

## 硫化锑同质结薄膜太阳能电池设计与缺陷分析

肖友鹏\*, 王怀平

东华理工大学核技术应用教育部工程研究中心, 江西 南昌 330013

**摘要** 硫化锑( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )薄膜具有 n 型和 p 型两种导电类型。利用 wxAMPS 对具有不同电子传输层和空穴传输层的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结太阳能电池进行了设计和缺陷分析。提出了由 glass/FTO/ZnS/(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD/Au 构成的器件结构。在  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结太阳能电池中形成的内建电场增加了能带的弯曲程度,从而导致了开路电压的增加。(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中缺陷对器件性能的影响比(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中的缺陷对器件性能的影响更大,而在 ZnS/(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  界面和(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD 界面处的缺陷对器件性能有同样重要的影响。当(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  和(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中的缺陷密度都为  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 且 ZnS/(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  界面处和(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD 界面处的缺陷密度都为  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  时,太阳能电池的效率能够达到 23.96%。模拟结果表明,基于  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结的器件设计是实现高效太阳能电池的有效结构。

**关键词** 薄膜; 硫化锑; 同质结; 薄膜太阳能电池; wxAMPS; 缺陷

中图分类号 TM914.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2331002

Design and Defect Analysis of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Homojunction Thin Film Solar Cells

Xiao Youpeng\*, Wang Huaiping

Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, Ministry of Education, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China

**Abstract** Antimony sulfide ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) thin films possess n-type and p-type conductivity. Design and defect analysis on promising light-harvesting material  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  homojunction solar cells with various electron transport layers and hole transport layers are performed by using wxAMPS. The device structure consisting of glass/FTO/ZnS/(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD/Au is proposed. In  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  homojunction solar cells, a built-in electric field is formed that increase the bending of the energy band and therefore leads to the increase of open-circuit voltage. Bulk defects in the (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  have stronger impact on the device performance than that in the (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , but defects at ZnS/(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  interface and (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD interface have the same effects on device performance. When the bulk defect density in (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  is  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , and the interface defect density at ZnS/(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  interface and (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD interface is  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ , then the optimized conversion efficiency of the solar cells can reach 23.96%. Simulation results show that device design with  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  based homojunction is an effective structure to achieve highly efficient solar cells.

**Key words** thin films; antimony sulfide; homojunction; thin film solar cells; wxAMPS; defects

## 1 引言

硫化锑( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )因具有元素储量丰富、少毒、带隙合适(约 1.7 eV)、吸收系数高、低温制程,以及热学和化学稳定性高等特性<sup>[1-3]</sup>,可以作为太阳能电池的光吸收层材料,在光伏发电领域受到了越来越广泛的关注。 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 薄膜可以由多种沉积方法制备,如化学水浴法<sup>[4]</sup>、真空热蒸发<sup>[5]</sup>、近空间升华法<sup>[6]</sup>、溅射法<sup>[7]</sup>和原子层沉

积<sup>[8]</sup>等。 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 是一种二元化合物,其材料特性相较于四元化合物来说更易控制。当  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜中起施主作用的硫空位( $V_s$ )占主导时,薄膜为 n 型半导体<sup>[9-11]</sup>,施主浓度可以达到  $4.70 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[12]</sup>。当  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜中起受主作用的锑空位( $V_{sb}$ )占主导时,薄膜为 p 型半导体<sup>[9-11]</sup>,受主浓度可以达到  $4.08 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[13]</sup>。

近来许多科研团队在功能层材料制备方法、以能带排列和界面钝化为特征的界面工程和器件结构设计

收稿日期: 2022-03-04; 修回日期: 2022-04-02; 录用日期: 2022-06-13

基金项目: 江西省新能源工艺及装备工程技术研究中心开放基金(JXNE2019-07)、东华理工大学博士科研启动基金(DH-BK2019170)

通信作者: \*xiaoyunc@ecut.edu.cn

三个方面持续发力,以期提高 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 薄膜太阳电池的转换效率。以 p 型  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜为吸收层来说:Guo 等<sup>[6]</sup>利用近空间升华法获得了 (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜,并制备了结构为 glass/FTO/CdS/(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /graphite 的太阳电池,器件效率为 3.8%;Zhang 等<sup>[13]</sup>开发了一种垂直气相输运沉积系统来制备薄膜,以 glass/ITO/CdS/(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Au 为结构的太阳电池的效率为 4.5%;Zeng 等<sup>[14]</sup>同样以气相输运方法来沉积薄膜,制备的结构为 glass/ITO/CdS/(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Au 的太阳电池的效率为 4.73%;Ishaq 等<sup>[15]</sup>利用 Zn 掺杂的  $\text{TiO}_2$  作为电子输运层 (ETL),制备的结构为 glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ /(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Au 的太阳电池的效率为 5.16%;Deng 等<sup>[16]</sup>利用热蒸发方法制备了  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜,结构为 glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ /(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Au 的太阳电池的效率为 5.4%;Jin 等<sup>[17]</sup>利用一种简易水热法制备了  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜,结构为 glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ /CdS/(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD/Au 的太阳电池的效率达到了 6.4%。以 n 型  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜为吸收层来说:Jin 等<sup>[18]</sup>利用  $\text{O}_2$  等离子体处理  $\text{NiO}_x$  空穴输运层 (HTL),制备的结构为 glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ /(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{NiO}_x$ /Au 的太阳电池的效率为 3.51%;Zhang 等<sup>[19]</sup>第一次将  $\text{V}_2\text{O}_5$  应用到  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳电池中,以 glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ /(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{V}_2\text{O}_5$ /Au 为结构的太阳电池的效率为 4.8%;Tang 等<sup>[12]</sup>发现增加  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜中的  $\text{V}_s$  能提升器件的光伏性能,制备的结构为 glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ /(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD/Au 的太阳电池的效率为 6.35%;Ning 等<sup>[20]</sup>利用 K 掺杂的 CdS 作为缓冲层,制备的结构为 glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ /CdS/(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD/Au 的太阳电池的效率为 6.53%;Jiang

等<sup>[21]</sup>利用 Cs 掺杂的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜作为吸收层制备的结构为 glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ /(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Au 的太阳电池的效率为 6.56%;Han 等<sup>[22]</sup>在  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  吸收层和 Spiro-OMeTAD 空穴输运层之间插入一层  $\text{SbCl}_3$  中间层来进行表面钝化,制备的结构为 glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ /(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD/Au 的太阳电池的效率为 7.1%;Han 等<sup>[23]</sup>又利用  $\text{ZnCl}_2$  来处理  $\text{TiO}_2$  电子输运层,制备的结构为 glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ /(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD/Au 的太阳电池的效率为 7.08%。

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  基薄膜太阳电池取得的转换效率远低于其理论效率极限,主要原因是  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  吸收层的材料特性(体缺陷)、界面特性(不同的电子输运层和空穴输运层与  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  吸收层之间的能带排列,以及界面缺陷)和器件结构造成的低开路电压。本文构筑了  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结薄膜太阳电池,以期提高器件的开路电压。同时,利用广泛采用的太阳电池模拟软件 wxAMPS<sup>[24-25]</sup>对器件性能进行了数值模拟,预测了新型  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结电池的性能表现,并分析了缺陷对器件性能的影响。

## 2 器件结构和模拟参数

模拟采用 wxAMPS 软件,模拟的器件结构如图 1 所示。其中,图 1(a)是 (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结薄膜太阳电池,图 1(b)是 (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结薄膜太阳电池,图 1(c)是 (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结薄膜太阳电池。器件结构中有两种载流子输运层,其中电子输运层用来输运电子到前电极 (FTO),空穴输运层用来输运空穴到背电极 (背接触金属)。

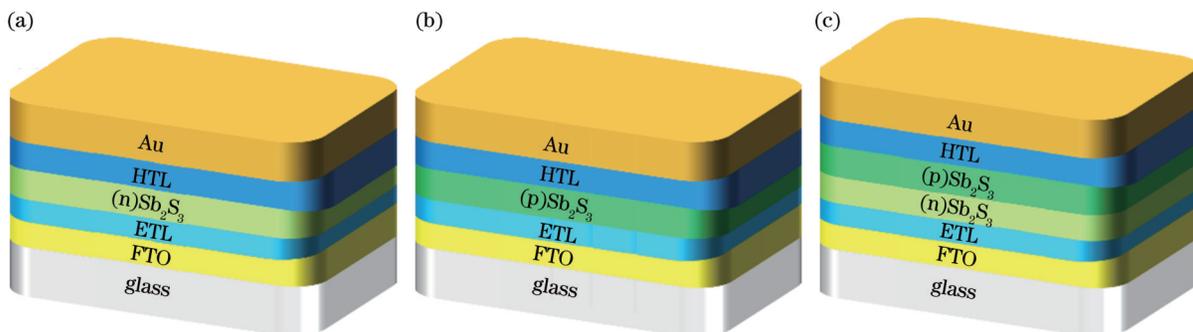


图 1 模拟器件结构。(a) (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结薄膜太阳电池;(b) (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结薄膜太阳电池;(c) (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结薄膜太阳电池

Fig. 1 Device structure in numerical simulation. (a) (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  heterojunction thin film solar cell; (b) (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  heterojunction thin film solar cell; (c) (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  homojunction thin film solar cell

表 1、表 2 和表 3 是模拟过程中采用的材料参数<sup>[12-13, 21, 26-36]</sup>,其中  $\epsilon_r$  是相对介电常数, $\chi$  和  $E_g$  分别是电子亲和能和禁带宽度, $N_A$  和  $N_D$  分别是受主浓度和施主浓度, $N_c$  和  $N_v$  分别是导带有效带密度和价带有效态密度, $\mu_n$  和  $\mu_p$  分别是电子迁移率和空穴迁移率, $N_t$  是体缺陷密度。其他未列入表中的设定和参数还包括:缺陷能级位于禁带中央并呈高斯分布,特征能为 0.1 eV,体缺陷的电子俘获截面和空穴俘获截面都为  $10^{-15} \text{ cm}^2$ ,界面态的电子俘获截面和空穴俘获截面都

为  $10^{-13} \text{ cm}^2$ <sup>[37]</sup>,接触处的表面复合速率为  $10^7 \text{ cm/s}$ ,前面和背面反射率分别为 0 和 1,模拟时体缺陷和界面缺陷初始值分别设定为  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  和  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ,太阳辐射采用 AM1.5,工作温度为 300 K。

## 3 分析与讨论

### 3.1 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 同质结薄膜太阳电池设计

薄膜太阳电池的主体通常是 p-n 结。Li 等<sup>[38]</sup>提出了一种由 n 型  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  和 n 型  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  组成的 n-n 异质

表 1 模拟中的基本材料参数

Table 1 Basic material parameters used in numerical simulation

Parameter	FTO	(n)Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	(p)Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Thickness / μm	0.5	0.1	0.5
ε <sub>r</sub>	9.00	7.08	7.08
χ / eV	4.00	3.72	3.72
E <sub>g</sub> / eV	3.5	1.7	1.7
N <sub>A</sub> / (10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup> )	0	0	4.08
N <sub>D</sub> / (10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> )	200.0	4.7	0
N <sub>c</sub> / (10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> )	2.2	20.0	20.0
N <sub>v</sub> / (10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	1.8	1.0	1.0
μ <sub>n</sub> / (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	20.0	9.8	9.8
μ <sub>p</sub> / (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	10	10	10
N <sub>t</sub> / cm <sup>-3</sup>	10 <sup>15</sup>	Variable	Variable

表 2 电子输运层的材料参数

Table 2 Material parameters of EHLs

Parameter	ZnO	CdS	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnS
Thickness / μm	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
ε <sub>r</sub>	9	9	9	10	9
χ / eV	4.40	4.20	4.00	3.90	3.44
E <sub>g</sub> / eV	3.3	2.4	3.6	3.2	3.6
N <sub>A</sub> / cm <sup>-3</sup>	0	0	0	0	0
N <sub>D</sub> / (10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup> )	100	100	10	100	4
N <sub>c</sub> / (10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> )	2.2	2.2	18.0	22.0	18.0
N <sub>v</sub> / (10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	1.8	1.8	2.4	1.8	2.4
μ <sub>n</sub> / (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	10	100	240	100	100
μ <sub>p</sub> / (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	2.5	25	25	25	25
N <sub>t</sub> / (10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup> )	1	1	1	1	1

结太阳能电池,发现 n-n 结也能形成能分离载流子的内建电场,器件的效率为 7.75%。Cui 等<sup>[39]</sup>通过控制

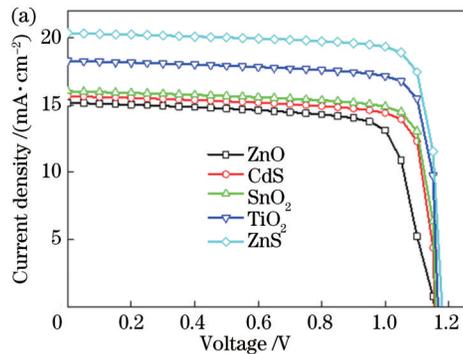


表 3 空穴输运层的材料参数

Table 3 Material parameters of HTLs

Parameter	NiO <sub>x</sub>	CuI	CuSCN	Cu <sub>2</sub> O	Spiro-OMeTAD
Thickness / μm	0.05	0.05	0.05	0.05	0.15
ε <sub>r</sub>	11.00	6.50	10.00	7.11	3.00
χ / eV	1.46	2.10	1.90	3.20	2.45
E <sub>g</sub> / eV	3.60	2.98	3.40	2.17	3.00
N <sub>A</sub> / (10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> )	1	1	1	1	2
N <sub>D</sub> / cm <sup>-3</sup>	0	0	0	0	0
N <sub>c</sub> / (10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> )	160	280	170	2	220
N <sub>v</sub> / (10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	1.1	1.0	250.0	1.1	1.8
μ <sub>n</sub> / (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	50	100	2×10 <sup>-4</sup>	200	1.7×10 <sup>-4</sup>
μ <sub>p</sub> / (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	50	43.9	0.2	80	2×10 <sup>-4</sup>
N <sub>t</sub> / (10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup> )	1	1	1	1	1

PbI<sub>2</sub>/MAI前驱体的化学计量比,生长出富含 PbI<sub>2</sub>的 n 型 MAPbI<sub>3</sub>和富含 MAI的 p 型 MAPbI<sub>3</sub>,并制备了 p-n 同质结钙钛矿型太阳电池,电池的转换效率超过 21.3%。

本文所提的 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>同质结太阳电池结构如图 1(c)所示,其中 p-n 同质结吸收太阳光后产生电子-空穴对,光生电子和光生空穴分别经电子输运层和空穴输运层传输到各自的电极。为了比较不同电子输运层对器件性能的影响,以 Cu<sub>2</sub>O 为电池的空穴输运层,并选择 ZnO、ZnS、CdS、SnO<sub>2</sub>和 TiO<sub>2</sub>进行模拟,模拟结果如图 2和表 4所示,其中 V<sub>oc</sub>是开路电压, J<sub>sc</sub>是短路电流密度, F<sub>r</sub>是填充因子, η是转换效率。由图 2(a)的电流密度-电压(J-V)曲线和表 4可以看出,以 ZnS 为电子输运层的太阳电池取得了最高的短路电流密度和转换效率,这是因为以 ZnS 为电子输运层的太阳电池的量子效率最高,如图 2(b)所示。

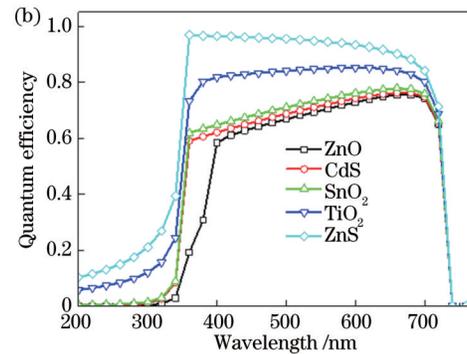


图 2 不同电子输运层的 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>同质结太阳电池。(a) J-V 曲线;(b)量子效率

Fig. 2 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> homojunction solar cells with different ETLs. (a) J-V curves; (b) quantum efficiency

为了比较不同空穴输运层对器件性能的影响,以 ZnS 为电子输运层,并选择 NiO<sub>x</sub>、CuI、CuSCN、Cu<sub>2</sub>O 和 Spiro-OMeTAD 进行模拟,模拟结果如图 3和表 5所示。由图 3(a)的 J-V 曲线和表 5可以看出,以 Spiro-OMeTAD 为空穴输运层的太阳电池取得了最高的短

路电流密度和转换效率,这是因为以 Spiro-OMeTAD 为空穴输运层的太阳电池的量子效率最高,如图 3(b)所示。

为了比较不同器件设计对太阳电池性能的影响,模拟了如图 1所示的三种器件结构的太阳电池的性能

表 4 具有不同电子输运层的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结太阳能电池的性能参数Table 4 Performance parameters of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  homojunction solar cells with different ETLs

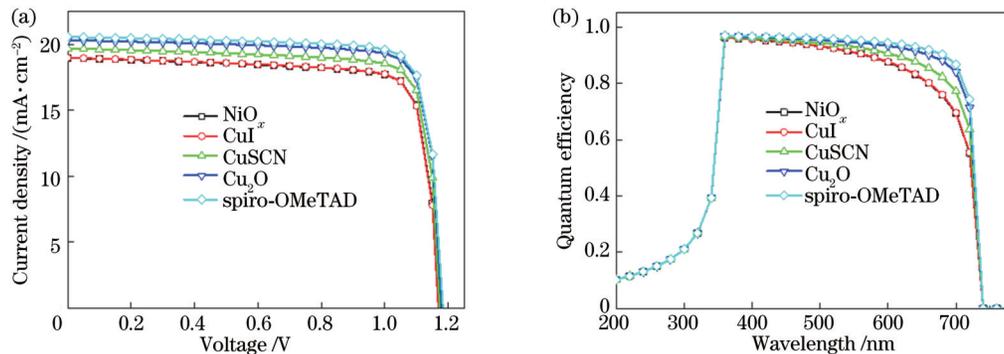
ETL	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$F_F/\%$	$\eta/\%$
ZnO	1.15	15.16	74.98	13.13
CdS	1.16	15.65	80.99	14.65
$\text{SnO}_2$	1.16	16.02	81.91	15.20
$\text{TiO}_2$	1.17	18.28	82.61	17.60
ZnS	1.18	20.33	82.79	19.84

表现,模拟过程中三种太阳能电池的电子输运层都采用 ZnS,空穴输运层都采用 Spiro-OMeTAD,吸收层厚度保持一致,模拟结果如图 4 和表 6 所示。由图 4(a)的  $J$ - $V$  曲线和表 6 可以看出:(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结薄膜太阳能电池和 (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结薄膜太阳能电池的  $J_{sc}$  要大于 (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结薄膜太阳能电池的  $J_{sc}$ ,因为前二者的量子效率要远高于后者,如图 4(b) 所示;(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  /

表 5 具有不同空穴输运层的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结太阳能电池的性能参数Table 5 Performance parameters of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  homojunction solar cells with different HTLs

HTL	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$F_F/\%$	$\eta/\%$
$\text{NiO}_x$	1.17	18.97	81.46	18.09
CuI	1.17	19.00	81.45	18.09
CuSCN	1.17	19.71	82.18	19.00
$\text{Cu}_2\text{O}$	1.18	20.33	82.79	19.84
Spiro-OMeTAD	1.18	20.57	82.76	20.15

(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结薄膜太阳能电池的  $V_{oc}$  要大于 (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结薄膜太阳能电池和 (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结薄膜太阳能电池的  $V_{oc}$ ,因为 (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结中内建电场的形成增加了能带的弯曲程度,如图 4(c) 所示。内建电场和能带弯曲可促进光生载流子的定向运输并降低载流子复合损耗,这有利于太阳能电池开路电压的提升<sup>[39]</sup>。

图 3 不同空穴输运层的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结太阳能电池。(a)  $J$ - $V$  曲线;(b)量子效率Fig. 3  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  homojunction solar cells with different HTLs. (a)  $J$ - $V$  curve; (b) quantum efficiency

### 3.2 体缺陷对同质结太阳能电池性能的影响

已有相关文献报道了  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结薄膜太阳能电池的性能仿真。Courrel 等<sup>[26]</sup>对结构为  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}/\text{CdS}/(\text{p})\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Au}$  的太阳电池进行了模拟,揭示了限制器件性能提升的主要因素是  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的体缺陷和  $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$  间的界面缺陷。Islam 等<sup>[27]</sup>模拟了 (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结太阳能电池的性能表现,并发现体缺陷引起的复合效应对  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳电池的性能起着关键作用。本课题组<sup>[29]</sup>模拟了平面型 (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  异质结太阳能电池的性能表现,并发现吸收层中的载流子扩散长度相较于吸收层的厚度有一最优值,从而有利于光生载流子转换为光生电流。还发现,受光面的界面缺陷对器件性能的影响要大于背面的界面缺陷。

通常来说,光伏能量转换包括两个过程:一是吸收太阳光产生电子-空穴对;二是在光生载流子复合之前利用器件结构分离和收集,吸收层中的缺陷特别是处于深能级位置的缺陷充当非辐射复合中心并引起载流子的 Shockley-Read-Hall (SRH) 复合,这对太阳电池的光伏性能有很大影响。 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  基太阳电池中载流子的复合可以归结为多种具有电学活性的本征点缺陷和

非本征缺陷。Cai 等<sup>[9]</sup>通过第一性原理计算认为  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中存在 12 种本征点缺陷。Lian 等<sup>[40]</sup>利用深能级瞬态谱测得了利用水热法生长的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜中的深能级缺陷密度在  $10^{16}\text{ cm}^{-3}$  量级,俘获截面在  $10^{-15}\text{ cm}^2$  量级。Wang 等<sup>[41]</sup>利用热蒸发法生长 n 型  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜中的 3 种电子俘获中心和 p 型  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜中的 2 种空穴俘获中心,深能级缺陷密度在  $10^{15}\text{ cm}^{-3}$  量级,俘获截面在  $10^{-15}\text{ cm}^2$  量级。Kondrotas 等<sup>[37]</sup>模拟分析了缺陷对  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳电池性能的影响,发现位于禁带中央的缺陷是非常有效的载流子复合中心,会降低载流子寿命和扩散长度,但当缺陷密度在  $5\times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$  水平及以下时不会对太阳能电池的性能造成严重影响。对于图 1 (c) 所提的以 ZnS 为电子输运层、以 Spiro-OMeTAD 为空穴输运层的同质结薄膜太阳能电池,将 (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中的体缺陷密度 ( $N_n$ ) 和 (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中的体缺陷密度 ( $N_p$ ) 从  $10^{16}\text{ cm}^{-3}$  变化到  $10^{15}\text{ cm}^{-3}$ ,来观察缺陷密度对器件光伏性能参数的影响,其结果如图 5 所示。可以看出,器件性能参数主要受到 (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中的体缺陷密度  $N_p$  的影响,当  $N_p$  降低时器件各个性能参数都能获得改善。当 (n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  和 (p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中的体缺陷密度  $N_n$  和  $N_p$

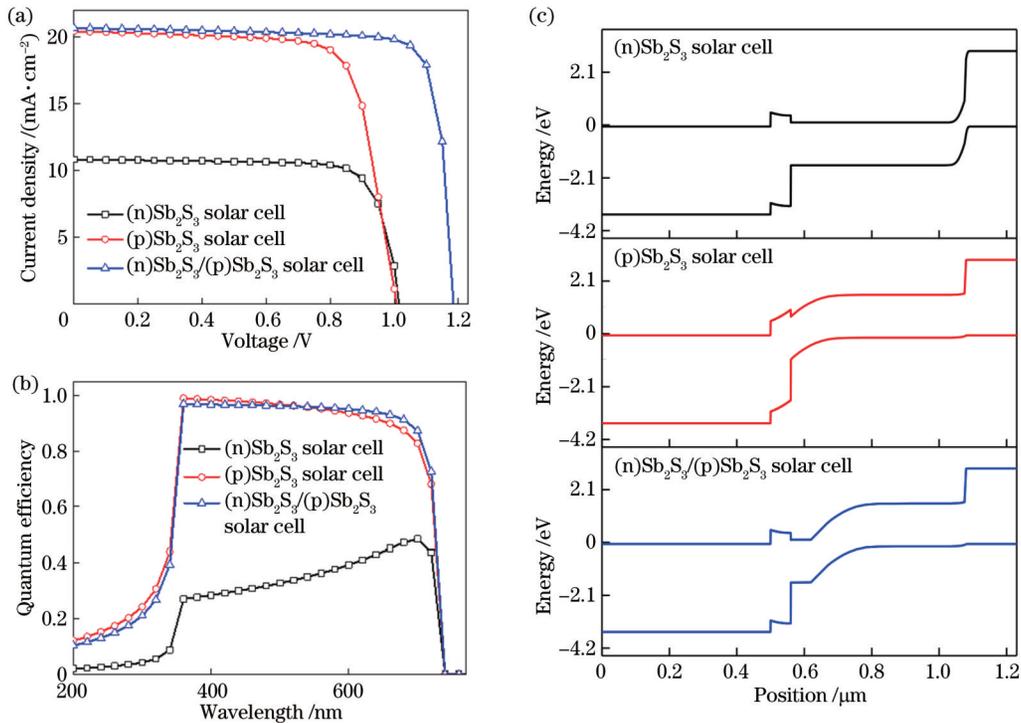


图 4 三种  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池的性能表现。(a)  $J$ - $V$  曲线; (b) 量子效率; (c) 能带结构

Fig. 4 Performance of three kinds of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells. (a)  $J$ - $V$  curves; (b) quantum efficiency; (c) energy band structure

表 6 具有不同结构的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池的性能参数

Table 6 Performance parameters of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells with different structures

Structure	$V_{oc}$ / V	$J_{sc}$ / $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$F_F$ / %	$\eta$ / %
(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$	1.10	10.79	78.56	8.60
(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$	1.04	20.42	71.54	15.22
(n) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p) $\text{Sb}_2\text{S}_3$	1.19	20.66	83.04	20.34

都为  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  时, 器件所取得的转换效率为 22.20%。

### 3.3 界面缺陷对同质结太阳能电池性能的影响

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  基太阳能电池中非本征缺陷包括表面缺陷、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  与其成结的功能层之间的界面处的晶格失配和互扩散引起的界面缺陷。当前关于  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的界面缺陷密度数值鲜有文献报道, Wang 等<sup>[42]</sup>测试了效率为 6% 的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  基太阳能电池  $\text{ZnO}/\text{Sb}_2\text{S}_3$  间的界面缺陷密度为  $1.22 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , 并在随后的报道中将  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  间的界面态俘获界面设置为  $10^{-13} \text{ cm}^{-2}$ <sup>[37]</sup>。对于薄膜太阳能电池的数值模拟来说, 界面缺陷密度通常设置为  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , 通过优化可以达到  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  量级。对于图 1 (c) 所提的以 ZnS 为电子输运层、以 Spiro-OMeTAD 为空穴输运层的同质结薄膜太阳能电池, 将 ZnS/(n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  界面处的界面态密度 ( $N_{i1}$ ) 和 (p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD 界面处的界面态密度 ( $N_{i2}$ ) 都从  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  变化到  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ , 模拟所得的器件光伏性能如图 6 所示。可以看出, ZnS/(n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  界面处的界面态和 (p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD 界面处的界面态都能对器件光伏性

能参数产生很大的影响。随着界面特性的改善, 界面态密度的下降, 器件光伏性能得到提升。当 ZnS/(n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  界面处和 (p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD 界面处的界面态密度都为  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  时, 器件所取得的转换效率为 23.96%。

## 4 结 论

具有优异光电特性的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  是一种既能呈 n 型导电性又能呈 p 型导电性的半导体材料。构筑了分别以 (n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  和 (p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  为吸收层的异质结薄膜太阳能电池和以 (n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  为吸收层的同质结薄膜太阳能电池, 并利用 wxAMPS 软件对太阳能电池的性能表现进行了分析。模拟结果表明, 以 ZnS 为电子输运层和以 Spiro-OMeTAD 为空穴输运层的 (n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结薄膜太阳能电池可以获得更高的短路电流密度和转换效率。更重要的是, (n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结中内建电场的形成增加了能带弯曲的程度, 从而使得同质结薄膜太阳能电池的开路电压和转换效率都高于异质结薄膜太阳能电池。同质结薄膜太阳能电池中 (p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中的缺陷对器件性能的影响比 (n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中的缺陷更大, 而 ZnS/(n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  界面处的缺陷和 (p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD 界面处的缺陷对器件性能有同样重要的影响。当 (p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  和 (n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中的缺陷密度都为  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 且 ZnS/(n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  界面处和 (p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /Spiro-OMeTAD 界面处的缺陷密度都为  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  时, (n)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(p)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  同质结薄膜太阳能电池能够取得 23.96% 的效率。因此, 基于  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  材料的同质结薄膜太阳能电池是一种高效的器件结构。

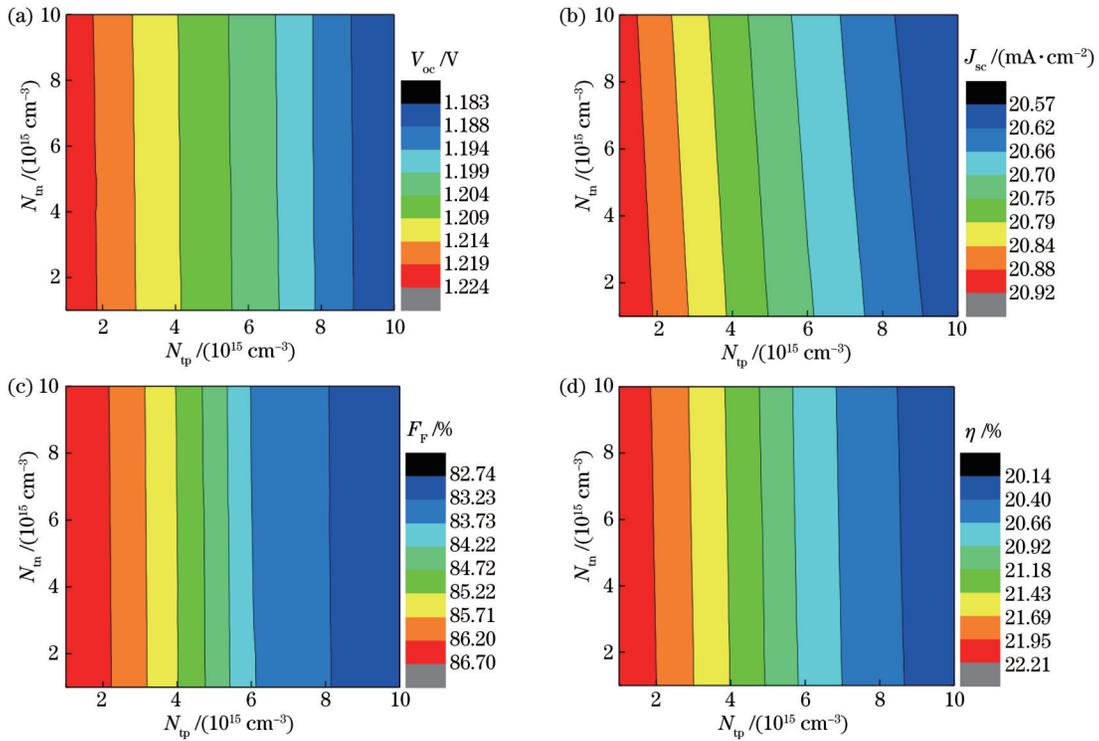


图 5 体缺陷密度对器件光伏性能参数的影响。(a)  $V_{oc}$ ; (b)  $J_{sc}$ ; (c)  $F_F$ ; (d)  $\eta$

Fig. 5 Effects of bulk defect density on device performance parameters. (a)  $V_{oc}$ ; (b)  $J_{sc}$ ; (c)  $F_F$ ; (d)  $\eta$

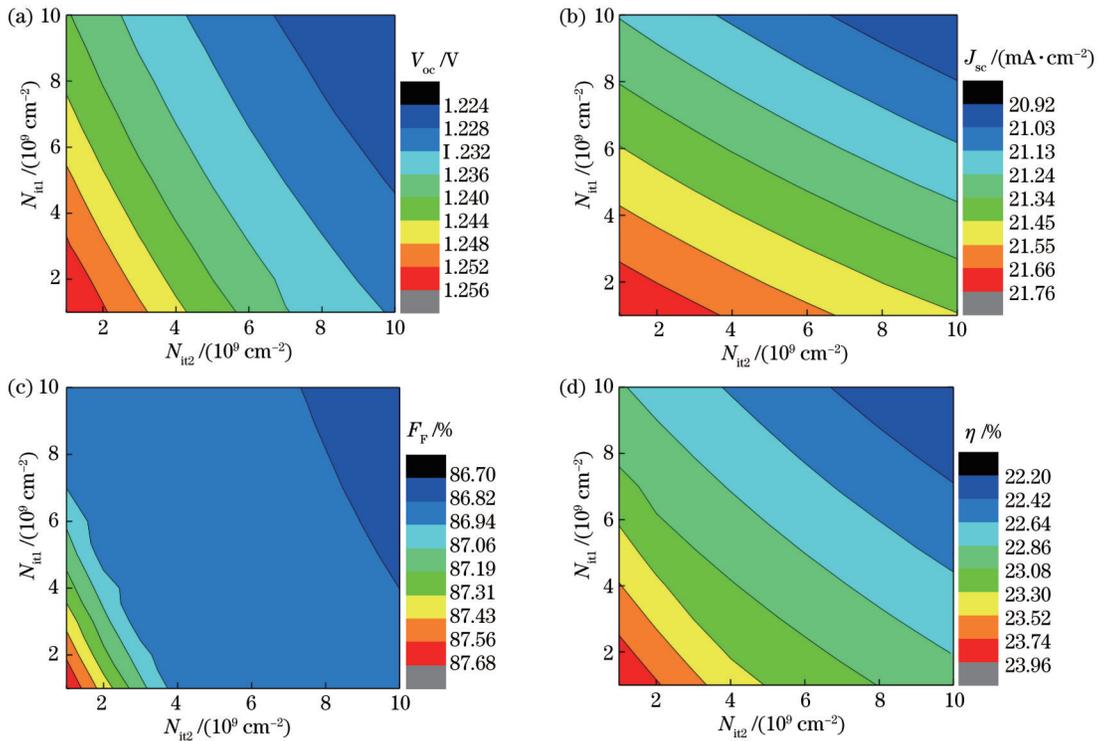


图 6 界面缺陷密度对器件光伏性能参数的影响。(a)  $V_{oc}$ ; (b)  $J_{sc}$ ; (c)  $F_F$ ; (d)  $\eta$

Fig. 6 Effects of defect density at interface on device performance parameters. (a)  $V_{oc}$ ; (b)  $J_{sc}$ ; (c)  $F_F$ ; (d)  $\eta$

参 考 文 献

[1] Wang Q, Chen Z, Wang J Y, et al.  $Sb_2S_3$  solar cells: functional layer preparation and device performance[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6(12): 3381-3397.

[2] Wang X M, Tang R F, Wu C Y, et al. Development of antimony sulfide-selenide  $Sb_2(S, Se)_3$ -based solar cells[J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27(3): 713-721.  
 [3] Moon D G, Rehan S, Yeon D H, et al. A review on binary metal sulfide heterojunction solar cells[J]. Solar

- Energy Materials and Solar Cells, 2019, 200: 109963.
- [4] Zimmermann E, Pfadler T, Kalb J, et al. Toward high-efficiency solution-processed planar heterojunction  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(5): 1500059.
- [5] Yin Y W, Wu C Y, Tang R F, et al. Composition engineering of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  film enabling high performance solar cells[J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(2): 136-141.
- [6] Guo L P, Zhang B Y, Li S, et al. Scalable and efficient  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin-film solar cells fabricated by close space sublimation[J]. *APL Materials*, 2019, 7(4): 041105.
- [7] Gao C H, Huang J L, Li H X, et al. Fabrication of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films by sputtering and post-annealing for solar cells [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 3044-3051.
- [8] Li W X, Yang J Y, Jiang Q H, et al. Electrochemical atomic layer deposition of  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{S}_3$  quantum dots co-sensitized  $\text{TiO}_2$  nanorods solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 690-696.
- [9] Cai Z H, Dai C M, Chen S Y. Intrinsic defect limit to the electrical conductivity and a two-step p-type doping strategy for overcoming the efficiency bottleneck of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -based solar cells[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(4): 1900503.
- [10] Cai Z H, Chen S Y. Extrinsic dopants in quasi-one-dimensional photovoltaic semiconductor  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ : a first-principles study[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(18): 183101.
- [11] Maiti A, Chatterjee S, Pal A J. Sulfur-vacancy passivation in solution-processed  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films: influence on photovoltaic interfaces[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(1): 810-821.
- [12] Tang R F, Wang X M, Jiang C H, et al. N-type doping of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  light-harvesting films enabling high-efficiency planar heterojunction solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(36): 30314-30321.
- [13] Zhang H, Yuan S J, Deng H, et al. Controllable orientations for  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells by vertical VTD method [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2020, 28(8): 823-832.
- [14] Zeng Y Y, Sun K W, Huang J L, et al. Quasi-vertically-orientated antimony sulfide inorganic thin-film solar cells achieved by vapor transport deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(20): 22825-22834.
- [15] Ishaq M, Chen S, Farooq U, et al. High open-circuit voltage in full-inorganic  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cell via modified Zn-doped  $\text{TiO}_2$  electron transport layer[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(12): 2000551.
- [16] Deng H, Zeng Y Y, Ishaq M, et al. Quasiepitaxy strategy for efficient full-inorganic  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(31): 1901720.
- [17] Jin X, Fang Y N, Salim T, et al. *In situ* growth of [hk1]-oriented  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  for solution-processed planar heterojunction solar cell with 6.4% efficiency[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(35): 2002887.
- [18] Jin X, Yuan Y, Jiang C H, et al. Solution processed  $\text{NiO}_x$  hole-transporting material for all-inorganic planar heterojunction  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 185: 542-548.
- [19] Zhang L J, Jiang C H, Wu C Y, et al.  $\text{V}_2\text{O}_5$  as hole transporting material for efficient all inorganic  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(32): 27098-27105.
- [20] Ning H, Guo H F, Zhang J Y, et al. Enhancing the efficiency of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells using dual-functional potassium doping[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 221: 110816.
- [21] Jiang C H, Tang R F, Wang X M, et al. Alkali metals doping for high-performance planar heterojunction  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells[J]. *Solar RRL*, 2018, 3(1): 1800272.
- [22] Han J, Wang S J, Yang J B, et al. Solution-processed  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  planar thin film solar cells with a conversion efficiency of 6.9% at an open circuit voltage of 0.7 V achieved via surface passivation by a  $\text{SbCl}_3$  interface layer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(4): 4970-4979.
- [23] Han J, Pu X Y, Zhou H, et al. Synergistic effect through the introduction of inorganic zinc halides at the interface of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  for high-performance  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  planar thin-film solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(39): 44297-44306.
- [24] Liu Y M, Sun Y, Rockett A. A new simulation software of solar cells: wxAMPS[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 98: 124-128.
- [25] 王傲霜, 肖清泉, 陈豪, 等. GaN/Si 单异质结太阳电池的模拟[J]. *光学学报*, 2020, 40(24): 2416001. Wang A S, Xiao Q Q, Chen H, et al. Simulation on GaN/Si single heterojunction solar cells[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(24): 2416001.
- [26] Courel M, Jiménez T, Arce-Plaza A, et al. A theoretical study on  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells: the path to overcome the efficiency barrier of 8%[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 201: 110123.
- [27] Islam M T, Thakur A K. Two stage modelling of solar photovoltaic cells based on  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  absorber with three distinct buffer combinations[J]. *Solar Energy*, 2020, 202: 304-315.
- [28] Xiao Y P, Wang H P, Kuang H. Numerical simulation and performance optimization of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cell with a hole transport layer[J]. *Optical Materials*, 2020, 108: 110414.
- [29] Huang L K, Sun X X, Li C, et al. Electron transport layer-free planar perovskite solar cells: further performance enhancement perspective from device simulation[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157: 1038-1047.
- [30] El-Sayad E A. Compositional dependence of the optical properties of amorphous  $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$  thin films[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(32): 3806-3811.
- [31] Azri F, Meftah A, Sengouga N, et al. Electron and hole transport layers optimization by numerical simulation of a perovskite solar cell[J]. *Solar Energy*, 2019, 181: 372-378.
- [32] Lakhdar N, Hima A. Electron transport material effect on performance of perovskite solar cells based on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ [J]. *Optical Materials*, 2020, 99: 109517.

- [33] Jeyakumar R, Bag A, Nekovei R, et al. Interface studies by simulation on methylammonium lead iodide based planar perovskite solar cells for high efficiency[J]. *Solar Energy*, 2019, 190: 104-111.
- [34] Lin L Y, Jiang L Q, Li P, et al. A modeled perovskite solar cell structure with a  $\text{Cu}_2\text{O}$  hole-transporting layer enabling over 20% efficiency by low-cost low-temperature processing[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124: 205-211.
- [35] Raoui Y, Ez-Zahraouy H, Tahiri N, et al. Performance analysis of  $\text{MAPbI}_3$  based perovskite solar cells employing diverse charge selective contacts: simulation study[J]. *Solar Energy*, 2019, 193: 948-955.
- [36] Rai S, Pandey B K, Dwivedi D K. Modeling of highly efficient and low cost  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$  based perovskite solar cell by numerical simulation[J]. *Optical Materials*, 2020, 100: 109631.
- [37] Kondrotas R, Chen C, Tang J.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells[J]. *Joule*, 2018, 2(5): 857-878.
- [38] Li G, Huang Y Q, Tang R F, et al. An n-n type heterojunction enabling highly efficient carrier separation in inorganic solar cells[J]. *Chinese Physics B*, 2022, 31(3): 038803.
- [39] Cui P, Wei D, Ji J, et al. Planar p-n homojunction perovskite solar cells with efficiency exceeding 21.3%[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(2): 150-159. [LinkOut]
- [40] Zhang L J, Lian W T, Zhao X C, et al.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  seed-mediated growth of low-defect  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  on a  $\text{TiO}_2$  substrate for efficient solar cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(12): 12417-12422.
- [41] Lian W T, Jiang C H, Yin Y W, et al. Revealing composition and structure dependent deep-level defect in antimony trisulfide photovoltaics[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 3260.
- [42] Wang L, Li D B, Li K H, et al. Stable 6%-efficient  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells with a  $\text{ZnO}$  buffer layer[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17046.