



## 原子层沉积的超薄InN强化量子点太阳能电池的界面输运

李晔 王茜茜 卫会云 仇鹏 何荧峰 宋祎萌 段彰 申诚涛 彭铭曾 郑新和

## Enhancement of interface transportation for quantum dot solar cells using ultrathin InN by atomic layer deposition

Li Ye Wang Xi-Xi Wei Hui-Yun Qiu Peng He Ying-Feng Song Yi-Meng Duan Zhang Shen Cheng-Tao Peng Ming-Zeng Zheng Xin-He

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 187702 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210554

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210554>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 气相沉积技术在原子制造领域的发展与应用

Development and application of vapor deposition technology in atomic manufacturing

物理学报. 2021, 70(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201436>

#### Al纳米颗粒表面等离子体对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

#### 锡基钙钛矿太阳能电池载流子传输层的探讨

Carrier transport layers of tin-based perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(3): 038801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201219>

#### n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells

物理学报. 2019, 68(15): 158803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

#### 高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

#### CdS/CdMnTe太阳能电池异质结界面与光电性能的第一性原理计算

First-principles study of interface interaction and photoelectric properties of the solar cell heterojunction CdS/CdMnTe

物理学报. 2021, 70(16): 166302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210268>

# 原子层沉积的超薄 InN 强化量子点 太阳能电池的界面输运\*

李晔# 王茜茜# 卫会云 仇鹏 何茨峰 宋祎萌  
段彰 申诚涛 彭铭曾 郑新和†

(北京科技大学数理学院, 磁光电复合材料与界面科学北京市重点实验室, 北京 100083)

(2021 年 3 月 23 日收到; 2021 年 4 月 13 日收到修改稿)

量子点敏化太阳能电池具有重要的潜在应用, 但仍存在界面输运、稳定性和效率改善的挑战. 本文采用等离子增强原子层沉积技术在低温下 (170—230 °C) 制备了 InN, 并将其插入至 CdSeTe 量子点太阳能电池光阳极的 FTO/TiO<sub>2</sub> 界面处, 进行了原子层沉积窗口和电池性能改善的物理机理研究. 结果表明, 引入 InN 超薄层后的电池效率整体有明显提升, 并且促进了电子的输运, 填充因子明显增加. 同时, 加速了电子抽取、转移和分离, 降低了电荷复合的可能性. 对插入的 InN 沉积温度和厚度对电池性能的影响进行了深入分析, 并对背后的物理机理进行了讨论.

**关键词:** InN, 原子层沉积, 填充因子, 界面输运

**PACS:** 77.84.Bw, 81.15.-z, 84.60.Jt, 73.40.-c

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210554

## 1 引言

量子点太阳能电池 (quantum dot solar cells, QDSCs) 有很多优势, 主要在于其量子点 (quantum dots, QDs) 制备简单、生产成本低, 并且具有独特的量子限域效应、热电子抽取以及多激子效应等<sup>[1,2]</sup>. 目前, 转换效率的提高主要得益于改善表面或界面性能, 或者新的 QDs 材料、电解质添加剂和对电极结构<sup>[3-12]</sup>. 基于 QDs 的光伏器件理论光电转化效率高达 44%, 突破了 Shockley-Queisser 极限 (31%). 但目前 QDSCs 的实际效率最高只达到 15.2%<sup>[13]</sup>. 实际电池的效率与理论值存在差距的原因主要是材料及制备工艺等问题, 使 QDs 存在较大的表面

缺陷态, 导致在光阳极部分电荷复合严重, 并使得电池的光伏性能下降. 由此, 为提升电池性能, 科研人员们展开了对 QDs 及其界面的修饰问题研究<sup>[14-16]</sup>.

Martinson 等<sup>[17]</sup> 将原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 技术应用于染料敏化太阳能电池的光阳极, 在阳极氧化铝 (AAO) 模版表面沉积 ZnO. 对比传统的 ZnO 基的电池, 引入 ZnO 纳米薄膜使开路电压 (open circuit voltage,  $V_{oc}$ ) 显著提高, 光电转换效率达到 1.6%. Wu 等<sup>[18]</sup> 将原子层沉积制备的 TiO<sub>2</sub> 阻挡层引入钙钛矿太阳能电池中, 使电池的填充因子 (fill factor,  $FF$ ) 提高到 72%, 相应的光电转换效率为 12.56%. Brennan 等<sup>[19]</sup> 在染料敏化太阳能中引入 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻挡层, 研究发现不同循环周期生长的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜阻挡层对  $V_{oc}$  有

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0703700)、国家自然科学基金青年基金 (批准号: 52002021) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: FRF-TP-20-016A2) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: xinhezhen@ustb.edu.cn

较大影响,其中20次ALD循环(厚度约4 Å)的薄膜使器件 $V_{oc}$ 提升了100 mV.

最近几年,由于III族氮化物半导体体系(GaN, AlN, InN以及它们的合金等)的低温应用潜在性,使用ALD制备氮化物薄膜的研究备受瞩目.其中,将它们应用在高电子迁移率晶体管的AlN钝化、发光二极管的缓冲层、太阳能电池以及探测器等方面取得了重要进展<sup>[20,21]</sup>.本课题组利用等离子体增强原子层沉积(plasma enhanced atomic layer deposition, PEALD)生长的超薄AlN作为QDSCs光阳极的钝化层,起到界面修饰作用,钝化TiO<sub>2</sub>/QDs的表面缺陷,抑制TiO<sub>2</sub>/电解质和QDs/电解质界面处的光电子复合.结果表明,引入AlN钝化后显著提高了FF和 $V_{oc}$ ,其中,5个ALD循环的AlN薄层对CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> QDSCs的提升最大,为9.31%, $V_{oc}$ 为679 mV,分别高于参考电池的8.27%和619 mV<sup>[22]</sup>.另外,考虑到InN半导体薄膜具有更高的电子漂移速度和迁移率<sup>[23-25]</sup>,对界面输运具有一定的强化.本文首次提出利用PEALD技术在CdSeTe基QDSCs的光阳极界面处,即掺氟的二氧化锡(fluorine doped tin dioxide, FTO)导电玻璃与电子传输层TiO<sub>2</sub>的界面处沉积InN超薄层,以期改善电池器件的性能并探讨背后的物理机理.研究发现,引入InN超薄层后的电池效率整体均有明显提升,这与InN超薄层的引入可以促进电子的输运,加速电子抽取、转移和分离,降低电荷复合的原因有关.

## 2 实验部分

### 2.1 样品制备

制备CdSeTe QDs的试剂和材料包括来自Sigma Aldrich的油胺(OAm, 80%—90%)和碲粉(Te, 99.99%)及从Alfa Aesar购买的硒粉(Se, 99.99%)、氧化镉(CdO, 99.99%)、油酸(OA, 90%)、巯基乙酸(TGA, 99%).制备电解液的试剂包括来自国药集团试剂有限公司的液体石蜡、石油醚、九水合硫化钠(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O, ≥ 98%)、二水合乙酸锌(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ≥ 99%)、硫粉(S, ≥ 99.5%)、无水甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、丙酮(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)、二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、三氯甲烷(CHCl<sub>3</sub>). QDSCs的透明电极为从 Pilkington 购买的导电

玻璃(FTO, 14 Ω/square).

制备样品的具体步骤如下:首先,清洗FTO衬底,然后在FTO上沉积InN,选择不同的沉积条件,包括不同温度(200, 250和300 °C)以及不同循环次数(5, 10和15 cycles).其次,制备QDSCs,第一步为TiO<sub>2</sub>光阳极的制作,在沉积过InN的FTO表面上,采用丝网印刷的方式丝印4层透明层及2层散射层.第二步为QDs的合成,首先需要制备Cd源、Se源、Te源作为前驱物,再将三源前驱物反应合成CdSeTe QDs.第三步为电解液的配置,其成分为2 mol/L Na<sub>2</sub>S, 2 mol/L 硫粉和0.2 mol/L KCl,配置为水溶液.第四步为Cu<sub>2</sub>S对电极的制备,将黄铜片(铜锌合金)利用压片机压平整,清洗干净后裁成1.5 cm × 2.5 cm大小.最后一步取出制备好的光阳极和对电极,在它们中间加入电解液制成具有三明治结构的QDSCs.

### 2.2 表征手段

用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)来分析样品的形貌,用Keithley2400源表和太阳光模拟器(science tech)在一个标准太阳光下(AM 1.5 G)表征电流-电压特性曲线( $J-V$ ),用PV Measurement QEX10测试量子效率,其大小可以反映出光生载流子的分析效率及载流子的输运效率<sup>[26]</sup>.用电化学工作站测电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS),从而可以获得电容、界面交换电阻、电子传输电阻等各个参数<sup>[27,28]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 QDs的合成与表征

CdSeTe QDs的合成过程参照我们之前的方法<sup>[12]</sup>.对合成后的CdSeTe QDs进行高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscope, HRTEM)表征,具体结果如图1(a)和图1(b)所示.由图1(a)可观察到,QDs是均匀分散的,且有着几乎相同的粒径尺寸.从图1(b)可以清晰看到,CdSeTe QDs有着很好的结晶性,并可测量出其粒径大小约为5 nm.对CdSeTe QDs进行了稳态荧光光谱(PL)测试,结果如图1(c)所示.从PL测试图谱可发现,CdSeTe QDs的发射

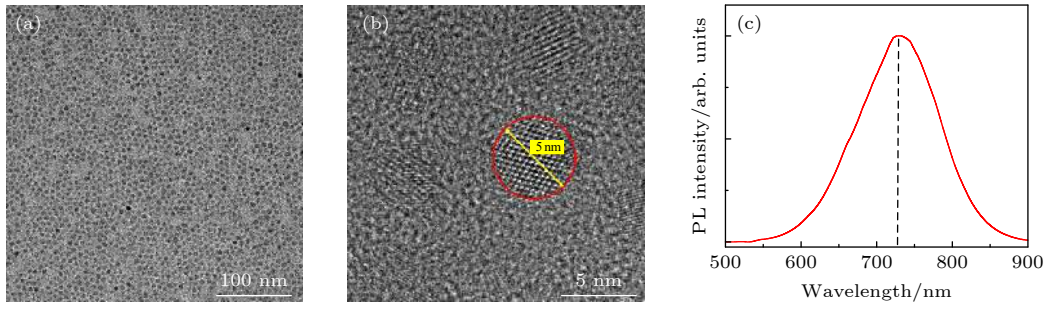


图 1 CdSeTe QDs 的 (a) TEM 图、(b) HRTEM 图和 (c) 稳态 PL 图

Fig. 1. (a) TEM image, (b) HRTEM image, and (c) steady-state PL image of CdSeTe quantum dots.

峰位置在 730 nm 左右, 通过 (1) 式计算可以得到 CdSeTe QDs 的禁带宽度约为 1.45 eV. 与文献 [29] 中测得 CdSeTe QDs 的禁带宽度为 1.55 eV 基本保持一致.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

其中,  $E_g$  为禁带宽度,  $h$  是普朗克常数,  $c$  为光速,  $\lambda$  为荧光波长.

### 3.2 不同沉积温度下沉积的 InN 对电池的影响

图 2(a) 为 QDSCs 的光阳极结构示意图. 当太阳光照射在 QDSCs 表面时, QDs 价带上的电子受到激发跃迁至导带位置, 继而注入至金属氧化物 TiO<sub>2</sub> 的导带上再经由 InN 超薄层传输至外电路. 本文在 FTO/TiO<sub>2</sub> 界面处利用 PEALD 技术沉积不同条件的 InN 薄膜, 并分析超薄 InN 插入后 QDSCs 的性能变化和物理机理.

图 2(b) 所示为 QDSCs 光阳极截面图. 本文使

用的是经过优化后的 TiO<sub>2</sub> 介孔膜, 可以看出, 丝印的 TiO<sub>2</sub> 介孔薄膜明显分为两层, 下层为使用小纳米颗粒 (P25) 浆料刮涂的透明层, 尺寸约为 13.8  $\mu\text{m}$ . 由于比表面积较大, 该部分主要用来负载 QDs. 上层为散射层, 尺寸约为 3.61  $\mu\text{m}$ . 散射层使用大纳米颗粒 (P400) 浆料刮涂形成, 其作用是增强对太阳光的散射, 从而提升 QDSCs 对太阳光的利用率. 图中 TiO<sub>2</sub> 介孔膜最下端的白色部分即为 FTO, 在二者交界处为沉积的 InN 超薄层.

在我们之前的工作中 [30], 通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对比观察在不同沉积温度 (200, 250 和 300  $^{\circ}\text{C}$ ) 下 Si 衬底上生长的 InN 薄膜样品, 发现在 200  $^{\circ}\text{C}$  时, InN 形成了大小均匀的晶粒, 且晶粒之间相互独立, 趋于形成连续的 InN 薄膜, In 金属团聚现象较少. 因此 InN 的沉积温度不宜过高, 温度在 200  $^{\circ}\text{C}$  左右较为合理. 于是我们继续探索在不同温度 (170, 200 和 230  $^{\circ}\text{C}$ ) 下沉积相同厚度 (10 cycles) 的 InN 薄膜对电池性能的影响.

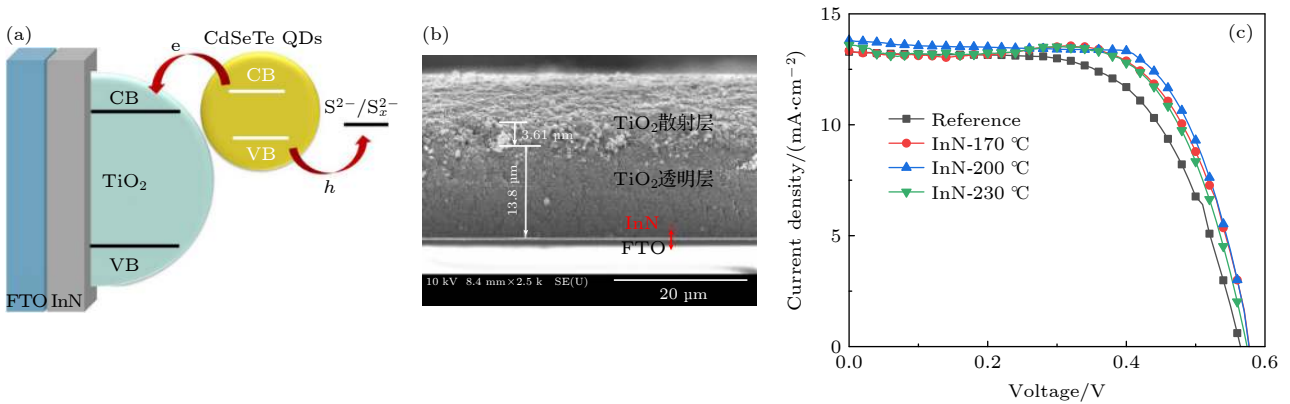


图 2 (a) QDSCs 的光阳极结构示意图; (b) 光阳极 SEM 截面图; (c) 基于不同 InN 沉积温度的 QDSCs 的  $J-V$  测试曲线

Fig. 2. (a) Diagram of photoanode structure of QDSCs; (b) SEM cross section of photoanode; (c)  $J-V$  test curves of QDSCs based on different InN deposition temperatures.

图 2(c) 为基于不同 InN 沉积温度的 QDSCs 的  $J$ - $V$  测试曲线, 图中的 Reference 曲线为未沉积 InN 超薄层的 QDSCs 参考曲线. 表 1 是引入不同温度下生长的 InN 超薄层的电池的  $J$ - $V$  测试参数, 综合表 1 中的效率数据可以看出, 引入 InN 超薄层后的电池能量转换效率整体上均有明显提升, 其中在 200 °C 下沉积的 InN 传输层相对效率提升得最大, 从原来的 4.68% 提升至 5.47%. 同时, 测量得到短路电流密度 (short-circuit current density,  $J_{sc}$ ) 为 14.43 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  为 0.58 V, 计算得到  $FF$  为 69.98%.  $FF$  计算公式为

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} \times V_{oc}}, \quad (2)$$

其中  $FF$  是填充因子,  $P_m$  是电池最大输出功率,  $J_{sc}$  是短路电流密度,  $V_{oc}$  是开路电压. 对比参考电池和在 200 °C 下沉积 InN 薄膜的电池, 由表 1 中的参数可以看出;  $J_{sc}$  由 13.28 mA/cm<sup>2</sup> 提升至 14.43 mA/cm<sup>2</sup>, 变化不大;  $V_{oc}$  由 0.56 V 提升至 0.58 V, 同样变化不大; 而  $FF$  由 62.37% 提升至 69.98%, 变化较大. 由此可知, 电池效率的提高主要是由于  $FF$  提升较大.

表 1 不同温度下生长的 InN 超薄层的电池的  $J$ - $V$  测试参数

Table 1.  $J$ - $V$  test parameters of InN ultra-thin layer batteries grown at different temperatures.

Samples	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	$FF/\%$	$\eta/\%$
Reference	13.28	0.56	62.37	4.68
InN-170 °C	13.33	0.58	67.98	5.23
InN-200 °C	14.43	0.58	69.98	5.47
InN-230 °C	13.59	0.57	66.55	4.68

### 3.3 不同沉积厚度的 InN 对电池的影响

实验探索得出, 在不同温度下沉积 InN 超薄层对 QDSCs 性能的提升有一定作用, 其中 200 °C 相对最好, 且对  $FF$  的提升也有较大影响. 因此, 本文将固定沉积温度为 200 °C, 进一步探索 PEALD 技术沉积不同厚度 InN 超薄层对电池性能的影响, 并讨论其提升机制.

由于 PEALD 技术在薄膜沉积过程中的独特性, 具有表面自限制的特点, 前驱体以交替脉冲形式通向反应腔, 因此本文以其循环次数, 即 cycles 数目来控制厚度特征. 将 InN 的沉积温度固定

为 200 °C, 在 FTO 衬底上沉积了不同厚度 (5, 10 和 15 cycles) 的 InN 超薄层并制备电池进行测试. 图 3(a) 所示为引入不同厚度 (5, 10 和 15 cycles) 的 InN 超薄层的 QDSCs 的  $J$ - $V$  曲线, Reference 曲线为不引入 InN 超薄层的参考电池特性曲线. 通过对比表 2 中的测试参数可以看出, 在 200 °C 温度下沉积的不同厚度的 InN 超薄层相比于参考电池来说, 器件能量转换效率均有大幅提升, 其中沉积了 10 cycles InN 的电池效率提升最为明显, 由 4.68% 提升至 5.47%. 对比  $J_{sc}$  可发现, 引入 InN 超薄层的电池与参考电池相差不大, 主要是  $FF$  有较大的提升, 从而导致了效率的大幅提升. 而影响  $FF$  大小的因素主要有两点, 一是电池的电解质种类, 本文所制备的电池均使用同一种电解质, 因此此因素不考虑. 另一点影响因素为电池系统阻抗大小, 而本文恰是在光阳极中的 FTO/TiO<sub>2</sub> 界面处引入 InN 超薄层, InN 半导体薄膜本身具有高电子迁移率等特点. 因此, 可以确定是由于 InN 的引入改善了电池系统的阻抗, 也明确了下一步将重点探索电池系统阻抗问题.

表 2 不同厚度的 InN 太阳能电池的  $J$ - $V$  测试参数  
Table 2.  $J$ - $V$  test parameters of InN solar cells with different thicknesses.

Samples	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	$FF/\%$	$\eta/\%$
Reference	13.28	0.56	62.37	4.68
5 cycles	14.41	0.58	62.48	5.18
10 cycles	14.43	0.58	69.98	5.47
15 cycles	14.29	0.55	60.85	4.77

图 3(b) 所示为引入不同厚度 InN 超薄层的 QDSCs 的量子效率测试曲线. 可以看出, 是否引入 InN 超薄层对于电池的光响应范围没有影响, 均在 300—900 nm 之间, 这与 QDs 敏化剂的吸收范围一致. 进一步观察图 3(b) 可以发现, 在 400—600 nm 波段对于光吸收转换效率较高, 在 500 nm 左右达到峰值. 如表 3 所列, 当入射光为 500 nm 时, 各个电池的量子效率中没有引入 InN 的电池光电转换效率最低, 仅为 33.61%. 随着不同厚度的 InN 超薄层的引入, 电池的转换效率不断提升, 对于引入 10 cycles InN 超薄层的电池, 光电转换效率达到 47.78%, 而继续增加变至 15 cycles InN 时, 转换效率有所下降, 这可能是因为 InN 薄膜厚度的增加阻碍了电子的传输. 此次的  $QE$  测试所得

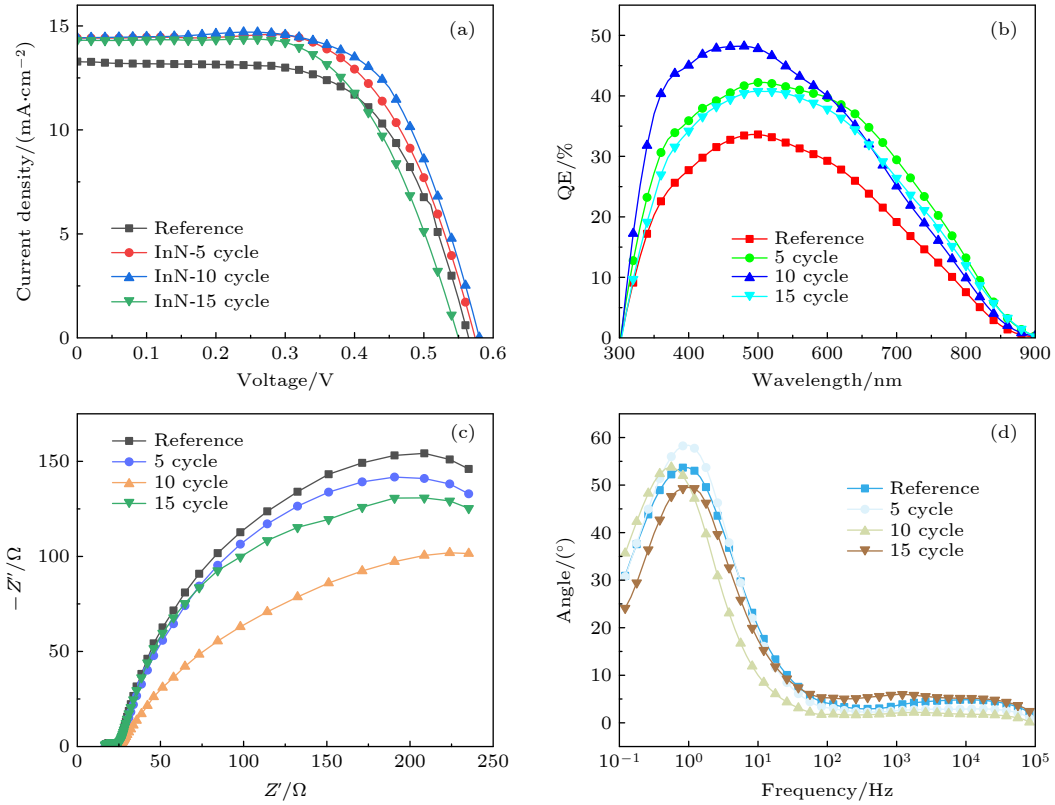


图 3 (a) 基于不同 InN 厚度的 QDSCs 的  $J-V$  曲线; (b) 基于不同厚度 InN 的 QDSCs 的量子效率; (c) 基于不同厚度 InN 的 QDSCs 的暗态 Nyquist 曲线; (d) 基于不同厚度 InN 的 QDSCs 的 Bode 曲线

Fig. 3. (a)  $J-V$  curves of QDSCs based on different InN thickness; (b) quantum efficiency of QDSCs based on different thickness of InN; (c) Nyquist curves of QDSCs based on different thicknesses of InN; (d) Bode curves of QDSCs based on different thicknesses of InN.

出的规律与  $J-V$  测试的结果符合, 引入 InN 超薄层对电池的性能有提升, 并且 10 cycles 的沉积条件对其提升效果最佳.

表 3 不同厚度的 InN 太阳能电池的 QE 测试参数  
Table 3. QE test parameters of InN solar cells with different thicknesses.

Samples	QE/%
Reference	33.61
5 cycles	42.20
10 cycles	47.78
15 cycles	40.76

为了进一步探究 InN 超薄层的引入如何影响 QDSCs 的电池系统内部性能, 对 QDSCs 的光阳极中电子的输运特性进行详细的研究. 图 3(c) 为在暗态环境中测试的 Nyquist 曲线, 可以观察到两个半圆, 从左至右分别为高频区、中低频区. 第 1 个高频区较小的半圆对应于对电极/电解质界面的电荷转移电阻 ( $R_{ct-CE}$ ), 而在本文的实验中, 所有的电池使用的对电极和电解液均相同, 因此该区

域对于电池的性能无影响, 不做分析. 相位为 0 的高频区可决定电池的串联电阻, 但通常串联电阻受电池接线等外界因素影响较大. 在中低频区第 2 个较大的半圆反映的是光阳极/电解液界面的传输阻抗 ( $R_{ct-TiO_2}$ ), 其中包括  $TiO_2/CdSeTe$ /电解液之间界面的电荷转移以及电子在  $TiO_2$  光阳极的输运情况.

观察表 4 可以发现, 参考电池的串联电阻 (series resistance,  $R_s$ ) 为  $18.29 \Omega$ , 引入不同厚度的 InN 超薄层后串联电阻与参考电池相比稍有下降, 其中 10 cycles InN 的电池系统串联电阻为  $17.68 \Omega$ , 但基本保持在测试误差范围之内. 对于光阳极的

表 4 EIS 拟合结果和载流子寿命  
Table 4. EIS fitting results and carrier lifetime.

Samples	$R_s/\Omega$	$R_{ct-TiO_2}/\Omega \cdot cm^{-2}$	$\tau_n/\%$
Reference	18.29	283.5	159.2
5 cycles	16.92	274	193.0
10 cycles	17.68	188.2	283.3
15 cycles	18.82	221	163.6

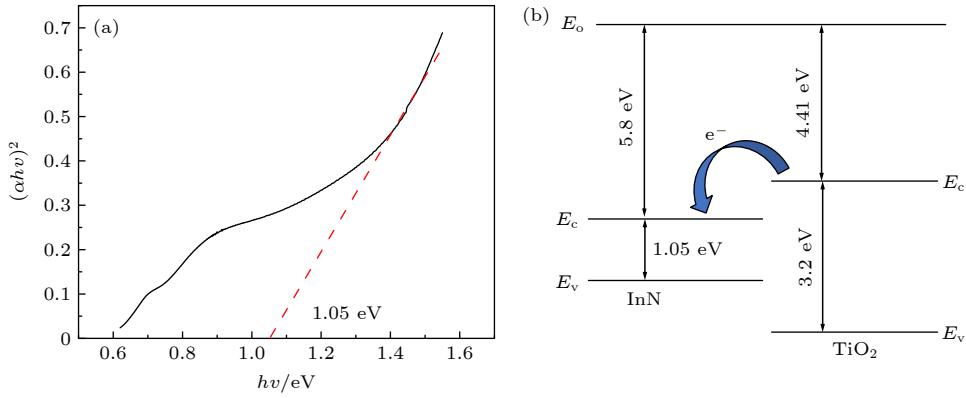


图 4 (a) 200 °C, 10 cycles InN 的吸收率; (b) InN-TiO<sub>2</sub> 的能带结构示意图

Fig. 4. (a) Absorbance of 200 °C, 10 cycles InN; (b) schematic diagram of the band structure of InN-TiO<sub>2</sub>.

传输阻抗而言, 可发现没有引入 InN 超薄层的参考电池的  $R_{ct-TiO_2}$  为 283.5 Ω/cm<sup>2</sup>, 而引入 5 cycles InN 的电池光阳极处的电阻与参考电池相比有所下降. 随着 InN 超薄层厚度增大至 10 cycles, 此时的  $R_{ct-TiO_2}$  达到最小, 为 188.2 Ω/cm<sup>2</sup>, 继续增加传输层厚度发现电阻有一定回升, 但仍小于参考电池的电阻.

本次测试是在光阳极的导电基底 FTO 处施加了负偏压, 电子由导电基底 FTO 注入薄膜内部. 因此, 电子的流动方向为 FTO-InN 超薄层-QDs TiO<sub>2</sub> 薄膜-电解液-对电极-FTO, 而引入 10 cycles InN 超薄层后, 发现其对整个电池系统的  $R_s$  影响较小, 变化均在误差范围. 但是  $R_{ct-TiO_2}$  明显变小, 说明 InN 的引入可以减小光阳极处的传输阻抗  $R_{ct-TiO_2}$ , 促进载流子的输运, 加速电子转移和分离, 从而提升了电池的性能. 这与在  $J-V$  测试的结果中  $FF$  的提升也相印证.

图 3(d) 是基于不同厚度 InN 的 QDSCs 的 Bode 曲线, 由图中曲线并结合 (3) 式可计算出电子寿命, 结果如表 4 所列. 通过计算对比可以发现, 参考电池的电子寿命为 159.2 ms, 随着 InN 超薄层的引入, 电子寿命逐步增加, 引入 10 cycles InN 的电池电子寿命最长, 达到 283.3 ms. 这样的结果也进一步印证了引入 InN 超薄层还可以一定程度提升少数寿命, 降低电荷复合的可能性.

$$\tau_n = \frac{1}{2\pi f_{\max}}, \quad (3)$$

其中,  $\tau_n$  为电子寿命,  $f_{\max}$  为中频峰对应的最大频率值.

为了从能带上解释 InN 的引入可以促进电子的转移, 对 200 °C 下生长 10 cycles InN 进行了吸收率测试, 结果如图 4(a) 所示. 通过 Tauc-plot 方法得到 InN 的禁带宽度为 1.05 eV, 相对于 InN 单晶半导体薄膜 0.7 eV 的禁带宽度偏大, 这可能与低温结晶的 InN 薄膜品质稍差和过薄的厚度有关 [31]. 另根据已有文献 [32] 可知, InN 的功函数约为 5.8 eV, 由此可画出 InN-TiO<sub>2</sub> 界面处的能带结构图 (图 4(b)). 从图 4(b) 可以看出, InN 的导带明显低于 TiO<sub>2</sub> 的导带, 结合 InN 高的电子迁移率, 可将 TiO<sub>2</sub> 中的电子快速转移到 InN, 并进一步将电子传输到 FTO. 这与表 3 中引入 10 cycles InN 样品较低的传输阻抗相对应.

## 4 结 论

利用 PEALD 沉积的 InN 超薄层可一定程度提升 CdSeTe 基 QDSCs 的光伏性能, InN 的不同沉积温度和厚度表现出不同的影响规律. 在一定厚度和沉积温度范围内, 引入 InN 超薄层后, 电池的转换效率皆有明显提升. 其中, 200 °C 和 10 cycles 条件下的 InN 薄膜较为理想, 由此获得的 CdSeTe 电池的转换效率可达 5.47%,  $FF$  高达 69.98%. 这些结果说明 InN 的引入, 可促进载流子的输运, 显著提升  $FF$ , 加速电子抽取, 并且减小光阳极处的传输阻抗  $R_{ct-TiO_2}$ .

## 参考文献

- [1] Tian J, Cao G 2013 *Nano Rev.* 4 22578
- [2] Beard M C, Luther J M, Semonin O E, Nozik A J 2013 *Acc.*

- Chem. Res.* **46** 1252
- [3] Gopi C V V M, Singh S, Reddy A E, Kim H J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 10036
- [4] Wei H, Wang G, Wu H, Luo Y, Li D, Meng Q 2016 *Acta Phys. Chim. Sin.* **32** 201
- [5] Jalali-Moghadam E, Shariatinia Z 2018 *Appl. Surf. Sci.* **441** 1
- [6] Pan Z, Rao H, Mora-Seró I, Bisquert J, Zhong X 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 7659
- [7] Jo I, Lee Y, Kim H, Ahn K 2021 *J. Alloys Compd.* **870** 159527
- [8] Salant A, Shalom M, Hod I, Faust A, Zaban A, Banin U 2010 *ACS Nano* **4** 5962
- [9] Wang G, Wei H, Shi J, Xu Y, Wu H, Luo Y, Li D, Meng Q 2017 *Nano Energy* **35** 17
- [10] Wang W, Feng W, Du J, Xue W, Zhang L, Zhao L, Li Y, Zhong X 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705746
- [11] Wei H, Li D, Zheng X, Meng Q 2018 *Chin. Phys. B* **27** 018808
- [12] Wei H, Wang G, Shi J, Wu H, Luo Y, Li D, Meng Q 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 14194
- [13] Song H, Lin Y, Zhang Z, Rao H, Wang W, Fang Y, Pan Z, Zhong X 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 4790
- [14] Liu Z, Miyauchi M, Uemura Y, Cui Y, Hara K, Zhao Z, Sunahara K, Furube A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 233107
- [15] Ito S, Murakami T N, Comte P, Liska P, Grätzel C, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2008 *Thin Solid Films* **516** 4613
- [16] Hart J N, Menzies D, Cheng Y B, Simon G P, Spiccia L 2006 *C.R. Chim.* **9** 622
- [17] Martinson A B F, Elam J W, Hupp J T, Pellin M J 2007 *Nano Lett.* **7** 2183
- [18] Wu Y, Yang X, Chen H, Zhang K, Qin C, Liu J, Peng W, Islam A, Bi E, Ye F, Yin M, Zhang P, Han L 2014 *Appl. Phys. Express* **7** 052301
- [19] Brennan T P, Tanskanen J T, Roelofs K E, To J W F, Nguyen W H, Bakke J R, Ding I K, Hardin B E, Sellinger A, McGehee M D, Bent S F 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 24138
- [20] Flack T J, Pushpakaran B N, Bayne S B 2016 *J. Electron. Mater.* **45** 2673
- [21] Florian C, Cignani R, Santarelli A, Filicori F, Longo F, Ieee 2013 *IEEE Mtt-S International Microwave Symposium Digest Seattle, WA, USA, June 2-7, 2013* p14021954
- [22] Wei H, Qiu P, Peng M, Wu Q, Liu S, An Y, He Y, Song Y, Zheng X 2019 *Appl. Surf. Sci.* **476** 608
- [23] Liu H, Wang X, Chen Z, Zheng X, Wang P, Sheng B, Wang T, Rong X, Li M, Zhang J, Yang X, Xu F, Ge W, Shen B 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 162102
- [24] Polyakov V M, Schwierz F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 032101
- [25] Haider A, Kizir S, Biyikli N 2016 *AIP Adv.* **6** 045203
- [26] Bai Y M, Chen N F, Dai S Y, Yao J X 2014 *Physical Fundamentals of Solar Cells* (Beijing: Mechanical Industry Press) p108 (in Chinese) [白一鸣, 陈诺夫, 戴松元, 姚建曦. 2014 太阳能电池物理基础 (北京: 机械工业出版社) 第108页]
- [27] Adachi M, Sakamoto M, Jiu J, Ogata Y, Isoda S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 13872
- [28] Bard A, Faulkner L 2000 *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd Ed.) (New York: John Wiley & Sons) pp580-650
- [29] Pan Z, Zhao K, Wang J, Zhang H, Feng Y, Zhong X 2013 *ACS Nano* **7** 5215
- [30] An Y, He Y, Wei H, Liu S, Li M, Song Y, Qiu P, Rehman A, Zheng X, Peng M 2019 *Results Phys.* **12** 804
- [31] Singh T, Lehnen T, Leuning T, Sahu D, Mathur S 2014 *Appl. Surf. Sci.* **289** 27
- [32] Chang Y, Lu Y, Hong Y, Kuo C, Gwo S, Yeh J 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 043710

# Enhancement of interface transportation for quantum dot solar cells using ultrathin InN by atomic layer deposition\*

Li Ye #    Wang Xi-Xi #    Wei Hui-Yun    Qiu Peng    He Ying-Feng  
Song Yi-Meng    Duan Zhang    Shen Cheng-Tao  
Peng Ming-Zeng    Zheng Xin-He †

(Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, School of Mathematics and Physics,  
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

( Received 23 March 2021; revised manuscript received 13 April 2021 )

## Abstract

Quantum dot-sensitized solar cells have gained rapid development which could produce potential applications. Although they have a theoretical photoelectric conversion efficiency of 44%, there is still a considerable gap in comparison with corresponding practical solar cells, which is mainly due to the fact that the interface transfer, stability and efficiency improvement are still facing some problems. In particular, the carrier recombination loss at the cell interface seriously hinders the quantum dot-sensitized solar cells from developing. In this work, an ultra-thin layer of InN prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition is inserted into the FTO/TiO<sub>2</sub> interface of the photoanode of CdSeTe based quantum dot-sensitized solar cells to improve the performance of the photoanode structure, and physical mechanism behind the device is discussed. We first investigate the effects of different deposition temperatures (170, 200 and 230 °C) on the cell performance of InN films. While the InN ultra-thin layer is deposited at 200 °C, an enhancement of 16.9% in conversion efficiency is achieved as compared with the reference group. Then, the effects of different thickness (5, 10, and 15 cycles) on the cell are investigated at a fixed deposition temperature of 200 °C. Additionally, an improvement of fill factor for the device after an introduction of InN layer is observed. This enhancement is further convinced by an apparent reduction of series resistance extracted by the Nyquist curve. The significant increase in fill factor indicates that the introduction of InN accelerates the extraction, transfer and separation of electrons, and reduces the possibility of photon-generated carriers recombination. However, the insertion of InN deposition temperature and thickness have a certain range of enhancement in the cell performance, and further investigation of the mechanism will be carried out.

**Keywords:** InN, atomic layer deposition, fill factor, interface transport

**PACS:** 77.84.Bw, 81.15.-z, 84.60.Jt, 73.40.-c

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210554

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0703700), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52002021), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. FRF-TP-20-016A2).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [xinhezhen@ustb.edu.cn](mailto:xinhezhen@ustb.edu.cn)