

甲脒亚磺酸添加剂提升 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜质量及其光伏性能

倪晓萌¹, 许方贤¹, 刘静静¹, 张 帅^{1,3}, 郭华飞^{2,3}, 袁宁一^{1,3}

(常州大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 微电子与控制工程学院, 常州 213164; 3. 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164)

摘 要: 硒硫化锑($\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$)具有优异的光电特性, 是一种很有前景的光伏材料。然而, 目前 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳能电池的最高光电转换效率(PCE)仍与理论极限有较大差距, 这部分归因于 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜中存在严重的载流子复合。本研究采用水热沉积法制备 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜, 在前驱体溶液中引入过程性添加剂甲脒亚磺酸(FSA), 不仅优化了 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 薄膜的(211)、(221)晶面取向和 Se/S 原子比例, 还控制了薄膜中载流子复合中心 Sb_2O_3 的含量。添加了 FSA 的太阳能电池的暗饱和电流密度(J_0)和复合阻抗(R_{rec})分别为 $1.10 \times 10^{-5} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $3147 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, 明显优于参照器件($J_0=5.17 \times 10^{-5} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $R_{\text{rec}}=974.3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$), 表明 FSA 显著抑制了 $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ 太阳能电池的载流子复合。在 AM 1.5G 太阳光模拟器照射下, 添加了 FSA 的太阳能电池的开路电压(V_{OC})、短路电流密度(J_{SC})、填充因子(FF)和 PCE 的平均值分别为 0.69 V、 $18.46 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、63.60%和 8.04%, 较参照器件(0.67 V、 $17.82 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、62.27%和 7.70%)均明显提升, 最优未封装器件 PCE 达 8.21%, 在空气中老化 120 d 仍保持初始 PCE 的 82.1%。

关 键 词: $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$; 添加剂; 甲脒亚磺酸; 载流子复合; 太阳能电池

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)04-0372-07

Photovoltaic Performance of $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ Film Enhanced by Addition of Formamidinesulfinic Acid

NI Xiaomeng¹, XU Fangxian¹, LIU Jingjing¹, ZHANG Shuai^{1,3},
GUO Huafei^{2,3}, YUAN Ningyi^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Microelectronics and Control Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Jiangsu Photovoltaic Science and Engineering Collaborative Innovation Center, Changzhou 213164, China)

Abstract: In recent years, $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ has been considered a promising photovoltaic material due to its excellent photovoltaic properties. However, the highest reported photoelectric conversion efficiency (PCE) of $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ solar cells still lags far behind its theoretical PCE limit, partly due to severe carrier recombination in $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ films. In this study, a process additive, formamidinesulfinic acid (FSA), was introduced into the precursor solution of $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ by hydrothermal deposition method. The additive FSA not only optimizes (211) and (221) orientations as

收稿日期: 2024-07-05; 收到修改稿日期: 2024-10-23; 网络出版日期: 2024-11-15

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20220624)

Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20220624)

作者简介: 倪晓萌(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1102604931@qq.com

NI Xiaomeng (1999-), female, Master candidate. E-mail: 1102604931@qq.com

通信作者: 张 帅, 副教授. E-mail: shuaizhang@cczu.edu.cn; 郭华飞, 讲师. E-mail: guohuafei@cczu.edu.cn

ZHANG Shuai, associate professor. E-mail: shuaizhang@cczu.edu.cn

GUO Huafei, lecturer. E-mail: guohuafei@cczu.edu.cn

well as Se/S atomic ratio of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ films, but also reduces Sb_2O_3 content of carrier recombination center in the films. The dark saturation current density (J_0) and recombination resistance (R_{rec}) values of the solar cell with FSA are $1.10 \times 10^{-5} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $3147 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively, which are significantly better than those of reference device ($5.17 \times 10^{-5} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $974.3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$), indicating that the carrier recombination loss of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ solar cell is restricted. Under AM 1.5G, the mean values of open circuit voltage (V_{OC}), short circuit current density (J_{SC}), fill factor (FF), and PCE for the solar cell with FSA are 0.69 V, $18.46 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 63.60%, and 8.04%, respectively, showing significant improvement compared to reference device (0.67 V, $17.82 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 62.27%, and 7.70%). The best device contributes the highest PCE of 8.21%, and this unpackaged device maintains 82.1% of its initial efficiency after a 120 d aging test in air.

Key words: $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$; additive; formamidinesulfonic acid; carrier recombination; solar cell

$\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 是一种低毒、稳定、廉价的高效光伏器件吸收层材料, 具有物相简单、结晶温度低、吸光系数大 ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$)、带隙可调 (1.1~1.7 eV)、载流子迁移率高和单结电池 PCE 理论极限高 ($>30\%$) 等优点^[1]。近年来已经开发了许多制备 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的方法, 如蒸发法^[2-3]、水浴法^[4]、水热沉积法^[1]等。Tang 等^[1]利用水热沉积法首次将 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 太阳能电池的 PCE 提升至 10%。在此基础上, Zhang 等^[5]在水热沉积制备 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的前驱体溶液中掺杂碱金属卤化物(CsI), 制备出 PCE 达 10.3% 的器件。Zhao 等^[6]在水热合成的基础上利用溶液后处理技术进一步将 PCE 提升至 10.7%, 为目前 $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 太阳能电池的最高值, 但仍远低于单结 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 太阳能电池的理论极限。这部分归因于 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜中存在较多缺陷, 包括($hk0$)晶面取向、弱结晶度、不合理的 Se/S 原子比例以及薄膜中含有复杂缺陷的低对称链结构等, 这些均可导致严重的载流子复合^[7]。为解决该问题, 学者们进行了大量研究, 包括钝化界面缺陷^[8]、调整器件结构^[9-11]、掺杂^[12]等。例如, 通过碱金属元素^[6, 13]掺杂优化 Se/S 原子比例, 促进薄膜沿($hk1$)取向生长, 以减少薄膜的载流子复合, 促进载流子传输, 该方法已被广泛用于优化 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 吸收层。除了以上缺陷, 根据报道^[14-15], 制备过程中产生的 Sb_2O_3 作为载流子复合中心^[16], 会增大 p/n 结界面处的漏电流, 这对器件性能有重要影响, 但目前还没有抑制该复合中心的相关研究^[12]。

针对上述 Sb_2O_3 作为载流子复合中心的问题, 受 FSA 添加剂在锡基、铅锡混合钙钛矿太阳能电池中被广泛应用于抑制 Sn^{2+} 氧化^[17-18] 的启发, 本研究选取 FSA 作为添加剂抑制 Sb_2O_3 的形成, 采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、电化学阻抗谱(EIS)、电容-电压($C-V$)等表征手段研究了 FSA 对 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜

生长和器件缺陷的影响。向水热前驱体溶液中添加 FSA 不仅可以增大薄膜晶粒, 控制 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜中 Sb_2O_3 含量, 抑制载流子复合, 还可以促进晶粒沿(211)和(221)晶面取向生长和载流子在 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜与电荷传输层之间传输; 同时, 优化 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜中的 Se/S 原子比例, 提高薄膜的光吸收能力, 有效改善薄膜的光电性能, 而且最后制备的 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜中不含过程性添加剂 FSA。

1 实验方法

1.1 太阳能电池制备

先分别使用玻璃清洗剂、去离子水、异丙醇、丙酮和乙醇超声清洗氟掺杂氧化锡(FTO)玻璃($1.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$)20 min, 再利用臭氧等离子体处理 20 min。

先将清洁后的 FTO 玻璃置于石英方缸底部, 然后加入 0.015 mol/L 的硫酸镉(CdSO_4)、0.75 mol/L 的硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)和 25%~28%(质量分数)的氨水(NH_4OH)各 20 mL 以及 140 mL 去离子水, 再将石英方缸放入 80 °C 水浴锅内反应 5 min, 通过化学浴沉积法在 FTO 表面制备电子传输层 CdS。制备的 CdS 薄膜用 80 μL 87.6 mmol/L CdCl_2 的甲醇溶液以 3000 r/min 旋转涂布 30 s, 继而在 400 °C 空气中退火 10 min。

采用水热沉积法制备 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜, 酒石酸锑钾半水合物($\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)、五水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和硒脒($\text{NH}_2\text{CSeNH}_2$)分别作为 Sb、S 和 Se 源。在 40 mL 去离子水中加入 10 mmol $\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、0 或 1 mmol FSA 和 80 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 搅拌至试剂溶解后, 加入 4 mmol $\text{NH}_2\text{CSeNH}_2$, 溶解后倒入高压反应釜的聚四氟乙烯罐中, 并放入生长了 CdS 薄膜的 FTO 玻璃, 在 135 °C 水热反应 140 min。反应结束, 待高压反应釜自然冷却后, 取出 FTO 玻璃, 用流动 N_2 干燥, 最后在 350 °C、

N_2 氛围的手套箱中退火 20 min。添加 0 和 1 mmol FSA 的 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜分别标记为 FSA-0 和 FSA-0.1。

将 36.6 mg 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二茆(Spiro-OMeTAD)、9.5 μ L 双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(Li-TFSI)和 14.5 μ L 4-叔丁基吡啶(TBP)溶解在 1 mL 无水氯苯(CB)中, 配制 Spiro-OMeTAD 溶液。取 20 μ L 溶液旋涂(3000 r/min, 30 s)在制备的 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜表面, 形成空穴传输层。通过热蒸发法, 在低于 8×10^{-4} Pa 的真空压力下, 蒸镀厚度约为 60 nm、面积为 0.0225 cm^2 的 Au 电极。

1.2 实验试剂与表征方法

本研究所用实验试剂与表征方法见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜表征

使用 XRD 表征 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜的晶体结构。图 1(a)显示, FSA-0 与 FSA-0.1 的 XRD 衍射峰位置基本相同^[19], 位于 Sb_2S_3 和 Sb_2Se_3 标准峰位置之间(PDF #42-1393 Sb_2S_3 、#15-0861 Sb_2Se_3), 在 $2\theta = 17.4^\circ$ 、 29.0° 和 32.1° 处的衍射峰分别对应 $Sb_2(S,Se)_3$ 的(120)、(211)和(221)晶面。依据织构系数计算(图 1(b)), FSA-0.1 样品的(120)晶面织构系数与 FSA-0 大致相等, 而(211)和(221)晶面织构系数则高于 FSA-0。这表明 FSA-0.1 更倾向沿(211)和(221)晶面生长(即 (hkl) 取向生长), 促进 $(Sb_4X_6)_n$ ($X=S, Se$)条带

垂直于 FTO/CdS 衬底生长。载流子在平行于衬底的 $(Sb_4X_6)_n$ 条带间传输时需要跨越链间的势垒, 而在垂直取向的 $(Sb_4X_6)_n$ 条带内传输时无需跨越链间势垒, 因此添加 FSA 有利于载流子传输^[20]。由于图 1(a)中两样品的 XRD 衍射峰位置基本相同, 推断 FSA 没有进入 $Sb_2(S,Se)_3$ 晶格。进一步采用傅里叶变换红外光谱测试确认 FSA 是否存在于 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜内其他位置, 如晶界、一维条带的空隙等。图 S1 中 FSA-0.1 薄膜未出现 FSA 在 1000 和 1026 cm^{-1} 处的 $S=O$ 拉伸振动峰以及 3260 和 3050 cm^{-1} 处的 $N-H$ 特征峰, 说明 FSA 作为过程性添加剂参与水热沉积, 不存在于最终获得的薄膜内。

使用拉曼光谱表征 FSA 添加剂对 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜中化学键的影响。280 和 306 cm^{-1} 处的拉曼峰对应 $Sb-S$ 键的振动^[21-22](图 1(c)), 而 FSA-0.1 的 $Sb-S$ 键振动较 FSA-0 明显增强, 同时 FSA-0.1 位于 253 cm^{-1} 处的 $Sb-O$ 键振动略有减弱^[23], 这可能是由于 FSA 添加剂抑制了薄膜中 S 空位缺陷, 并限制了 Sb_2O_3 的生成。

进一步采用 XPS 表征 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜的成分和化学状态。 S, Se 高分辨 XPS 图谱显示出自旋轨道二重态, 即 $S2p_{1/2}$ 和 $S2p_{3/2}$ 以及 $Se3p_{1/2}$ 和 $Se3p_{3/2}$ (图 1(d, e)), 但 FSA-0 薄膜的 $Se3p_{1/2}$ 峰难以辨认。这是 FSA-0 薄膜中 Se 含量偏低造成的, 表明添加 FSA 优化了薄膜的 Se/S 原子比例。除了 $Se3p_{1/2}$ 峰, FSA-0 与 FSA-0.1 薄膜的 $S2p_{1/2}$ 、 $S2p_{3/2}$ 和 $Se3p_{3/2}$ 的结合能峰位一致,

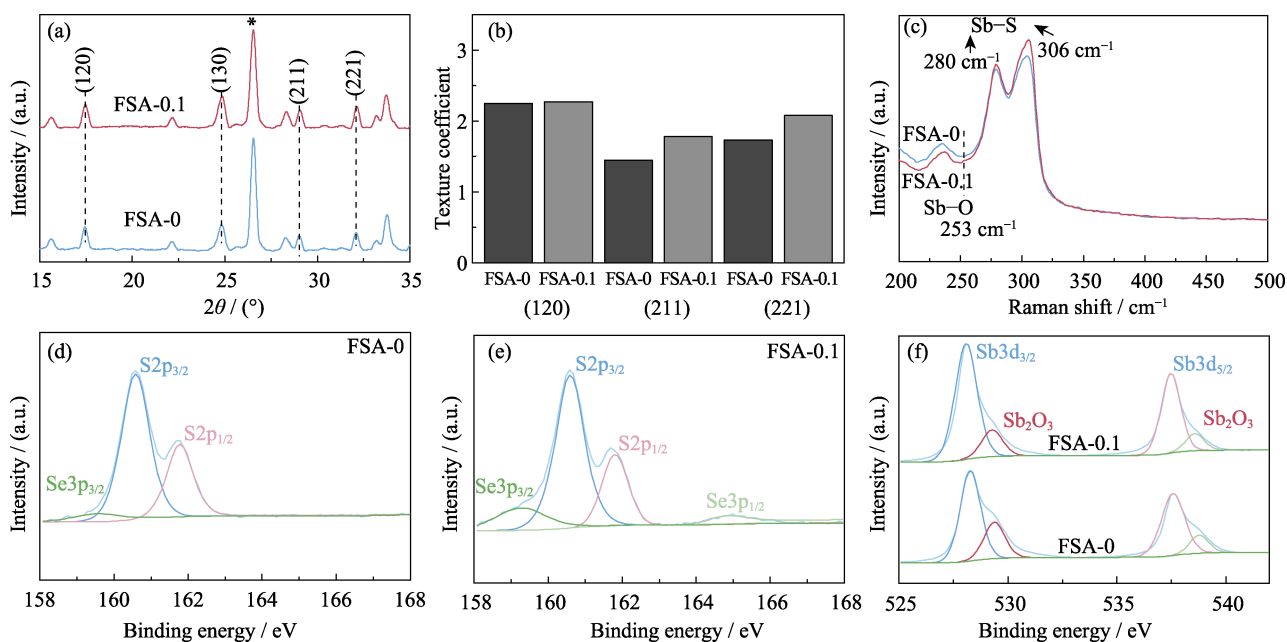


图 1 $Sb_2(S,Se)_3$ 薄膜的晶体结构和化学状态表征

Fig. 1 Crystal structure and chemical states of $Sb_2(S,Se)_3$ films

(a) XRD spectra; (b) Texture coefficients; (c) Raman spectra; (d-f) XPS spectra. Colorful figures are available on website

分别位于 161.7、160.5 和 159.2 eV。FSA 添加剂未造成这些结合能峰位发生偏移的原因是 FSA 既没有进入 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 晶格, 也不存在于薄膜间隙内。因此, 相比于 FSA-0, FSA 明显降低了 Sb_2O_3 对应的 Sb 峰的强度(图 1(f)), 进一步表明 Sb_2O_3 的生长受到控制, 抑制了 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜载流子的复合中心。

使用 FESEM 表征 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的表面和截面形貌, 如图 2 所示。薄膜表面形貌具有明显的块状多晶形态。相较于 FSA-0 薄膜(460 nm), FSA-0.1 薄膜的平均晶粒尺寸(488 nm)更大且晶界更少(图 2(a~d)和图 S2)。截面 FESEM 照片(图 2(e, f)中, 两者具有相似的厚度(约 450 nm), 但 FSA-0.1 薄膜的表面突起更少。进一步使用原子力显微镜定量分析 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的粗糙度(图 S3), FSA-0 和 FSA-0.1 薄膜的均方根粗糙度分别为 39.9 和 23.9 nm, 进一步表明 FSA-0.1 薄膜表面更加平坦。大晶粒尺寸、较少的晶界和更平坦的光吸收层有利于改善吸收层与空穴传输层的接触质量和提取光生空穴, 从而提升器件性能^[24]。

利用紫外-可见分光光度计表征 FSA-0 及 FSA-0.1 薄膜的光吸收和光学带隙(图 S4)。在 500~900 nm 波长范围内, FSA-0.1 薄膜较 FSA-0 的光吸收能力更强, 其光学带隙(E_g)为 1.65 eV, 较 FSA-0 样品($E_g=1.66$ eV)小。 E_g 减小有利于增强器件的光吸收能力^[25], 这归因于 FSA 添加剂导致 Se/S 原子比例增大。此外, FSA 使薄膜更致密的同时也可增强其光吸收能力。

采用紫外光电子能谱(UPS)表征不同 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的能带位置。FSA-0 及 FSA-0.1 薄膜的二次电子截止边分别为 16.82 和 16.80 eV(图 3(a)), 这些值对应的费米能级(E_F)分别为 -4.40 和 -4.37 eV; 价带顶(E_{VBM})分别为 -5.78 和 -5.58 eV, 导带底(E_{CBM})分别为 -4.12 和 -3.93 eV, E_{VBM} 和 E_F 之间的能量差分别

为 1.38 和 1.21 eV。依据文献中报道的相关数据, 比较 $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3/\text{Spiro-OMeTAD}$ 各层的能级位置(图 3(b))。与 FSA-0 相比, FSA 添加剂一方面使 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜与 CdS 薄膜之间的能量势垒减小, 形成级联排列(Cascade alignment), 促进电子载流子由光吸收层向缓冲层传输^[26-27]; 另一方面, 减小了 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜 E_{VBM} 与 Spiro-OMeTAD 的能级差, 这也有利于 Spiro-OMeTAD 抽取空穴。

2.2 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 太阳能电池表征

图 4(a~d)比较了 FSA-0 与 FSA-0.1 太阳能电池的光电性能参数, 相关器件结构如图 4(e)所示。器件工作原理为 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 层吸收光子, 电子从 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 的价带被激发至导带, 产生电子-空穴对, CdS 和 Spiro-OMeTAD 层分别选择性地传输电子和

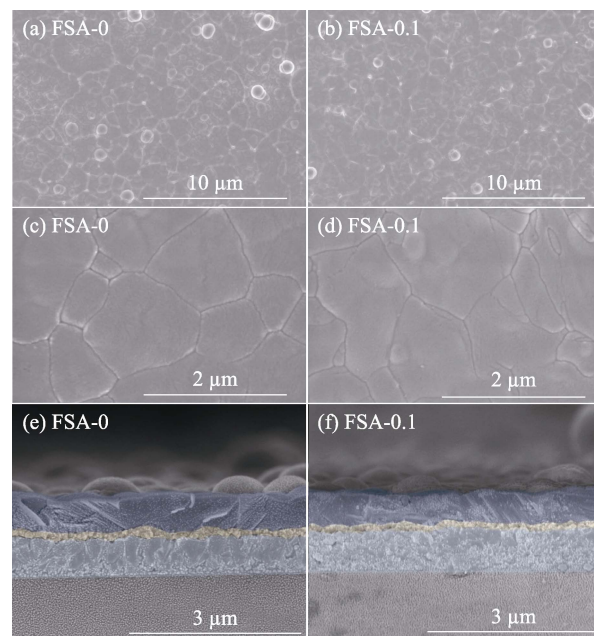


图 2 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的 FESEM 照片
Fig. 2 FESEM images of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ films
(a-d) Surface; (e, f) Cross-section

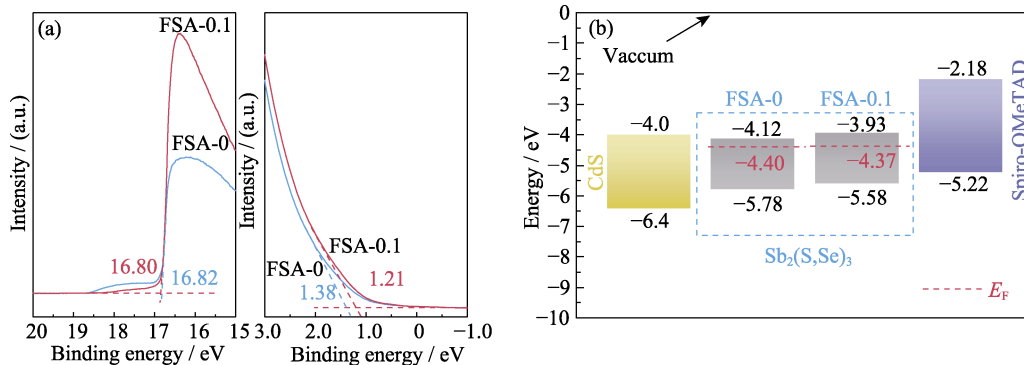


图 3 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的能级表征

Fig. 3 Energy-level characterizations of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ films

(a) UPS spectra; (b) Schematic diagram of energy levels. Colorful figures are available on website

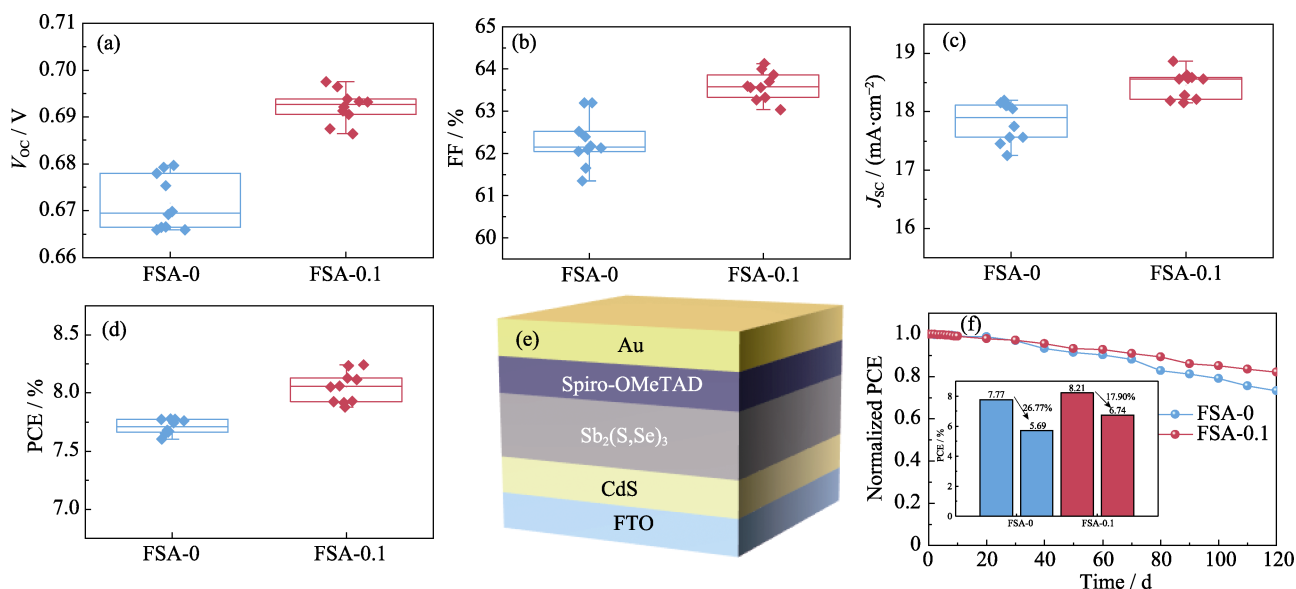


图 4 FSA-0 与 FSA-0.1 太阳能电池的光伏性能

Fig. 4 Photovoltaic properties of FSA-0 and FSA-0.1 solar cells
(a-d) Statistical distributions of photovoltaic parameters; (e) Schematic diagram of the device structure;
(f) Normalized PCE. Colorful figures are available on website

空穴, 在电池两端的电极间产生电压, 供外电路使用。FSA-0.1 器件性能更佳, 其光电参数得到了全面提高。 V_{OC} 、FF、 J_{SC} 和 PCE 的平均值分别由 FSA-0 的 0.67 V、62.27%、 $17.82 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 7.70% 提升至 0.69 V、63.60%、 $18.46 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 8.04%。 V_{OC} 和 FF 提升可归因于 FSA 增大了 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的晶粒尺寸, 增强了 (211) 和 (221) 晶面取向并控制了反应中生成的 Sb_2O_3 , 在很大程度上抑制了载流子复合。此外, UPS 数据分析显示优化载流子传输也可改善 V_{OC} 和 FF。 J_{SC} 增强可归因于 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的组分优化^[28], FSA-0.1 增大了 Se 浓度并改善了薄膜吸光能力。 V_{OC} 、FF 和 J_{SC} 提升使 FSA-0.1 的 PCE 统计分布明显优于 FSA-0。但是进一步增大 FSA 浓度会导致器件的光电性能下降(图 S5), 这是由于适量 Sb_2O_3 能够抑制界面处载流子复合^[29], 对器件光电性能具有正向作用, 而进一步增加 FSA 会造成 Sb_2O_3 含量过度降低, 界面复合增加。未封装的最佳器件在空气中经过 120 d 的老化测试后, 仍保持了其初始 PCE 的 82.1%, 而 FSA-0 器件则降低至初始 PCE 的 73.2%(图 4(f))。器件稳定性提升可以归因于 FSA 添加剂使 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜晶粒增大、晶界减少, 抑制了水气渗透。此外, 载流子复合中心减少和电荷转移改善也有利于提高太阳能电池的稳定性^[30]。

图 5(a) 比较了 FSA-0 和 FSA-0.1 最佳器件的电流密度-电压($J-V$) 曲线, 图中的表格显示 FSA-0.1 最佳器件的 PCE 达到了 8.21%, 其 J_{SC} 、 V_{OC} 、FF 分别为 $18.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、0.69 V、63.99%, 而 FSA-0 最佳

器件的 PCE 仅为 7.77%, 对应的 J_{SC} 、 V_{OC} 、FF 分别为 $18.10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、0.67 V、63.20%。对两个最佳器件进一步进行外量子效率(EQE) 表征。FSA-0.1 器件在 400~800 nm 范围内表现出更高的光响应效率(图 5(b)), EQE 峰值达到 80%, 积分电流密度为 $18.01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而 FSA-0 器件的 EQE 峰值为 76%, 积分电流密度仅为 $16.99 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由 EQE 得到的积分电流密度与 $J-V$ 测量的 J_{SC} 接近, 表明了光电性能测试的可靠性。EQE 提升可归因于光吸收层缺陷减少、光捕获能力提高^[31-32] 以及载流子输运性能改善。

为进一步评估载流子复合和 FSA 影响器件性能的原因, 测试了 FSA-0 和 FSA-0.1 器件的暗电流、EIS 谱图和 $C-V$ 曲线。暗电流测试结果(图 5(c)) 显示了不同器件的漏电流密度, FSA-0 器件的 J_0 和二极管理想因子(A) 分别为 $5.17 \times 10^{-5} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 1.48, 而 FSA-0.1 器件分别为 $1.10 \times 10^{-5} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 1.36, FSA-0.1 器件具有更低的 J_0 和 A (更接近 1), 表明添加 FSA 可抑制载流子复合^[33-34]。通过 EIS 谱图和等效电路拟合, 进一步分析不同器件的载流子复合情况。图 5(d) 为 FSA-0 及 FSA-0.1 器件在黑暗条件、0.6 V 偏置电压下测得的奈奎斯特(Nyquist) 曲线, 显示出典型的单半圆形状, 用插图中的等效电路拟合, 获得器件的串联阻抗(R_s) 和 R_{rec} , 如表 1 所示。 R_s 取决于材料电阻及器件的界面接触电阻, FSA-0.1 器件的 R_s 略低于 FSA-0 器件, 这可能与 FSA-0.1 器件载流子传输得到改善有关; FSA-0.1 器件的 R_{rec} 显著高于

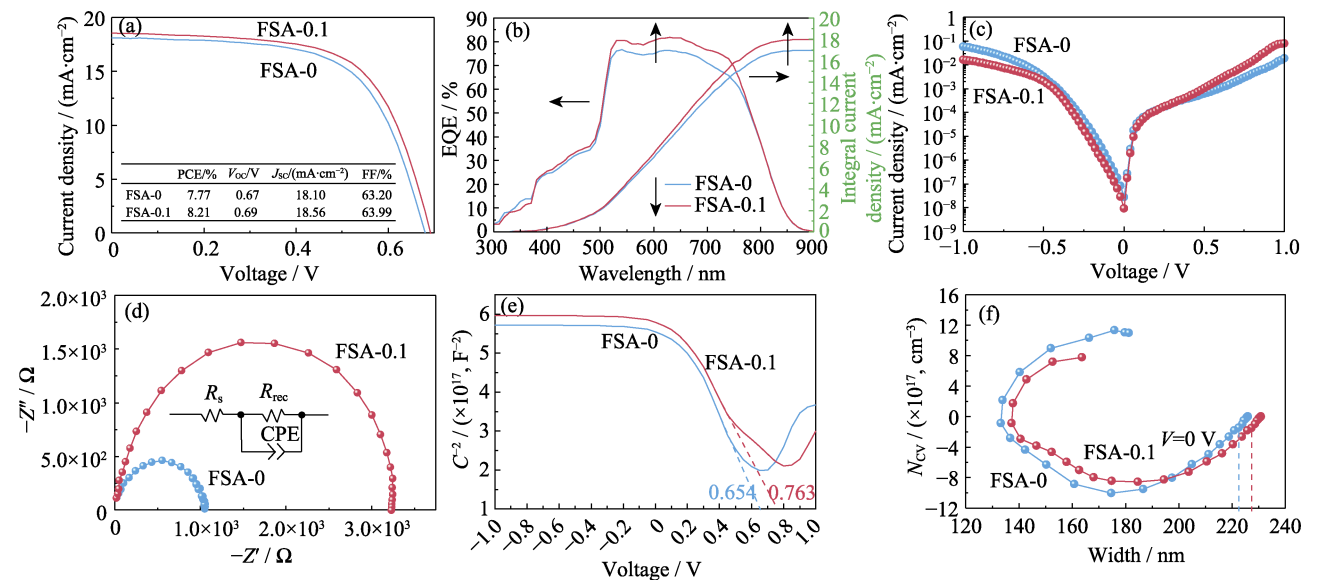


图 5 FSA-0 和 FSA-0.1 最优器件的光电性能和缺陷分析
Fig. 5 Photovoltaic properties and defect analysis for the best devices of FSA-0 and FSA-0.1
(a) J - V curves; (b) EQE spectra; (c) Dark J - V curves; (d) EIS plots; (e) C - V curves; (f) N_{cv} curves

表 1 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 太阳能电池的 EIS 谱图拟合数据($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)
Table 1 Fitting data of EIS plots for $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ solar cells ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)

Sample	R_s	R_{rec}	CPE
FSA-0	50.77	974.3	1.08×10^{-8}
FSA-0.1	49.08	3147	1.44×10^{-9}

FSA-0 器件, 再次证明 FSA-0.1 器件的载流子复合得到明显抑制。

图 5(e, f)分别显示了 $1/C^2$ 相对于偏置电压和 N_{cv} (根据 C - V 计算的缺陷密度)的曲线。内建电势 (V_{bi})可以利用图 5(e)中的 x 轴截距进行估算, FSA-0.1 器件的 V_{bi} (0.763 V)高于 FSA-0(0.654 V)。从 0 V 偏置电压下 $1/C^2$ - V 线性拟合的斜率定量推断耗尽区宽度(W_d), FSA-0.1 器件的 W_d (227.2 nm)比 FSA-0(222.5 nm)更宽(图 5(f)), 这表明 FSA-0.1 器件具有更高的载流子分离驱动力和更宽的耗尽区^[7]。图 5(f)反映了偏置电压为 0 V 时器件的缺陷密度, 该偏置电压下 FSA-0.1 器件的 N_{cv} 小于 FSA-0 样品, 表明 FSA-0.1 薄膜中陷阱态密度(N_t)降低^[15, 34]。图 S6 进一步比较了两种器件的瞬态光电压衰减, 通过数据拟合获得载流子复合寿命, FSA-0.1 器件的寿命 (2065 μs)显著超过 FSA-0 器件(733 μs), 这表明 FSA 抑制了器件的非辐射复合, 延长了载流子寿命。综合图 3、图 5 和图 S6 相关结果, FSA 作为过程性添加剂通过控制 Sb_2O_3 载流子复合中心和优化器件的能级排列^[35-36], 既钝化了 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜内和界面处的缺陷, 又促进了载流子的高效抽取。

3 结论

在水热沉积过程中引入 FSA 显著提高了 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的质量及其太阳能电池性能。FSA 添加剂使 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜中的 Se/S 原子比例增加, 带隙值减小。此外, 该过程性添加剂还促进了(211)和(221)晶面取向生长, 减少了 Sb_2O_3 复合中心, 优化了能带结构, 增强了内建电场。FSA-0.1 太阳能电池的 J_0 和 R_{rec} 分别为 $1.10\times10^{-5} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $3147 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, 明显优于 FSA-0 器件($5.17\times10^{-5} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $974.3 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$), 表明 FSA 促进了传输层抽取载流子和电荷的输运。引入添加剂后太阳能电池的光电参数全面提高, FSA-0.1 的 V_{oc} 、FF、 J_{sc} 和 PCE 的平均值分别由 FSA-0 的 0.67 V、62.27%、 $17.82 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 7.70% 提升至 0.69 V、63.60%、 $18.46 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 8.04%。最佳器件的 PCE 高达 8.21%, 在空气中和未封装条件下老化 120 d 后, 仍能保持其初始 PCE 的 82.1%。以此为基础, 本课题组将进一步探索和分析不同类型添加剂对 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 器件性能的影响。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240319> 查看。

参考文献:

[1] TANG R, WANG X, LIAN W, *et al.* Hydrothermal deposition of

- antimony selenosulfide thin films enables solar cells with 10% efficiency. *Nature Energy*, 2020, **5**(8): 587.
- [2] PAN Y, HU X, GUO Y, *et al.* Vapor transport deposition of highly efficient $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ solar cells via controllable orientation growth. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(28): 2101476.
 - [3] GAO J, CHE B, CAI H, *et al.* Single-source thermal evaporation converts anion controllable $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ film for fabricating high-efficiency solar cell. *Science China Materials*, 2023, **66**(9): 3415.
 - [4] CALIXTO-RODRIGUEZ M, GACIA 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. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, **2**(4): Q69.
 - [5] ZHANG L, ZHENG J, LIU C, *et al.* Over 10% efficient $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ solar cells enabled by CsI-doping strategy. *Small*, 2024, **20**(27): 2310418.
 - [6] ZHAO Y, WANG S, JIANG C, *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. *Advanced Energy Materials*, 2021, **12**(1): 2103015.
 - [7] NICOLAS-MARIN M M, GONZALEX-CASTILLO J R, VIGIL-GALAN O, *et al.* The state of the art of $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ thin film solar cells: current progress and future prospect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, **55**(30): 303001.
 - [8] LI J, ZHAO Y, LI C, *et al.* Hydrazine hydrate-induced surface modification of CdS electron transport layer enables 10.30%-efficient $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ planar solar cells. *Advanced Science*, 2022, **9**(25): 2202356.
 - [9] YAO L, LIN L, 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 FTO/ SnO_2 and carbon. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **58**: 130.
 - [10] XING Y, GUO H, LIU J, *et al.* High-efficiency $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ solar cells with MoO_3 as a hole-transport layer. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **927**: 166842.
 - [11] ZHAO Y, LI C, NIU J, *et al.* Zinc-based electron transport materials for over 9.6%-efficient S-rich $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(21): 12644.
 - [12] LIU J, NI X, XU F, *et al.* Optimizing the Se/S atom ratio and suppressing Sb_2O_3 impurities in hydrothermal deposition of $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ films via Na plus doping. *Physica B: Condensed Matter*, 2023, **668**: 415221.
 - [13] GUO H, HUANG S, ZHU H, *et al.* Enhancement in the efficiency of Sb_2Se_3 solar cells by triple function of lithium hydroxide modified at the back contact interface. *Advanced Science*, 2023, **10**(31): 2304246.
 - [14] LI J, GAO Z, HU X, *et al.* Defects passivation via potassium iodide post-treatment for antimony selenosulfide solar cells with improved performance. *Advanced Functional Materials*, 2022, **33**(10): 2211657.
 - [15] TANG R, CHEN S, ZHENG Z, *et al.* Heterojunction annealing enabling record open-circuit voltage in antimony triselenide solar cells. *Advanced Materials*, 2022, **34**(14): 2109078.
 - [16] WANG W, WANG X, CHEN G, *et al.* Over 6% certified $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ solar cells fabricated via *in situ* hydrothermal growth and postselenization. *Advanced Electronic Materials*, 2019, **5**(2): 1800683.
 - [17] ABDEL-SHAKOUR M, MAUSUISHI K, CHOWDHURY T H, *et al.* Regulated oxidation and moisture permeation via sulfonic acid based additive enables highly efficient and stable tin-based perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, **254**: 112241.
 - [18] XIAO K, LIN R, HAN Q, *et al.* All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm^2 using surface-anchoring zwitterionic antioxidant. *Nature Energy*, 2020, **5**(11): 870.
 - [19] LI H, LIN L, YAO L, *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. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(10): 2110335.
 - [20] ZHANG F, HAN B, ZENG H. Perovskite quantum dot photovoltaic and luminescent concentrator cells: current status and challenges. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(2): 117.
 - [21] CHEN C, LI K, CHEN S, *et al.* Efficiency improvement of Sb_2Se_3 solar cells via grain boundary inversion. *ACS Energy Letters*, 2018, **3**(10): 2335.
 - [22] WU F, ZHAO Y, YAO L, *et al.* Manipulating back contact enables over 8%-efficient carbon-based $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **440**: 135872.
 - [23] CHEN X, CHE B, ZHAO Y, *et al.* Solvent-assisted hydrothermal deposition approach for highly-efficient $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ thin-film solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(21): 2300391.
 - [24] MAO X, BIAN M, WANG C, *et al.* Ultrathin SnO_2 buffer layer aids in interface and band engineering for $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ solar cells with over 8% efficiency. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, **5**(3): 3022.
 - [25] WANG Y, JIAO Y, GUO J, *et al.* Optimization of interfacial engineering of perovskite solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(11): 1323.
 - [26] XIA Z, ZHANG W, CHEN C, *et al.* Improving performance of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ solar cell through constructing gradient energy level with deep-level hole transport material. *Rare Metals*, 2023, **42**(9): 3004.
 - [27] WU J, LV Y, WANG J, *et al.* Performance improvement of Sb_2Se_3 thin-film solar cells through ultraviolet ozone treatment. *Rare Metals*, 2022, **41**(8): 2671.
 - [28] CHEN T, LUO Y, ZHU L, *et al.* Organic-inorganic co-addition to improve mechanical bending and environmental stability of flexible perovskite solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(5): 477.
 - [29] SHIEL H, HOBSON T, HUTTER O, *et al.* Band alignment of Sb_2O_3 and Sb_2Se_3 . *Journal of Applied Physics*, 2021, **129**: 235301.
 - [30] ZHANG S, LU Y, LIN B, *et al.* PVDF-HFP additive for visible-light-semi-transparent perovskite films yielding enhanced photovoltaic performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, **170**: 178.
 - [31] WAGEH S, AL-GHAMDI A A, ZHAO L. Insights into mechanism of CsPbBr_3 nanocrystal interfacial modifier in perovskite solar cells. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2022, **38**(7): 2111009.
 - [32] ZHANG S, DONG G, LIN B, *et al.* A polymer gel electrolyte with an inverse opal structure and its effects on the performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2015, **277**: 52.
 - [33] ZHAO J, LI X, LIN J, *et al.* Unveiling the influence of absorber thickness on efficient $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ solar cells through controlled chemical bath deposition. *Surfaces and Interfaces*, 2023, **42**: 103411.
 - [34] LIU J, CAO M, FENG Z, *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. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **920**: 165885.
 - [35] GUO H, JIA X, LIU J, *et al.* Classification of lattice defects and the microscopic origin of p-type conductivity of Sb_2Se_3 solar cell absorber with varying Al_2O_3 -layer thicknesses. *Physica B: Condensed Matter*, 2023, **648**: 414394.
 - [36] ZHANG S, HU Z, ZHANG J, *et al.* Interface engineering via phthalocyanine decoration of perovskite solar cells with high efficiency and stability. *Journal of Power Sources*, 2019, **438**: 226987.

补充材料:

甲脒亚磺酸添加剂提升 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜质量及其光伏性能

倪晓萌¹, 许方贤¹, 刘静静¹, 张 帅^{1,3}, 郭华飞^{2,3}, 袁宁一^{1,3}

(常州大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 微电子与控制工程学院, 常州 213164; 3. 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164)

S1 材料与试剂

FTO 玻璃(80%透射率, 15 mm×25 mm)购于辽宁优选新能源科技有限公司。丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\geq 99.0\%$)、异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\geq 99.7\%$)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\geq 95.0\%$)、硫酸镉 8/3 水合物($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$)、氨水(NH_4OH , 25~28%)、氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, $\geq 99.0\%$)、酒石酸锑钾半水合物($\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.5\%$)、硫代硫酸钠五水合物($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.99\%$)购于国药集团化学试剂有限公司(中国)。

硒脲($\text{NH}_2\text{CSeNH}_2$, 98%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。4-叔丁基吡啶(TBP, 96%)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(Li-TFSI, 99%)和 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二茆(Spiro-OMeTAD, 99.5%)购于西安浴日光能有限公司; 乙腈(99%)、无水氯苯(CB, 99.5%)和甲脒亚磺酸(FSA, 98%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

S2 表征方法

使用 X 射线衍射仪(Bruker AXS, Smart Apex II

DUO)分析 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的晶体结构和取向。拉曼光谱仪(Thermo Fisher DXR2)用于测定 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的分子结构。使用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet iS10)观察 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜所含基团。利用扫描电子显微镜(NOVA NANOSEM 450)和原子力显微镜(AFM, Veeco, Nano Man VS)观察 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜形貌。使用紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-2600)测量 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的吸收光谱。此外,分别利用 PHI 5000 VersaProbe III 的单色 Al $K\alpha$ X 射线源和 He I 光源,测量样品的 X 射线光电子能谱和紫外光电子能谱,分析 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的化学状态和能级。使用太阳能电池量子效率测量系统(PV Measurements, Inc.)来获得外量子效率图谱。器件的电化学阻抗谱图谱是在黑暗、0.6 V 偏压和 1 Hz~1 MHz 频率范围条件下进行测量的。使用数字源表(Keithley 2400)和太阳模拟器(ORIEL solar 3A-94023A, America, AM 1.5G)测量电流密度-电压曲线。将未封装的 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 太阳能电池储存在相对湿度约 40%的环境气氛中进行老化测试。使用 Keysight 精密 LCR 测量仪(E4980AL)在-1~+1 V 的偏置电压下进行电容-电压测量。瞬态光电压测试使用纳秒激光作为光源和亚纳秒分辨的数字示波器(Tektronix, DPO 7104)用于记录光电压。

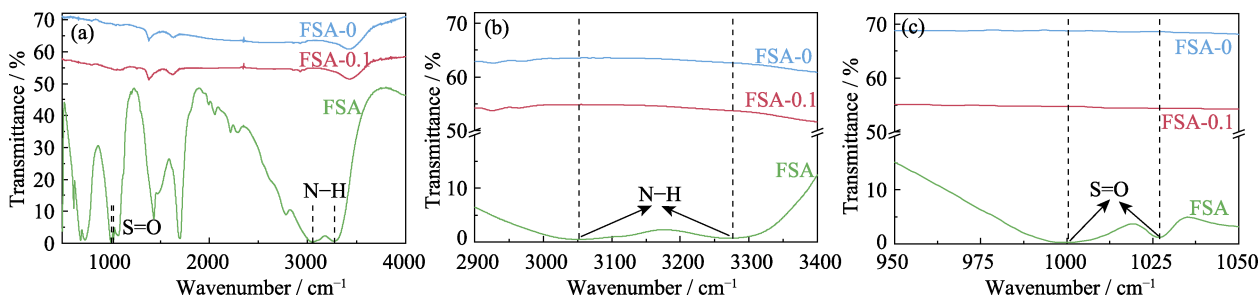


图 S1 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜(FSA-0 与 FSA-0.1 样品)和 FSA 粉末的傅里叶变换红外光谱图

Fig. S1 Fourier transform infrared spectra of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ thin films (FSA-0 and FSA-0.1) and FSA powder
Partial enlargements of (b) N-H and (c) S=O characteristic peaks

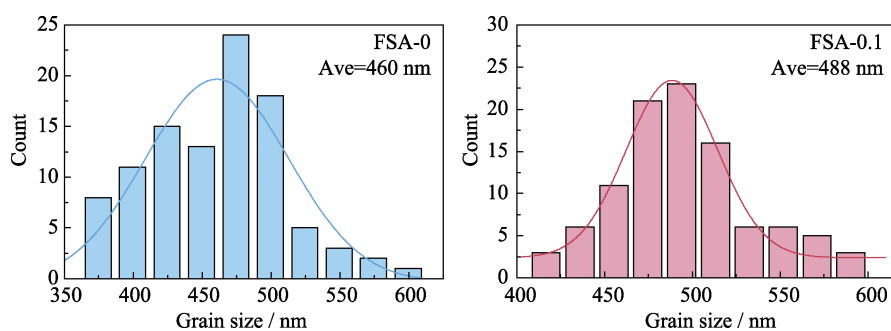


图 S2 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的粒径尺寸分布图
Fig. S2 Crystal size distributions of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ films

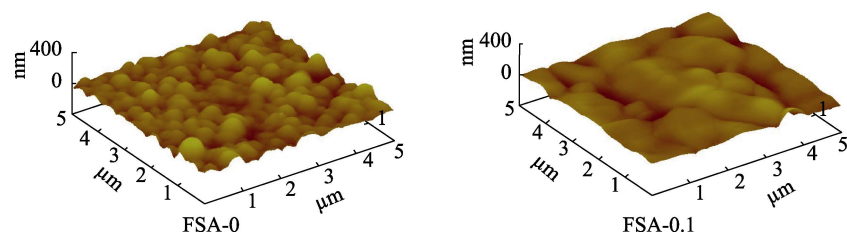


图 S3 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的 AFM 图像
Fig. S3 AFM images of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ films

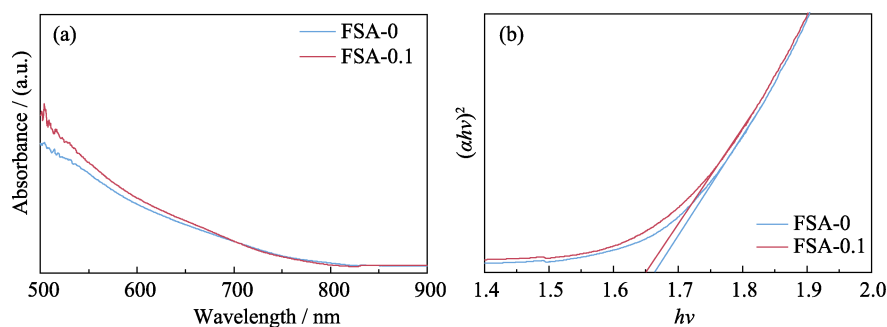


图 S4 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 薄膜的光学性能
Fig. S4 Optical properties of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ films
(a) Absorption spectra; (b) Optical band gaps

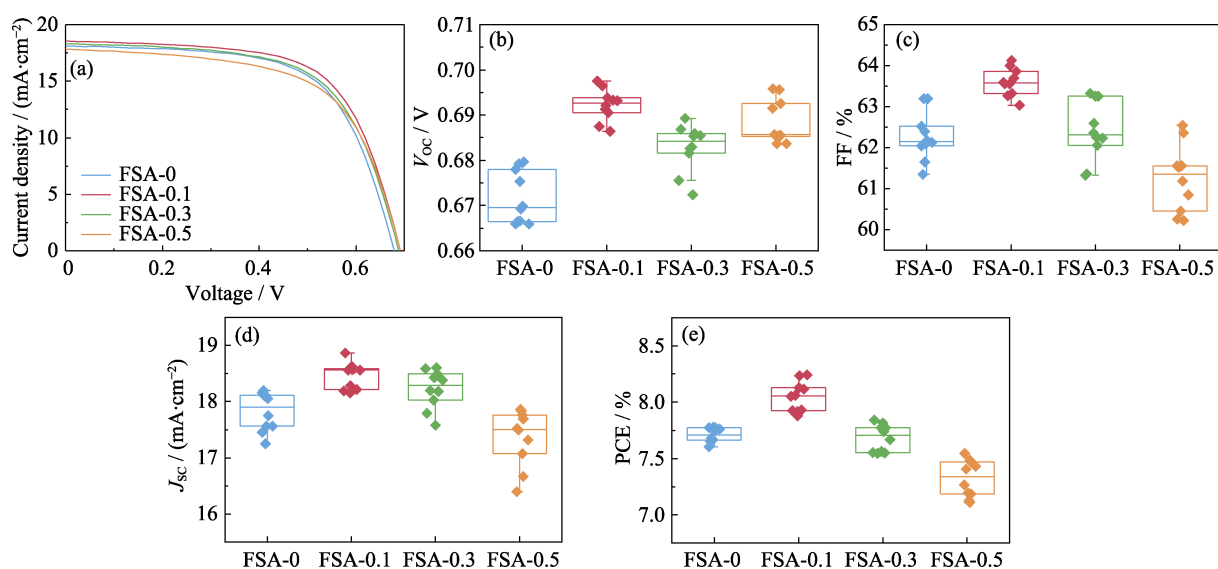


图 S5 不同浓度 FSA 添加剂所制备器件的光电性能
Fig. S5 Photovoltaic properties of devices prepared with different concentrations of FSA
(a) $J-V$ curves; (b-e) Photovoltaic parameter statistical distribution

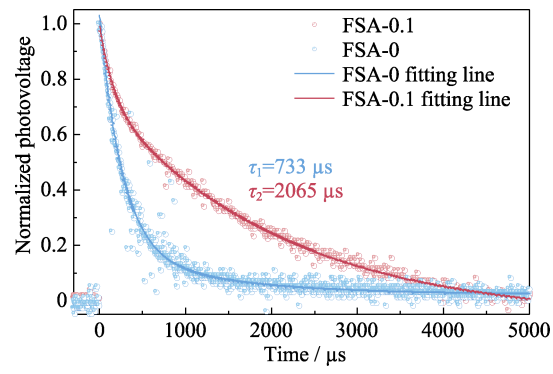


图 S6 FSA-0 and FSA-0.1 太阳能电池的瞬态光电电压衰减曲线(偏置电压 0 V)

Fig. S6 Transient photovoltage decay of FSA-0 and FSA-0.1 solar cells measured at a bias voltage of 0 V