

新型硒化锑薄膜太阳能电池背接触优化*

李学锐 林俊辉 唐戎 郑壮豪 苏正华 陈烁 范平 梁广兴†

(深圳大学物理与光电工程学院, 深圳 518060)

(2022 年 10 月 9 日收到; 2022 年 11 月 7 日收到修改稿)

硒化锑 (Sb_2Se_3) 具有低毒、原材料丰富和光电性能优异等优点, 被认为是最具有发展潜力的薄膜太阳能电池光吸收层材料之一. 但目前 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池光电转换效率与碲化镉、铜铟镓硒和钙钛矿等太阳能电池相比仍存在较大差距. 限制 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池光电转换效率进一步提升的关键因素之一是, 太阳能电池结构中 Mo 背电极和 Sb_2Se_3 薄膜构建的背接触界面处容易形成较高的势垒, 降低载流子的抽取效率. 本工作则对 Mo 背电极进行热处理生成缓冲层 MoO_2 薄膜, 发现缓冲层 MoO_2 的引入, 可有效地促进 Sb_2Se_3 薄膜的择优取向生长, 同时实现太阳能电池 Mo/MoO₂/Sb₂Se₃ 背接触势垒降低, 相应的填充因子、开路电压和短路电流密度均获得显著提高, 构建的太阳能电池光电转换效率从 5.04% 提升至 7.05%.

关键词: 硒化锑, 薄膜太阳能电池, 背接触势垒, 光电转换效率**PACS:** 64.70.ph, 88.40.hj, 73.30.+y, 84.60.Jt**DOI:** 10.7498/aps.72.20221929

1 引言

寻找来源广泛、价格低廉且绿色无毒的环境友好型半导体材料进而实现高效率太阳能电池发电一直是学者们追求的研究目标. 近年来, 新型 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池光电转换效率已提升至 10.12% [1], 是非常有发展前景的薄膜太阳能电池之一. 我国“十四五”重点研发计划“可再生能源技术”也将开发新型高效高稳定太阳能电池作为重点支持领域之一. Sb_2Se_3 是一种简单的 V-VI 族二元化合物, 在自然界以硫化物矿石硒锑矿存在, 原材料价格低廉 (Sb 与 Cu 价格相当), 绿色低毒且只有单一物相, 因此在 Sb_2Se_3 制备过程中不存在杂质相控制问题 [2]. Sb_2Se_3 晶体结构属于正交晶系, 空间群为 $P-nma62$, 晶胞体积为 0.524 nm^3 , 晶格常数在 a , b , c 三个方向分别为 11.633 \AA , 11.780 \AA 和 3.9850 \AA . Sb_2Se_3 是一种带状材料, 由纳米带分别沿 x 和 y 轴方向堆

积而成, 带与带之间通过范德瓦耳斯力连接, 带内则是沿着 c 轴方向由共价键形成 $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$, 同时在带间, 也就是通常认为的晶界位置不会产生悬键, 这样晶界位置很难产生离子复合中心, 也就决定了电子在带内将会较容易传导, 而在带间则传导比较困难, 减少光电损耗同时有利于光电转换效率的进一步提高 [3]. Sb_2Se_3 作为一种直接带隙半导体, 吸光系数大于 10^4 cm^{-1} , 禁带宽度一般在 $1.1\text{--}1.2 \text{ eV}$, 与硅基非常接近 (1.12 eV), 其单结太阳能电池 Shockley-Queisser 理论光电转换效率达到 30% 以上 [4]. Sb_2Se_3 作为一种本征 P 型半导体材料, 电子与空穴迁移率分别为 $15 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 与 $42 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 与 CdTe ($\mu_p = 60 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 相当, 远大于 CZTS ($10 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), 相对介电常数 (19) 高于 CIGS (13.6) 和 CdTe (7.1), 这样高的相对介电常数可以降低缺陷结合能, 削弱对自由电子或空穴的俘获能力, 因而有望降低缺陷引起的复合损失, 提高太阳能电池光电转换效率 [4].

* 国家自然科学基金 (批准号: 62074102)、广东省自然科学基金 (批准号: 2022A1515010979) 和深圳市高等院校稳定支持计划重点项目 (批准号: 20220808165025003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lgx@szu.edu.cn

2002 年 Bhosale 课题组^[5]采用喷雾热解法制备 Sb_2Se_3 薄膜并构建出太阳电池, 但光电转换效率仅有 0.03%; 2013 年 Seok 课题组^[6]利用有机单分子前驱体旋涂热解法制备 Sb_2Se_3 薄膜, 并构建 $\text{TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{HTM}/\text{HTL}/\text{Au}$ 敏化结构太阳电池, 光电转换效率提升至 3.21%. 敏化结构太阳电池一定程度上能增加光吸收, 但也会加大界面复合, 且介孔层工艺相对复杂, 器件稳定性也未见报道. 实际上, Sb_2Se_3 的少子扩散长度在 300 nm 以上, 无需介孔结构帮助载流子收集, 同时平面结构更简单高效, 因此 Sb_2Se_3 薄膜太阳电池在最近几年获得较大的发展. 2014 年初, 国内华中科技大学唐江教授课题组^[7]利用肼溶液制备 Sb_2Se_3 薄膜并构建出 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 平面异质结顶衬太阳电池, 光电转换效率为 2.26%; 2019 年初, 中国科学技术大学朱长飞和陈涛教授课题组^[8]采用溶液快速结晶法制备出光电转换效率 3.9% 的 Sb_2Se_3 太阳电池; 鉴于湿化学法制备过程中不可避免地引入杂质和氧, 在薄膜缺陷控制、均匀性和重复性方面不易与当前大面积或产业化生产工艺兼容. 考虑到 Sb_2Se_3 是二元单物相材料且饱和蒸气压较高的自然优势, 因此干法真空成膜受到广泛关注. 唐江教授课题组^[3]于 2015 年开发出快速热蒸发 (RTE) 制备工艺, 构建 $\text{FTO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Au}$ 顶衬太阳电池, 首次将平面异质结 Sb_2Se_3 太阳电池提升至 5.6%; 随后, 采用 ZnO 作为无 Cd 缓冲层并初步实现 [120] 取向抑制和类外延 Sb_2Se_3 [221] 择优取向生长, 光电转换效率稳定在 6%^[9]; 2018 年采用气相传输法制备的太阳电池效率刷新至 7.6%, 开路电压 420 mV, 短路电流 $29.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和填充因子 60.4%^[10]. 近期, 暨南大学麦耀华教授和河北大学李志强教授课题组^[1]采用改良的共蒸发法制备 Sb_2Se_3 薄膜并构建出目前最高光电转换效率为 10.12% 底衬结构 Sb_2Se_3 太阳电池; 2016 年深圳大学梁广兴研究员课题组针对当时主流非真空溶液法工艺重复性较低且难以实现大面积镀制硒化锑薄膜的科学问题, 采用与产业兼容性高的真空磁控溅射结合气氛热处理稳定地制备出高质量 Sb_2Se_3 薄膜; 随后, 发现强各向异性的硒化锑薄膜取向生长直接影响载流子高效传输的科学问题, 采用热诱导反应法已初步实现薄膜 $[hkl]$ 择优取向且较大颗粒生长; 接着, 针对硒化锑自身较低掺杂浓度引起开路电压亏损严重的科学问题, 提出异质结快速热处理利用元素

扩散调控能带结构, 开路电压不断获得突破, 从 2016 年最初的 420 mV^[11,12], 2019 年 494 mV^[13], 2020 年突破 500 到 504 mV^[14], 近期刚报道进一步提升至 520 mV^[15] (均为当时已报道最高的开路电压值), 且获得目前基于溅射硒化法最高光电转换效率为 8.64% (已报道基于底衬平面异质结构的 Sb_2Se_3 太阳电池目前最高光电转换效率), 但太阳电池的填充因子和短路电流密度仍相对较低.

尽管 Sb_2Se_3 薄膜太阳电池在环境友好方面具有优胜之处, 但和 CIGS 和 CdTe 薄膜太阳电池目前最高效率相比还有很大差距. Sb_2Se_3 薄膜太阳电池光电转换效率进一步提高面临的主要问题如下: 一是强各向异性的 Sb_2Se_3 薄膜如何实现择优取向大晶粒生长, 以克服载流子产生及传输受限问题; 二是 Sb_2Se_3 材料自身有效掺杂浓度 (载流子浓度) 仅为 $1\times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 左右, 整体表现电池开路电压亏损 (表现为 $V_{\text{oc-def}} = E_g/q - V_{\text{oc}}$) 偏高; 三是太阳电池器件界面载流子复合问题, 此界面载流子复合速率很大程度取决于材料结构和能带匹配问题^[3,5]. 本文则集中于吸收层 Sb_2Se_3 与 Mo 背电极界面关于背接触势垒形成和调控机制研究. 由于 Mo 和 Sb_2Se_3 薄膜二者的功函数不一致, 在构建底衬薄膜太阳电池的过程中容易生成过厚的 MoSe_2 薄膜并形成较高的背接触势垒, 直接影响载流子有效传输^[16,17]. 暨南大学麦耀华教授课题组^[18]尝试对背电极 Mo 薄膜进行表面硒化, 发现超薄 (20 nm) 的 MoSe_2 层可有效地降低抽取势垒, 进而将太阳电池填充因子提高至 70.3%. 常州大学丁建宁教授课题组^[19]采用电子束热蒸法制备超薄 5 nm 的 MoO_3 薄膜并用于构建顶衬结构太阳电池, 结合热处理优化顶电极 $\text{Au}/\text{MoO}_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的背接触, 使得太阳电池效率从 5.12% 提升到 6.33%; 然而, 应用于底衬结构的 Sb_2Se_3 与背电极的能带匹配、界面缺陷调控、空穴抽取和传输机制的研究尚不充分, 太阳电池器件效率整体仍然偏低. 因此, 寻求绿色、低成本且稳定的低背接触势垒技术对于 Sb_2Se_3 薄膜太阳电池光电转换效率进一步提升具有重要研究意义. 本文工作则对 Mo 背电极薄膜进行热处理生成缓冲层 MoO_2 薄膜, 发现缓冲层 MoO_2 的引入, 可有效地优化光吸收层 Sb_2Se_3 薄膜的结晶质量, 同时实现太阳电池背接触势垒降低, 相应的填充因子、开路电压和短路电流密度均获得显著提高, 构建的太阳电池光电转换效率从 5.04% 提升至 7.05%.

2 制备方法和表征方法

所研究的 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池是基于底衬平面异质结太阳能电池结构, 具体如下: 衬底钠钙玻璃/Mo 背电极/缓冲层 MoO_2 薄膜/光吸收层 Sb_2Se_3 薄膜/缓冲层 CdS 薄膜/窗口层 ITO 薄膜/顶电极 Ag 薄膜. 首先, 进行衬底清洁, 分别用清洁剂、去离子水 and 无水乙醇对规格为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的 Mo 衬底进行 20 min 的超声清洗后烘干. 第二是缓冲层 MoO_2 薄膜制备, 将 Mo 衬底置于真空管式气氛炉内, 如图 1(a) 所示, 通入空气并在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下热处理 10 min, 自然冷却取出; 引入缓冲层 MoO_2 后, Sb_2Se_3 薄膜呈现 $[hkl]$ 择优取向生长, 如图 1(b) 所示. 第三是光吸收层 Sb_2Se_3 薄膜制备, 采用射频磁控溅射结合硒气氛热处理析晶^[18], 首先在 Mo 衬底上沉积 Sb 金属前驱体, 装置如图 1(c) 所示, 本底真空抽至 $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 溅射功率设置为 34 W, Ar 气体流量为 40 sccm ($1\text{ sccm} = 1\text{ mL/min}$), 工作压强是 1 Pa, 溅射时间为 40 min; 接着进行硒化热处理, 将高纯度 Se 粉末 (0.4 g) 和 Sb 预制层薄膜放入炉中, 如图 1(d), 引入 Ar 气, 调节硒化压

力为 $7 \times 10^4\text{ Pa}$, 硒化温度设置为 $410\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$, 时间为 15 min. 第四是采用化学水浴法进行制备 CdS 薄膜, 将 Sb_2Se_3 薄膜浸入 (CdSO_4 (0.015 mol/L)、硫脲 (0.75 mol/L)、氢氧化铵水溶液和去离子水) 中, 水浴温度保持在 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌 9 min, 如图 1(e), 其主要过程为 Cd^{2+} 与 S^{2-} 在 NH_4OH 的条件下进行络合沉积, 经过无水乙醇溶液处理 CdS 表面后, 在空气中设置温度为 $325\text{ }^\circ\text{C}$ 和时间为 10 min 的条件下进行热处理, 以提高 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 异质结性能^[19]. 第五是采用磁控溅射制备窗口层 ITO 薄膜, 如图 1(f), 工作压强设置为 0.4 Pa, 溅射功率 120 W 和溅射时间为 25 min. 最后是采用热蒸发法制备上电极层 Ag 薄膜, Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池子电池面积为 0.16 cm^2 . 本实验将把无 MoO_2 层和有 MoO_2 层的样品分别标记为 WO- MoO_2 和 W- MoO_2 .

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 型号: Ultima-iv) 分析薄膜的物相结构; 采用激发波长为 532 nm (HORIBA Jobin Yvon, LabRAM HR Evolution) 表征薄膜的拉曼光谱; 采用扫描电子显微镜 (SEM, 型号: Zeiss SUPRA 55) 表征表面和横截面形貌; 采用 X 射线能量谱仪 (EDS) 测量薄膜化学成分;

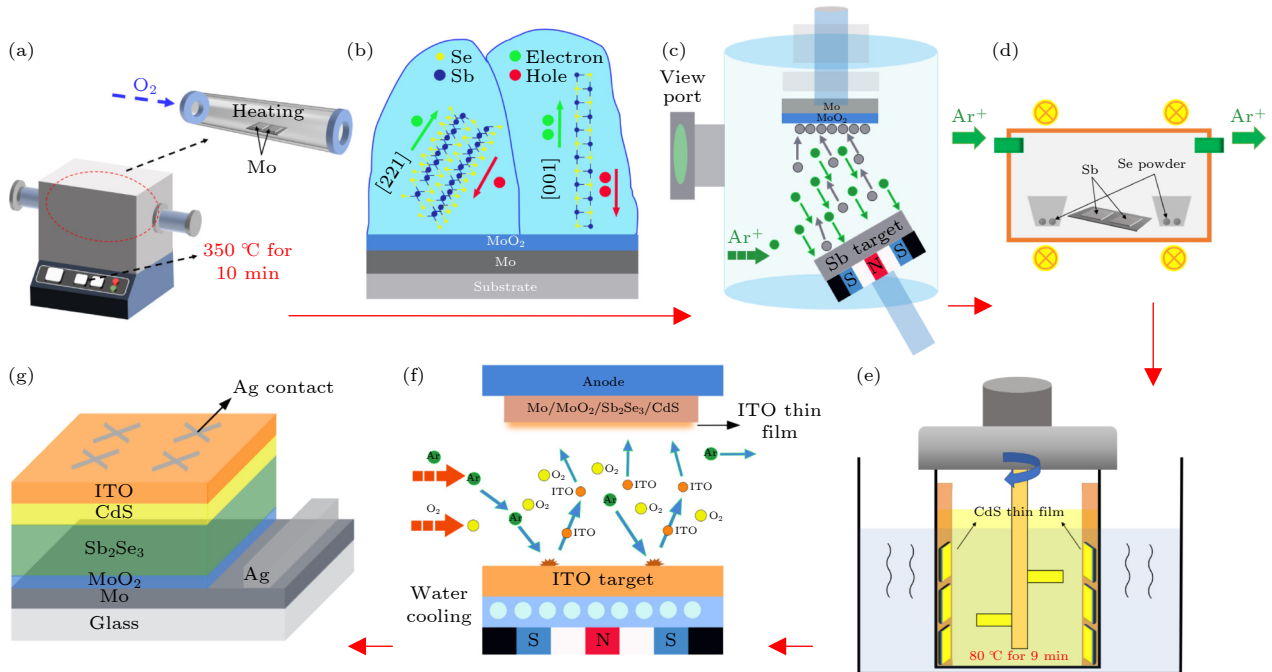


图 1 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池制备流程 (a) MoO_2 制备过程; (b) $\text{Mo}/\text{MoO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 背接触结构图; (c) 磁控溅射制备 Sb 薄膜; (d) 采用后硒化工艺生长 Sb_2Se_3 薄膜; (e) 化学水浴法制备 CdS 薄膜; (f) 磁控溅射制备 ITO 薄膜; (g) Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池结构图

Fig. 1. Fabrication process of Sb_2Se_3 solar cells: (a) MoO_2 preparation; (b) back contact structure of $\text{Mo}/\text{MoO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$; (c) sputtering Sb thin film; (d) post-selenation for Sb_2Se_3 thin film; (e) chemical bath deposition for CdS thin film; (f) sputtering ITO thin film; (g) Sb_2Se_3 solar cell structure.

在标准太阳光测试条件 (100 mW/cm^2 , AM 1.5G) 下, 使用 Keithley 2400 源表测量太阳电池的电流密度-电压 ($J-V$) 特性; 在暗态环境下, 使用 Keithley 2400 源表测试 Mo/ Sb_2Se_3 背接触 $I-V$ 曲线以表征其欧姆特性; 太阳电池的外量子效率 (EQE) 由 Zolix SCS101 系统表征; 结合 Lakeshore 325 温度控制器来表征暗态环境下与温度相关的 $J-V$ 特性和 V_{OC} ; 电容-电压 ($C-V$) 和深层电平电容 (DLCP) 则由带有 JANIS 低温平台的 Keithley 4200A-SCS 系统进行测试。

3 结果与讨论

3.1 薄膜物相与微结构分析

图 2(a) 是 Mo 衬底热处理前后的 XRD 图谱, 可见热处理后的 Mo 衬底上出现三个特征衍射峰, 分别位于 26.7° , 37.2° 和 53.8° , 对应着 MoO_2 的 (011), (211) 和 (022) 晶面^[1,20]; 结合拉曼光谱 (图 2(b)) 分析, 热处理后的 Mo 衬底在 200, 360, 500, 580 和 745 cm^{-1} 处出现多个属于 MoO_2 物相的拉曼峰, 说明经过热处理后, MoO_2 薄膜成功生长在 Mo 上^[21,22]. 对比热处理前后 Mo 薄膜表面形貌, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示, 热处理前 Mo 呈现鱼鳞片特征形貌, 经过热处理后 Mo 薄膜表面出现一层较为均匀的

MoO_2 薄膜; 结合剖面形貌图, 如图 2(e) 和图 2(f) 所示, 生成的 MoO_2 薄膜约为 50 nm, 致密地分布于 Mo 薄膜上, 这均将有利于与 Sb_2Se_3 形成较优的背接触匹配. 在背接触界面上引入缓冲层 MoO_2 后, 发现 MoO_2 可促进 Sb_2Se_3 薄膜的择优取向生长, 如图 3(a) 所示, MoO_2 薄膜引入后, Sb_2Se_3 仍然呈现单一物相且无杂质相生成; 特征衍射峰 (211), (221) 和 (002) 强度获得明显加强, 表现出更为明显的 $[hkl]$ 择优取向生长特性. 研究发现: 若 Sb_2Se_3 薄膜能实现类垂直生长 ($[001]$ 择优取向生长), 将有利于减少界面复合和吸收层输运损耗^[3,5]; 通过计算织构系数 (TC) 来表征 Sb_2Se_3 薄膜沿着各取向生长的情况, 分别对 (360), (211), (221) 和 (002) 衍射峰进行计算, TC 值根据以下公式^[23] 计算:

$$\text{TC}_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} / \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{I_{(h_i k_i l_i)}}{I_{0(h_i k_i l_i)}} \right), \quad (1)$$

其中 $I_{(hkl)}$ 和 $I_{0(hkl)}$ 分别为 Sb_2Se_3 实验测量和标准卡 (JCPDS 15-0861) 的 XRD 衍射峰强度, 如图 3(b) 所示, 衍射峰的 TC 值越大, 则表明沿这个特定方向的择优取向越明显. 与 WO- MoO_2 相比, W- MoO_2 的 Sb_2Se_3 薄膜 (211) 峰 TC 值更高, 说明 MoO_2 缓冲层引入促进 Sb_2Se_3 薄膜沿 (211) 取向生长, 将有利于载流子的产生和传输. 观察 Sb_2Se_3 薄膜的表面形貌, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示, 无 MoO_2 缓冲

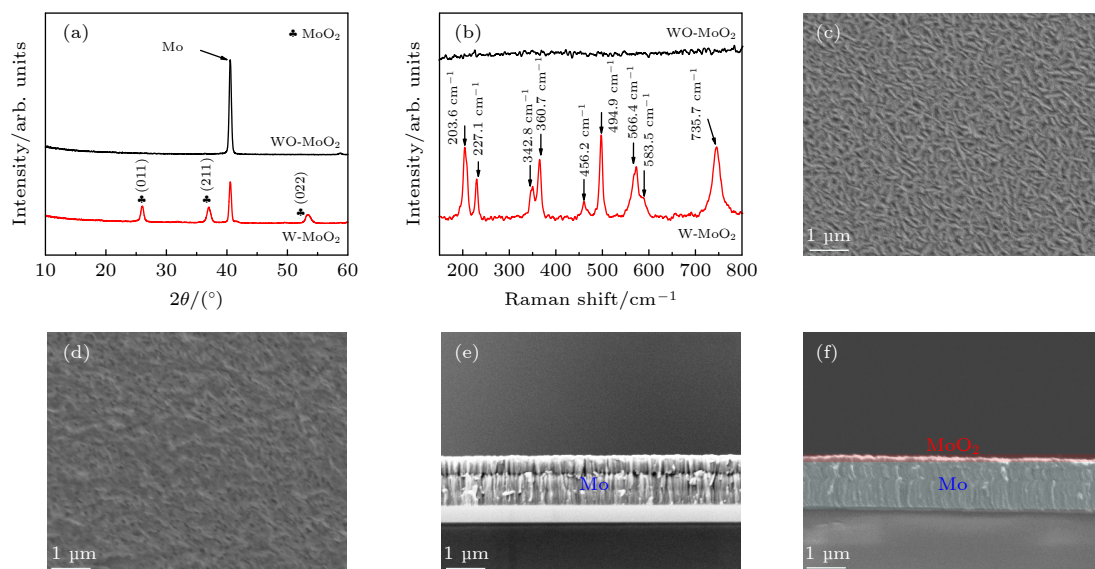


图 2 (a) W- MoO_2 和 WO- MoO_2 样品的 XRD 图谱; (b) W- MoO_2 和 WO- MoO_2 样品的拉曼图谱; (c) WO- MoO_2 样品的表面形貌; (d) W- MoO_2 样品的表面形貌; (e) WO- MoO_2 样品的剖面形貌图; (f) W- MoO_2 样品的剖面形貌图

Fig. 2. (a) XRD patterns of W- MoO_2 and WO- MoO_2 sample; (b) Raman patterns of W- MoO_2 and WO- MoO_2 sample; (c) surface morphology of WO- MoO_2 sample; (d) surface morphology of W- MoO_2 thin film; (e) cross sectional image of WO- MoO_2 sample; (f) cross sectional image of W- MoO_2 sample.

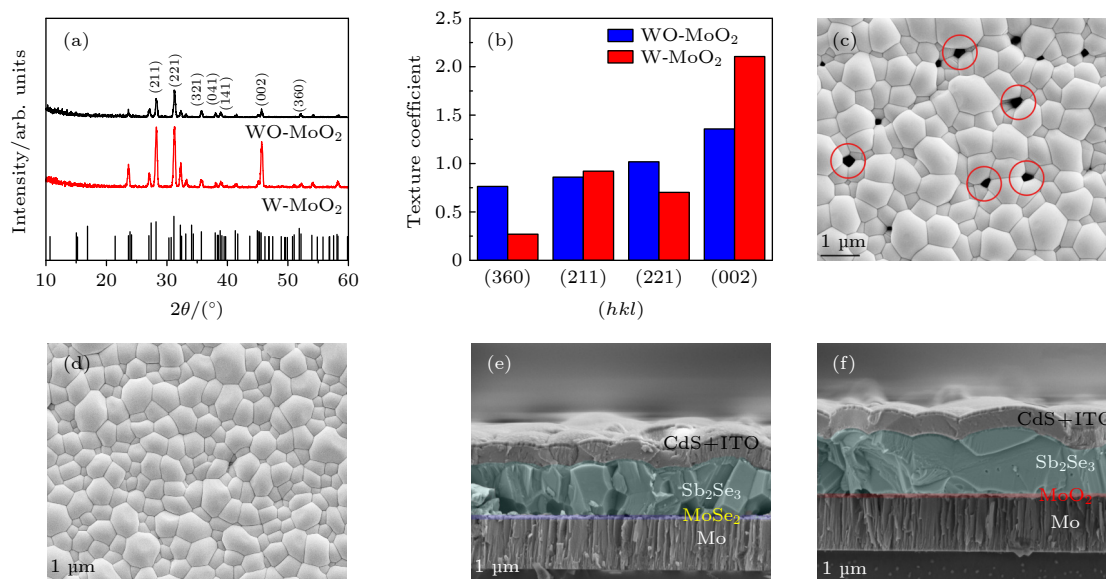


图3 (a) W-MoO₂ 和 WO-MoO₂ 样品上生长 Sb₂Se₃ 薄膜的 XRD 图谱; (b) 关于 (360), (211), (221) 和 (002) 衍射峰的 TC 值; (c) WO-MoO₂ 样品上生长 Sb₂Se₃ 薄膜的表面形貌; (d) W-MoO₂ 样品上生长 Sb₂Se₃ 薄膜的表面形貌; (e) WO-MoO₂ 样品上生长 Sb₂Se₃ 薄膜太阳能电池的剖面形貌图; (f) W-MoO₂ 样品上生长 Sb₂Se₃ 薄膜太阳能电池的剖面形貌图

Fig. 3. (a) XRD patterns of Sb₂Se₃ thin film prepared on W-MoO₂ and WO-MoO₂ samples; (b) TC value comparison of the diffraction peaks (360), (211), (221) and (002); (c) morphology of Sb₂Se₃ thin film prepared on WO-MoO₂ samples; (d) morphology of Sb₂Se₃ thin film prepared on W-MoO₂ samples; (e) cross sectional image of Sb₂Se₃ solar cells based on WO-MoO₂ sample; (f) cross sectional image of Sb₂Se₃ solar cells based on W-MoO₂ sample.

层生长的 Sb₂Se₃ 薄膜出现明显孔洞, 这将容易造成器件短路, 降低太阳能电池整体性能; 引入 MoO₂ 缓冲层后 Sb₂Se₃ 薄膜表面颗粒平均尺寸大于 1 μm, 同时致密且均匀分布. 结合器件剖面形貌图分析, MoSe₂ 薄膜出现在没有缓冲层 MoO₂ 的太阳电池上 (如图 3(e)), 过厚的 MoSe₂ 一般形成较高的背接触势垒^[16]; 图 3(f) 则未出现明显的 MoSe₂ 薄膜, 说明引入 MoO₂ 缓冲层可有效地抑制 MoSe₂ 薄膜的形成, 同时 Sb₂Se₃ 薄膜的颗粒尺寸更大且更致密, 背接触界面的孔洞变少, 符合上述关于促进 Sb₂Se₃ 薄膜生长的分析结果. 结合后续分析, MoO₂ 作为背接触缓冲层可有效降低背接触势垒且降低异质界面缺陷浓度, 从而达到太阳能电池性能全面提升的效果. 分析 Mo 衬底热处理前后 Sb₂Se₃ 薄膜的化学成分 (表 1), 在相同的硒化条件下制备的 Sb₂Se₃ 薄膜因 MoO₂ 薄膜缓冲层的引入, Sb/Se 化

学计量从 0.57 提升至 0.62, 更为接近 Sb₂Se₃ 的标准化学计量比且薄膜成分呈现富 Se, 这将一定程度上抑制 V_{se} 或 Sb_{Se} 缺陷的产生^[1,10], 这两种缺陷容易产生电子俘获效应, 成为典型的电子-空穴复合中心, 会直接影响太阳能电池效率的提升.

3.2 太阳能电池性能表征与分析

基于 WO-MoO₂ 和 W-MoO₂ 构建的 Sb₂Se₃ 薄膜太阳能电池 *J-V* 曲线, 如图 4(a) 所示, 结合表 2 的太阳能电池性能参数比较, Sb₂Se₃ 薄膜太阳能电池在引入 MoO₂ 缓冲层后, 开路电压 *V*_{OC} 从 473 mV 提升到 502 mV, 短路电流密度 *J*_{SC} 从 22.71 mA/cm² 提升到 24.98 mA/cm², 填充因子 FF 从 46.90% 提升到 56.18%, 最后光电转换效率 PCE 直接从 5.04% 提升至 7.05%. 一般而言, 开路电压的提升会带来短路电流的降低, 因为开路电压与内建电场有关, 而短路电流与少子漂移相关, 两者在达到动态平衡之后难以再共同提升. 本文在引入 MoO₂ 薄膜作为背接触缓冲层后, 太阳能电池的开路电压、短路电流密度和填充因子同时获得显著提升, 意味着 MoO₂ 薄膜在提高内建电场的同时抑制了光生载流子背界面复合, 从而提高了光电流的收集效率^[3,15,24].

表 1 Sb₂Se₃ 薄膜的化学成分
Table 1. Composition in Sb₂Se₃ thin films.

Samples	Sb atomic percentage/%	Se atomic percentage/%	Sb/Se ratio
WO-MoO ₂	36.35	63.65	0.57
W-MoO ₂	38.27	61.73	0.62

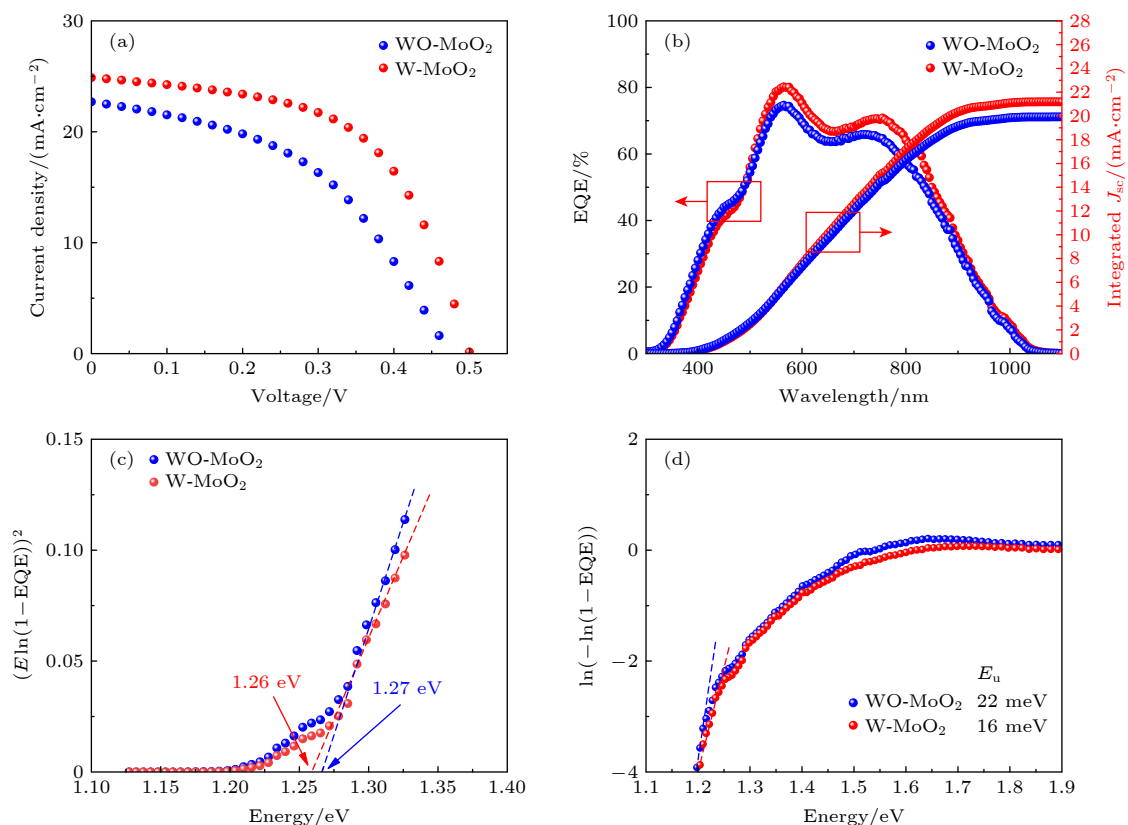


图 4 (a) MoO₂ 引入前后太阳电池的 J - V 曲线; (b) MoO₂ 引入前后太阳电池的外量子效率 EQE (左) 和相应的积分电流 (右); (c) MoO₂ 引入前后 Sb₂Se₃ 的禁带宽度; (d) MoO₂ 引入前后乌尔巴赫能量 (E_u)

Fig. 4. (a) J - V curve of solar cells before and after MoO₂ introduction; (b) EQE curve (left) and integrating current (right) before and after MoO₂ introduction; (c) Sb₂Se₃ bandgap calculated from EQE before and after MoO₂ introduction; (d) Urbach energy (E_u) before and after MoO₂ introduction.

表 2 太阳电池性能参数对比

Table 2. Comparison of solar cell performance.

Devices	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
WO-MoO ₂	0.473	22.71	46.90	5.04
W-MoO ₂	0.502	24.98	56.18	7.05

图 4(b) 是外量子效率图谱 (EQE), 引入 MoO₂ 缓冲层后, 太阳电池的光谱响应度更高且更宽, 相应的积分电流值 J_{sc} 也得到提高, 这主要是因为 Sb₂Se₃ 薄膜生长质量获得提高同时抑制背界面 MoSe₂ 薄膜的生长. 分析 Sb₂Se₃ 的光学带隙变化, 通过绘制 MoO₂ 缓冲层引入前后的 $(E\ln(1-EQE))^2$ 与能量 E 的关系曲线 (图 4(c)) 并进行对比, WO-MoO₂ 的 Sb₂Se₃ 禁带宽度为 1.27 eV, 而 W-MoO₂ 的 Sb₂Se₃ 禁带宽度为 1.26 eV, 说明 MoO₂ 缓冲层的引入并没有明显地改变材料的光学带隙; 图 4(d) 则采用乌尔巴赫能量 (E_u) 参数来评价材料中由杂质、缺陷和无序产生的能带尾态^[14,15], 发现 MoO₂ 缓冲层引入后, 薄膜太阳电池的 E_u 值从 22 meV 降低至

16 meV, 这说明材料的内部缺陷由于薄膜生长质量的提高得到了钝化, 载流子寿命获得延长, 促使太阳电池光电转换效率显著提升.

为了进一步分析太阳电池的电学行为, 将太阳电池置于暗态环境下进行电流-电压表征, 并使用单指数型二极管方程 (2)^[13]

$$J = J_0 \exp \left[\frac{q}{AkT} (V - RJ) \right] + GV - J_L \quad (2)$$

求出二极管参数, 其中 J 为电流密度, J_0 为反向饱和电流密度, q 为电荷量, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, J_L 为光电流密度. 如表 3 所列, 分别是引入 MoO₂ 缓冲层前后太阳电池的寄生电导 G 、串联电阻 R 、理想因子 A 和反向饱和电流密度 J_0 . 图 5(a) 为太阳电池在暗态环境下测量的 J - V 曲线, 发现引入 MoO₂ 缓冲层后 Sb₂Se₃ 薄膜太阳呈现更佳的整流特性, 说明太阳电池 Sb₂Se₃/CdS 异质结性能和背接触界面得到优化. 通过取 dJ/dV - V 曲线反向偏置至 Y 轴截距得到太阳电池的并联电导 G 值 (图 5(b)), 因 MoO₂ 缓冲层的引入, 从原来的

3.49 mS/cm² 降低到 0.05 mS/cm², 使得太阳电池的开路电压获得明显提升. 将 $dV/dJ(J + J_{sc})^{-1}$ 的曲线外推至 Y 轴可计算出串联电阻 R , 二极管理想因子 A 则由斜率 AkT/q 计算得到, 如图 5(c) 所示, 基于 W-MoO₂ 的太阳电池串联电阻 R 从原来 10.02 Ω/cm^2 降低到 8.95 Ω/cm^2 , 二极管理想因子 A 从 2.15 降至 1.96, 说明界面复合和空间电荷区复合一定程度上得到抑制. 同时反向饱和电流密度 J_0 从 2.65×10^{-2} mA/cm² 降至 6.16×10^{-3} mA/cm², 相差了一个数量级, 如图 5(d) 所示, 可说明结区界面缺陷浓度降低从而非辐射复合得到抑制^[24], 使得 Sb₂Se₃ 薄膜太阳电池的开路电压、短路电流密度和填充因子均得到提高, 最后光电转换效率也获得显著提升.

表 3 太阳电池在暗态环境下测量的电学性能参数

Table 3. Solar cell performance in dark state.

Devices	$G/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	A	$J_0/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
WO-MoO ₂	3.49	10.02	2.15	2.65×10^{-2}
W-MoO ₂	0.05	8.95	1.96	6.16×10^{-3}

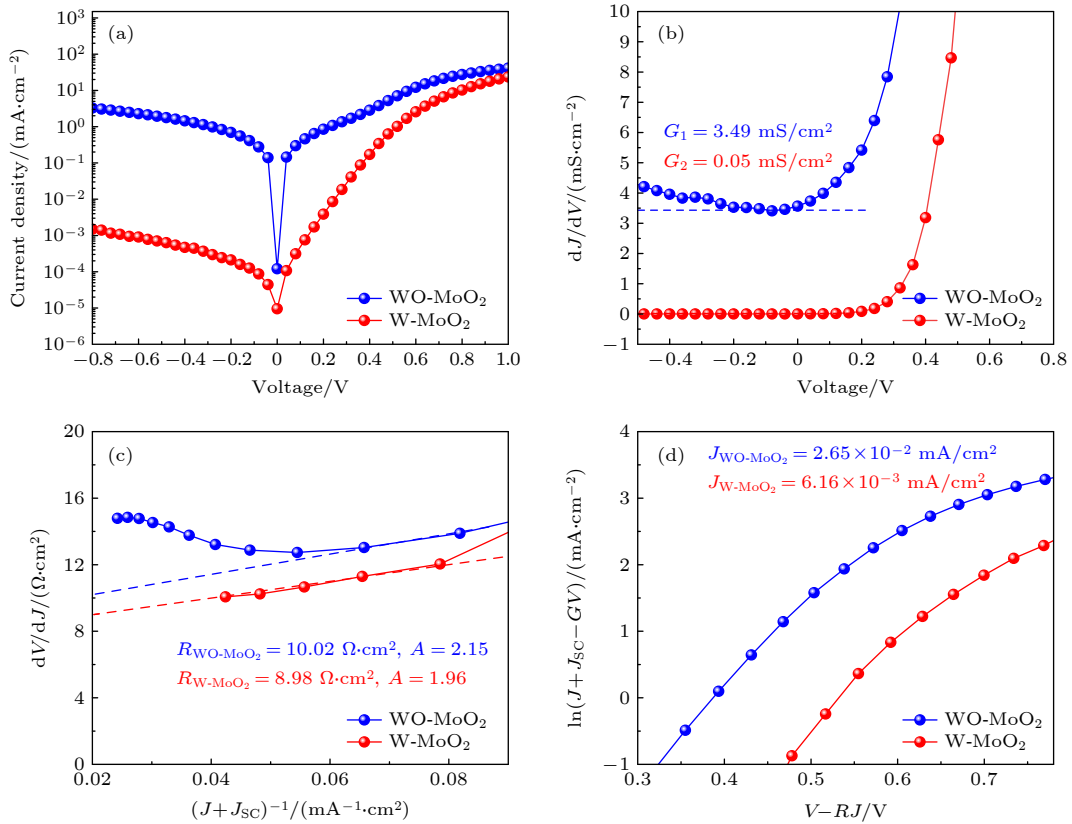


图 5 (a) MoO₂ 引入前后太阳电池在暗态环境下测量的 J - V 曲线; (b) dJ/dV - V 曲线; (c) $dV/dJ(J + J_{sc})^{-1}$ 曲线; (d) $\ln(J + J_{sc} - GV) - (V - RJ)$ 曲线

Fig. 5. (a) J - V curves of solar cell in dark state; (b) dJ/dV - V curves; (c) $dV/dJ(J + J_{sc})^{-1}$ curves; (d) $\ln(J + J_{sc} - GV) - (V - RJ)$ curves.

为了探究 Sb₂Se₃ 薄膜太阳电池载流子主要复合物理机制, 在暗态环境下进行与温度相关的测试. 图 6(a) 是变温的开路电压 (V_{oc} - T) 测试曲线, 利用计算所得载流子复合过程中的活化能 E_a 与 Sb₂Se₃ 的光学带隙进行比较, 太阳电池性能损耗主要由耗尽区 Schottky-Read-Hall 复合主导^[16], 基于 WO-MoO₂ 构建的太阳电池 E_a 相对较低, 表明其存在较严重的界面复合, 主要原因是 Mo/Sb₂Se₃ 背接触界面存在阻值相对较高的 MoSe₂ 薄膜和存在较大的孔洞, 均容易产生漏电流, 同时表面存在孔洞的 Sb₂Se₃ 薄膜与 CdS 容易形成性能较差的异质结; 而本文通过在背接触界面引入 MoO₂ 层, 除了改善与 Mo 衬底的接触, 还优化 Sb₂Se₃ 薄膜的生长使得异质结界面性能也得到提高, W-MoO₂ 太阳电池的 E_a 更接近 Sb₂Se₃ 的光学带隙, 意味着界面复合程度得到一定程度上的缓解. 下面结合电容电压 (C - V) 和驱动器级别的电容性能分析 (DLCP) 对太阳电池界面缺陷浓度进行系统表征. 一般来说, C - V 测量的掺杂密度 (N_{CV}) 包括自由载流子、体缺陷和界面缺陷密度, 而 DLCP 测量的

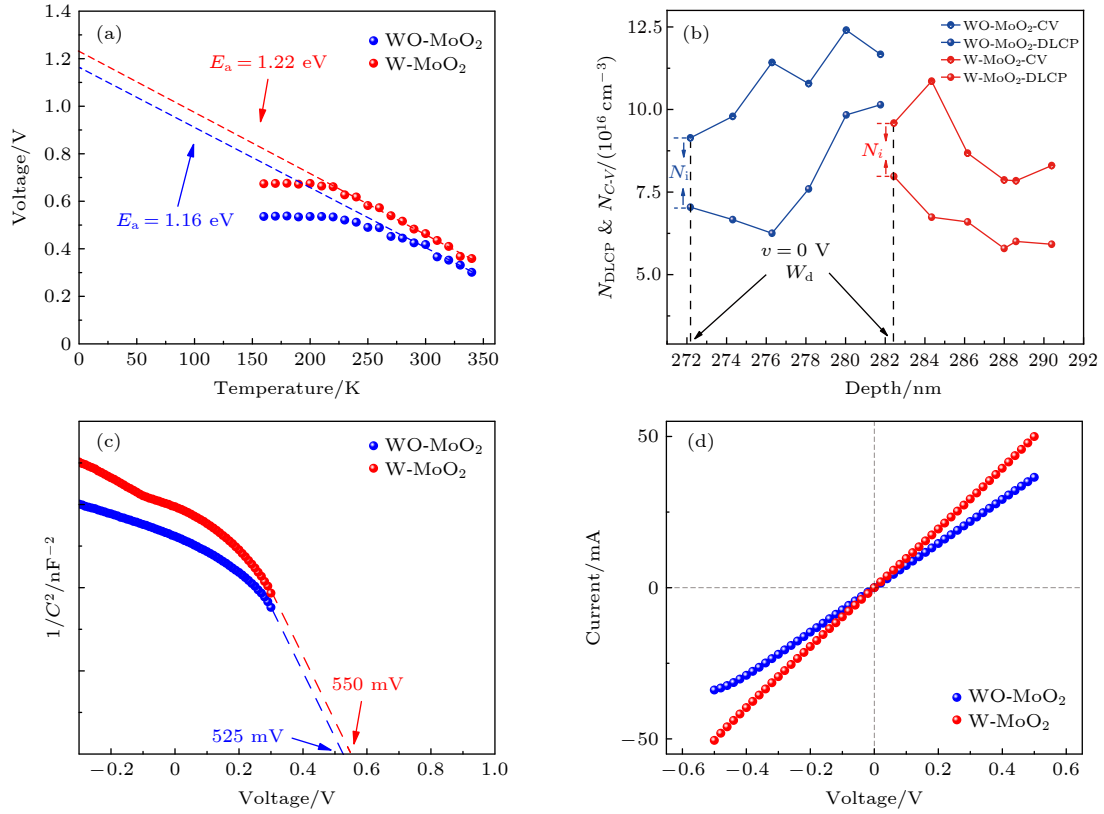


图 6 (a) 太阳能电池在暗态环境下测量的 V_{OC} - T 曲线; (b) C - V 和 DLCP 曲线; (c) $1/C^2$ - V 曲线; (d) 暗态环境下测量背接触 I - V 曲线
Fig. 6. (a) V_{oc} - T curves of solar cell in dark state; (b) C - V and DLCP curves; (c) $1/C^2$ - V curves; (d) I - V curves for back-contact in dark state.

掺杂密度 (N_{DLCP}) 仅包括自由载流子和体缺陷的密度 [25]. 利用零偏压下 N_{CV} 减去 N_{DLCP} 可换算得到 Sb₂Se₃/CdS 异质结界面缺陷浓度, 具体公式如下 [25]:

$$N_{C-V} = \frac{-2\varepsilon_{r,n}N_D}{\left(\frac{d(1/C^2)}{dV}\right)qA^2\varepsilon_0\varepsilon_{r,n}\varepsilon_{r,p} + 2\varepsilon_{r,p}},$$

$$N_{DLCP} = -\frac{C_0^3}{2qA^2\varepsilon_0\varepsilon_{r,p}C_1}, \quad x = \varepsilon_0\varepsilon_{r,p}A/C_0, \quad (3)$$

其中 N_D 是 CdS 的掺杂密度; A 是太阳能电池面积; ε_0 , $\varepsilon_{r,n}$ 和 $\varepsilon_{r,p}$ 分别为真空中介电常数、CdS 和 Sb₂Se₃ 的相对介电常数; C_0 和 C_1 是从 C - V 曲线导出的两个二次拟合参数; x 是耗尽层宽度. 如图 6(b) 在零偏压处, 计算得到 WO-MoO₂ 和 W-MoO₂ 太阳能电池的界面缺陷密度 N_i 分别是 $2.10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.61 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (表 4 是太阳能电池界面性能参数对比). 结合上述分析, 界面缺陷浓度的降低主要是因为引入 MoO₂ 缓冲层后, Sb₂Se₃ 薄膜生长质量得到提高, 与 CdS 形成更优的半导体异质结, 异质结

界面缺陷得到钝化, 相应界面复合损耗程度得到抑制; 同时计算得到太阳能电池的耗尽区变得更宽, 说明载流子分离能力得到提升, 相应太阳能电池光电转换效率也得到了提高. 图 6(c) 是 $1/C^2$ - V 关系曲线, 通过计算得到 WO-MoO₂ 和 W-MoO₂ 太阳能电池的内建电势 V_{bi} 分别为 525 mV 和 550 mV. 内建电势 V_{bi} 取决于异质结界面性能, 背接触界面性能和光吸收材料本身的结晶质量, 内建电势 V_{bi} 的增加意味着开路电压 V_{oc} 的增加, 符合上述关于太阳能电池性能的分析结果. 最后, 分析 MoO₂ 缓冲层引入对 Mo/Sb₂Se₃ 背接触结构的欧姆接触影响, 如图 6(d) 所示, 在暗态环境下进行 I - V 测量来判断欧姆接触情况, 可见 I - V 曲线均呈线性关系, 说明 MoO₂ 缓冲层引入前后太阳能电池在 Mo/Sb₂Se₃ 界面处均可形成欧姆接触, 具体分析曲线斜率 Slope 和电阻 Resistance, 如表 4 所列, WO-MoO₂ 太阳能电池器件的背接触 Mo/MoSe₂/Sb₂Se₃ 因为界面生长出 MoSe₂ 薄膜, 界面电阻值相对较高, 而 Mo/MoO₂/Sb₂Se₃ 界面电阻相对较低, 说明背接触

表 4 太阳电池的界面性能参数
Table 4. Solar cell interface performance.

Devices	E_a/eV	N_i/cm^{-3}	x/nm	V_{bi}/mV	Slop/ $(\text{A}\cdot\text{V}^{-1})$	Resistance/ Ω
WO-MoO ₂	1.16	2.10×10^{16}	272.18	525	0.072	13.89
W-MoO ₂	1.22	1.61×10^{16}	282.44	550	0.097	10.31

界面引入 MoO₂ 缓冲层薄膜更有利于载流子有效抽取和传输, 提高器件的稳定性且获得更优的太阳电池性能.

4 结 论

本工作成功地通过对 Sb₂Se₃ 薄膜太阳电池的 Mo 背电极进行热处理生长出缓冲层 MoO₂ 薄膜, 并构建出 Mo/MoO₂/Sb₂Se₃/CdS/ITO/Ag 薄膜太阳电池. 研究表明, 在 Sb₂Se₃ 薄膜太阳电池背接触界面引入缓冲层 MoO₂ 薄膜可促进 Sb₂Se₃ 晶体薄膜沿 (211) 择优取向生长, 结晶度得到提高, 薄膜表面颗粒尺寸较大且均匀致密分布, 成分接近理想化学计量比且呈现富 Se 态; 结合太阳电池电学行为分析, Sb₂Se₃ 薄膜与 CdS 可形成性能更佳的异质结, 相应的界面缺陷浓度降低至 $1.61\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, 有效地抑制太阳电池的非辐射复合; 另外, 缓冲层 MoO₂ 薄膜的引入可抑制 MoSe₂ 生长, 降低了 Mo/MoO₂/Sb₂Se₃ 背接触势垒. 最终, 本工作通过在背界面处引入缓冲层 MoO₂ 薄膜后构建的 Sb₂Se₃ 薄膜太阳电池实现开路电压、短路电流密度和填充因子的全面提升, 相应太阳电池的光电转换效率从 5.04% 提升至 7.05%, 这将为后续 Sb₂Se₃ 薄膜太阳电池效率的进一步提升提供了可行的研究方案.

参考文献

- [1] Duan Z T, Liang X Y, Feng Y, Ma H Y, Liang B L, Wang Y, Luo S P, Wang S F, Schropp R E I, Mai Y H, Li Z Q 2022 *Adv. Mater.* **34** 2202969
- [2] Chen S, Liu T X, Zheng Z H, Ishaq M, Liang G X, Fan P, Chen T, Tang J 2022 *J Energy Chem.* **67** 508
- [3] Zhou Y, Wang L, Chen S Y, Qin S K, Liu X S, Chen J, Xue D J, Luo M, Cao Y Z, Chen Y B, Sargent E H, Tang J 2015 *Nat. Photonics* **9** 409
- [4] Hadke S, Huang M L, Chen C, Tay Y F, Chen S Y, Tang J, Wong L 2022 *Chem. Rev.* **122** 10170
- [5] Rajpure K Y, Bhosale C H 2002 *Mater. Chem. Phys.* **73** 6
- [6] Choi Y C, Mandal T N, Yang W S, Lee Y H, Im S K, Noh J H, Seok S 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **126** 1353
- [7] Zhou Y, Leng M Y, Xia Z, Zhong J, Song H B, Liu X S, Yang B, Zhang J P, Chen J, Zhou K H, Han J B, Cheng Y B, Tang J 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1301864
- [8] Wang X, Tang R, Yin Y W, Ju H X, Li S A, Zhu C F, Chen T 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **189** 5
- [9] Wang L, Li D B, Li K H, Chen C, Deng H X, Gao L, Zhao Y, Jiang F, Li L Y, Huang F, He Y S, Song H S, Niu G D, Tang J 2017 *Nat. Energy* **2** 17046
- [10] Wen X X, Chen C, Lu S C, Li K H, Kondrotas R, Zhao Y, Chen W H, Gao L, Wang C, Zhang J, Niu G D, Tang J 2018 *Nat. Commun.* **9** 2179
- [11] Liang G X, Zheng Z H, Fan P, Luo J T, Hu J G, Zhang X H, Ma H L, Fan B, Luo Z K, Zhang D P 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **174** 263
- [12] Liang G X, Zhang X H, Ma H L, Hu J G, Fan B, Luo Z K, Zheng Z H, Luo J T, Fan P 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **160** 257
- [13] Tang R, Zheng Z H, Su Z H, Li X J, Wei Y D, Zhang X H, Fu Y Q, Luo J T, Fan P, Liang G X 2019 *Nano Energy* **64** 103929
- [14] Liang G X, Luo Y D, Chen S, Tang R, Zheng Z H, Li X J, Liu X S, Liu Y K, Li Y F, Chen X Y, Su Z H, Zhang X H, Ma H L, Fan P 2020 *Nano Energy* **73** 104806
- [15] Tang R, Chen S, Zheng Z H, Su Z H, Luo J T, Fan P, Zhang X H, Tan J, Liang G X 2022 *Adv. Mater.* **34** 2109078
- [16] Li J J, Zhang Y, Zhao W, Nam D, Cheong H, Wu L, Zhou Z Q, Sun Y 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1402178
- [17] Neugebohrn N, Hammer M S, Sayed M H, Michalowski P, Stroth C, Parisi J, Richter M 2017 *J. Alloys Compd.* **725** 69
- [18] Li Z Q, Chen X, Zhu H B, Chen J W, Guo Y T, Zhang C, Zhang W, Niu X N, Mai Y H 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **161** 190
- [19] Zhang J Y, Guo H F, Jia X G, Ning H, Ma C H, Wang X Q, Yuan N Y, Ding J N 2021 *Sol. Energy* **214** 231
- [20] Wu H R, Zhou X C, Li J D, Li X M, Li B W, Fei W W, Zhou J X, Yin J, Guo W L 2018 *Small* **14** 1802276
- [21] Lopez S C, Lopez I O P, Lara M C, Garcia A E, Sanchez M C M, Hernandez J A R, Lopez M C 2018 *Phys. Status Solidi A* **215** 1800226
- [22] Cao Y, Liu C Y, Zhao Y, Na Y L, Jiang C X, Wang C G, Zhou J, Yu H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 038802 (in Chinese) [曹宇, 刘超颖, 赵耀, 那艳玲, 江崇旭, 王长刚, 周静, 于皓 2022 *物理学报* **71** 038802]
- [23] Luo Y D, Tang R, Chen S, Hu J G, Liu Y K, Li Y F, Liu X S, Zheng Z H, Su Z H, Ma X F, Fan P, Zhang X H, Ma H L, Chen Z G, Liang G X 2020 *Chem. Eng. J.* **393** 124599
- [24] Cao Y, Zhu X Y, Chen H B, Wang C G, Zhang X T, Hou B D, Shen MR, Zhou J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 247301 (in Chinese) [曹宇, 祝新运, 陈翰博, 王长刚, 张鑫童, 侯秉东, 申明仁, 周静 2018 *物理学报* **67** 247301]
- [25] Luo M, Leng M Y, Liu X S, Chen J, Chen C, Qin S K, Tang J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 173904

Back contact optimization for Sb_2Se_3 solar cells^{*}

Li Xue-Rui Lin Jun-Hui Tang Rong Zheng Zhuang-Hao Su Zheng-Hua

Chen Shuo Fan Ping Liang Guang-Xing[†]

(College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

(Received 9 October 2022; revised manuscript received 7 November 2022)

Abstract

Antimony selenide (Sb_2Se_3) has advantages of low-toxicity, abundant and excellent photoelectric properties. It is widely considered as one of the most promising light-harvesting materials for thin-film solar cells. However, the power conversion efficiency of the Sb_2Se_3 thin-film solar cell is still far inferior to that of cadmium telluride, copper indium gallium selenium and perovskite solar cells. As is well known, the Sb_2Se_3 solar cell performance is closely related to the light absorber layer (crystallinity, composition, bulk defect density, etc.), PN heterojunction quality (charge carrier concentration, energy band alignment, interface defect density, etc.) and back-contact barrier formation, which determines the process of carrier generation, excitation, relaxation, transfer and recombination. The low fill factor is one of the core problems that limit further efficiency improvement of Sb_2Se_3 solar cells, which can be attributed to the high potential barrier at the back contact between the Mo electrode and Sb_2Se_3 absorption layer. In this work, a heat treatment is applied to the Mo electrode to generate a MoO_2 buffer layer. It can be found that this buffer layer can inhibit MoSe_2 film growth, exhibiting better Ohmic contact with Sb_2Se_3 , and reducing the back contact barrier of the solar cell. The Sb_2Se_3 thin film is prepared by an effective combination reaction involving sputtered and selenized Sb precursor. After introducing the MoO_2 buffer layer, it can also promote the formation of ($hk1$) (including (211), (221), (002), etc.) preferentially oriented Sb_2Se_3 thin films with average grain size over 1 μm . And the ratio of Sb to Se is optimized from 0.57 to 0.62, approaching to the stoichiometric ratio of Sb_2Se_3 thin film and inhibiting the formation of V_{Se} and Sb_{Se} defects. Finally, it enhances the open-circuit voltage (V_{OC}) of solar cells from 0.473 to 0.502 V, the short-circuit current density (J_{SC}) from 22.71 to 24.98 mA/cm^2 , and the fill factor (FF) from 46.90% to 56.18%, thereby increasing the power conversion efficiency (PCE) from 5.04% to 7.05%. This work proposes a facile strategy for interfacial treatment and elucidates the related carrier transport enhancement mechanism, thus paving a bright avenue to breaking through the efficiency bottleneck of Sb_2Se_3 thin film solar cells.

Keywords: antimony selenide, thin-film solar cell, back contact, power conversion efficiency

PACS: 64.70.ph, 88.40.hj, 73.30.+y, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.72.20221929

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62074102), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2022A1515010979), and the Science and Technology Plan Project of Shenzhen, China (Grant No. 20220808165025003).

[†] Corresponding author. E-mail: lgx@szu.edu.cn

新型硒化锑薄膜太阳能电池背接触优化

李学锐 林俊辉 唐戎 郑壮豪 苏正华 陈烁 范平 梁广兴

Back contact optimization for Sb_2Se_3 solar cells

Li Xue-Rui Lin Jun-Hui Tang Rong Zheng Zhuang-Hao Su Zheng-Hua Chen Shuo Fan Ping
Liang Guang-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 036401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221929

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221929>

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

硒化锑薄膜太阳能电池的模拟与结构优化研究

Simulation and optimal design of antimony selenide thin film solar cells

物理学报. 2018, 67(24): 247301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181745>

双电子传输层结构硒化锑太阳能电池的界面特性优化

Optimization of interfacial characteristics of antimony sulfide selenide solar cells with double electron transport layer structure

物理学报. 2022, 71(3): 038802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211525>

高效硒化锑薄膜太阳能电池中的渐变能隙结构

Bandgap grading of $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ for high-efficiency thin-film solar cells

物理学报. 2021, 70(12): 128802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202016>

Graphene/ $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ 诱导p-n结薄膜太阳能电池数值模拟

Numerical simulation of graphene/ $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ induced p-n junction solar cell

物理学报. 2021, 70(1): 018801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201194>

免掺杂、非对称异质接触晶体硅太阳能电池的研究进展

Research progress of crystalline silicon solar cells with dopant-free asymmetric heterocontacts

物理学报. 2019, 68(4): 048801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181991>

肖特基钙钛矿太阳能电池结构设计与优化

Simulation and architectural design for Schottky structure perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(5): 057901 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191891>