

新型硒化锑材料及其光伏器件研究进展

薛丁江 石杭杰 唐江

Recent progress in material study and photovoltaic device of Sb_2Se_3

Xue Ding-Jiang Shi Hang-Jie Tang Jiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038406 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038406

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038406>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展

Recent progress in research on solid organotinorganic hybrid solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

溶剂对钙钛矿薄膜形貌和结晶性的影响研究

Effect of solvent on the perovskite thin film morphology and crystallinity

物理学报.2015, 64(3): 038403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038403>

钙钛矿太阳能电池中 S 形状安特性研究

S-shaped current-voltage characteristics in the perovskite solar cell

物理学报.2015, 64(3): 038402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038402>

平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

Recent advances in planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038401>

胆甾液晶掺杂活性层对有机太阳能电池性能的影响

Efficiency improvement in organic solar cells by doping cholesteric liquid crystal

物理学报.2014, 63(24): 248403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248403>

专题: 新型太阳能电池专题

新型硒化锑材料及其光伏器件研究进展*

薛丁江 石杭杰 唐江†

(华中科技大学, 武汉光电国家实验室(筹), 武汉 430074)

(2014年10月20日收到; 2015年1月15日收到修改稿)

硒化锑(Sb_2Se_3)是一种二元单相化合物, 原料储量大、毒性低、价格便宜; 同时其禁带宽度合适(~ 1.15 eV), 吸光系数大($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 长晶温度低, 非常适合制作新型低成本低毒的薄膜太阳能电池, 理论光电转换效率可达30%以上. 目前文献报道的 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池效率已达3.7%, 初步证明了 Sb_2Se_3 材料在薄膜太阳能电池应用方面的巨大潜力. 本文综述了近年来 Sb_2Se_3 太阳能电池的研究进展, 着重介绍了 Sb_2Se_3 的材料特性和薄膜制备及相关理论研究, 阐述了不同结构电池器件的研究进展, 并对其发展趋势进行了展望.

关键词: 硒化锑, 薄膜太阳能电池

PACS: 84.60.Jt, 78.56.-a, 85.30.-z

DOI: 10.7498/aps.64.038406

1 引言

近年来, 化合物薄膜太阳能电池因具有材料用量少、制备能耗低、弱光和高温发电性能好、产品轻质可柔性等优势, 从而成为太阳能电池中的热点研究领域. 当前的化合物薄膜太阳能电池主要有碲化镉(CdTe)和铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池. CdTe 太阳能电池实验室效率记录为21.0%, 并可实现 $\$0.55/\text{W}_\text{P}$ 的生产, 有很强的市场竞争力, 但Cd有毒且Te资源非常稀缺, 难以大范围应用. CIGS太阳能电池的光电转换效率达到21.7%, 超过多晶硅电池效率记录(20.4%); 但原材料In与Ga价格昂贵, 且其为四元体系, 生产工艺复杂, 产品良率有待提高.

近几年兴起的铜锌锡硫硒(CZTSSe)太阳能电池, 利用储量巨大、价格低廉的Zn和Sn代替CIGS中的In, 并取得了12.7%的光电转换效率记录^[1]. 但CZTSSe为五元体系, 热力学稳定区间小, 薄膜组分和晶格缺陷的控制过于复杂, 导致材料中杂质和缺陷过多, 效率的进一步提升困难. 最近的研究热点钙钛矿太阳能电池, 利用简单的溶液旋涂方法

制作出光电转化效率超过17.9%的器件^[2], 是当前太阳能电池研究中的明星材料. 但是, 钙钛矿太阳能电池的吸光材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (包括其他Pb基有机-无机杂化钙钛矿材料)含有有毒元素Pb且能溶于水, 同时具有环境敏感性和较低的热力学稳定性^[3], 距离市场应用仍有一段距离.

除了上述热点研究的CZTSSe以外, 人们对其他绿色无毒, 储量丰富, 价格低廉的新材料也进行了积极的探索. 例如 Cu_2O 因原料丰富及低成本的薄膜制备工艺使其成为重点研究的吸收层材料之一, 然而 Cu_2O 高达2.17eV的禁带宽度使其不太适合于单结太阳能电池, 其理论光电转换效率只有20%^[4]. FeS_2 材料绿色无毒、具有合适的禁带宽度和高的吸收系数, 然而由于其表面易于形成S空位成为深缺陷能级^[5], 因此目前 FeS_2 电池器件的最高转换效率仅仅只有2.8% (为光化学电池). 另一种二元材料SnS虽然近期取得了认证效率达4.4%的薄膜电池器件, 但SnS在制备过程中易形成 Sn_2S_3 和 SnS_2 杂相^[6], 势必影响其效率的进一步提升及今后的工业化生产. 另外这三个材料都已经研究多年, 电池效率进展缓慢.

* 国家自然科学基金(批准号: 91433105, 61322401, 61274055, 21403078)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jtang@mail.hust.edu.cn

相比于上述热点研究的几种吸收层材料, Sb_2Se_3 材料具有禁带宽度合适、吸光系数大、物相简单、原材料便宜无毒、长晶温度低的优势, 非常有希望制备高效率低成本的薄膜太阳能电池. 本文将结合近几年来 Sb_2Se_3 的相关研究工作, 对 Sb_2Se_3 太阳能电池的研究进展进行综述, 包括 Sb_2Se_3 的光电和材料特性、薄膜制备和相关理论研究、器件研究和效率进展等几部分, 最后展望了其发展趋势.

2 硒化锑材料及光电特性介绍

Sb_2Se_3 是一种无机化合物半导体材料, 密度为 5.84 g/cm^3 , 可以在自然界以硒锑矿形式存在. 其晶体结构属于正交晶系, 空间群为 $Pnma$ 62, 晶格常数分别为 $a = 11.6330 \text{ \AA}$, $b = 11.7800 \text{ \AA}$, $c = 3.9850 \text{ \AA}$, 原胞体积为 0.524 nm^3 . 硒化锑是一种带状材料, 由许多一维的 $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ 纳米带沿 x 和 y 方向通过范德华力堆积而成; 而一维 $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ 纳米带内为强的共价键, 由 $\text{Sb}_1\text{Se}_2\text{Se}_3$ 三方锥将 $\text{Sb}_2\text{Se}_2\text{Se}_3$ 变形四方锥交替链接而成 (图 1).

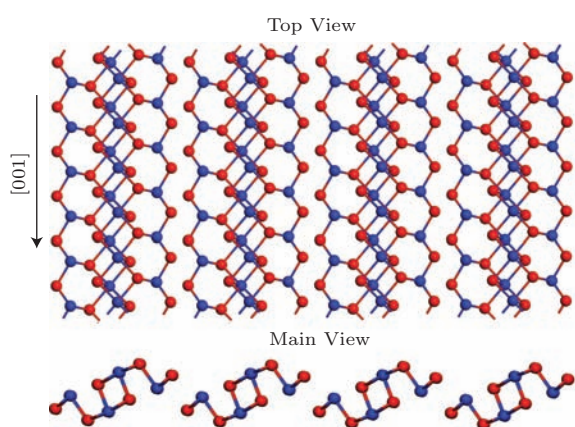


图1 Sb_2Se_3 的晶体结构示意图

Sb_2Se_3 具有一系列特别优异的光电和材料性质 (表 1), 使其特别适合于制作薄膜太阳能电池, 具体如下.

1) 光学特性: 文献报道 Sb_2Se_3 为直接跃迁半导体材料, 其禁带宽度文献报道值为 $1.0\text{--}1.2 \text{ eV}$ [9], 本课题组测试值约为 1.15 eV , 与硅的 1.12 eV 禁带宽度非常靠近. 根据 Shockley-Queisser 理论计算, 其单结太阳能电池理论光电转换效率能达到 30% 以上 [11]. 由于 Sb_2Se_3 为直接跃迁半导体材料, 其对短波长可见光的吸收系数 $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 因此只

需要 500 nm 薄膜就可以对入射太阳光进行充分吸收, 减少材料用量, 同时缩短载流子需要迁移/扩散的距离, 提高载流子收集效率. 因此, Sb_2Se_3 的禁带宽度合适, 吸光系数大, 适合制作薄膜太阳能电池.

2) 电学特性: Sb_2Se_3 薄膜一般为 p 型, 电子和空穴的迁移率分别为 $15 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 和 $42 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [8], 空穴迁移率与 CdTe 相当 ($\mu_p = 60 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). 同时其相对介电常数较大, 达到 15, 高于 CIGS ($\epsilon = 13.6$) 和 CdTe ($\epsilon = 7.1$), 使得缺陷的结合能相对较小, 对自由电子或空穴的俘获能力低, 有望降低缺陷引起的复合损失, 制作高效太阳能电池.

表 1 Sb_2Se_3 的光电和物理化学性质

性质	数值	文献	
晶格常数	$a/\text{\AA}$	11.6330	
	$b/\text{\AA}$	11.7800	[7]
	$c/\text{\AA}$	3.9850	
空间群	$Pnma$ 62	[7]	
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.84	[8]	
熔点/K	885	[8]	
禁带宽度/eV	1.0—1.2	[9]	
吸收系数/ cm^{-1}	$> 10^5$	[10]	
相对介电常数	15	[8]	
迁移率	$\mu_e/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	15	
	$\mu_p/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	42	[8]

3) 材料特性: Sb_2Se_3 为简单的二元化合物, 在常温常压下只有正交一种相, 因此在制备和生产中可以避免复杂的组分和杂相控制难题. Sb_2Se_3 的熔点为 885 K , 远低于 CdTe 的 1366 K . 文献报道实验数据显示 $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时就能得到微米尺寸的 Sb_2Se_3 晶粒 [12], 非常适合以聚酰亚胺 (PI) 为衬底构建柔性太阳能电池. 同时, Sb_2Se_3 的原材料绿色低毒, 储量丰富, 价格低廉. Sb 为有色金属, 毒性很小, 在日常生活中有着广泛的应用, 如锑白 (三氧化二锑) 是搪瓷、油漆白色颜料和阻燃剂的重要原料. Sb_2Se_3 在中国、美国和欧盟均未被列为剧毒或者致癌物质. Sb 和 Se 在地壳中的元素丰度分别为 0.2 ppm 和 0.05 ppm , 都高于 In 的 0.049 ppm 和 Te 的 0.005 ppm , 可实现几百 GW 的太阳能电池生产. 价格上, 据上海金属网的资料 (2014 年 2 月 10 日报价), Sb 和 Se 的价格分别为 6 和 39 万元/吨, 远低于 In 的 480 万元/吨和 Te 的 79 万元/吨. 初步估算 1 m^2 的太阳能电池 Sb_2Se_3 的原料成本约为 2.6

元(以2 μm膜厚计算), 成本低廉. 因此, Sb₂Se₃ 物相简单, 长晶温度低, 绿色低毒, 成本低廉, 特别适合制作低成本无毒薄膜太阳能电池.

3 硒化锑薄膜制备及电子结构研究进展

鉴于Sb₂Se₃在太阳能电池应用方面的巨大潜力, 国内国际都有关于Sb₂Se₃材料的研究报道. 前期工作主要集中在Sb₂Se₃不同形貌纳米材料的合成及薄膜的制备和表征上, 并未有太阳能电池器件方面的报道, 如Muscat课题组在2009年利用溶液热注法合成了Sb₂Se₃及Sb₂(S, Se)₃系列合金纳米管^[13], Golberg课题组在2010年通过水热法合成了Sb₂Se₃纳米线^[14]. 薄膜方面, Bhosale课题组在2000年报道了通过热喷涂工艺制备的Sb₂Se₃薄膜, 并探讨了不同Se源对薄膜形貌及光学性能的影响^[15]. El-Sayad课题组在2008年通过热蒸发工艺制备得到了Sb₂Se₃及Sb₂(S, Se)₃系列合金的非晶薄膜^[16]. 中南大学赖延清课题组在2012年利用电沉积制备了Sb₂Se₃薄膜, 紫外可见透过光谱测试表明该薄膜为直接跃迁, 禁带宽度约为1.04 eV, 可见光区的吸收系数 > 10⁵ cm⁻¹, 并表现出一定

的光响应性能^[10]. 同年, Haque课题组以SbCl₃的丙酮溶液为锑源, Se和NaBH₄的乙醇溶液为硒源, 通过连续离子溶液沉积(SILAR)法在多孔TiO₂基底上制备出了Sb₂Se₃薄膜, 并通过瞬态吸收光谱研究了二者之间的电荷转移机制, 从而为Sb₂Se₃太阳能电池研究奠定了一定的理论基础^[17].

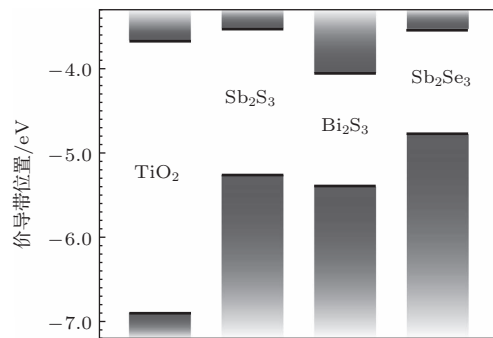


图2 基于第一性原理计算得到的Sb₂Se₃与TiO₂价带位置图(引自文献^[18])

除了上述Sb₂Se₃薄膜制备的文献报道以外, 关于Sb₂Se₃电子结构研究的工作也有诸多报道.

2011年, Giustino课题组基于第一性原理计算得到Sb₂Se₃与TiO₂可形成type II的能带结构, 通过异质结内置电场可以对光生载流子进行有效的分离(图2). 与Sb₂S₃电池相比, Sb₂Se₃的禁带宽度

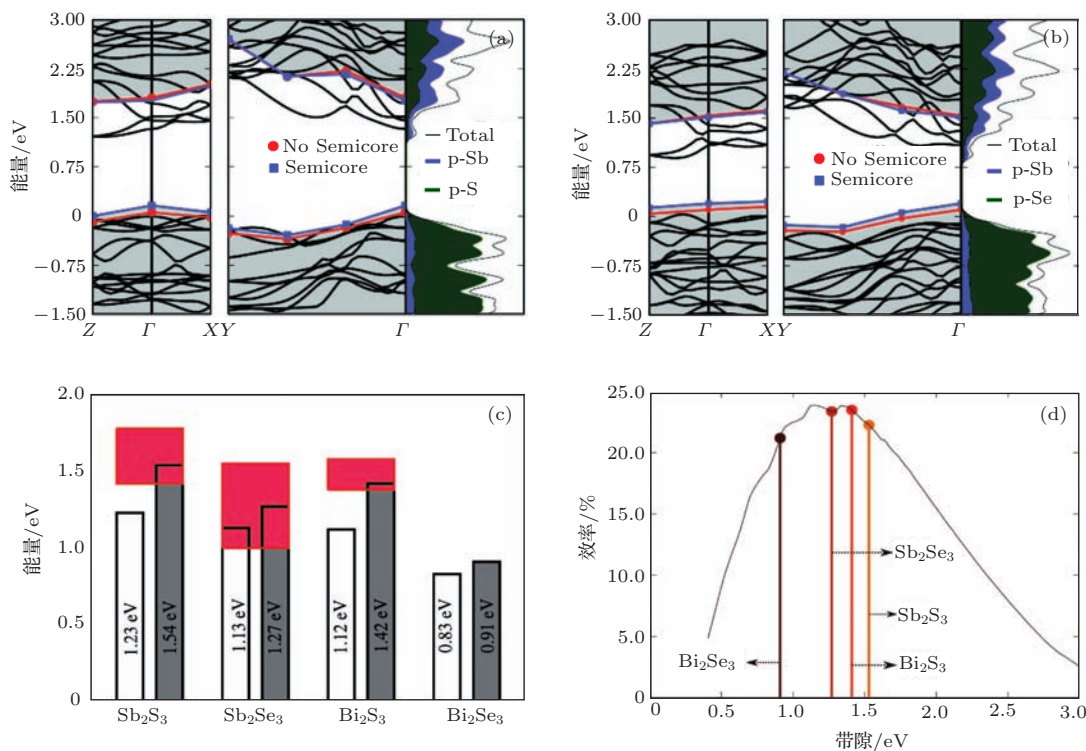


图3 Sb₂Se₃的能带结构图及敏化结构Sb₂Se₃电池理论转换效率图(引自文献^[9])

(1.2eV)更接近理论带隙,该工作还预测了 Sb_2Se_3 电池将会有更高的光电转换效率^[18].同年,Marin课题组探讨了 Sb_2Se_3 材料在纳米结构太阳能电池中的应用潜力,分别计算了 Sb_2Se_3 本体材料与纳米带材料(宽度为1.1 nm)的能带结构图,结果表明由于量子限域效应, Sb_2Se_3 纳米带的禁带宽度从本体材料的1.21 eV提高至1.66 eV^[19].同时分子动力学研究表明,该纳米带形貌的 Sb_2Se_3 材料在500 K时仍具有良好的稳定性.2013年,Giustino课题组利用第一性原理计算出 Sb_2Se_3 为直接跃迁半导体,禁带宽度为1.3 eV,适合于制作纳米结构太阳能电池,基于敏化结构的 Sb_2Se_3 太阳能电池

理论光电转换效率接近25%^[9](图3).

4 硒化锑太阳能电池研究进展

由于 Sb_2Se_3 在光电方面的优异特性,该材料已成为新型薄膜太阳能电池的研究热点(表2).2009年,墨西哥Nair等通过化学水浴方面制备了 $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x:\text{Sb}_2\text{O}_3$ 吸光层并构建了TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x:\text{Sb}_2\text{O}_3$ /PbS太阳能电池,器件效率为0.66%^[12].由于其化学水浴得到的是硒化锑和氧化锑的混合物,器件结构比较复杂且效率较低,此工作发表后未引起领域内同行重视.

表2 Sb_2Se_3 太阳能电池研究进展

	电池结构	效率/%	文献	报道时间
薄膜结构	TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x:\text{Sb}_2\text{O}_3$ /PbS/C	0.66	[12]	2009
敏化结构	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / Sb_2Se_3 /HTM/HTL/Au	3.21	[20]	2013
	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ /HTM/HTL/Au	6.6	[21]	2014
	FTO/TiO ₂ / Sb_2Se_3 /CuSCN/Au	2.1	[22]	2014
薄膜结构	FTO/CdS/ Sb_2Se_3 /Au	1.9	[25]	2014
	FTO/ Sb_2Se_3 /CdS/ZnO/ZnO:Al/Au	2.2	[27]	2014
	FTO/TiO ₂ / Sb_2Se_3 /Au	2.26	[7]	2014
	FTO/CdS/ Sb_2Se_3 /Au	3.7	[26]	2014

随后,在量子点敏化电池领域,受到 Sb_2S_3 敏化太阳能电池的影响,2014年韩国SangISeok课题组报道了利用有机单分子前驱体旋涂热分解制备 Sb_2Se_3 并以此敏化多孔TiO₂构建FTO/bl-TiO₂/mp-TiO₂/ Sb_2Se_3 /HTM/HTL/Au太阳能电池(如图4(a),(b)所示:bl-TiO₂为致密TiO₂,mp-TiO₂为介孔TiO₂,HTM为高分子空穴吸收层,HTL为空穴传导层PEDOT:PSS),取得了3.21%的器件效率^[20].随后,该课题组利用原有的敏化电池器件结构,在 Sb_2Se_3 上面进一步通过化学水浴沉积 Sb_2S_3 层,并在300 °C Ar气氛中退火5min形成 $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ 合金层,制备的器件效率达到6.6%, $V_{oc} = 474.8$ mV, $J_{sc} = 24.9$ mA/cm²,FF=55.6%^[21](如图4(c),(d)所示).同期,西班牙的R.Tena-Zaera课题组报道了通过电沉积制备 Sb_2Se_3 的办法并以此构建了FTO/TiO₂/ Sb_2Se_3 /CuSCN/Au敏化太阳能电池,取得了2.1%的器件效率^[22].

从以上 Sb_2Se_3 太阳能电池的相关文献可以看出,目前已取得较高器件效率的 Sb_2Se_3 电池都是基于染料敏化的概念,即利用超薄吸收层(ETA)敏化微米级厚度的介孔TiO₂,构建太阳能电池.其实,太阳能电池器件结构设计基本取决于材料中少子的扩散长度:如果少子扩散长度在10—20 nm,如导电高分子材料,则需采用体异质结结构,降低扩散长度,提高载流子分离和收集效率;如果少子扩散长度在100 nm以上,如最新的钙钛矿材料,采用简单的平面异质结结构就可实现充分的入射光吸收和载流子收集,实现高的器件效率.对于 Sb_2Se_3 而言,少子(电子)的迁移率为15 cm²/V·s,假定少子寿命为1 ns(参考铜锌锡硫硒CZTSSe为1.2 ns^[23],CH₃NH₃PbI₃为9.6 ns^[24]),则可以计算出电子的扩散长度为197 nm.因此, Sb_2Se_3 材料非常适合于构建平面异质结结构的薄膜太阳能电池.由于硒化锑太阳能电池最近才有报道,关于硒化锑薄膜太阳能电池研究可供借鉴的文献几乎

没有. 因此, 本课题组围绕着薄膜制备和器件结构两方面展开了广泛的研究工作, 探索了不同工艺的 Sb_2Se_3 薄膜制备路线, 尝试了不同结构的电池

器件, 旨在通过薄膜制备和器件结构的协同优化, 摸索出一条制备高效率 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池的有效途径.

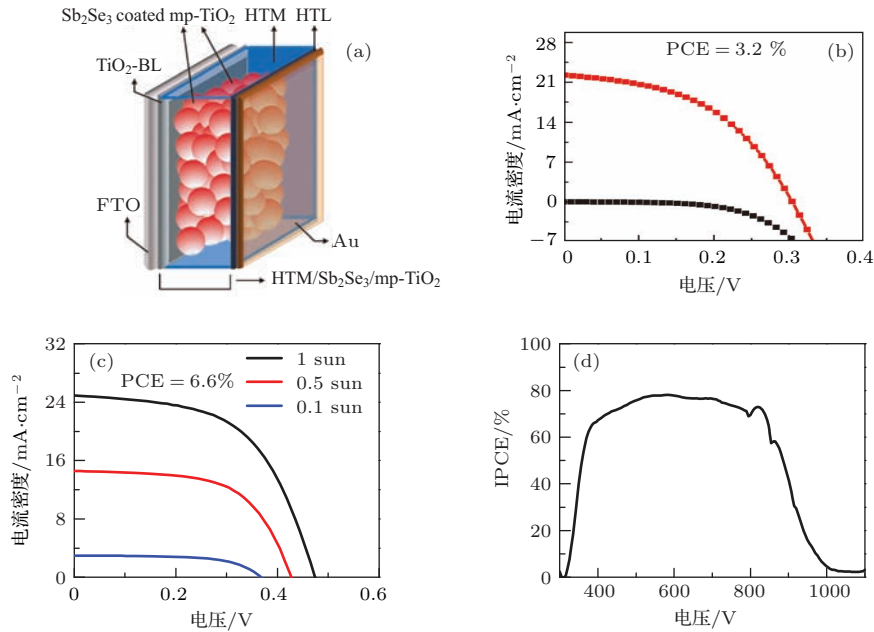


图4 敏化结构的 Sb_2Se_3 太阳能电池器件示意图及相关测试曲线(引自文献 [20] 和 [21])

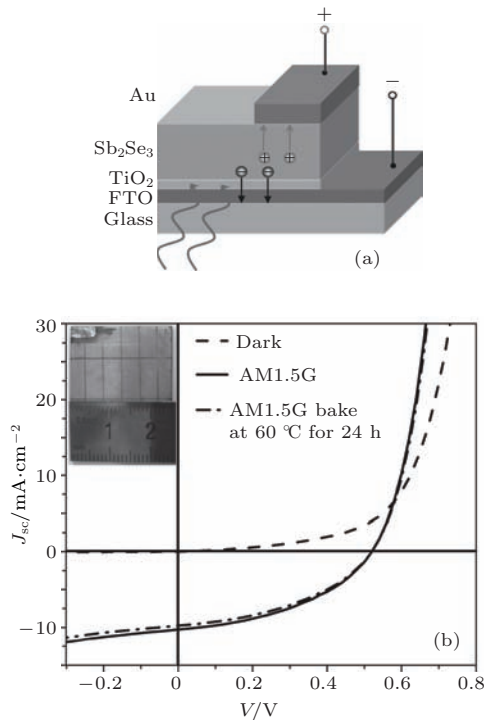


图5 肼溶液涂膜法制备的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{TiO}_2$ 薄膜太阳能电池器件结构示意图及 J - V 测试曲线(引自文献 [7])

薄膜制备工艺路线上首先选择了肼 (N_2H_4) 溶液法制备 Sb_2Se_3 薄膜. 选取肼溶液法是因为其工艺简单, 不会引入 C, O, N 等杂质污染, 易于对薄膜进行掺杂或者 S, Se 组分调节, 而且

肼溶液涂膜法已经成功制备出光电转换效率达 13.6% 的 CIGS 太阳能电池和 12.7% 的 CZTSSe 太阳能电池(当前 CZTSSe 电池效率的世界记录)^[1]. 2014年2月, 周英等^[7]通过将铋、硒单质溶解于肼中得到前驱体溶液, 然后旋涂烧结制备得到纯相、大晶粒的致密 Sb_2Se_3 薄膜. 紫外可见透过光谱测试表明所制备的 Sb_2Se_3 薄膜为直接跃迁, 禁带宽度为 1.06 eV, 在 953 nm 处的吸收系数为 $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. 循环伏安测试表明 Sb_2Se_3 的价导带位置分别为 -4.92 eV 和 -3.90 eV, 进而选择 TiO_2 与之形成 type II 的能带结构构建异质结. 由于溶胶凝胶法制备 TiO_2 薄膜需要高温热处理, 因此在器件结构上选择了经典的 CdTe 顶衬结构, 制备出了 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{TiO}_2$ 异质结顶衬结构的薄膜太阳能电池, 取得了 2.26% ($V_{oc} = 0.52 \text{ V}$, $J_{sc} = 10.3 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 42.3\%$) 的光电转化效率(器件面积 0.45 cm^2), 同时器件稳定性良好, 未封装条件下在空气中 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 24 h 效率无明显衰减(图 5).

除了上述肼溶液法, 还通过热蒸发法制备了 Sb_2Se_3 薄膜. 之所以选择热蒸发法, 是因为 Sb_2Se_3 的物相简单, 为简单的二元化合物且只有正交一种相; 熔点为 885K 且蒸气压非常大, 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 其蒸气

压可达 3.54 kPa, 从而非常适合于热蒸发. 2014 年 5 月, 罗苗等 [25] 利用热蒸发制备了 Sb_2Se_3 薄膜, 与化学水浴法沉积的 CdS 层复合构建了 CdS/ Sb_2Se_3 顶衬结构太阳能电池, 器件效率达到了 1.9%, 并且器件具有良好的空气稳定性 (图 6). 通过测试可知长时间放置器件性能的改善主要体现为 V_{oc} 的增长, 主要是由于二极管理想因子 (A) 的降低以及反向饱和电流密度 (J_0) 的减小造成的. A 与 J_0 值的减小表明放置一段时间后, p-n 结界面质量提高, 复合损失减小, 可能原因是 CdS 与 Sb_2Se_3 层的相互扩散, 或者是界面应力得到释放. 然而与上述肼溶液法制备的 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 太阳能电池 0.52 V 的开路电压相比, 热蒸发法制备的 CdS/ Sb_2Se_3 电池开压仍比较低 (0.30 V), 其原因很可能是 CdS 的导带位置偏低. 进一步地器件物理分析揭示限制器件性能的主要因素是 Sb_2Se_3 薄膜的体缺陷和非理想的 p-n 结能带结构, 从而为进一步优化器件效率提供了研究思路.

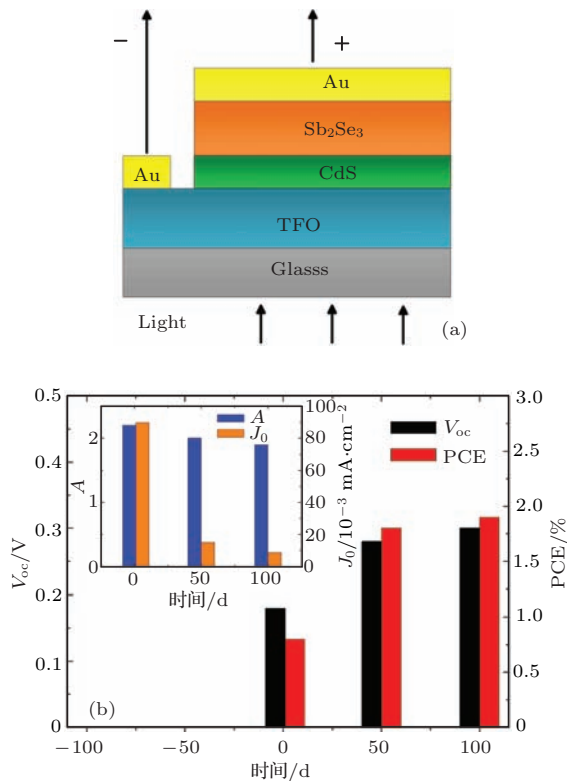


图 6 热蒸发制备的顶衬结构 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 薄膜太阳能电池示意图及 J-V 测试数据 (引自文献 [25])

在上述热蒸发法制备 Sb_2Se_3 薄膜的过程中, 由于 Se 的蒸气压远大于 Sb, 蒸发过程中由于 Se 的缺少易导致 n 型掺杂的深缺陷给体 Se 空位 (V_{Se}) 的产生, 增加了光生载流子的复合损失. 为了

降低深缺陷 V_{Se} 的浓度, 冷美英等 [26] 在前期热蒸发 Sb_2Se_3 顶衬结构太阳能电池的研究基础上, 通过对热蒸发的 Sb_2Se_3 薄膜进行硒化退火热处理, 降低了薄膜中的深缺陷 V_{Se} 浓度, 将顶衬结构的 CdS/ Sb_2Se_3 太阳能电池效率提高到 3.7% (图 7, $V_{oc} = 0.335 \text{ V}$, $J_{sc} = 24.4 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 46.8\%$). 通过相关材料表征发现硒化后的薄膜表面形貌、结晶性及禁带宽度都未发生明显变化. 为了深入理解硒化提高电池效率的机理, 对硒化后的器件进行了偏压外量子效率谱 (EQE) 测试, 结果表明硒化使其在长波方向上的外量子效率有所增强, 并且减小了器件的偏压依赖性, 从而导致了短路电流的增加. 光响应测试表明在光暗比和光衰减接近不变的情况下, 暗电流显著增大, 说明了薄膜掺杂浓度的提升, 进而提高了器件的开路电压. 进一步地通过对器件的 $C-f$ 和 $C-V$ 测试可知, 相比于未硒化的 Sb_2Se_3 薄膜, 硒化后的薄膜缺陷变少, 掺杂浓度变高, 表明硒化可以提高薄膜的 p 型掺杂, 减小复合损失, 从而提升了器件效率.

除了上述 Sb_2Se_3 顶衬结构太阳能电池的研究以外, 刘新胜等 [27] 同样利用热蒸发法制备了 Sb_2Se_3 薄膜, 再在其上化学水浴沉积 CdS 层, 然后磁控溅射 ZnO 和 ZnO:Al 层, 构建了 CIGS 结构的 Sb_2Se_3 底衬结构太阳能电池 (图 8). 在前期热蒸发工艺摸索中发现 FTO 基底为室温时制备的 Sb_2Se_3 薄膜晶粒较大且表面平整, 但与 FTO 基底表面存在明显的空隙, 从而导致制备电池的过程中出现脱膜、电池短路等问题; 当基底温度升高至 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Sb_2Se_3 薄膜晶粒变小且表面粗糙度增加, 但与 FTO 基底有更好的结合力, 所以最终确定使用该工艺进行 Sb_2Se_3 薄膜制备. 通过相关材料表征可知制备得到的为纯相 Sb_2Se_3 薄膜. XPS 表征显示 Sb_2Se_3 薄膜表面有略微的氧化, 这是由于 Se 的饱和蒸气压远大于 Sb 和 Sb_2Se_3 , 从而导致 Sb_2Se_3 在热蒸发过程中缺 Se 而富 Sb, 将该薄膜暴露在空气中时, 表面多余的 Sb 很容易被 O_2 氧化. 进一步地通过光响应测试可知, 制备得到的 Sb_2Se_3 薄膜具有非常快的光响应性能, 说明该薄膜的缺陷深度较浅. 最后将该 Sb_2Se_3 薄膜与 CBD 沉积的 CdS 层复合构建了 FTO/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ZnO:Al}/\text{Au}$ 底衬结构的太阳能电池并取得了 2.1% ($V_{oc} = 0.354 \text{ V}$, $J_{sc} = 17.8 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 33.5\%$) 的转化效率.

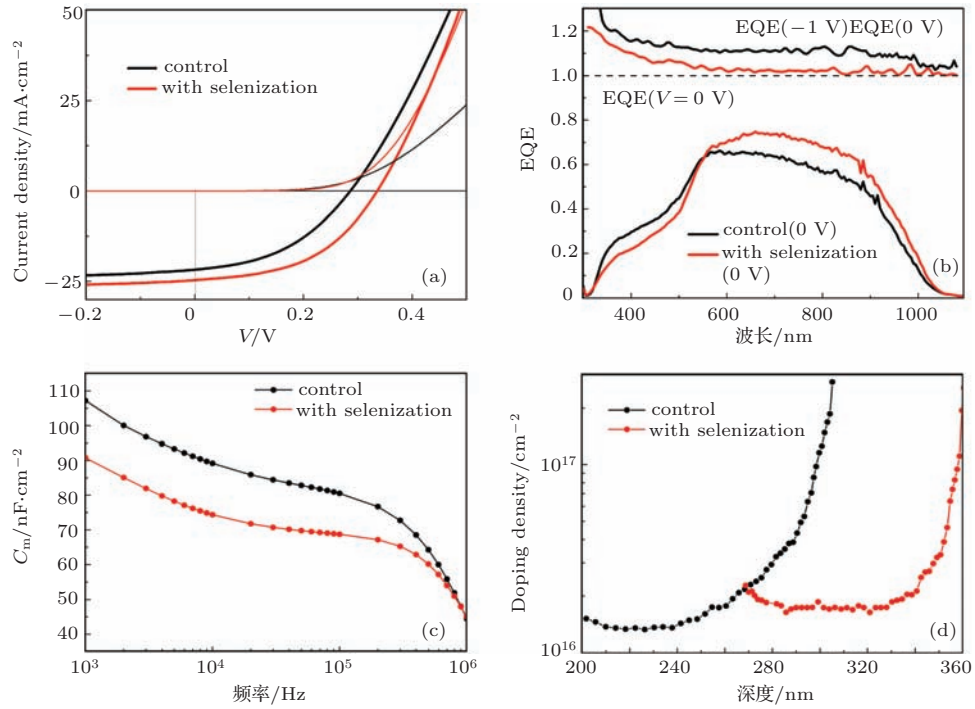


图7 后硒化处理的热蒸发制备的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 异质结薄膜太阳能电池 (a) J - V 测试曲线; (b) EQE 测试曲线; (c) 导纳谱; (d) 掺杂浓度分布曲线 (引自文献 [26])

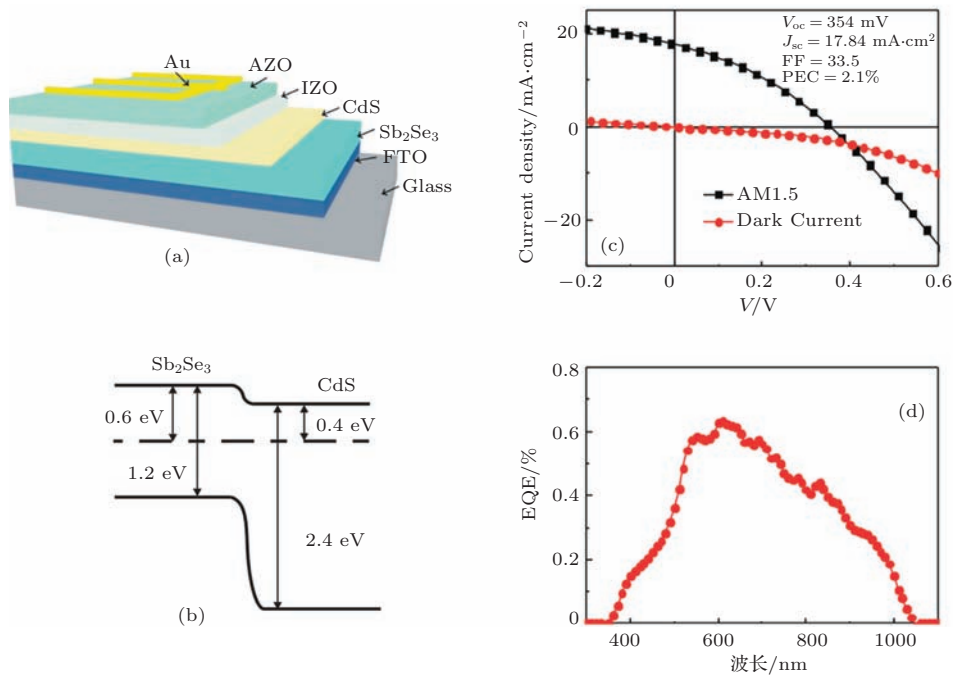


图8 热蒸发制备的底衬结构的硒化锑薄膜电池 (a) 器件结构示意图; (b) 能带图; (c) J - V 测试曲线; (d) EQE 测试曲线 (引自文献 [27])

从以上 Sb_2Se_3 太阳能电池的研究进展可以看出, 尽管 Sb_2Se_3 电池的研究才刚刚起步 (此类电池已报道的文献仅有上述 8 篇), 但器件效率进展迅速, 器件效率提高到 6.6%, 充分显示出了 Sb_2Se_3 材料在无机化合物薄膜太阳能电池领域的巨大发展潜力。

5 结论与展望

本文重点介绍的 Sb_2Se_3 材料成本低廉, 原料储量丰富, 绿色低毒; 物相简单, 在常温常压下只有一种正交相; 禁带宽度合适 (约 1.15 eV), 理论

光电转换效率可达30%以上;吸收系数大($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$),长晶温度低(300—400 °C),非常适合于制作新型低成本低毒的薄膜太阳能电池.目前已报道了通过溶液法和真空法制备的顶衬和底衬结构的 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池,其中热蒸发法制备的 $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 顶衬结构太阳能电池已达3.7%的转换效率,进展迅速.因此 Sb_2Se_3 的材料特性使其非常有希望制备高效率、低成本、无毒、稳定的新型太阳能电池,具有极好的应用前景.然而太阳能电池是一个复杂系统,存在对入射光的吸收与反射、载流子的产生与分离、电子与空穴的输运与收集等器件物理问题;存在异质界面的晶格匹配和离子扩散、器件各层之间的热力学和机械性能的兼容性等材料相关问题.因此,必须通过材料质量、器件结构和功能层间界面的系统研究和协同优化来进一步提高 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池光电转换效率.相信随着上述工作的深入开展, Sb_2Se_3 器件效率势必会得到进一步提升,成为一个新的研究热点,从而开辟一个全新的薄膜太阳能电池研究体系.

参考文献

- [1] Kim J, Hiroi H, Todorov T K, Gunawan O, Kuwahara M, Gokmen T, Nair D, Hopstaken M, Shin B, Lee Y S, Wang W, Sugimoto H, Mitzi D B 2014 *Adv. Mater.* DOI: 10.1002/adma.201402373
- [2] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J 2014 *Nature Photon.* **8** 506
- [3] Niu G, Li W, Meng F, Wang L, Dong H, Qiu Y 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 705
- [4] Lee Y S, Chua D, Brandt R E, Siah S C, Li J V, Mailoa J P, Lee S W, Gordon R G, Buonassisi T 2014 *Adv. Mater.* **26** 4704
- [5] Limpinsel M, Farhi N, Berry N, Lindemuth J, Perkins C L, Lin Q, Law M 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1974
- [6] Sinsersuksakul P, Sun L, Lee S W, Park H H, Kim S B, Yang C, Gordon R G 2014 *Adv. Eng. Mater.* DOI: 10.1002/aenm.201400496
- [7] Zhou Y, Leng M, Xia Z, Zhong J, Song H, Liu X, Yang B, Zhang J, Chen J, Zhou K, Han J, Cheng Y, Tang J 2014 *Adv. Eng. Mater.* DOI: 10.1002/aenm.201301846
- [8] Madelung O 2004 *Semiconductor: Data Handbook* (3rd Ed.) (New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg) DOI: 10.1007/10681727_1042
- [9] Filip M R, Patrick C E, Giustino F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205125
- [10] Lai Y, Chen Z, Han C, Jiang L, Liu F, Li J, Liu Y 2012 *Appl. Surf. Sci.* **261** 510
- [11] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [12] Messina S, Nair M T S, Nair P K 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** H327
- [13] Deng Z, Mansuripur M, Muscat A J 2009 *Nano Lett.* **9** 2015
- [14] Zhai T, Ye M, Li L, Fang X, Liao M, Li Y, Koide Y, Bando Y, Golberg D 2010 *Adv. Mater.* **22** 4530
- [15] Rajpure K Y, Bhosale C H 2000 *Mater. Chem. Phys.* **62** 169
- [16] El-Sayad E A 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 3806
- [17] Guijarro N, Lutz T, Lana-Villarreal T, O'Mahony F, Gómez R, Haque S A 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1351
- [18] Patrick C E, Giustino F 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 4663
- [19] Vadapoo R, Krishnan S, Yilmaz H, Marin C 2011 *Nanotechnology* **22** 175705
- [20] Choi Y C, Mandal T N, Yang W S, Lee Y H, Im S H, Noh J H, Seok S I 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **126** 1353
- [21] Choi Y C, Lee Y H, Im S H, Noh J H, Mandal T N, Yang W S, Seok S I 2014 *Adv. Eng. Mater.* **4** 1301680
- [22] Ngo T T, Chavhan S, Kosta I, Miguel O, Grande H J, Tena-Zaera R 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 2836
- [23] Gunawan O, Todorov T K, Mitzi D B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 233506
- [24] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [25] Luo M, Leng M, Liu X, Chen J, Chen C, Qin S, Tang J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 173904
- [26] Leng M, Luo M, Chen C, Qin S, Chen J, Zhong J, Tang J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 083905
- [27] Liu X, Chen J, Luo M, Leng M, Xia Z, Zhou Y, Qin S, Xue D J, Lv L, Huang H, Niu D, Tang J 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 10687

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Recent progress in material study and photovoltaic device of Sb_2Se_3 *

Xue Ding-Jiang Shi Hang-Jie Tang Jiang[†]

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 15 January 2015)

Abstract

Recently, antimony selenide (Sb_2Se_3) has been proposed as an alternative earth-abundant absorber material for thin film solar cells. Sb_2Se_3 is a simple $V_2\text{-VI}_3$ binary compound with an orthorhombic crystal structure and a space group of $Pnma$ 62. It is a staggered, layered compound consisting of parallel 1D $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ ribbons held together by weak van der Waals forces. Sb_2Se_3 has a direct band gap of approximately 1.15 eV with a large absorption coefficient ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$, at short wavelength) and a low grain growth temperature ($\sim 300^\circ\text{C}$), facilitating the fabrication of low-cost thin film solar cells. Moreover, it is a simple binary compound in single phase with a fixed composition, which provides a much simpler growth chemistry than the multicomponent $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$. In addition, it is stable upon exposure to the ambient air, thus having a better prospect for long-term stability than the organic-inorganic halide perovskite solar cells. Theoretical analysis indicates that the efficiency limit is $> 30\%$ for single junction Sb_2Se_3 solar cells. Various approaches, including vacuum evaporation, electrodeposition, spray pyrolysis, and chemical bath deposition (CBD), have been explored to produce Sb_2Se_3 thin films; however, it is only in these years that Sb_2Se_3 solar cells have been reported by our group as well as by others. Seok's group presented the deposition of Sb_2Se_3 on mesoporous TiO_2 films by thermal decomposition of Sb_2Se_3 single-source precursors, and fabricated Sb_2Se_3 -sensitized inorganic-organic heterojunction solar cells with a remarkable efficiency of 3.21%. Tena-Zaera's group fabricated the FTO/ TiO_2 / Sb_2Se_3 /CuSCN/Au heterojunction device and achieved 2.1% device efficiency; their Sb_2Se_3 was obtained by an electrodeposition route and CuSCN served as a hole conducting layer. Different from the above Sb_2Se_3 -sensitized solar cells reported by other groups, our group is the first in the world working on Sb_2Se_3 thin film solar cells so far as we know. We have fabricated a hydrazine solution-processed TiO_2 / Sb_2Se_3 heterojunction solar cell, achieving 2.26% device efficiency ($V_{oc} = 0.52 \text{ V}$, $J_{sc} = 10.3 \text{ mA/cm}^2$ and $\text{FF} = 42.3\%$). In addition to the solution processing method, thermal-evaporated substrate and superstrate CdS/ Sb_2Se_3 thin film solar cells with 2.1% and 1.9% efficiencies respectively were also demonstrated by our group. Recently, we have further improved the superstrate device performance to 3.7% ($V_{oc} = 0.335 \text{ V}$, $J_{sc} = 24.4 \text{ mA/cm}^2$, and $\text{FF} = 46.8\%$) by using a post selenization step. Selenization can compensate the Se loss during thermal evaporation, attenuate selenium vacancy-related recombination loss and hence improve the device performance. In summary, this paper summarizes the recent research progress in Sb_2Se_3 -related researches, including material properties of Sb_2Se_3 , synthesis of Sb_2Se_3 nanomaterials and thin films, theoretical studies on electrical properties, device configuration and efficiency improvement of Sb_2Se_3 sensitized and thin film solar cells. This review also presents a perspective on future development of Sb_2Se_3 solar cells.

Keywords: antimony selenide, thin-film solar cells**PACS:** 84.60.Jt, 78.56.-a, 85.30.-z**DOI:** 10.7498/aps.64.038406

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91433105, 61322401, 61274055, 21403078).

† Corresponding author. E-mail: jtang@mail.hust.edu.cn