

# 可调带隙硫硒化锑薄膜及太阳能电池的研究进展

曹宇<sup>1</sup>, 武颖<sup>1</sup>, 周静<sup>1\*</sup>, 倪隼<sup>2</sup>, 张建军<sup>2</sup>, 陶加华<sup>3\*</sup>, 褚君浩<sup>3,4,5</sup>

1. 东北电力大学 现代电力系统仿真控制与绿色电能新技术教育部重点实验室 电气工程学院 化学工程学院, 吉林 吉林 132012;
2. 南开大学 电子信息与光学工程学院, 天津 300350;
3. 华东师范大学 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241;
4. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;
5. 复旦大学 光电研究院 上海市智能光电与感知前沿科学研究基地, 上海 200433)

**摘要:** 硫硒化锑( $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ )薄膜太阳能电池因其制备方法简单、原材料丰富且低毒、性能稳定等本征优势成为研究热点。目前 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 太阳能电池最高效率已超过10%, 显示出产业化潜力。 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 太阳能电池的研究重点是提高吸光层质量和优化器件结构。首先, 系统介绍了 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜的主流生长工艺; 其次, 对 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 太阳能电池各功能层选择和渐变带隙结构设计进行分析; 最后, 对 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 太阳能电池的大面积制备和其在锑基多结叠层太阳能电池中的应用潜力做了进一步展望, 为其产业化发展提供可行性参考。

**关键词:** 硫硒化锑太阳能电池; 制备方法; 载流子传输层; 渐变带隙

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

## Research progress on tunable band gap antimony sulfoselenide thin films and solar cells

CAO Yu<sup>1</sup>, WU Ying<sup>1</sup>, ZHOU Jing<sup>1\*</sup>, NI Jian<sup>2</sup>, ZHANG Jian-Jun<sup>2</sup>, TAO Jia-Hua<sup>3\*</sup>, CHU Jun-Hao<sup>3,4,5</sup>

1. Key Laboratory of Modern Power System Simulation and Control & Renewable Energy Technology, Ministry of Education, School of Electrical Engineering, School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China;
2. College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China;
3. Nanophotonics and Advanced Instrument Engineering Research Center, Ministry of Education, Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China;
4. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
5. Institute of Optoelectronics, Shanghai Frontier Base of Intelligent Optoelectronics and Perception, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Antimony selenosulfide ( $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ ) thin film solar cells have become a research hot spot in recent years due to their simple preparation method, abundant raw materials, low toxicity, stable performance, etc. Their power conversion efficiencies have exceeded 10%, showing the potential for industrialization. The research focus on  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  solar cells is to improve the quality of the absorption layer and optimize the device structure. Firstly, the mainstream growth process of  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  thin film is systematically introduced. Secondly, the selection of each functional

收稿日期: 2022-11-07, 修回日期: 2022-12-06

Received date: 2022-11-07, Revised date: 2022-12-06

基金项目: 国家自然科学基金(52172185, 51772049); 吉林省自然科学基金(YDZJ202201ZYTS390); 吉林省教育厅科技项目(JJ-KH20220110KJ); 城市轨道交通数字化建设与评估国家工程实验室(2021HJ05); 上海市自然科学基金项目(20ZR1417400)

**Foundation items:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (52172185, 51772049); the Science and Technology Project of the Education Department of Jilin Province (JJ-KH20220110KJ); the Natural Science Foundation of Jilin Province (YDZJ202201ZYTS390), the National Engineering Laboratory for Digital Construction and Evaluation of Urban Rail transit (2021HJ05), and Natural Science Foundation of Shanghai (20ZR1417400)

作者简介(Biography): 曹宇(1986—), 男, 吉林敦化人, 东北电力大学教授, 博士, 主要从事锑基微纳米材料与光电器件的研究. E-mail: ycao@neepu.edu.cn

\*通讯作者(Corresponding authors): E-mail: zhoujing@neepu.edu.cn; jhtao@phy.ecnu.edu.cn

layer and the gradient bandgap structure of  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  solar cells are analyzed. Finally, the large-scale preparation of  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  solar cells and their application potential in antimony-based multi-junction solar cells are further prospected to provide a feasible reference for promoting the industrialization of  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  solar cells.

**Key words:**  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  solar cell, preparation methods, carrier transport layer, gradient bandgap

## 引言

随着我国“碳达峰”和“碳中和”目标的提出,可再生能源的发展势在必行。薄膜太阳能电池以其成本低廉、柔性可卷曲的特点得到了广泛关注。碲化镉太阳能电池和铜铟镓硒太阳能电池已经具备成熟的产业化技术,而钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经超过了 25%<sup>[1-7]</sup>。薄膜太阳能电池还在朝着高性能低成本的方向继续向前发展。近年来不断有新型的光伏半导体薄膜材料提出,其中锑基硫属化合物太阳能电池因其原材料丰富、低毒性、制备方法简单和光电性能优异且稳定性好等特点得到了快速发展<sup>[8-12]</sup>。

锑基硫属化合物家族采用  $\text{Sb}_2\text{X}_3$  的化学式,包括硫化锑 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )、硒化锑 ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) 和硫硒化锑 ( $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ )<sup>[13]</sup>。目前,采用蒸发法制备  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  太阳能电池最高到达 10.12% 的转换效率,而采用溶液法制备  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池最高获得 8% 的转换效率<sup>[14-15]</sup>。通过 S 与 Se 原子所形成的替位式取代可以得到  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  材料。 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  不仅继承了  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的制备方法和优点,具有高吸收系数 ( $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ ),大介电常数 ( $>15$ ),较高的载流子迁移率 ( $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),其带隙还可以在 1.1 eV ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) 与 1.7 eV ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) 之间连续调节<sup>[16-18]</sup>。根据 Shockley-Queisser 理论,单结太阳能电池的吸光层最佳带隙约为 1.4 eV<sup>[19]</sup>,这样的带隙可以通过调节  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  中 S 与 Se 的比例 ( $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ ) 得以实现。此外,  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  太阳能电池还特别适宜作为叠层太阳能电池的子电池,基于其带隙可调的优势,可以很容易地达成各子电池之间的电流匹配<sup>[20]</sup>。正是  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  所具有的功能性和灵活性的特点,使其得到了越来越多的关注。

2013 年,墨西哥 Nair 课题组利用化学浴沉积法制备了转换效率为 2.5% 的  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  太阳能电池<sup>[21]</sup>。经过多年的发展与研究人员的不懈努力,2021 年,武汉大学的李建民课题组使用水热法制备出了转换效率达 10.7% 的  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  太阳能电池,已经显现出产业化潜力<sup>[22]</sup>。在本综述中,首先介绍了  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  薄膜的制备方法,然后探讨  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  太阳能电池中电子传输层结构的优化

和新型空穴传输层与背电极的应用,对具有渐变带隙结构设计的  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  太阳能电池进行性能分析和总结,最后对  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  太阳能电池在大面积制备和在叠层太阳能电池中的应用进行了展望。图 1 是  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  太阳能电池的技术路线。

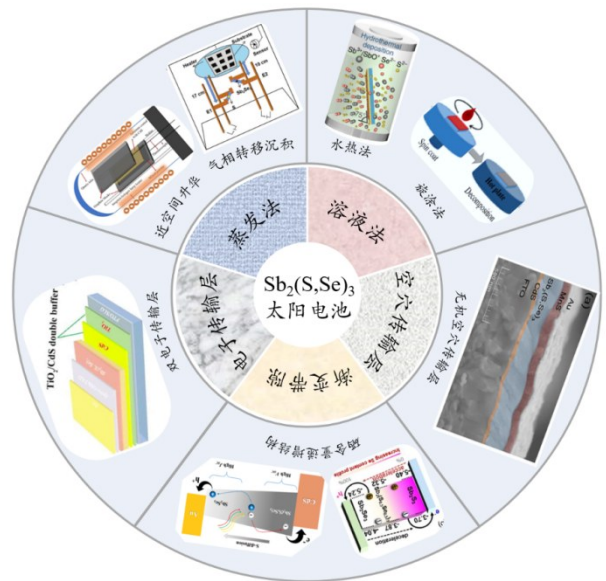


图 1  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  薄膜太阳能电池的技术路线

Fig. 1 Technology route of  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  thin film solar cell

## 1 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的制备方法

在  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  太阳能电池中,  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  薄膜的主要制备方法有两类,分别是溶液法和蒸发法。溶液法是指通过将基片与配置好的前驱液接触,利用化学反应在基片上生长薄膜的方法。溶液法制备  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  包括旋涂法、化学浴沉积法和水热法,主要是由  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的生长工艺发展而来<sup>[23-27]</sup>。而蒸发法指的是在真空下,将源中的物质通过加热升华并在基底上成膜的方法,蒸发法制备  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  包括近空间升华法和气相转移沉积法,主要是由  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的生长工艺发展而来<sup>[28-36]</sup>。两种方法各具特点,都能够通过生长工艺的优化制备出高质量的  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  薄膜。

### 1.1 溶液法

溶液法是一种经济且工艺简单的薄膜制备方

法,在 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的制备中,旋涂法、化学浴沉积法和水热法是常用的三种溶液法。旋涂法能够在衬底上快速形成一层薄膜<sup>[37]</sup>。但在制备过程中容易受外界环境影响。化学浴沉积法的制备时间较长,而水热法则需要在密闭的压力容器中进行。此外,这三种工艺所制备出的 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜一般为非晶态,需要进一步退火晶化。

根据Se和S的沉积顺序,旋涂制备 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜工艺可以分为一步旋涂法和两步旋涂法。一步旋涂就是将含有Se源、S源、Sb源的混合化合物溶液直接旋涂在衬底上。Wu等人<sup>[38]</sup>将Se和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 同时溶解在二硫化碳( $\text{CS}_2$ )、正丁胺(nBA)和二甲基甲酰胺(DMF)混合溶液中,形成Sb-Se-S的化合物溶液,如图2(a)所示。将混合溶液旋涂在 $\text{TiO}_2$ 电子传输层上,在 $200\sim 220^\circ\text{C}$ 的氮气环境下退火 $1\sim 2$  min后制备出 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜。调节分子前驱体溶液中

的Se/Sb摩尔比为1:2时,获得转换效率为5.8%的 $\text{Sb}_{1.9}\text{S}_{2.2}\text{Se}_{0.9}$ 太阳电池。

两步旋涂法是将Sb-Se和Sb-S化合物溶液先后沉积在衬底上。前驱液的配置方法为:在 $\text{SbCl}_3$ 中逐滴滴入DMF使其溶解,将硒脲和硫脲分别滴入到 $\text{SbCl}_3$ 溶液中,形成Sb-Se和Sb-S化合物溶液,再加入二甲基亚砜(DMSO)溶液以稀释溶液。在制备薄膜时,首先将Sb-Se化合物溶液旋涂在衬底上退火形成 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 薄膜,再将Sb-S化合物溶液旋涂在 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 薄膜上退火形成 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜,如图2(b)所示。Wu等人研究发现,通过在混合溶剂中加入微量的 $\text{H}_2\text{O}$ (1%),可以有效增大 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的晶粒尺寸、抑制深能级缺陷形成,使吸光层质量得到提高,也使得其电池器件转换效率从5.11%提高至7.42%<sup>[39]</sup>。

锑基硫属化合物也可以通过化学浴沉积法进

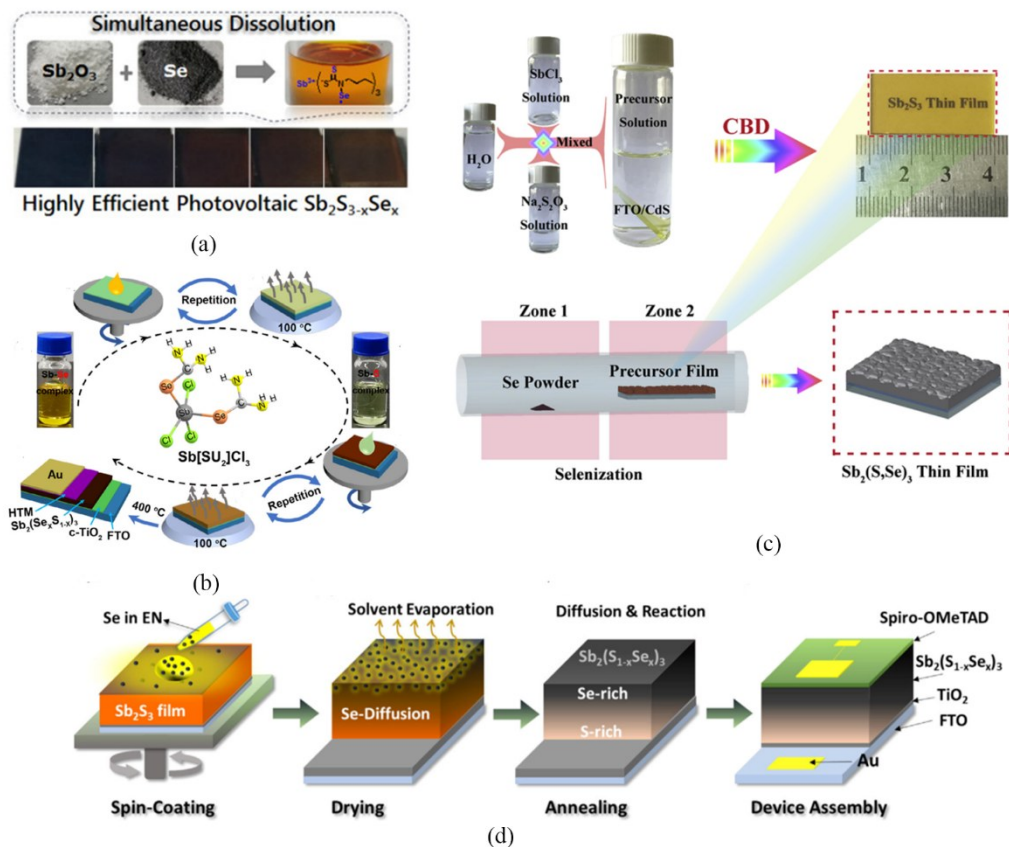


图2 旋涂法制备 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜示意图,(a)一步旋涂Sb-Se-S的化合物溶液<sup>[38]</sup>, (b)两步旋涂Sb-Se和Sb-S化合物溶液<sup>[39]</sup>,化学浴沉积法制备 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜示意图,(c)管式炉Se化<sup>[40-41]</sup>, (d)旋涂退火Se化<sup>[42]</sup>

Fig. 2 Schematic of spin coating method of  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  thin films: (a) one-step spin coating Sb-Se-S complex precursor solution<sup>[38]</sup>, (b) sequential spin-coating Sb-Se and Sb-S complex precursor solution<sup>[39]</sup>, schematic of chemical bath deposition method of  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  thin films: (c) tube furnace selenization<sup>[40-41]</sup>, (d) spin-coated annealing selenization<sup>[42]</sup>



行制备, Wang等人<sup>[40-41]</sup>采用化学浴沉积法制备 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 薄膜, 然后进行Se化处理制备出 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 。首先将 $\text{SbCl}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分别溶解在丙酮和去离子水中, 把 $\text{SbCl}_3$ 溶液、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液和去离子水冷却至 $0^\circ\text{C}$ 后进行混合。然后将衬底浸入溶液中制备 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 薄膜, 如图2(c)所示。由于此时薄膜是非晶态的 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 后续通过将其放入管式炉中, 采用硒粉作为Se源, 在Se化的同时进行结晶, 最终制备出 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜。在 $310^\circ\text{C}$ 的最佳Se化温度下, 所制备的 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜质量最高, 最终制备出了转换效率为2.64%的全无机 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 太阳能电池。Zhang等人<sup>[42]</sup>将旋涂法作为一种Se化方式, 通过将硒粉溶解于乙二醇溶液中, 再旋涂在 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 薄膜上, 在加热挥发溶剂后,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 薄膜表面上留下固态的Se, 然后在 $400^\circ\text{C}$ 左右的温度下进行退火, 促进 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 与Se的反应, 达到Se化的目的, 如图2(d)所示。在此过程中, 通过控制旋涂区域和退火温度控制 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 组分比, 最终获得效率为5.71%的 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 太阳能电池。

将化学浴沉积法和旋涂法结合起来, 也能够实现 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜的制备。韩国Seok课题组<sup>[43]</sup>首先在介孔 $\text{TiO}_2$ 上通过12次旋涂后退火的步骤制备 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 薄膜, 然后再通过化学浴沉积法的方式在 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 薄膜上制备 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 最后通过 $300^\circ\text{C}$ 退火形成 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ , 基于这种技术制备的 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 敏化太阳能电池获得6.6%的转换效率。

水热法在制备 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 薄膜方面工艺已经较为成熟, 可以通过 $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作为Sb源和S源, 将其配置成水溶液并放入高压釜中, 然后将衬底浸入溶液中进行薄膜沉积, 最后高温退火得到 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 薄膜<sup>[44]</sup>。Wang等人<sup>[45]</sup>在水热法制备 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 薄膜的基础上, 应用管式炉, 以硒粉作为Se源, 在退火的同时对薄膜进行Se化处理, 通过控制退火温度, 影响Se与 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 的反应速率, 从而控制 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜中的 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 组分比。实验表明,  $320^\circ\text{C}$ 为最佳Se化温度, 此时薄膜具有较大的晶粒和较少的晶界缺陷, 所制备的 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 太阳能电池的最高效率为6.14%。

随后, Tang等人<sup>[46]</sup>将硒脲作为Se的前驱体也引入到水热反应体系中, 可以直接制备出 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜, 如图3(a)所示。通过调整前驱体溶液中硒脲与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度比, 从而调节 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜中 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 组分比。随着硒脲的增加, 沉积时间变短, 有利于倾斜 $(\text{Sb}_4\text{S}(\text{e})_6)_n$ 纳米带的生长, 形成(221)择

优取向晶粒, 有助于载流子传输, 如图3(b)所示。当 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 比为29%时, 即可获得带隙为1.49 eV, 表面平整均匀的 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜, 使得转换效率首次突破10.0%, 成为了 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜太阳能电池发展的里程碑。

在此基础上, 在前驱体溶液中加入乙二醇四乙酸(EDTA), 利用EDTA作为强配位添加剂来控制成核和沉积过程<sup>[47]</sup>, 能够有效提高薄膜的晶粒尺寸和均匀性, 使 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜质量进一步提高, 如图3(c)所示, 转换效率提高至10.5%。将制备好的 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜浸入到碱金属氟化物( $\text{NaF-SPT}$ )辅助溶液中进行处理。发现处理后的 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜更加的致密(图3(d)), 同时由于 $\text{NaF-SPT}$ 可以蚀刻 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜中的S元素, 使薄膜具有渐变 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 特性, 能够形成更有利于载流子传输的能级结构, 这使得器件的填充因子( $FF$ )和短路电流密度( $J_{sc}$ )进一步提高。Zhao等人利用该方法获得了10.7%的转换效率(图3(e))。这一效率是目前为止 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 太阳能电池的最高效率<sup>[22]</sup>。

## 1.2 蒸发法

基于多种锑基硫属化合物和Se、Sb等单质材料较低的饱和蒸气压, 使其在较低的温度下就可以快速升华。因此,  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜也可采用近空间升华法或者气相转移沉积这类真空蒸发的方法获得, 这两种方法是根据蒸发源与衬底之间的距离而区分的。

近空间升华法中, 源与衬底之间的距离很近, 约控制在10 mm左右。近空间升华法分为单源近空间升华和双源近空间升华两种。其中, 单源近空间升华可分为后硫化和直接蒸发。后硫化就是将S粉放置在有 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 粉末的管式炉中, 在高温下S与 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 发生反应, 实现 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜的制备(图4(a))。在此过程中, 通过调节S源的反应量, 可以有效控制 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 比, Yang等人使用这种方法在 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 比为80%时获得5.79%的器件效率<sup>[48]</sup>。直接蒸发是将 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的混合粉末作为蒸发源制备 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜, 如图4(b)~(c)所示, 这种方法可以有效避免由于源与衬底之间的距离短而造成组分互扰的问题<sup>[49, 50]</sup>。同时, 通过调节 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 混合源的比例即可实现对 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 组分的调控。此外, 将S源和Se源分别放置在两个石英玻璃上进行加热的近空间双平面源升华技术, 可以在一次制备过程中, 得到连续 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 变化的 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄

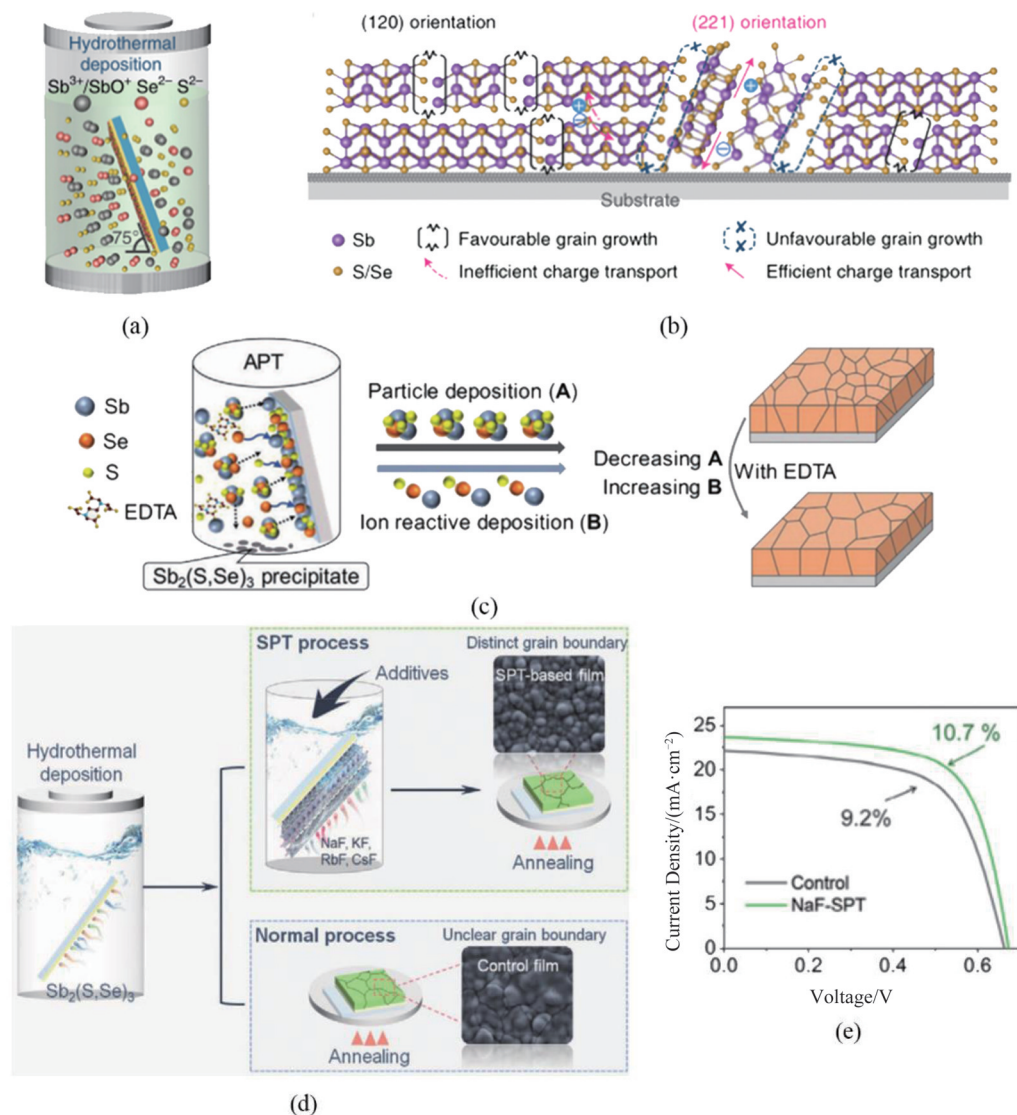


图3 水热法制备 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜示意图,(a)衬底在高压釜中的位置,(b)不同取向 $(Sb_4S(e)_6)_n$ 纳米带的载流子传输示意图,引自文献[46],(c)前驱体溶液中加入EDTA,引自文献[47],(d)碱金属氟化物(NaF-SPT)处理 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜,(e)经NaF-SPT处理和未经NaF-SPT处理的器件的 $J-V$ 特性曲线,引自文献[22]

Fig. 3 Schematic of the hydrothermal deposition method of  $Sb_2(S,Se)_3$  thin films: (a) position of the substrate in the autoclave, (b) schematic of carrier transport in  $(Sb_4S(e)_6)_n$  ribbons with different orientations (after Ref. [46]), (c) EDTA in precursor solution (after Ref. [47]), (d) NaF-SPT treatment on  $Sb_2(S,Se)_3$  thin films, (e)  $J-V$  curves of control and SPT-based  $Sb_2(S,Se)_3$  thin films (after Ref. [22])

膜,如图4(d)所示。Deng等人<sup>[51]</sup>使用这种方法制备了 $Se/(S+Se)$ 比由9%变化到84%的 $Sb_2(S,Se)_3$ 太阳能电池,其中器件效率最高为5.6%,如图4(e)所示。

与近空间升华技术不同的是,气相转移沉积中蒸发源到衬底的距离较长,一般源与衬底之间的距离大于10 cm。因此在实验过程中,可以通过调节蒸发源和衬底之间的距离或者调节蒸发源的温度,控制真空设备中的蒸汽转移速度,使S源和Se源得到充分混合。Lu等人<sup>[52]</sup>使用 $Sb_2(S,Se)_3$ 蒸发源探究

了蒸发源到衬底的距离对薄膜质量的影响。当蒸发源温度为 $530^\circ C$ 时,长距离(34.5 cm)制备的 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜结晶度好且具有更强的促进载流子运输的(221)取向。说明蒸汽通过延长移动距离可以使粒子进行有效混合,使整个薄膜的化学成分均匀,最终器件转换效率达到6.3%。Hu等人<sup>[53]</sup>通过对4种不同 $Sb_2S_3$ 占蒸发源比例(10%、25%、50%和75%)的 $Sb_2(S,Se)_3$ 太阳能电池进行对比,当 $Sb_2S_3$ 含量为25%时, $Sb_2(S,Se)_3$ 吸光层具有最低的缺陷态密

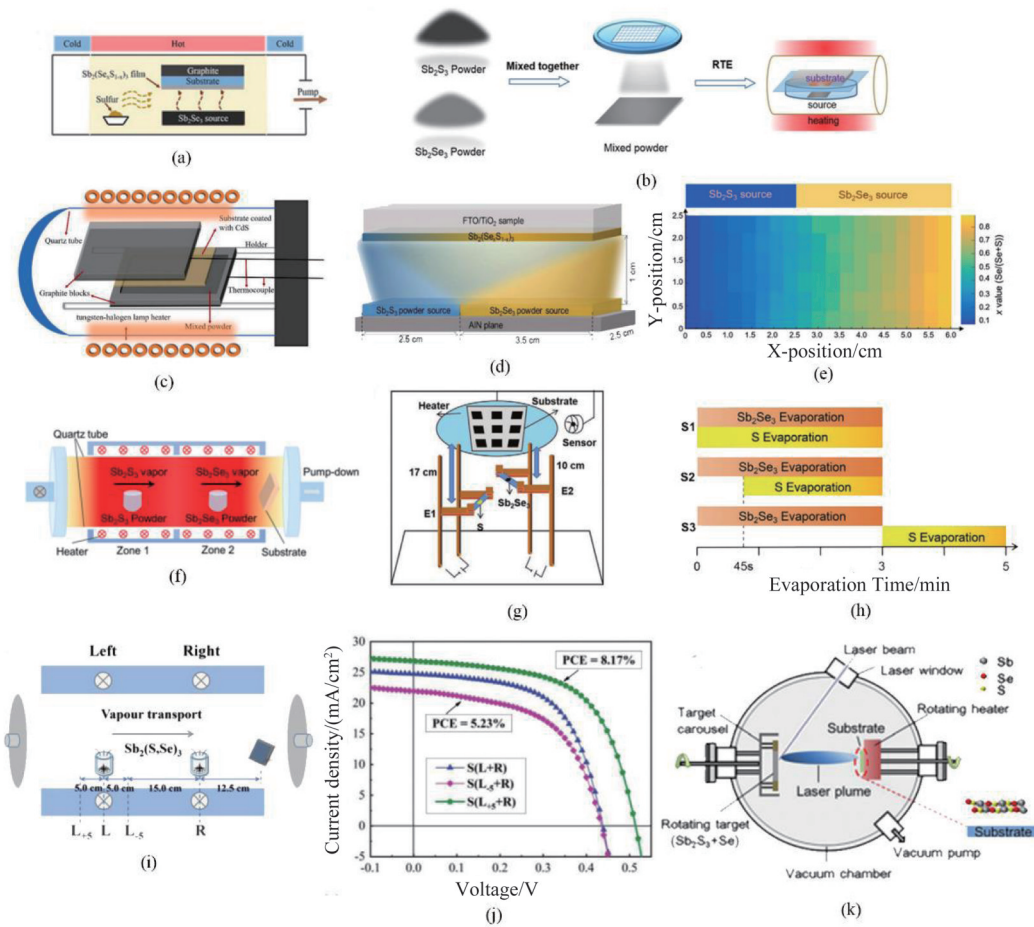


图4 近空间升华法制备 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜示意图, (a)单温区水平管式炉,引自文献[48], (b) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的混合粉末为蒸发源,引自文献[49], (c)采用卤钨灯加热的近空间升华系统,引自文献[50], (d)双平面源结构, (e) $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的Se含量的渐变分布,引自文献[51],气相转移沉积制备 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜示意图, (f) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 为蒸发源的双温区蒸发系统,引自文献[54], (g)蒸发源-衬底距离与蒸发温度独立调节的蒸发系统, (h)不同S源的起始蒸发时间对应的沉积条件,引自文献[55], (i)双 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 蒸发源结构, (j)不同蒸发源到衬底距离制备的器件的J-V特性曲线,引自文献[56], (k)脉冲激光沉积系统示意图,引自文献[57]

Fig. 4 Schematic of closed-space sublimation method of  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  thin films: (a) one temperature zone horizontal tube furnace (after Ref. [48]), (b) a mixture of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  powder as the evaporation source (after Ref. [49]), (c) closed-space sublimation system using tungsten halogen lamp heating (after Ref. [50]), (d) dual-plane-source structure, (e) asymptotic distribution of selenium content in the  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  thin films (after Ref. [51]), schematic of vapor transport deposition of  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  thin films: (f) dual temperature zone evaporation system with  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  powder as the evaporation source (after Ref. [54]), (g) evaporation system with independent regulation of evaporation source-substrate distance and evaporation temperature, (h) conditions of deposition corresponding to the onset of evaporation time for different sulfur sources (after Ref. [55]), (i) double  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  evaporation source structure, (j) J-V characteristic curves of devices prepared with different evaporation source-to-substrate distances (after Ref. [56]), (k) schematics of the pulsed laser deposition system (after Ref. [57])

度和最佳结晶度,太阳能电池的效率高达7.31%。

双源气相转移沉积能够分别控制S源和Se源的温度和其到衬底之间的距离,实现对蒸发状态的精细调控。Li等人<sup>[54]</sup>应用双温区管式炉(图4(f)),设置 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 源的蒸发温度为 $540^\circ\text{C}$ , $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 源的蒸发温度为 $460^\circ\text{C}$ ,且 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 源后于 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 源进行加热,该工

艺下制备的 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 太阳能电池能够获得7.27%的转换效率。Yin等人<sup>[55]</sup>设计了一种双源纵向共蒸发系统,如图4(g)所示,S源距离衬底更远,可以有效避免蒸发过程中S释放的高能量形成缺陷。与此同时,控制S源在 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 源蒸发开始约45 s后蒸发,如图4(h)所示,可以避免S在 $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 界面的累积,



从而有效提高了异质结质量,最终获得转换效率为8%的 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池。2021年,我们在两个蒸发源中均应用 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 粉末(图4(i)),当两个蒸发源分别距离衬底12.5 cm和37.5 cm时,薄膜的质量达到最佳,最终获得了8.17%的转换效率(图4(j)),这是气相转移沉积技术制备 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池获得的最高效率<sup>[56]</sup>。

对于近空间升华技术,由于源与衬底之间的距离较短,使 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜可以在极短的时间内制备完成。而在气相转移沉积中,蒸发源到衬底的距离较长,这可以使得粒子混合得更加均匀,但是制备时间也会变长。以上两种技术都是基于热电偶式传统加热方式对蒸发源进行加热,Chen等人<sup>[57]</sup>创新地引入了脉冲激光的加热方式沉积 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜。脉冲激光沉积是使用脉冲激光照射蒸发源,造成物质升华并沉积到目标衬底表面的镀膜技术(图4(k))。由于激光的能量很高,使得薄膜与衬底的结合紧密<sup>[58]</sup>。通过调节 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 和Se混合源的比例,制备了不同 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 比的 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜。发现当 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 比达到60%时,获得最高的7.05%的器件效率。

综上所述,在实验过程中,通过改变蒸发源的混合比例,调节蒸发源的蒸发顺序,在退火过程中,控制退火温度,影响反应速率或者控制旋涂区域都可以实现 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 的调节。溶液法在 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 的制备中的应用较为成熟,使用溶液法制备的 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜的 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 在30%左右时能够获得最佳的器件性能,此时带隙约为1.45 eV。而蒸发法在 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的制备中应用较为成熟,制备的 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜的 $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 在70%左右时能够获得最佳的器件性能,此时带隙约为1.3 eV,可以发现溶液法制备的薄膜带隙更接近Shockley-Queisser理论的最佳带隙。两种方法对比来看,溶液法所使用的实验设备造价较低,但是不利于大面积生产,且制备原料复杂,而且在反应过程中会产生中间反应,还可能会产生杂质。蒸发法所使用的真空设备成本较高,但是反应过程简单,而且可以参考商业化碲化镉太阳能的产业化技术进行大面积生产。

## 2 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池的设计与优化

$\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜太阳电池一般采用n-i-p型结构,即透明导电膜/电子传输层/ $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 吸光层/空穴传输层/背电极。由于太阳光需要经过电子传输层才能到达 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 吸光层,这就对电子传输

层的透光性提出很高的要求,通常选择具有较宽带隙的半导体材料。另一方面,空穴传输层和电极材料的选择也会对空穴的收集产生直接影响。此外,基于 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 带隙可调的特点,应用能隙工程能够设计出具有渐变带隙结构的吸光层,能够进一步对器件中载流子的传输起到优化作用。

### 2.1 电子传输层

$\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池中,电子传输层不仅要起到运输电子并阻挡空穴的作用,其与吸光层之间的界面特性也是决定器件性能的关键因素<sup>[59]</sup>。目前,电子传输层一般采用常规CdS薄膜和 $\text{TiO}_2$ 薄膜。CdS是一种属于II-IV族的化合物,禁带宽度为2.42 eV,是目前广泛应用的电子传输层材料<sup>[60-65]</sup>。CdS可以采用简单的化学浴沉积法进行制备。但其中的Cd元素具有一定的毒性,且CdS的带隙较窄,不利于 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池的短波响应。 $\text{TiO}_2$ 和CdS相比具有带隙宽且无毒的优点<sup>[66]</sup>。

此外,已经证明新型双电子传输层的构造与应用能够有效提高太阳电池的性能<sup>[67-75]</sup>。双电子传输层 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池的器件结构如图5(a)所示<sup>[76]</sup>。2018年,墨西哥国立自治大学的O. A. Jaramillo-Quintero等人<sup>[77]</sup>在 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池中分别应用了 $\text{TiO}_2$ 、CdS和 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 三种电子传输层。其中,CdS的导带能级为-3.9 eV, $\text{TiO}_2$ 的导带能级为-4.2 eV。因此,当 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 作为双电子传输层时可以形成有益的能级排列,如图5(b)所示,从而实现了光生电子的有效分离和输运,最终获得5.47%的器件转换效率(图5(c))。Wang等人<sup>[76]</sup>使用 $\text{TiO}_2$ 对CdS电子传输层界面进行修饰,形成 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 的双层结构,如图5(a)所示。 $\text{TiO}_2$ 的加入,减小了ITO/CdS界面的带隙偏移来抑制界面电荷复合,增加器件的开路电压( $V_{oc}$ )和 $FF$ ,进而提高效率。另外, $\text{TiO}_2$ 层也可以作为阻挡层有效地减少因CdS层不连续而导致的漏电流,最终使 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池获得5.73%的效率(图5(d))。Wu等人<sup>[78]</sup>提出将 $\text{In}^{3+}$ 掺杂到CdS中,对CdS进行掺杂能够有效降低器件的串联电阻,进而提高了 $FF$ ,最终获得6.63%的器件效率(图5(e))。

基于 $\text{SnO}_2$ 、ZnO和 $\text{TiO}_2$ 有相似的能带结构,在 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 太阳电池中作为电子传输层得到广泛应用<sup>[79-83]</sup>。Ishaq等人<sup>[50]</sup>引入ZnO作为双电子传输层结构。ZnO的加入可以实现梯度能带排列并且钝化界面缺陷,提高异质结质量,有助于提高载流子的

收集效率。双电子传输层器件较单电子传输层器件效率从 4.2% 提高到 5.73% (图 5(f))。Yao 等人<sup>[84]</sup>引入致密的 SnO<sub>2</sub>层形成 SnO<sub>2</sub>/CdS 双层结构, SnO<sub>2</sub>能够有效阻隔太阳电池的漏电沟道,不仅提高了 Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>太阳电池的 V<sub>oc</sub>和光电转换效率,还提升了器件的稳定性。2021年,Zhao 等人<sup>[85]</sup>提出了 Zn(O,S)/CdS 的双电子传输层结构,研究了双电子传输层结构中 CdS 层的最佳厚度。当 CdS 薄膜的沉积时间为 4 min 时,双电子传输层太阳电池可以获得最佳效率。Zn(O,S) 的加入可以使电子传输层有更高的光透射率,允许更多的光子在吸光层中传输,

同时可以改善短波区的光谱,如图 5(g)和图 5(h)所示。另外,减少了 CdS 的使用,降低了环境污染,并最终获得了 9.62% 的器件效率。

我们对 ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 双电子传输层进行了建模仿真<sup>[86]</sup>。通过控制 Mg 含量调节带隙,进一步优化双电子传输层的能级结构,在采用 Se/(S+Se) 比为 30% 的 Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> 薄膜为吸光层时,Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 中的 Mg 含量为 20% 时,其导带能级为最为合适的 -4.2 eV。在 ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 双电子传输层中,Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O 在发挥电子传输层宽带隙特点以提高短波光响应的同时,利用 Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 电子传输层对界面和 Sb<sub>2</sub>(S,

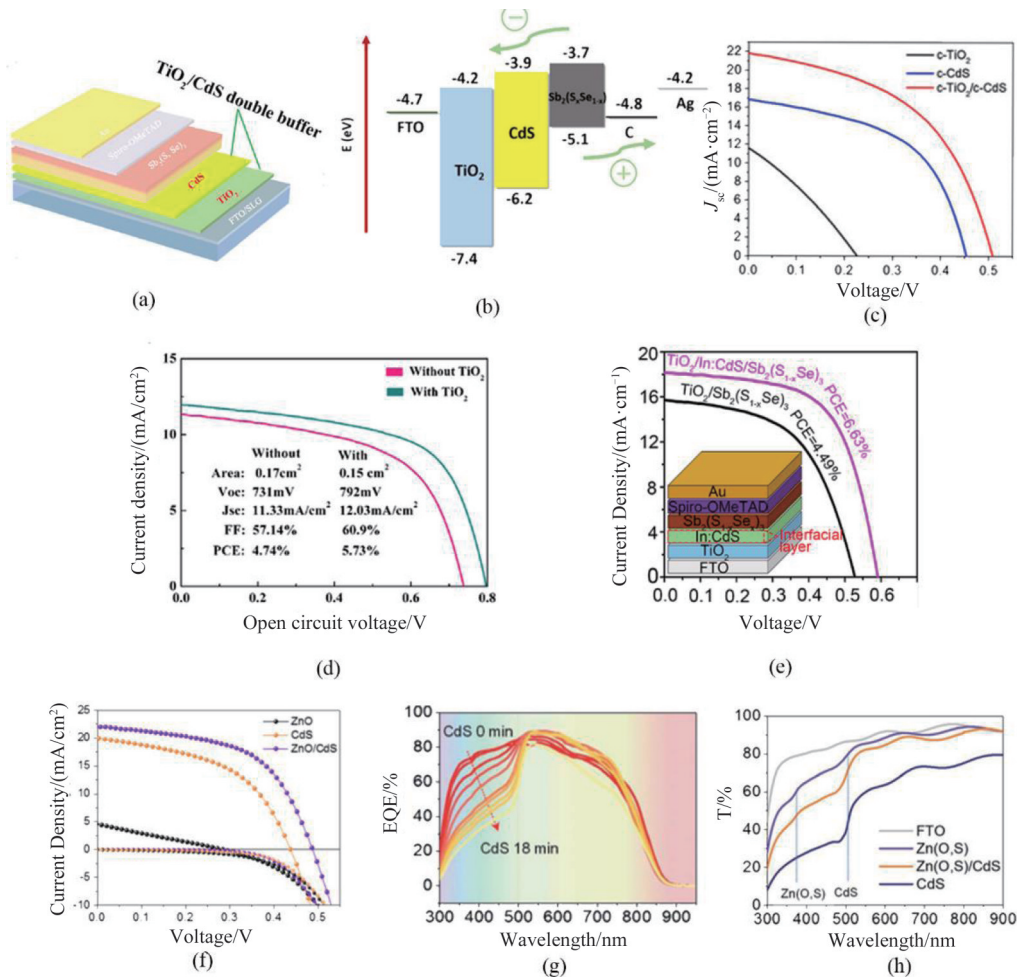


图 5 双电子传输层 Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> 太阳电池, (a) 太阳电池器件的结构图, 引自文献<sup>[76]</sup>, (b) 各层能级图, 引自文献<sup>[77]</sup>, (c-f) 不同电子传输层 Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> 太阳电池的 J-V 特性曲线, 引自文献<sup>[50, 76-78]</sup>, (g) 基于 Zn(O,S)/CdS 双电子传输层的 Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> 太阳能器件在不同 CdS 沉积时间下的外部量子效率谱, (h) CdCl<sub>2</sub> 处理的 CdS、Zn(O,S)/CdS 和 Zn(O,S) 电子传输层的光透射率, 引自文献<sup>[85]</sup>

Fig. 5 Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> solar cell with double electron transport layer (ETL): (a) structure diagram of solar cell device (after Ref. [76]), (b) energy band alignment diagram of different layers (after Ref. [77]), (c-f) J-V curves of Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> solar cells with different ETLs (after Ref. [50, 76-78]), (g) external quantum efficiency spectra of Zn(O,S)/CdS ETL-based Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> solar cell devices with different CdS deposition times, (h) transmittance spectra of CdS, Zn(O,S)/CdS, and Zn(O,S) ETLs during Cd-Cl<sub>2</sub> treatment (after Ref. [85])



$\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 吸光层的能带结构进行双重调节,使电池的  $J_{sc}$  得到有效提升。

从目前的实验来看, CdS 电子传输层的使用较为广泛,而且在性能方面也很优异,但是,其中的 Cd 元素具有一定的毒性,且 CdS 的带隙较窄,不利于  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  太阳电池的短波响应。因此,为了结合 CdS 的优点并降低其厚度,双电子传输层结构是一种有效的优化手段。插入层的加入,一方面可以通过减少 CdS 的孔洞有效地减少分流路径,改善 p-n 结的质量;另一方面,能够有效优化  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  太阳电池的能级结构,有利于载流子的传输。另外,可以减少 Cd 元素的使用,在一定程度上减少了环境污染问题。因此,双电子传输层结构在  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  太阳电池中具有较高的应用价值。

## 2.2 空穴传输层

在薄膜太阳电池中,空穴传输层的主要作用是收集并传输光生空穴。理想的空穴传输材料应该满足良好的空穴迁移率、与吸光层价带匹配的能级位置<sup>[87]</sup>。此外,由于  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  本身是一种弱 P 型半导体,因此,在没有空穴传输层的情况下,仍然可以形成内建电场以分离光生载流子。

目前最高效率的  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  太阳电池所使用的空穴传输层是传统的 Spiro-OMeTAD,但是 Spiro-OMeTAD 的制备成本较高。为了进一步降低成本和提升器件的稳定性,开发新的空穴传输层材料是很有必要的<sup>[88]</sup>。dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-cored (DTPThMe-ThTPA) 是一种可以和  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  的 Sb 原子进行配位,形成有效的电子传输通道的有机空穴传输层。与 Spiro-OMeTAD 空穴传输层相比, DTPThMe-ThTPA 空穴传输层具有更高的掺杂空穴迁移率、更深的最高占据分子轨道能级和类似的热稳定性, Jiang 等人采用这种空穴传输层获得了 9.69% 的器件效率<sup>[89]</sup>(图 6(a))。

另外, Jiang 等人还将钙钛矿量子点应用到了硫化锡太阳电池的空穴传输层中。量子点空穴传输层可以有效地提取  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  吸光层中的空穴,抑制界面复合。对  $\text{MAPbBr}_3$  ( $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$ ) 和  $\text{CsPbBr}_3$  两种钙钛矿量子点空穴传输层进行性能对比<sup>[90]</sup>,可以发现  $\text{CsPbBr}_3$  量子点在太阳电池应用中有更好的能级排列(图 6(d)),所以获得了更高的 7.82% 的器件效率。另外,未封装的基于钙钛矿量子点空穴传输层器件在室温相对湿度 >15% 的环境中保存 100 天以上,效率没有下降,比 Spiro-

OMeTAD 有更好的稳定性,如图 6(e) 所示。值得注意的是,当钙钛矿量子点直接用于薄膜制备时,表面活性剂通常会增加薄膜的电阻,所以需要对表面活性剂进行部分去除(图 6(b)、(c))。

低成本的无机 MnS 材料具有较宽的带隙( $E_g = 3.1 \sim 3.7 \text{ eV}$ )和较高的透光率的特点,也可以作为  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  太阳电池的空穴传输层。Wang 等人<sup>[91]</sup>应用 MnS 空穴传输层,提出了一种全无机的  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  太阳电池结构(图 6(f))。无空气退火的 MnS 空穴传输层,存在大的空穴提取势垒,不利于空穴传输。经过退火后, MnS 薄膜有与  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  吸光层匹配的价带能级,从而产生更好的电荷提取和更少的界面复合。而且有更大的并联电阻和更小的串联电阻,这使得 FF 得到改善,进而提升器件效率(图 6(g))。同时,它还有更大的内建电势,可以提高  $V_{oc}$ , 最终获得 9.24% 的器件效率。在空气中储存 45 天后,基于退火后 MnS 空穴传输层器件表现出了比 Spiro-OMeTAD 更好的稳定性,如图 6(h) 所示。而且, MnS 的生产成本约为 Spiro-OMeTAD 的 10%, 这表明 MnS 是一种稳定且低成本的空穴传输层替代材料,有望进行商业化应用。

$\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  太阳电池器件中背电极材料的选择主要考虑其功函数的大小。由于其担负着收集空穴的作用,因此常用 C、Au 等作为其背电极。应用 Au 背电极的  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  太阳电池具有较高的器件性能,但 Au 的成本较高。如果换成功函数相近的 C 背电极则能够有效降低成本,但其器件性能也会有所降低<sup>[40, 84]</sup>。为了优化 C 电极的导电能力, Yao 等人<sup>[84]</sup>在 C 电极后又加入了一层 Ag 电极以增强器件对空穴的收集,如图 7(a) 所示。并且发现 C 背电极可以填补吸光层中的漏电沟道(图 7(b)),有效抑制界面复合,最终获得 5.2% 的器件效率。

Li 等人<sup>[92]</sup>提出了一种  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  太阳电池背电极的二维新兴材料——MXene。在钙钛矿电池中, MXene 可以用来修饰吸光层界面或者作为电子传输层或空穴传输层使用<sup>[93-95]</sup>。MXene 具有导电性高、横向尺寸大、成本低、性能灵活等特点。具有较大横向尺寸的 MXene 纳米片可以更好地覆盖  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  层中出现的孔洞,明显减少了分流路径,从而提高了器件的  $V_{oc}$ (图 7(c))。同时,在  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3/\text{MXene}$  界面上形成了有益的 Sb-O 化学桥键,降低了  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  的表面缺陷(图 7(d))。此外,通过修改终端官能团,可以定制 MXene 的功函数,以满足在

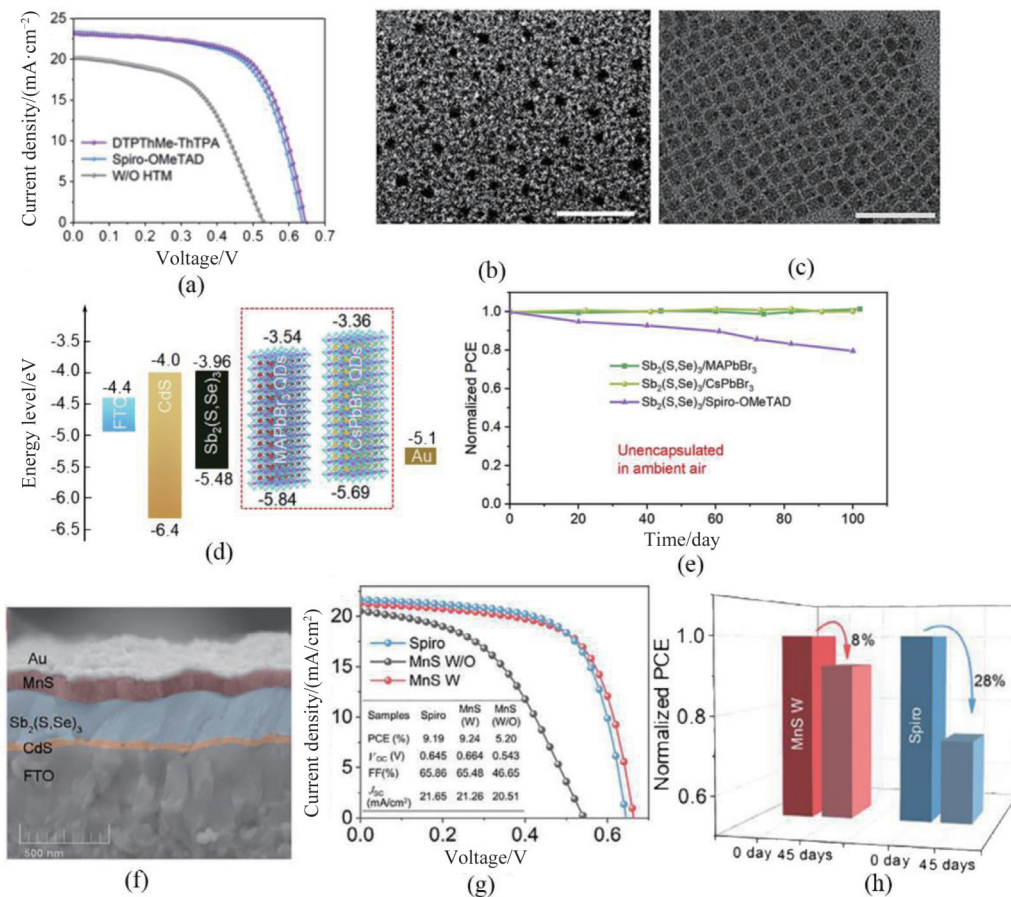


图6 (a)无空穴传输层、Spiro-OMeTAD和DTPTMe-ThTPA为空间传输层器件的 $J-V$ 特性曲线,引自文献[89],钙钛矿量子点空穴传输层的 $Sb_2(S,Se)_3$ 太阳能电池,(b)MAPbBr<sub>3</sub>量子点的TEM图像,(c)CsPbBr<sub>3</sub>量子点的TEM图像,(d)器件的能级图,(e)器件稳定性测试,引自文献[90],MnS空穴传输层的 $Sb_2(S,Se)_3$ 太阳能电池,(f)器件的横截面SEM图像,(g)未退火的MnS、退火的MnS和Spiro-OMeTAD为空间传输层器件的 $J-V$ 特性曲线,(h)在空气环境中储存45天后器件的归一化转换效率,引自文献[91]

Fig. 6 (a)  $J-V$  curves of W/O hole transport layer (HTL), Spiro-OMeTAD, and DTPTMe-ThTPA devices (after Ref. [89]),  $Sb_2(S,Se)_3$  solar cell with perovskite quantum dots (QDs) HTL, TEM images of (b) MAPbBr<sub>3</sub> QDs and (c) CsPbBr<sub>3</sub> QDs, (d) energy level diagram of the device, (e) stability test for the devices (after Ref. [90]),  $Sb_2(S,Se)_3$  solar cell with MnS HTL: (f) a cross-sectional SEM image of the device, (g)  $J-V$  curves of the  $Sb_2(S,Se)_3$  solar cells based on Spiro-OMeTAD HTL and the MnS HTL with or without annealing in air, (h) the corresponding normalized power conversion efficiency of the device measured after storage in ambient air for 45 days (after Ref. [91])

$Sb_2(S,Se)_3$ 太阳能电池的背接触界面处有更好的能级排列,显著提高了空穴收集效率。基于MXene的 $Sb_2(S,Se)_3$ 太阳能电池表现出了比具有传统的C和Au电极的 $Sb_2(S,Se)_3$ 太阳能电池更突出的器件性能。

由于 $Sb_2(S,Se)_3$ 本身是一种弱P型半导体,因此在不加入空穴传输层的情况下,直接应用高功函数的电极材料,比如Au电极来完成对空穴的收集。虽然Au电极的导电能力强,但是价格较为昂贵,所以探索和Au的功函数相近且成本低廉的新型背电极材料是很有必要的。此外,加入空穴传输层也可以在

一定程度上提高器件的稳定性,还能够进一步优化能级排列以促进空穴的迁移。目前,对于 $Sb_2(S,Se)_3$ 太阳能电池的最佳器件结构和各层材料还没有达成协同一致的效果,需要继续进行探索。

### 2.3 渐变带隙 $Sb_2(S,Se)_3$ 吸光层

$Sb_2(S,Se)_3$ 与铜铟镓硒、非晶硅锗和钙钛矿等多元合金或化合物材料类似,都可以通过改变元素配比调节材料的禁带宽度。如果在制备的过程中,或者通过后处理的方式,使化合物中的元素比例随着厚度的变化而变化,就能够制备出具有渐变带隙



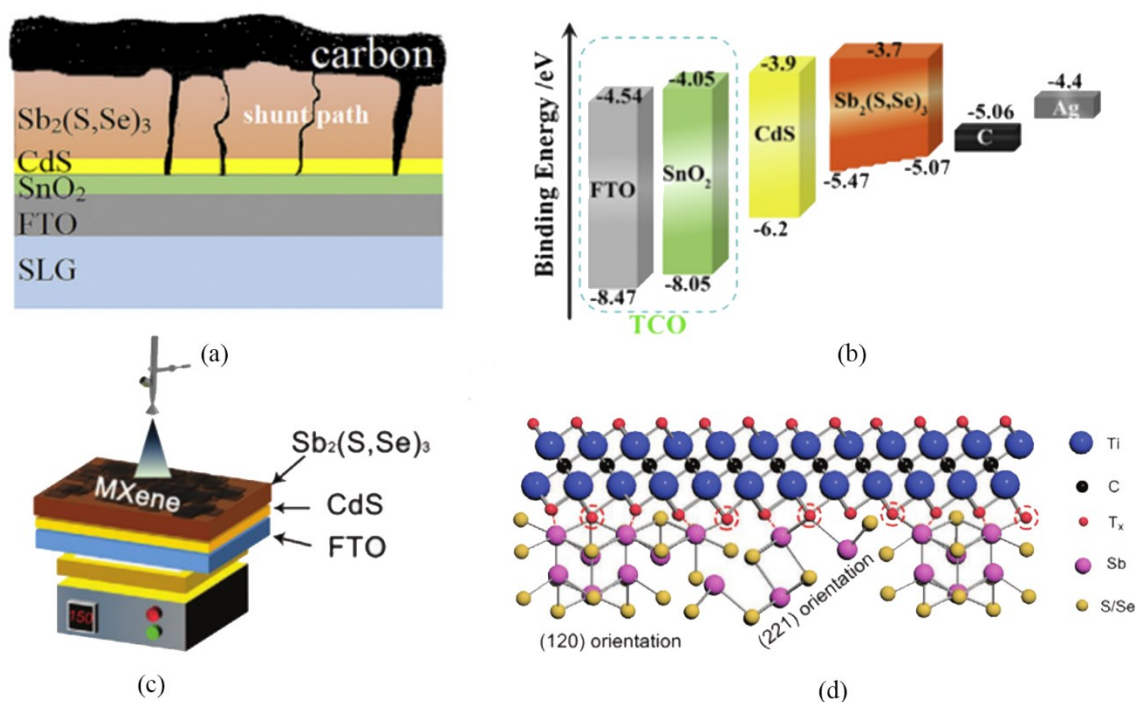


图7 具有C背电极的 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池器件,(a)器件的示意图,(b)器件的能级图,引自文献[84],具有MXene背电极的 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池,(c)喷涂沉积MXene示意图,(d) $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 层和MXene层的连接示意图,引自文献[92]

Fig. 7  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  solar cell device with carbon back electrode: (a) the schematic diagram of the device, (b) the band alignment diagram of the device (after Ref. [84]),  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  solar cells with MXene back electrode: (c) the schematic diagram of spraying deposition MXene, (d) the schematic diagram of the connection between  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  layer and MXene layer (after Ref. [92])

结构的吸光层<sup>[96,97]</sup>。这种能隙工程的概念已经成功应用在了多种太阳电池器件结构的设计中,并使电池性能得到了显著的优化。

在实验中,对于递减带隙,在前端处的宽带隙有利于 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 向电子传输层注入电荷(图8(a))<sup>[45]</sup>。当使用气相转移沉积法制备且电子传输层为CdS时,由于气相转移沉积具有相对较高的蒸汽压力,Cd-S键容易打开,所以前端处富S的 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 与CdS形成的异质结界面处的S扩散可以有效地改善CdS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 结的质量,同时能够抑制界面复合,增加内建电势,产生高的 $V_{oc}$ <sup>[42]</sup>。在后端处的窄带隙能够拓宽光谱响应,同时可以使得 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 与空穴传输层的价带更匹配,有利于空穴传输,改善 $J_{sc}$ ,如图8(b)所示<sup>[98]</sup>。

Wang等人使用水热法制备 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜时,在退火之前将 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜浸泡在氟化钾溶液中可以适当地去除吸附在 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 表面的颗粒,使得 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 吸光层的梯度价带变温和,与空穴传输层的价带相匹配,从而缩小了 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 底部到表面的势垒,有利于载流子在吸光层和空穴传输层之间的运输,如图8(c)所示,但是导带的能级位置

不变<sup>[99]</sup>。而V形带隙在前端和后端表现出宽带隙的特征,这使得前端和后端上具有较高的电场,电场有助于光生载流子分离,加速载流子提取,并减少光生载流子复合<sup>[54]</sup>。

我们应用wx-AMPS软件对具有渐变带隙的 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池进行仿真研究。结果显示,带隙递减结构所形成的附加电场能够促进空穴的运输,使得空穴运输与电子运输更加平衡,从而抑制载流子的复合,相比于恒定带隙的 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳电池,可以得到更高的 $J_{sc}$ 和 $FF$ ,使光电转换效率有所提高,如图8(d)所示<sup>[100]</sup>。基于其在吸光层质量不变的前提下,能够有效提高器件的 $FF$ ,该项技术可以应用于锑基叠层太阳电池结构(图8(e))。渐变带隙结构 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 中间电池的应用可以有效提高 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 叠层太阳电池的器件性能。在保证各个子电池电流匹配的同时,提升了 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 三结叠层太阳电池的 $FF$ ,优化后的三结太阳电池的转换效率由17.34%提高至19.51%<sup>[101]</sup>。

在单结太阳电池实验中,想要在薄膜质量不变的情况下提高转换效率,渐变带隙结构是一种有效



的优化手段。渐变带隙结构能够平衡吸光层内部的载流子运输,有效提高  $J_{sc}$  和  $FF$ 。将  $Sb_2(S,Se)_3$  太阳电池应用在三结叠层电池中,基于其带隙可调的优势,可以更容易地达成子电池之间的电流匹配,并且利用新型的渐变带隙结构,能够使得整个电池的  $FF$  得到提升,因此要想制备出高效的锑基叠层太阳电池,制备工艺和器件结构的优化都是必不可少的。

### 3 结论与展望

经过几年的发展和研究人员的不断努力,锑基硫属化合物光电器件取得了重大进展。到目前为止,  $Sb_2S_3$ 、 $Sb_2Se_3$ 、 $Sb_2(S,Se)_3$  太阳电池的光电转换效率记录值分别为 8%、10.12% 和 10.7%,接近于铜锌锡硫硒太阳电池的记录效率(12.6%)。大多数高效率锑基太阳电池中实现的  $J_{sc}$  电流接近其理论值的 70%,而  $V_{oc}$  与理论值的比值仍低于 50%<sup>[102]</sup>。优化电子传输层/ $Sb_2(S,Se)_3$  界面,电子传输层/ $Sb_2(S,Se)_3$  界面能带对齐可以减少  $V_{oc}$  的亏损,或者选择适当的电子传输层材料替代传统的 CdS<sup>[103-105]</sup>。通过提高掺杂密度增加内建电势也可以提高  $V_{oc}$ <sup>[13]</sup>。较大的  $V_{oc}$  损耗是阻碍效率提高的重要因素,所以如何减小

$V_{oc}$  损耗是下一步研究的关键。

叠层太阳电池能够更有效地吸收太阳光谱,提高器件性能,使得效率能够超过单结 Shockley-Queisser 极限成为可能<sup>[106-109]</sup>。在锑基三结叠层太阳电池中,  $Sb_2(S,Se)_3$  太阳电池特别适宜作为叠层电池的中间子电池,以其带隙可调的特点可以更容易地实现叠层太阳电池中各子电池的电流匹配。我们将不同  $Se/(S+Se)$  的  $Sb_2(S,Se)_3$  太阳电池应用到了锑基三结叠层电池中,发现在消除缺陷态的理想情况下,使用  $Se/(S+Se)$  为 30% 的  $Sb_2(S,Se)_3$  中间电池,  $Sb_2S_3/Sb_2(S,Se)_3/Sb_2Se_3$  叠层太阳电池能够实现 32.98% 的理论光电转换效率 ( $V_{oc}=3.44$  V,  $J_{sc}=11.08$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF=86.49%$ )。由于  $Sb_2S_3$ 、 $Sb_2(S,Se)_3$  和  $Sb_2Se_3$  薄膜的制备工艺相似,所以锑基叠层太阳电池的制备容易实现和发展,显示了其未来发展的潜力。

为了  $Sb_2(S,Se)_3$  太阳电池在产业化方面的进一步发展,墨西哥 Nair 课题组<sup>[110]</sup> 提出将七个面积为 0.5 cm<sup>2</sup> 的互联电池串联为一个模块。将四个这样的模块继续串联面积可以达到 26.8 cm<sup>2</sup>, 并获得了 4.4% 的转换效率<sup>[111]</sup>。陈涛课题组<sup>[112]</sup> 提出了

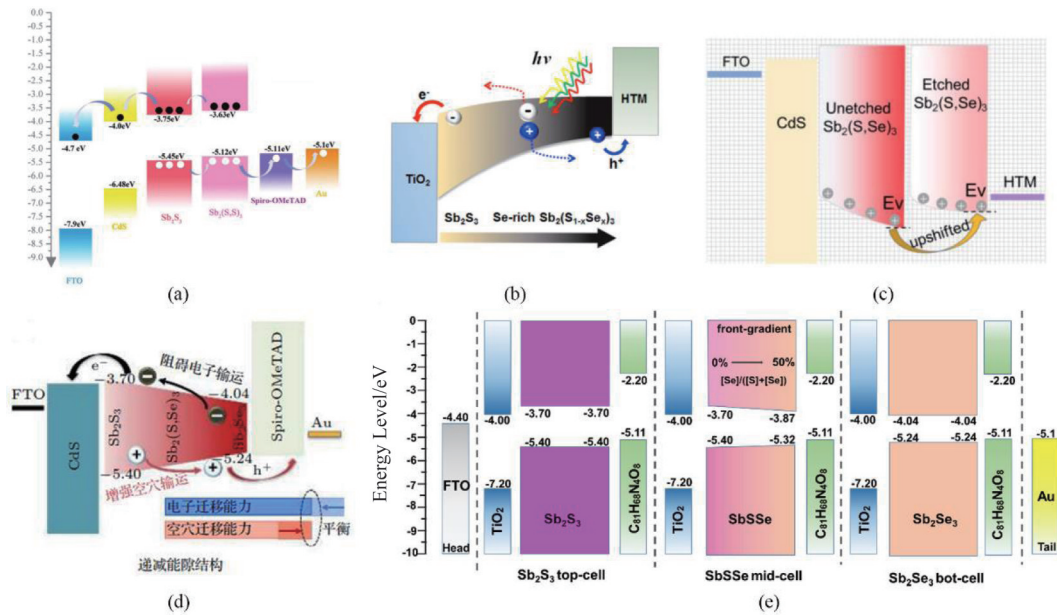


图 8 (a-b)  $Sb_2S_3/Sb_2(S,Se)_3$  器件的能级图,引自文献[45, 98], (c)基于未刻蚀和刻蚀样品的  $Sb_2(S,Se)_3$  器件的能级图,引自文献[99], (d) Se 含量增加的  $Sb_2(S,Se)_3$  太阳电池示意图,引自文献[100], (e)渐变带隙子电池结构锑基叠层太阳电池能级图,引自文献[101]

Fig. 8 (a-b) The band alignment diagram of the  $Sb_2S_3/Sb_2(S,Se)_3$  device (after Ref. [45, 98]), (c) energy level diagram for  $Sb_2(S,Se)_3$  devices based on unetched and etched samples (after Ref. [99]), (d) the schematic diagram of the  $Sb_2(S,Se)_3$  solar cell with an increasing selenium content (after Ref. [100]), (e) energy level diagram of triple-junction solar cell with gradient  $Sb_2(S,Se)_3$  mid-cell (after Ref. [101])

一种大面积生长  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  薄膜的方法, 并进行了光伏组件的制备。该方法实现了面积为  $15.66 \text{ cm}^2$ , 效率 7.43% 的大面积电池组件。相信随着上述工作的深入开展,  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  器件效率势必会得到进一步提升, 并在薄膜太阳电池领域中占据一席之地。

## References

- [1] Green M A, Dunlop E D, Hohl-Ebinger J, *et al.* Solar cell efficiency tables (Version 60) [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2022, **30**(7): 687–701.
- [2] Li D B, Bista S S, Song Z N, *et al.* Maximize CdTe solar cell performance through copper activation engineering [J]. *Nano Energy*, 2020, **73**: 104835.
- [3] Nakamura M, Yamaguchi K, Kimoto Y, *et al.* Cd-Free Cu (In, Ga) (Se, S)<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35% [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2019, **9**(6): 1863–1867.
- [4] Pan H, Chen P R, Shi B, *et al.* Review of the research on nano-structure used as light harvesting in perovskite solar cells [J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, **69**(7): 077101. (潘恒, 陈沛润, 石标, 等. 钙钛矿电池纳米陷光结构的研究进展. *物理学报*), 2020, **69**(7): 077101.
- [5] Wang Q, Yan L L, Chen B B, *et al.* Perovskite/silicon heterojunction tandem solar cells: Advances in optical simulation [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, **70**(5): 057802. (王其, 延玲玲, 陈兵兵, 等. 钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池: 光学模拟的研究进展. *物理学报*), 2021, **70**(5): 057802.
- [6] Zhang C M, Wang D D, Zhang A, *et al.* Optical Properties of Perovskite Films Fabricated by Vacuum Flash Method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, **40**(1): 294–297. (张春梅, 王东栋, 张翱, 等. 真空闪蒸法制备钙钛矿薄膜的光学性质研究 [J]. *光谱学与光谱分析*), 2020, **40**(1): 294–297.
- [7] Tao J H, Chu J H. Research progress and challenges of copper indium gallium selenide thin film solar cells [J]. *J Infrared Millim Waves*, 2022, **41**(2): 395–412. (陶加华, 褚君浩. 铜铟镓硒薄膜太阳电池研究进展和挑战. *红外与毫米波学报*), 2022, **41**(2): 395–412.
- [8] Chen C, Li K H, Tang J. Ten Years of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Thin Film Solar Cells [J]. *Solar RRL*, 2022, **6**(7): 2200094.
- [9] Myagmarsereejid P, Ingram M, Batmunkh M, *et al.* Doping Strategies in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Thin Films for Solar Cells [J]. *Small*, 2021, **17**(39): 2100241.
- [10] Shah U A, Chen S W, Khalaf G M G, *et al.* Wide Band-gap  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Solar Cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(27): 2100265.
- [11] Wang Y Z, Ji S, Shin B. Interface engineering of antimony selenide solar cells: a review on the optimization of energy band alignments [J]. *Journal of Physics: Energy*, 2022, **4**(4): 044002.
- [12] Xue D J, Shi H J, Tang J. Recent progress in material study and photovoltaic device of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64**(3): 038406. (薛丁江, 石杭杰, 唐江. 新型硒化锑材料及其光伏器件研究进展. *物理学报*), 2015, **64**(3): 038406.
- [13] Chen C, Tang J. Open-Circuit Voltage Loss of Antimony Chalcogenide Solar Cells: Status, Origin, and Possible Solutions [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, **5**(7): 2294–2304.
- [14] Duan Z T, Liang X Y, Feng Y, *et al.*  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Thin-Film Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency Enabled by Injection Vapor Deposition Technology [J]. *Advanced Materials*, 2022, **34**(30): 2202969.
- [15] Wang S Y, Zhao Y Q, Che B, *et al.* A Novel Multi-Sulfur Source Collaborative Chemical Bath Deposition Technology Enables 8% Efficiency  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Planar Solar Cells [J]. *Advanced Materials*, 2022, **31**(41): 2206242.
- [16] Lu Y, Li K H, Yang X, *et al.* HTL-Free  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  Solar Cells with an Optimal Detailed Balance Band Gap [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(39): 46858–46865.
- [17] Wen X X, Chen C, Lu S C, *et al.* Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency [J]. *Nature Communications*, 2018, **9**(1): 2179.
- [18] Jin X, Fang Y N, Salim T, *et al.* Controllable Solution-Phase Epitaxial Growth of Q1D  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3/\text{CdS}$  Heterojunction Solar Cell with 9.2% Efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(44): 2104346.
- [19] Amsler M, Botti S, Marques M A L, *et al.* Low-density silicon allotropes for photovoltaic applications [J]. *Physical Review B*, 2015, **92**(1): 014101.
- [20] Cao Y, Liu C Y, Jiang J H, *et al.* Theoretical Insight into High-Efficiency Triple-Junction Tandem Solar Cells via the Band Engineering of Antimony Chalcogenides [J]. *Solar RRL*, 2021, **5**(4): 2000800.
- [21] Calixto-Rodríguez M, García H M, Nair M T S, *et al.* Antimony Chalcogenide/Lead Selenide Thin Film Solar Cell with 2.5% Conversion Efficiency Prepared by Chemical Deposition [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, **2**(4): Q69–Q73.
- [22] Zhao Y Q, Wang S Y, Jiang C H, *et al.* Regulating Energy Band Alignment via Alkaline Metal Fluoride Assisted Solution Post-Treatment Enabling  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  Solar Cells with 10.7% Efficiency [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, **12**(1): 2103015.
- [23] Lei H W, Yang G, Guo Y X, *et al.* Efficient planar  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells using a low-temperature solution-processed tin oxide electron conductor [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(24): 16436–16443.
- [24] Yang Y, Shi C W, Lyu K, *et al.* The low-temperature preparation for crystalline  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films and photovoltaic performance of the corresponding solar cells [J]. *Solar Energy*, 2021, **217**: 25–28.
- [25] Zhou B Y, Hayashi T, Hachiya K, *et al.* Preparation of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanorod arrays by hydrothermal method as light absorbing layer for  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -based solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2022, **757**: 139389.
- [26] Lin W W, Guo W T, Yao L Q, *et al.* Zn(O,S) Buffer Layer for in Situ Hydrothermal  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Planar Solar Cells [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(38): 45726–45735.
- [27] Zhou J, Tang Z Q, Yang T H, *et al.* Efficient  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells employing favorable  $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$  ribbon orientation via hydrothermal method [J]. *Materials Letters*, 2022, **316**: 132032.

- [28] Tao R M, Tan T T, Zhang H, *et al.* Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> solar cells fabricated via close-space sublimation [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2021, **39**(5): 052203.
- [29] Kim J, Ji S, Jang Y, *et al.* Importance of Fine Control of Se Flux for Improving Performances of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Solar Cells Prepared by Vapor Transport Deposition [J]. *Solar RRL*, 2021, **5**(8): 2100327.
- [30] Krautmann R, Spalatu N, Gunder R, *et al.* Analysis of grain orientation and defects in Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> solar cells fabricated by close-spaced sublimation [J]. *Solar Energy*, 2021, **225**: 494–500.
- [31] Zhou J, He W L, Zhu J W, *et al.* Antimony selenide as a buffer layer for high-efficiency and highly crystalline germanium monoselenide thin-film solar cells [J]. *Materials Letters*, 2023, **333**: 133584.
- [32] Tao J H, Hu X B, Xue J J, *et al.* Investigation of electronic transport mechanisms in Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin-film solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **197**: 1–6.
- [33] Fan P, Chen G J, Chen S, *et al.* Quasi-Vertically Oriented Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin-Film Solar Cells with Open-Circuit Voltage Exceeding 500 mV Prepared via Close-Space Sublimation and Selenization [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(39): 46671–46680.
- [34] Shen K, Zhang Y, Wang X Q, *et al.* Efficient and Stable Planar n-i-p Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Solar Cells Enabled by Oriented 1D Trigonal Selenium Structures [J]. *Adv Sci*, 2020, **7**(16): 2001013.
- [35] Cao Y, Qu P, Wang C G, *et al.* Epitaxial Growth of Vertically Aligned Antimony Selenide Nanorod Arrays for Heterostructure Based Self-Powered Photodetector [J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, **10**(19): 2200816.
- [36] Liang G X, Luo Y D, Chen S, *et al.* Sputtered and selenized Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin-film solar cells with open-circuit voltage exceeding 500 mV [J]. *Nano Energy*, 2020, **73**: 104806.
- [37] Yang B, Xue D J, Leng M Y, *et al.* Hydrazine solution processed Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> film: molecular precursor identification, film fabrication and band gap tuning [J]. *Sci Rep*, 2015, **5**: 10978.
- [38] Wu C Y, Zhang L J, Ding H H, *et al.* Direct solution deposition of device quality Sb<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> films for high efficiency solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, **183**: 52–58.
- [39] Wu C Y, Lian W T, Zhang L J, *et al.* Water Additive Enhanced Solution Processing of Alloy Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub>-Based Solar Cells [J]. *Solar RRL*, 2020, **4**(5): 1900582.
- [40] Wang W H, Chen G L, Wang Z Z, *et al.* Full-inorganic Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> solar cells using carbon as both hole selection material and electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, **290**: 457–464.
- [41] Wang Z Z, Chen G L, Wen X, *et al.* Low-cost TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> heterojunction thin film solar cell fabricated by sol-gel and chemical bath deposition [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, **68**: 76–79.
- [42] Zhang Y, Li J M, Jiang G S, *et al.* Selenium-Graded Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> for Planar Heterojunction Solar Cell Delivering a Certified Power Conversion Efficiency of 5.71% [J]. *Solar RRL*, 2017, **1**(5): 1700017.
- [43] Choi Y C, Lee Y H, Im S H, *et al.* Efficient Inorganic–Organic Heterojunction Solar Cells Employing Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>/Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> Graded-Composition Sensitizers [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(7): 1301680.
- [44] Liu M, Gong Y S, Li Z L, *et al.* A green and facile hydrothermal approach for the synthesis of high-quality semi-conducting Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **387**: 790–795.
- [45] Wang W H, Wang X M, Chen G L, *et al.* Over 6% Certified Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> Solar Cells Fabricated via In Situ Hydrothermal Growth and Postselenization [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, **5**(2): 1800683.
- [46] Tang R F, Wang X M, Lian W T, *et al.* Hydrothermal deposition of antimony selenosulfide thin films enables solar cells with 10% efficiency [J]. *Nature Energy*, 2020, **5**(8): 587–595.
- [47] Wang X M, Tang R F, Jiang C H, *et al.* Manipulating the Electrical Properties of Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> Film for High-Efficiency Solar Cell [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(40): 2002341.
- [48] Yang B, Qin S K, Xue D J, *et al.* In situ sulfurization to generate Sb<sub>2</sub>(Se<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>3</sub> alloyed films and their application for photovoltaics [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2017, **25**(1): 113–122.
- [49] Li K L, Xie Y, Zhou B, *et al.* Fabrication of closed-space sublimation Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> thin-film based on a single mixed powder source for photovoltaic application [J]. *Optical Materials*, 2021, **122**: 111659.
- [50] Ishaq M, Deng H, Yuan S J, *et al.* Efficient Double Buffer Layer Sb<sub>2</sub>(Se<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> Thin Film Solar Cell Via Single Source Evaporation [J]. *Solar RRL*, 2018, **2**(10): 1800144.
- [51] Deng H, Yuan S J, Yang X K, *et al.* High-throughput method to deposit continuous composition spread Sb<sub>2</sub>(Se<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> thin film for photovoltaic application [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2018, **26**(4): 281–290.
- [52] Lu S C, Zhao Y, Wen X X, *et al.* Sb<sub>2</sub>(Se<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>3</sub> Thin-Film Solar Cells Fabricated by Single-Source Vapor Transport Deposition [J]. *Solar RRL*, 2019, **3**(4): 1800280.
- [53] Hu X B, Tao J H, Wang R, *et al.* Fabricating over 7%-efficient Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> thin-film solar cells by vapor transport deposition using Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mixed powders as the evaporation source [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, **493**: 229737.
- [54] Li K H, Lu Y, Ke X X, *et al.* Over 7% Efficiency of Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> Solar Cells via V-Shaped Bandgap Engineering [J]. *Solar RRL*, 2020, **4**(9): 2000220.
- [55] Yin Y W, Jiang C H, Ma Y Y, *et al.* Sequential Coevaporation and Deposition of Antimony Selenosulfide Thin Film for Efficient Solar Cells [J]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(11): 2006689.
- [56] Pan Y L, Hu X B, Guo Y X, *et al.* Vapor Transport Deposition of Highly Efficient Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> Solar Cells via Controllable Orientation Growth [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(28): 2101476.
- [57] Chen C, Yin Y W, Lian W T, *et al.* Pulsed laser deposition of antimony selenosulfide thin film for efficient solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2020, **116**(13): 133901.



- [58] Hu J G, Wu T, Ishaq M, *et al.* Pulsed laser deposited and sulfurized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film for efficient solar cell [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, **233**: 111383.
- [59] Luo Y, Zhu C T, Ma S P, *et al.* Low-temperature preparation of  $\text{SnO}_2$  electron transport layer for perovskite solar cells [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, **71**(11): 118801. (罗媛, 朱从潭, 马书鹏, 等. 低温制备  $\text{SnO}_2$  电子传输层用于钙钛矿太阳能电池 [J]. *物理学报*), 2022, **71**(11): 118801.
- [60] Leng M Y, Chen C, Xue D J, *et al.*  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells employing metal-organic solution coated CdS buffer layer [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, **225**: 111043.
- [61] 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.
- [62] Liu X Y, Feng Z T, Sun Y X, *et al.* Nanostructured CdS Buffer Layer Fabricated with a Simple Spin-Coating Method for  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Solar Cells [J]. *physica status solidi (a)*, 2021, **218**(18): 2100337.
- [63] Hu X B, Tao J H, Wang Y Y, *et al.* 5.91%-efficient  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells with a radio-frequency magnetron-sputtered CdS buffer layer [J]. *Applied Materials Today*, 2019, **16**: 367-374.
- [64] Liu J J, Cao M S, Feng Z D, *et al.* Thermal evaporation-deposited hexagonal CdS buffer layer with improved quality, enlarged band gap, and reduced band gap offset to boost performance of  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  solar cells [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **920**: 165885.
- [65] Li Y, Wang K, Huang D W, *et al.*  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film photocathode for efficient solar water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **286**: 119872.
- [66] Wang Y, Tang R F, Huang L, *et al.* Post-Treatment of  $\text{TiO}_2$  Film Enables High-Quality  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Film Deposition for Solar Cell Applications [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, **14**: 33181-33190.
- [67] Zeng Y Y, Huang J L, Li J J, *et al.* Comparative Study of  $\text{TiO}_2$  and CdS as the Electron Transport Layer for  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Solar Cells [J]. *Solar RRL*, 2022, **6**(10): 2200435.
- [68] Baron Jaimes A, Jaramillo-Quintero O A, Miranda Gamboa R A, *et al.* Functional  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  Bilayer as Electron Transport Material for Solution-Processed  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Solar Cells [J]. *Solar RRL*, 2021, **5**(3): 2000764.
- [69] Su M Z, Feng Z T, Feng Z, *et al.* Efficient  $\text{SnO}_2/\text{CdS}$  double electron transport layer for  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  film solar cell [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **882**: 160707.
- [70] Mamta, Maurya K K, Singh V N. Enhancing the Performance of an  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ -Based Solar Cell by Dual Buffer Layer [J]. *Sustainability*, 2021, **13**(21): 12320.
- [71] Wang W H, Yao L Q, Dong J B, *et al.* Interface Modification Uncovers the Potential Application of  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  Double Electron Transport Layer in Efficient Cadmium-Free  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Devices [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, **9**(13): 2102464.
- [72] Wang W H, Cao Z X, Zuo X, *et al.* Double interface modification promotes efficient  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cell by tailoring band alignment and light harvest [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **70**: 191-200.
- [73] Sun M J, He Z Q, Zheng Y F, *et al.* Application of EDTA/ $\text{SnO}_2$  double-layer composite electron transport layer to perovskite solar cells [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, **71**(13): 137201. (孙盟杰, 何志群, 郑毅帆, 等. EDTA/ $\text{SnO}_2$  双层复合电子传输层在钙钛矿电池中的应用 [J]. *物理学报*), 2022, **71**(13): 137201.
- [74] Jin M, Feng Z D, Zhang J Y, *et al.* Enhancement in the efficiency of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cell with the adding of high electrical concentration CdS: Al film [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2021, **619**: 413211.
- [75] Chen Y L, Tang Y W, Chen P R, *et al.* Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials [J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, **69**(13): 138401. (陈永亮, 唐亚文, 陈沛润, 等. 钙钛矿太阳能电池中的缓冲层研究进展 [J]. *物理学报*), 2020, **69**(13): 138401.
- [76] Wang W H, Wang X M, Chen G L, *et al.* Promising  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  Solar Cells with High Open Voltage by Application of a  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  Double Buffer Layer [J]. *Solar RRL*, 2018, **2**(11): 1800208.
- [77] Jaramillo-Quintero O A, Rincón M E, Vásquez-García G, *et al.* Influence of the electron buffer layer on the photovoltaic performance of planar  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  solar cells [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2018, **26**(9): 709-717.
- [78] Wu C Y, Jiang C H, Wang X M, *et al.* Interfacial Engineering by Indium-Doped CdS for High Efficiency Solution Processed  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  Solar Cells [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(3): 3207-3213.
- [79] Zhou J, Meng D, Yang T H, *et al.* Enhanced charge carrier transport via efficient grain conduction mode for  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cell applications [J]. *Applied Surface Science*, 2022, **591**: 153169.
- [80] Cao Y, Zhu X Y, Chen H B, *et al.* Simulation and optimal design of antimony selenide thin film solar cells [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, **67**(24): 247301. (曹宇, 祝新运, 陈翰博, 等. 硫化锡薄膜太阳电池的模拟与结构优化研究 [J]. *物理学报*), 2018, **67**(24): 247301.
- [81] Zhou J, Zhang X T, Chen H B, *et al.* Dual-function of  $\text{CdCl}_2$  treated  $\text{SnO}_2$  in  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells [J]. *Applied Surface Science*, 2020, **534**: 147632.
- [82] Tao J H, Hu X B, Guo Y X, *et al.* Solution-processed  $\text{SnO}_2$  interfacial layer for highly efficient  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film solar cells [J]. *Nano Energy*, 2019, **60**: 802-809.
- [83] Zhou J, Zhu J W, He W L, *et al.* Selective preferred orientation for high-performance antimony selenide thin-film solar cells via substrate surface modulation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **938**: 168593.
- [84] Yao L Q, Lin L M, Liu H, *et al.* Front and Back contact engineering for high-efficient and low-cost hydrothermal derived  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  solar cells by using  $\text{FTO}/\text{SnO}_2$  and carbon [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **58**: 130-137.
- [85] Zhao Y Q, Li C, Niu J B, *et al.* Zinc-based electron transport materials for over 9.6%-efficient S-rich  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(21): 12644-12651.
- [86] Cao Y, Liu C Y, Zhao Y, *et al.* Optimization of interfacial

- characteristics of antimony sulfide selenide solar cells with double electron transport layer structure [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, **71**(3): 038802. (曹宇, 刘超颖, 赵耀, 等. 双电子传输层结构硫硒化锑太阳电池的界面特性优化 [J]. *物理学报*), 2022, **71**(3): 038802.
- [87] Cao Y, Zhu X Y, Chen H B, *et al.* Towards high efficiency inverted  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **200**: 109945.
- [88] Xiang Y N, Guo H X, Cai Z Y, *et al.* Dopant-free hole-transporting materials for stable  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  solar cells [J]. *Chemical Communications*, 2022, **58**(30): 4787-4790.
- [89] Jiang C H, Zhou J, Tang R F, *et al.* 9.7%-efficient  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  solar cells with a dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-cored hole transporting material [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14**(1): 359-364.
- [90] Jiang C H, Yao J S, Huang P, *et al.* Perovskite Quantum Dots Exhibiting Strong Hole Extraction Capability for Efficient Inorganic Thin Film Solar Cells [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2020, **1**(1): 100001.
- [91] Wang S Y, Zhao Y Q, Yao L Q, *et al.* Efficient and stable all-inorganic  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  solar cells via manipulating energy levels in MnS hole transporting layers [J]. *Science Bulletin*, 2022, **67**(3): 263-269.
- [92] Li H, Lin L M, Yao L Q, *et al.* High-Efficiency  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  Solar Cells with New Hole Transport Layer-Free Back Architecture via 2D Titanium - Carbide MXene [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **32**(10): 2110335.
- [93] Chen T T, Tong G Q, Xu E Z, *et al.* Accelerating hole extraction by inserting 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ -MXene interlayer to all inorganic perovskite solar cells with long-term stability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(36): 20597-20603.
- [94] Guo Z L, Gao L G, Xu Z H, *et al.* High Electrical Conductivity 2D MXene Serves as Additive of Perovskite for Efficient Solar Cells [J]. *Small*, 2018, **14**(47): 1802738.
- [95] Yang L, Dall'Agnese C, Dall'Agnese Y, *et al.* Surface-Modified Metallic  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene as Electron Transport Layer for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(46): 1905694.
- [96] Pham D P, Kim S, Park J, *et al.* Silicon germanium active layer with graded band gap and  $\mu\text{c-Si:H}$  buffer layer for high efficiency thin film solar cells [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, **56**: 183-188.
- [97] Chen J F, Ren H Z, Hou F H, *et al.* Passivation optimization and performance improvement of planar a-Si:H/c-Si heterojunction cells in perovskite/silicon tandem solar cells [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, **68**(2): 028101. (陈俊帆, 任慧志, 侯福华, 等. 钙钛矿/硅叠层太阳电池中平面 a-Si:H/c-Si 异质结底电池的钝化优化及性能提高 [J]. *物理学报*), 2019, **68**(2): 028101.
- [98] Chen S, Ishaq M, Xiong W, *et al.* Improved Open-Circuit Voltage of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Thin-Film Solar Cells Via Interfacial Sulfur Diffusion-Induced Gradient Bandgap Engineering [J]. *Solar RRL*, 2021, **5**(10): 2100419.
- [99] Wang X M, Shi X Q, Zhang F, *et al.* Chemical etching induced surface modification and gentle gradient bandgap for highly efficient  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  solar cell [J]. *Applied Surface Science*, 2022, **579**: 152193.
- [100] Cao Y, Jiang J H, Liu C Y, *et al.* Bandgap grading of  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  for high-efficiency thin-film solar cells [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, **70**(12): 128802. (曹宇, 蒋家豪, 刘超颖, 等. 高效硫硒化锑薄膜太阳电池中的渐变能隙结构 [J]. *物理学报*), 2021, **70**(12): 128802.
- [101] Cao Y, Liu C Y, Yang T H, *et al.* Gradient bandgap modification for highly efficient carrier transport in antimony sulfide-selenide tandem solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, **246**: 111926.
- [102] Dong J B, Liu Y, Wang Z Y, *et al.* Boosting  $V_{oc}$  of antimony chalcogenide solar cells: A review on interfaces and defects [J]. *Nano Select*, 2021, **2**(10): 1818-1848.
- [103] Ayala-Mat6 F, Vigil-Gal6n O, Nicol6s-Mar6n M M, *et al.* Study of loss mechanisms on  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  solar cell with n-i-p structure: Toward an efficiency promotion [J]. *Applied Physics Letters*, 2021, **118**(7): 073903.
- [104] Tang R, Chen S, Zheng Z H, *et al.* Heterojunction Annealing Enabling Record Open-Circuit Voltage in Antimony Triselenide Solar Cells [J]. *Advanced Materials*, 2022, **34**(14): 2109078.
- [105] Liang G X, Chen M D, Ishaq M, *et al.* Crystal Growth Promotion and Defects Healing Enable Minimum Open-Circuit Voltage Deficit in Antimony Selenide Solar Cells [J]. *Advanced Science*, 2022, **9**(9): 2105142.
- [106] Cao Y, Zhu X Y, Jiang J H, *et al.* Rotational design of charge carrier transport layers for optimal antimony trisulfide solar cells and its integration in tandem devices [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, **206**: 110279.
- [107] Cao Y, Zhu X Y, Tong X Y, *et al.* Ultrathin microcrystalline hydrogenated Si/Ge alloyed tandem solar cells towards full solar spectrum conversion [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2020, **14**(6): 997-1005.
- [108] Li J W, Wang Z J, Shi C Y, *et al.* Modeling and simulating of radiation effects on the performance degradation of GaInP/GaAs/Ge triple-junction solar cells induced by different energy protons [J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, **69**(9): 098802. (李俊炜, 王祖军, 石成英, 等. GaInP/GaAs/Ge 三结太阳电池不同能量质子辐照损伤模拟 [J]. *物理学报*), 2020, **69**(9): 098802.
- [109] Zhu X F, Chi Z R, Hu P F, *et al.* Feasibility Study on LED as Monochromatic Light Source in Quantum Efficiency Instrument [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, **39**(11): 3340-3345. (朱小峰, 池梓榕, 胡鹏飞, 等. LED 作为量子效率仪中单色光的可行性研究 [J]. *光谱学与光谱分析*), 2019, **39**(11): 3340-3345.
- [110] Nair P K, Medina E A Z, Garcia G V, *et al.* Functional prototype modules of antimony sulfide selenide thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2019, **669**: 410-418.
- [111] Nair P K, De Bray-S6nchez F, V6zquez-Garc6a G, *et al.* Antimony sulfide selenide prototype photovoltaic modules surpassing 4% conversion efficiency under the sun-A technological outlook [J]. *Solar Energy*, 2019, **188**: 1169-1177.
- [112] Han W H, Gao D, Tang R F, *et al.* Efficient  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  Solar Modules Enabled by Hydrothermal Deposition [J]. *Solar RRL*, 2021, **5**(3): 2000750.