substitutional doping for quantum dot homojunction solar cells. *Nat Commun*, 2013, 4: 2981
- 47 Liu H, Zhitomirsky D, Hoogland S, et al. Systematic optimization of quantum junction colloidal quantum dot solar cells. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 151112
- 48 Lee J W, Son D Y, Ahn T K, et al. Quantum-dot-sensitized solar cell with unprecedentedly high Photocurrent. *Sci Rep*, 2013, 3: 1050
- 49 Abate M A, Dehvari K, Chang J Y, et al. Aqueous synthesis of Mn-doped CuInSe₂ quantum dots to enhance the performance of quantum dot sensitized solar cells. *Dalton Trans*, 2019, 48: 16115–16122
- 50 Ganguly A, Nath S S, Choudhury M. Enhanced efficiency in swift heavy ion irradiated CdS quantum dots sensitized solar cell. *IEEE Photon Technol Lett*, 2018, 30: 1735–1738
- 51 Wang J, Li Y, Shen Q, et al. Mn doped quantum dot sensitized solar cells with power conversion efficiency exceeding 9%. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 877–886
- 52 Swarnkar A, Mir W J, Nag A. Can B-site doping or alloying improve thermal- and phase-stability of all-inorganic CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskites? *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 286–289
- 53 Klug M T, Milot R L, Patel J B, et al. Metal composition influences optoelectronic quality in mixed-metal lead-tin triiodide perovskite solar absorbers. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 1776–1787
- 54 van de Lagemaat J, Frank A J. Nonthermalized electron transport in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films: Transient photocurrent and random-walk modeling studies. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 11194–11205
- 55 Kim S K, Son M K, Park S Y, et al. Enhanced performance of Al₂O₃ coated ZnO nanorods in CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cell. *Mater Chem Phys*, 2014, 143: 1404–1409
- 56 Ren Z W, Wang J, Pan Z X, et al. Amorphous TiO₂ buffer layer boosts efficiency of quantum dot sensitized solar cells to over 9%. *Chem Mater*, 2015, 27: 8398–8405
- 57 Ramachari D, Esparza D, López-Luke T, et al. Synthesis of co-doped Yb³⁺-Er³⁺:ZrO₂ upconversion nanoparticles and their applications in enhanced photovoltaic properties of quantum dot sensitized solar cells. *J Alloys Compd*, 2017, 698: 433–441
- 58 Brennan T P, Trejo O, Roelofs K E, et al. Efficiency enhancement of solid-state PbS quantum dot-sensitized solar cells with Al₂O₃ barrier layer. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7566–7571
- 59 Chen K Q, Jin W, Zhang Y P, et al. High efficiency mesoscopic solar cells using CsPbI₃ perovskite quantum dots enabled by chemical interface engineering. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 3775–3783
- 60 Zhou R, Xu J, Huang F, et al. A novel anion-exchange strategy for constructing high performance PbS quantum dot-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 2016, 30: 559–569
- 61 Weidman M C, Yager K G, Tisdale W A. Interparticle spacing and structural ordering in superlattice PbS nanocrystal solids undergoing ligand exchange. *Chem Mater*, 2015, 27: 474–482
- 62 Sytnyk M, Yakunin S, Schöfberger W, et al. Quasi-epitaxial metal-halide perovskite ligand shells on PbS nanocrystals. *ACS Nano*, 2017, 11: 1246–1256
- 63 Qiao F, Xie Y, Weng Z, et al. Ligand engineering of colloid quantum dots and their application in all-inorganic tandem solar cells. *J Energy Chem*, 2020, 50: 230–239
- 64 Xiao J W, Ma S, Yu S, et al. Ligand engineering on CdTe quantum dots in perovskite solar cells for suppressed hysteresis. *Nano Energy*, 2018, 46: 45–53
- 65 Kovalenko M V, Scheele M, Talapin D V. Colloidal nanocrystals with molecular metal chalcogenide surface ligands. *Science*, 2009, 324: 1417–1420

- 66 Xue J, Lee J W, Dai Z, et al. Surface ligand management for stable FAPbI₃ perovskite quantum dot solar cells. *Joule*, 2018, 2: 1866–1878
- 67 Zhang X, Jia D, Hägglund C, et al. Highly photostable and efficient semitransparent quantum dot solar cells by using solution-phase ligand exchange. *Nano Energy*, 2018, 53: 373–382
- 68 Selopal G S, Zhao H, Wang Z M, et al. Core/shell quantum dots solar cells. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1908762
- 69 Marandi M, Hossein Abadi S. Aqueous synthesis of colloidal CdSe_xTe_{1-x}-CdS core-shell nanocrystals and effect of shell formation parameters on the efficiency of corresponding quantum dot sensitized solar cells. *Sol Energy*, 2020, 209: 387–399
- 70 Shi L, Yan Z W. Conversion efficiency of strained core/shell quantum dot solar cell: Converting from type-I to type-II structures. *J Appl Phys*, 2019, 125: 174302
- 71 Liu N, Li S X, Ye Y C, et al. Enhanced performance of a solar cell based on a layer-by-layer self-assembled luminescence down-shifting layer of core-shell quantum dots. *Chin Phys B*, 2018, 27: 127303
- 72 Yang J W, Wang J, Zhao K, et al. CdSeTe/CdS type-I core/shell quantum dot sensitized solar cells with efficiency over 9%. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 28800–28808
- 73 Neo D C J, Cheng C, Stranks S D, et al. Influence of shell thickness and surface passivation on PbS/CdS core/shell colloidal quantum dot solar cells. *Chem Mater*, 2014, 26: 4004–4013
- 74 Mao X L, Yu J G, Xu J, et al. Enhanced performance of all solid-state quantum dot-sensitized solar cells *via* synchronous deposition of PbS and CdS quantum dots. *New J Chem*, 2020, 44: 505–512
- 75 Wang J, Mora-Seró I, Pan Z, et al. Core/shell colloidal quantum dot exciplex states for the development of highly efficient quantum-dot-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15913–15922
- 76 Zhou R, Niu H, Zhang Q, et al. Influence of deposition strategies on CdSe quantum dot-sensitized solar cells: A comparison between successive ionic layer adsorption and reaction and chemical bath deposition. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 12539–12549

Band and interface engineering for quantum dot solar cells

ZHOU Ru¹, LI XiaoZhang¹, HU LiuSen² & ZHU Jun³

¹ School of Electrical Engineering and Automation, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

² Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

³ Academy of Opto-Electric Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

Semiconductor quantum dots (QDs) have received tremendous attention for solar cells owing to their excellent physical and chemical properties. In quantum dot solar cells (QDSCs), the low charge separation efficiency and low charge collection efficiency are two critical factors that greatly restrict their photovoltaic performance. Band engineering and interface engineering are of great significance for accelerating the separation of photogenerated electron-hole pairs and improving the efficiency of carrier collection to improve the performance of QDSCs. This article reviews the applications of band engineering and interfaces engineering for performance optimization from the perspectives of materials, films, and devices. Firstly, the features of QDs and the working principle and device structure of QDSCs are introduced. Secondly, based on the latest research progress of QDSCs, we overview the specific strategies of the band and interface engineering as well as their positive roles in improving the device performance. Finally, the correlation between band and interface issues and the further research direction of the band and interface engineering for QDSCs prospects are discussed.

quantum dot, solar cell, band engineering, interface engineering

doi: [10.1360/SST-2021-0063](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0063)