铜锑硫族薄膜材料及其光伏器件研究进展

王冲, 杨波, 唐江*

华中科技大学武汉光电国家实验室(筹), 武汉 430074

* 联系人, E-mail: jtang@mail.hust.edu.cn

2016-08-14 收稿, 2016-09-24 修回, 2016-10-13 接受, 2016-11-16 网络版发表

国家青年千人计划(2016YFA0204000)、国家自然科学基金(61322401, 91433105)和华中科技大学自主创新研究基金(2016JCTD111)资助

摘要 薄膜太阳能电池具有材料用量少、生产耗能低、高温弱光发电性能好、易于建筑集成等优势, 是非常有竞争力的光伏发电技术之一。铜锑硫族材料价格低廉、稳定性高、绿色无毒、原料丰富, 且具有合适的禁带宽度和较大的吸光系数, 理论转换效率可达30%以上, 是非常有潜力的薄膜太阳能电池吸光层材料。本文综述了近年来铜锑硫族材料光伏领域的研究成果, 重点介绍了材料的晶体结构、光电特性、制备方法以及光伏器件的研究进展, 并对其发展趋势和下一步工作方向进行了总结和展望。

关键词 铜锑硫族化合物, 薄膜太阳能电池, 材料特性, 制备方法

近年来, 太阳能光伏发电作为解决当前能源需求和环境危机的有效手段, 发展迅速潜力巨大, 在未来能源市场中必将占有一席之地。与硅太阳能电池相比, 化合物薄膜太阳能电池具有更少的材料用量、更低的生产能耗、更优良的高温弱光发电性能、以及产品质轻可柔性等多种优点, 是当前的研究热点^[1]。其中, 主流的碲化镉(CdTe)已经达到21.5%±0.4%的认证效率(面积0.3455 cm²)^[2], 铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池为22.6%(面积0.5 cm²)^[3], 但Cd剧毒严重危害人体健康, Te的地壳含量极低, In和Ga元素不仅稀缺而且价格昂贵, 严重制约了这两种电池的大规模使用。铜锌锡硫硒(CZTSSe)薄膜太阳能电池作为近期兴起的新型电池, 使用原料丰富、价格低廉、无毒的Zn和Sn取代CIGS电池中的In和Ga, 但作为五元体系其热力学稳定区间小, 难以对组分以及缺陷进行精确控制, 虽然已经取得了12.6%^[4]的光电转换效率, 但进一步提升效率困难。以CH₃NH₃PbI₃为代表的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池异军突起, 在短短几年的时间内就取得了22.1%的光电转换效率^[5],

备受瞩目, 但其含有剧毒的Pb元素, 并且易溶于水, 在环境中的稳定性较差^[6], 这些性质严重阻碍了其推向市场化。以有机材料作为吸光层的有机太阳能电池具有制备工艺简单、产品柔性性能佳等优点, 尤其是国内研究者最近取得了较大的进展^[7], 但其较低的器件稳定性仍然限制了广泛的商业应用。以硫化铅(PbS)量子点为代表的量子点太阳能电池, 利用量子限域效应调控禁带宽度可以调节吸收的太阳光波段, 近年来在器件效率上取得显著进展, 但硫化铅量子点的毒性也对其发展造成了明显的限制^[8]。

因此, 在不断探索发展上述各类太阳能电池的同时, 研究人员也在积极地探索其他安全无毒、价格低廉、储量丰富、具备大规模工业化生产潜力的新型无机半导体材料薄膜太阳能电池。其中Cu₂O太阳能电池取得了1.2 eV的极高开路电压, 器件效率达到5.38%^[9], 但由于其禁带宽度在2 eV左右, 理论最高光电转换效率只有20%, 并不适合构建单结太阳能电池。最新报道的AgBiS₂太阳能电池, 用在低于100℃的温度下使用溶液法制备的AgBiS₂纳米粒子旋

引用格式: 王冲, 杨波, 唐江. 铜锑硫族薄膜材料及其光伏器件研究进展. 科学通报, 2017, 62: 1447–1456

Wang C, Yang B, Tang J. Recent progress in copper antimony chalcogenides thin films and photovoltaic devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1447–1456, doi: 10.1360/N972016-00880

涂成膜, 仅需 35 nm 厚度的吸光层材料, 其短路电流密度即可达到 22 mA/cm², 并取得了 6.3% 的认证光电转换效率(面积 0.017 cm²), 展现出很好的发展潜力^[10]. 本课题组^[11]探索使用传统热电材料 Sb₂Se₃ 作为太阳能电池吸光层材料, 其一维材料结构特性使其取向合适时具有晶界无缺陷的特性, 同时材料丰度高、成本低、制备工艺简单, 目前已经取得 5.6% 的认证光电转换效率(面积 0.095 cm²), 也是一类有前景的新型薄膜太阳能电池.

相对于上述几种新型吸光层材料, 本文将重点阐述 Cu-V-VI₂(V=Sb, Bi; VI₂=S, Se) 半导体材料, 其具有原料丰富、成本低廉、禁带宽度可调以及比 CuInSe₂ 材料更大的吸光系数等优势^[12], 是极有潜力的一类太阳能电池吸光层新材料^[13]. 本文将从材料性质、制备方法、光伏器件研究进展等方面对研究较多的 Cu-Sb-S (Se) 体系进行综述, 并展望其未来的发展趋势.

1 材料特性对比

由于 S 与 Se 同属硫族元素, 两者性质相似, 故而 Cu-Sb-S 体系与 Cu-Sb-Se 体系也有许多相似的性质, 前者中主要有 CuSbS₂, Cu₃SbS₃, Cu₃SbS₄, Cu₁₂Sb₄S₁₃ 4 种物相; 相应的, 后者也有 CuSbSe₂, Cu₃SbSe₃, Cu₃SbSe₄, Cu₁₂Sb₄Se₁₃ 4 种物相, 而且 Cu-Sb-S(Se) 比例相同的两种物相之间也有很多结构和性质的相似之处.

这几种物相晶体结构如图 1 所示, 其中 Cu-Sb-M (M=S, Se) 比例为 1:1:2 的物相被称为硫铜锑矿(chalcostibite), 是正交晶系并具有层状结构. Sb 原子与周围的 S/Se 原子进行四配位而 Cu 原子是五配位,

图 1 (网络版彩色)不同Cu-Sb-S(Se)比例物相晶体结构图
Figure 1 (Color online) Crystal structure of different compounds in the Cu-Sb-S(Se) family

其结构是由扭曲的 Sb(S,Se)₅ 四方锥单元和 Cu(S,Se)₄ 四面体单元组成, 每个晶胞包含 4 个 Cu 原子、4 个 Sb 原子和 8 个 S/Se 原子.

3:1:4 的物相被称为脆硫锑铜矿(famatinite), 是四方晶系, 由闪锌矿结构演变而来, 可以视为 Cu, Sb 原子组成的 2 个面心立方组合结构中由 S/Se 原子填充而成, 其中每个 Cu, Sb 原子都与 4 个 S/Se 原子配位形成四面体单元. 12:4:13 的物相被称为黝铜矿(tetrahedrite), 是立方晶系, 其中有两种不同的 S/Se 位点, 一种与 3 个 Cu 原子和 1 个 Sb 原子配位形成四面体单元, 另一种与 6 个 Cu 原子配位形成八面体单元^[14,15]. 3:1:3 的物相中^[16], Cu₃SbSe₃ 仅有空间群为 *Pnma*(No.62) 的正交晶系一种结构(图 1). 而 Cu₃SbS₃ 具有多种结构^[17], 温度在 263 K 以下时, 为硫铋铜矿结构(wittichenite), 属于 *P2₁2₁2₁*(No.19) 空间群, 晶格常数 *a*=7.884 Å, *b*=10.221 Å, *c*=6.624 Å; 温度在 263~395 K 之间时, 为硫锑铜矿结构(skinnerite), 属于单斜晶系, 空间群 *P2₁/c*(No.14); 温度在 395 K 以上时, 转变为空间群为 *Pnma*(No.62) 的正交晶系, 晶格常数 *a*=7.808 Å, *b*=10.252 Å, *c*=6.587 Å. 表 1 总结了 Cu-Sb-S

表 1 Cu-Sb-S(Se) 体系中 8 种化合物材料性质总结
Table 1 Summary of the material properties of eight compounds in the Cu-Sb-S(Se) family

材料名称	空间群	晶格常数(Å)			禁带宽度(eV)
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CuSbS ₂	<i>Pnma</i> (No.62)	6.018	3.796	14.495	1.56
Cu ₃ SbS ₃	<i>Pnma</i> (No.62)	7.808	10.252	6.578	1.86
Cu ₃ SbS ₄	<i>I-42m</i> (No.121)	5.385	5.385	10.754	0.98
Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	<i>I-43m</i> (No.217)	10.391	10.391	10.391	1.47
CuSbSe ₂	<i>Pnma</i> (No.62)	6.40	3.95	15.33	1.17
Cu ₃ SbSe ₃	<i>Pnma</i> (No.62)	7.987	10.614	6.837	1.32
Cu ₃ SbSe ₄	<i>I-42m</i> (No.121)	5.660	5.660	6.916	0.36
Cu ₁₂ Sb ₄ Se ₁₃	<i>P2₁</i> (No.4)	10.923	10.850	10.843	—

(Se)体系中8种材料的空间群、晶格常数和禁带宽度。

以上Cu-Sb-S(Se)体系的各物质主要用于热电领域,并且性能良好。本课题组^[15]也尝试将Cu₁₂Sb₄S₁₃用于太阳能电池,器件结构为FTO/ZnMgO/Cu₁₂Sb₄S₁₃/Au,但仅获得了0.04%的光电转换效率($V_{oc}=0.03$ V, $J_{sc}=7.05$ mA/cm², FF=24%)。目前光伏领域的应用主要集中在比例为1:1:2的CuSbS₂和CuSbSe₂ 2种材料上^[18]。

对于CuSbM₂(M=S,Se),文献[13,19]报道了CuSbS₂和CuSbSe₂薄膜的禁带宽度分别为~1.5和~1.1 eV,理论计算所得的光电性质也表明其非常适合于制作单结太阳能电池。Hoang和Mahanti^[12]通过计算光谱限定最大效率(spectroscopic limited maximum efficiency),对可能的太阳能电池吸收层材料进行筛选。该方法综合考虑了禁带宽度、材料吸收光谱、非辐射跃迁等多种因素,是一种更加科学全面的光伏材料潜力判断方法。结果表明,在200 nm吸收层厚度下,CuSbS₂具有和CuInSe₂相近的理论最大效率(23%),并且在0~500 nm吸收层厚度下都有比CuInSe₂更高的理论效率。文中还提到,由于Sb³⁺上的5s²孤对电子对效应,d→p和s→p的跃迁概率增加,CuSbM₂材料的吸光系数得到极大增强可以达到10⁵ cm⁻¹。另一方面CuSbS₂和CuSbSe₂的熔点分别为551和480℃,远低于CuInSe₂和CdTe的987和1093℃,因此在300~400℃烧结时就能得到微米尺寸的晶粒^[20,21]。这一特性不仅能在薄膜制备时降低烧结温度、减少能耗,而且使得用聚酰亚胺衬底制作低成本柔性太阳能电池成为可能。

与CIGS和CdTe电池相比,CuSbM₂绿色无毒、储量丰富、价格低廉。Sb是有色金属,广泛用于日常生活中,如锑白(Sb₂O₃)可制成白色颜料用于搪瓷、油漆中,而且是阻燃剂的重要原料之一。从元素丰度上看,Cu, Sb, S, Se分别为68, 0.2, 420和0.05 ppm (1

ppm=1 mg/kg),都高于In的0.049 ppm和Te的0.005 ppm,可实现几百GW的太阳能电池生产。在价格方面,Cu, Sb, S, Se分别为37400, 41000, 640, 130000元/吨,远低于In的1250000元/吨、Te的253000元/吨(<http://www.shmet.com/Home.html>)。

2 薄膜制备及光伏器件研究进展

文献报道的CuSbM₂薄膜制备方法多种多样,尤其CuSbS₂薄膜的制备方法被大量研究。Rabhi等人^[22]用Cu, Sb, S 3种单质混合后在密封石英管中烧结成CuSbS₂粉末,之后将粉末直接热蒸发成膜。Rodríguez-Lazcano等人^[23]用化学水浴法分别沉积Sb₂S₃和CuS后400℃退火反应形成CuSbS₂薄膜。Garza等人^[24]在化学水浴法沉积的Sb₂S₃热蒸发Cu后退火,通过扩散形成CuSbS₂薄膜。Manolache等人^[25]以氯化铜、硫脲、乙酸锑为原料用喷雾热解法直接烧结成CuSbS₂薄膜,并尝试在介孔TiO₂上构建三维结构太阳能电池,但光响应比较差。Ding等人^[26]以CuCl₂、三水合酒石酸锑钾(K₂[Sb₂(C₄H₂O₆)₂]·3H₂O)、亚硒酸(H₂SeO₃)作为原料,采用一步法电沉积并在300℃退火制备了CuSbSe₂薄膜。以上研究大都止步于薄膜制备方法探索,并未对薄膜的性质进行深入研究,且制备的薄膜大都存在Sb₂S₃/Sb₂Se₃杂相,严重影响薄膜形貌和质量。下文介绍目前主要的3种薄膜制备方法,其制备出的薄膜质量优良且在光伏器件上有良好表现(表2)。

2.1 金属预制层后硫(硒)化

对金属预制层进行硫(硒)化是制备CIGS, CZTS电池的常用方法,金属预制层的制备有蒸镀法、磁控溅射法、电化学沉积法等多种途径。该方法的关键在于最后的硫(硒)化步骤,常用的原料有硫/硒的单质

表2 CuSbM₂光伏器件性能总结

Table 2 Summary of device performance using CuSbM₂ as the absorber layer

吸光层材料	电池结构	开路电压(V)	短路电流 (mA/cm ²)	填充因子	转换效率(%)	文献
CuSbS ₂	glass/Mo/CuSbS ₂ /CdS/ZnO:Al	0.49	14.73	0.44	3.13	[27]
CuSbS ₂	glass/FTO/CuSbS ₂ /CdS/ZnO/ZnO:Al/Au	0.44	3.65	0.31	0.50	[28]
CuSbS ₂	glass/Mo/CuSbS ₂ /CdS/ZnO/ZnO:Al/Al	0.31	8.91	0.31	0.86	[29]
CuSbSe ₂	glass/FTO/CuSbSe ₂ /CdS/ZnO/ITO/Al	0.27	11.84	0.40	1.32	[30]
CuSbSe ₂	glass/Mo/CuSbSe ₂ /CdS/ZnO/ZnO:Al/Al	0.35	22.82	0.44	3.50	[31]

粉末和 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{Se}$ 气体,其中单质粉末安全无毒但反应时的蒸汽压和浓度等参数影响极大且不易控制,而氢化物气体虽然活性好、浓度容易控制、反应均匀但,毒性大、易燃易爆且价格昂贵.

Colombara等人^[32]为了研究Cu, Sb金属预制膜硫化形成 CuSbS_2 的过程,分别使用热蒸发的方法制备单独的Cu膜、Sb膜以及Sb/Cu叠层膜,还以硫酸铜和三氯化锑混合溶液为电解质溶液,用电沉积的方法制备均质的Cu-Sb混合膜.之后在200~400℃不同温度下对4种薄膜用硫粉进行硫化处理,结果表明,Cu极容易被硫化,在200℃就可完全转变为CuS,而Sb转变为 Sb_2S_3 则需要更高温度. CuSbS_2 薄膜是由Cu, Sb单质先分别形成二元硫化物再在高温下互相扩散反应而成,三元相的最低形成温度是350℃.由于 Sb_2S_3 的蒸气压较大,实验制备的 CuSbS_2 薄膜表面富铜,Cu/Sb比例高达2.6,但未检测出 Cu_3SbS_3 相.用KCN溶液浸泡处理后,Cu/Sb比可以降至0.96,且光响应有明显提高.他们还用类似办法制备了 CuSbSe_2 薄膜并得出与上述相似的结论.由于10℃/min的缓慢升温速度可能会使Cu在升温过程就已经反应形成CuS并且向表面富集,从而导致实验中Cu-Sb混合膜和Sb/Cu叠层膜的结果没有明显差别.为了更进一步研究反应的机理,Colombara等人^[33]用快速退火炉控制升温速率从5℃/min变化到600℃/min,并对2种薄膜的硫化过程进行了更细致的研究,证实两者并没有差异.随后,对反应过程进行了系统的化学热力学以及动力学计算模拟,认为最初的反应过程对于二元杂相的形成和位置分布有重要影响,这些会进一步影响最终形成薄膜的形貌,需要通过优化硫化的条件来控制.考虑到低反应活性的硫蒸汽可以降低硫化反应和硫化物成核速率,有利于减少中间产物的生成,因此他们认为使用硫化氢(H_2S)气体代替硫粉效果会更好.

Septina等人^[27]在采用电沉积Cu, Sb金属叠层预制膜后硫化的方法制备 CuSbS_2 薄膜过程中,发现金属预制膜界面存在 Cu_2Sb 合金;进一步设计实验,将金属预制膜在510℃退火形成 Cu_2Sb 合金后,再在 H_2S 气氛中450℃硫化,成功获得了比直接硫化更高质量的 CuSbS_2 薄膜.这也解释了为什么之前Colombara等人^[32,33]的实验中使用Cu-Sb混合膜和Sb/Cu叠层膜进行后硫化反应产物没有明显差别.他们认为,由于Cu比Sb更容易被硫化,在预制层硫化的过程中,底

层的Cu会向表面扩散,影响薄膜组分的均匀性并且容易形成针孔以及 Sb_2S_3 杂相,而 Cu_2Sb 合金的形成可以有效抑制这一现象.他们进一步用直接硫化和退火形成合金后制备的2种 CuSbS_2 薄膜构建了Al:ZnO/CdS/ CuSbS_2 /Mo/glass底衬结构的光伏器件,分别取得了1.24%和3.13%的器件转换效率.对器件的外量子效率(EQE)测试结果表明,少子扩散长度不足是限制器件效率的重要原因,可以采用控制Cu/Sb比例、优化硫化条件等办法进一步提升 CuSbS_2 薄膜的质量,还可以探索更合适的缓冲层材料以及合适的 CuSbS_2 薄膜厚度以进一步提升器件效率.

2.2 肼溶液法

肼(N_2H_4)又被称为联氨,是一种强极性化合物、无色油状液体,具有强还原性,是溶液法制备硫化化合物薄膜中常用的溶剂.肼溶液法工艺简单、操作方便,不容易引入C, O, N等杂质,是制备高效CIGS和CZTSSe太阳能电池的重要方法.

本课题组^[23]从理论和实验两方面对 CuSbS_2 薄膜进行了系统的分析研究(图2).首先基于第一性原理利用密度泛函理论(DFT)计算表明, CuSbS_2 的稳定区间与CZTS相似,尤其在Cu方向上比较窄,因此在合成薄膜时需要组分尤其是Cu的含量进行严格控制,才能避免杂相的出现.之后用超原胞模型对缺陷性质进行了细致的计算模拟,存在的本征缺陷包括受主缺陷 V_{Cu} , Cu_{Sb} 以及施主缺陷 V_{S} , Cu_{i} , Sb_{Cu} ,其中 V_{Cu} 形成能最低且缺陷能级浅,是主要的P型掺杂来源.在贫硫条件下 V_{S} 形成能可以与 V_{Cu} 比拟,但其为深缺陷难以产生自由载流子,因此无论在富硫或是贫硫条件下,薄膜都呈P型,掺杂浓度在 10^{18} cm^{-3} 左右.理论计算表明,所有的低形成能缺陷的能级位置都远离禁带中央,不容易形成复合中心,从这个角度考虑, CuSbS_2 是比CIGS和CZTS更有潜力的太阳能电池吸光层材料.

在肼溶液法制备 Sb_2Se_3 ^[34]和 Cu_2SnS_3 ^[35]薄膜的工作基础上,本课题组^[23]开展了肼溶液法 CuSbS_2 薄膜制备和器件探索.薄膜制备过程是先将Cu, Sb, S的单质粉末按一定比例溶于肼中,分别形成Cu-S溶液和Sb-S溶液,再将2种浆料混合形成Cu-Sb-S前驱体溶液,采用旋涂法并在350℃最终烧结成 CuSbS_2 薄膜,并使用TGA-DSC对肼溶液法制备薄膜的过程进行了细致的研究.薄膜的化学、光学、电学性质分析结果

图2 (网络版彩色)(a) 肼溶液法CuSbS₂器件结构示意图. 其中AZO为铝掺杂氧化锌, IZO为本征氧化锌, FTO为氟掺杂氧化锡; (b) CuSbS₂稳定区间; (c) CuSbS₂中缺陷形成能在(b)中不同化学势点的情况; (d) 在化学势C点CuSbS₂中缺陷形成能随费米能级的变化^[23]

Figure 2 (Color online) (a) Schematic configuration of CuSbS₂-based device. (b) Stable chemical-potential region of CuSbS₂. (c) The formation energy of defects in CuSbS₂ at different chemical-potential point. (d) The formation energy of defects in CuSbS₂ as a function of the Fermi energy at chemical-potential point C^[23]

表明, Cu为+1价, Sb为+3价, S为-2价, 其紫外可见光吸收谱显示禁带宽度为1.4 eV, 结合UPS测试得出其价带位置-5.25 eV, 导带位置-3.85 eV, 费米能级在-4.86 eV处. 考虑到CuSbS₂薄膜可以与CdS形成type-II型能带结构, 初步尝试构建了glass/FTO/CuSbS₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Au底衬结构的太阳能电池, 取得了0.5%的光电转换效率($V_{OC}=0.44$ V, $J_{SC}=3.65$ mA/cm², FF=31%, 面积=0.45 cm²).

采用类似的研究方法对CuSbSe₂进行了系统的分析, 理论计算结果表明, CuSbSe₂不仅没有容易形成复合中心的深能级缺陷, 而且其空穴浓度可以在很大的范围调整甚至转变为N型, 有可能是比CuSbS₂更适于作为太阳能电池吸光层的材料. 与CuSbS₂类似, 在受主缺陷 V_{Cu} , Cu_{Sb} 以及施主缺陷 V_{Se} , Cu_i , Sb_{Cu}

中, V_{Cu} 也是形成能最低的晶格缺陷, 是P型掺杂的来源, 但在缺硒(富铜富锑)的情况下 Cu_i 具有与 V_{Cu} 几乎相同的形成能, 且是浅缺陷容易离化, 可以形成有效的补偿作用降低掺杂浓度. 肼溶液法制备的CuSbSe₂薄膜的光电性质显示, 禁带宽度为1.04 eV, 价带位置-4.88 eV, 导带位置-3.84 eV, 费米能级在-4.63 eV处; 构建的光伏器件的转换效率为1.32%($V_{OC}=0.274$ V, $J_{SC}=11.84$ mA/cm², FF=40.51%, 面积=0.19 cm²), 电池结构为glass/FTO/CuSbSe₂/CdS/ZnO/ITO/Al. 表3总结了本课题组获得的CuSbS₂和CuSbSe₂的材料和光电性质参数.

2.3 磁控溅射法

磁控溅射法可以方便地控制化学成分和物相区

表3 CuSbS₂和CuSbSe₂的材料性质参数Table 3 Material and optoelectronic properties of CuSbS₂和CuSbSe₂

	CuSbS ₂	CuSbSe ₂
禁带宽度(eV)	1.40	1.04
导带位置(eV)	-3.85	-3.84
价带位置(eV)	-5.25	-4.88
费米能级(eV)	-4.86	-4.63
吸光系数(cm ⁻¹)	~7.5×10 ⁴	~1.5×10 ⁵
熔点(°C)	551	480
密度(g/cm ³)	5.025	6.071
电阻率(Ω cm)	0.048	0.317
空穴迁移率(cm ² /(V s))	49	20.17
载流子浓度(cm ⁻³)	2.66×10 ¹⁸	9.76×10 ¹⁷
受主缺陷	V _{Cu} , Cu _{Sb}	V _{Cu} , Cu _{Sb}
施主缺陷	V _S , Cu _i , Sb _{Cu}	V _{Se} , Cu _i , Sb _{Cu}

域, 并且实验重复性好, 便于工业化生产, 是目前常用的真空制备薄膜技术. CuSbS₂薄膜在制备过程中存在的杂相是影响薄膜性能的重要因素, 为了深入研究CuSbS₂薄膜制备过程中的相转变问题, 美国国家可再生能源实验室(NREL)的Welch等人^[36]通过在磁控溅射Cu₂S和Sb₂S₃时控制衬底的角度使2种组分在衬底上成梯度分布, 并用特制的具有温度梯度的

热台对衬底进行加热, 制备出如图3(a)所示的薄膜. 这种高通量的办法可以在一次实验中进行大量对照组实验, 快速验证实验规律, 尝试出最佳的实验参数. 对不同区域的物相分析表明, 随着温度的降低以及Sb/Cu比例的增加, 薄膜的组分呈现Cu_{1.8}S-Cu₁₂Sb₄S₁₃-CuSbS₂的转变. 随后的研究绘制了Cu-Sb-S系统的三元相图(图3(b)), 从理论上解释了薄膜物相转变路线. 在此基础上, 开发了一种在富Sb₂S₃氛围下进行CuSbS₂自控生长的方法, 并且计算了在不同平衡蒸汽压下CuSbS₂单一相能存在的温度区间(图3(c)). 这种方法的关键在于控制反应温度在Sb₂S₃升华温度之上、CuSbS₂分解温度之下. 对薄膜的光电性质测试结果还表明该方法可以通过控制Sb₂S₃的量和衬底温度来调节薄膜的载流子浓度.

Willian等人^[37]研究发现, 若将制备好的CuSbS₂薄膜置于Sb₂S₃氛围中480℃退火5 h以上, 薄膜的质量可以得到明显提高, 晶粒尺寸变大, 薄膜的表面纹理以及取向改变, 晶格之间应力减少, 带边附近的荧光强度增强, 光电导也增加. 为了消除退火后表面残留Sb₂S₃对薄膜及后续器件的影响, 可以使用氢氧化钾溶液对薄膜进行选择性的刻蚀. 在此基础上, Welch等人^[24]使用2个Sb₂S₃靶和1个Cu₂S靶进一步开发了如图S1所示的三段式自控生长法, 第1阶段在富Sb条件

图3 (网络版彩色)CuSbS₂薄膜制备的相转变. (a) 拥有44个样品点的高通量法制备的Cu-Sb-S薄膜; (b) 300℃时部分Cu-Sb-S三元相图; (c) 沉积纯相CuSbS₂工艺温度区间^[36]

Figure 3 (Color online) The phase inversion of CuSbS₂ films. (a) The films made by high-throughput methods with 44 sample points. (b) A subsection of Cu-Sb-S ternary phase space at 300°C. (c) A temperature processing window for phase-pure CuSbS₂ deposition^[36]

下形成CuSbS₂种子层避免生成Cu₁₂Sb₄S₁₃; 第2阶段维持富Sb₂S₃氛围在较高温度下生长CuSbS₂; 第3阶段先关闭Cu₂S源保持Sb₂S₃氛围直到衬底冷却到Sb₂S₃升华温度附近, 以避免CuSbS₂分解, 具体如图S2所示. 利用该方法制备的薄膜构建了glass/Mo/CuSbS₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Al结构太阳能电池, 测试了325~400℃不同温度下制备的薄膜对应的器件性能参数. 结果表明, 随着温度的升高, 电池的短路电流和填充因子增加, 而开路电压下降, 器件转换效率则由0.2%逐渐增加到0.6%. 考虑到器件的串联电阻和并联电阻都明显降低, 推断可能的原因是先前提及的随着温度从350℃升高到425℃, 载流子浓度也从 10^{15} cm^{-3} 提高到 10^{18} cm^{-3} . 之后, 采用与先前类似的高通量方法, 在1片器件上形成Cu₂S与Sb₂S₃的梯度分布, 使薄膜的不同区域具有组分和厚度的梯度, 以此快速研究最终物相与Cu/Sb比的关系、薄膜形貌和取向与温度的关系、薄膜厚度对器件性能的影响等. 随着Sb₂S₃含量增加, 薄膜物相从Cu₁₂Sb₄S₁₃向CuSbS₂转变, 且器件的开路电压和短路电流都随之增加. 当薄膜的取向由随机取向向(001)面渐变过程中, 薄膜形貌由粗糙逐渐变光滑, 器件的短路电流增加而开路电压下降. 通过对各个晶面的理论计算表明, (001)面的晶面能最低, 所以薄膜最终趋于(001)取向, 而且(001)面与CdS层对应的导带失配最严重, 可能是开路电压下降的原因. 综合薄膜厚度对器件性能的影响, 虽然随着膜厚的增加开路电压一直呈现上升趋势, 但短路电流在膜厚0.8 μm时达到最大值随后逐渐下降, 因此效率最佳的膜厚在1.0~1.4 μm. V_{OC} 的增加被认为是由于吸收层的针孔减少所致, 考虑到CuSbS₂较大的载流子有效质量, 在保证薄膜无针孔的前提下, 膜厚可以进一步减少. 为了优化电池结构, 尝试了多种背面接触, 除了在Mo和Pt上薄膜附着力较强且电阻合适, W, Ni, Pd, Au, FTO等效果均不理想, 而且Pt只能耐受350℃以下的工艺温度. 他们还发现用双氧水中处理Mo玻璃可以有效提高电池短路电流, 使其器件效率提高到1%左右, 原因可能是MoO_x较深的功函数(6.6 eV)在吸收层形成上升式能带弯曲, 使得空穴收集效率提高, 也可能是MoO_x作为绝缘层抑制了短路现象, 且更容易硫化形成有利的MoS₂层.

之后, Welch等人^[31]将Sb₂S₃靶替换为Sb₂Se₃靶,

用类似的自控生长法制备了CuSbSe₂薄膜, 同样利用高通量的办法研究相转变过程, 发现其也需要在过量Sb₂Se₃氛围下生长, 否则会出现Cu₃SbSe₃杂相. 光学吸收谱显示, 制备的CuSbSe₂薄膜禁带宽度为1.1 eV, 用其构建glass/Mo/CuSbS₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Al结构太阳能电池获得了最高3.5%的器件转换效率(器件J-V曲线见图S2(a)). 为了研究器件的光生载流子复合情况(图S2(b)), 对器件进行EQE测试, 在空间电荷区受到漂移作用的影响, 载流子收集明显增强, 因此短波EQE高; 在长波方向, 光生载流子在空间电荷区需要通过扩散才能被收集, 而CuSbSe₂的载流子迁移率降低, 使空间电荷区复合损失严重, 导致长波EQE较低. C-V测试结果表明空间电荷区宽度仅有135 nm, 也证实了该结论, 可能是由于薄膜过高的空穴浓度($2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)引起的.

3 结论及展望

铜铋硫族材料体系具有价格低廉、原材料储量丰富、安全无毒、禁带宽度合适等多种优势, 是非常有潜力的薄膜太阳能电池吸光层材料. 其中, CuSbS₂和CuSbSe₂ 2种材料禁带宽度分别在1.5和1.1 eV左右, 单结太阳能电池的理论转换效率都在30%以上, 并且吸收系数大(10^5 cm^{-1}), 长晶温度低(300~400℃), 目前都已经制备出光电转换效率达3%以上的光伏器件, 进展迅速, 有望制备具有应用前景的高效、无毒、稳定、低价的新型太阳能电池. 目前, 对于电池的能量损耗分析揭示了该体系作为二维材料体系, 材料本身的高载流子有效质量对迁移率的影响是主要因素, 同时在薄膜生长过程中对缺陷的控制至关重要, 这对载流子的寿命和扩散长度有直接影响. 对器件的EQE和C-V测试证实了上述结论, 器件耗尽区仅有140 nm, 长波方向EQE下降严重. 而对体系的理论计算更表明CdS不是最佳缓冲层, 且吸收层与Mo的背接触同样存在问题. 因此, 后续工作可以围绕薄膜制备工艺以及器件结构进行系统性的优化, 包括对背电极的优化、缓冲层材料优化、吸收层厚度优化等, 甚至尝试顶衬结构. 相信随着上述工作的推进, 器件效率必将取得新的突破, 而以CuSbS₂, CuSbSe₂为代表的铜铋硫族材料也将会成为新的光伏材料研究热点, 进而开创一个全新的薄膜太阳能电池研究体系.

参考文献

- 1 Razykov T M, Ferekides C S, Morel D, et al. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy*, 2011, 85: 1580–1608
- 2 Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables (version 47). *Prog Photovoltaics Res Appl*, 2016, 24: 3–11
- 3 Jackson P, Wuerz R, Hariskos D, et al. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Phys Status Solidi RRL*, 2016, 10: 583–586
- 4 Wang W, Winkler M T, Gunawan O, et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301465
- 5 Kim G W, Kim J, Lee G Y, et al. A strategy to design a donor- π -acceptor polymeric hole conductor for an efficient perovskite solar cell. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500471
- 6 Niu G, Guo X, Wang L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 8970–8980
- 7 Li S, Ye L, Zhao W, et al. Energy-level modulation of small-molecule electron acceptors to achieve over 12% efficiency in polymer solar cells. *Adv Mater*, 2016, doi: 10.1002/adma.20160277
- 8 Lan X, Voznyy O, Fp G D A, et al. 10.6% Certified colloidal quantum dot solar cells via solvent-polarity-engineered halide passivation. *Nano Lett*, 2016, 16: 4630–4634
- 9 Minami T, Nishi Y, Miyata T. High-efficiency Cu₂O-based heterojunction solar cells fabricated using a Ga₂O₃ thin film as n-type layer. *Appl Phys Exp*, 2013, 6: 044101
- 10 Bernechea M, Miller N C, Xercavins G, et al. Solution-processed solar cells based on environmentally friendly AgBiS₂ nanocrystals. *Nat Photon*, 2016, 10: 521–525
- 11 Zhou Y, Wang L, Chen S Y, et al. Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries. *Nat Photon*, 2015, 9: 409–415
- 12 Hoang K, Mahanti S D. Atomic and electronic structures of I-V-VI₂ ternary chalcogenides. *J Sci Adv Mater Device*, 2016, 1: 51–56
- 13 Temple D J, Kehoe A B, Allen J P, et al. Geometry, electronic structure, and bonding in CuMCh₂ (M=Sb, Bi; Ch=S, Se): Alternative solar cell absorber materials? *J Phys Chem C*, 2012, 116: 7334–7340
- 14 Lu X, Morelli D T, Wang Y, et al. Phase stability, crystal structure, and thermoelectric properties of Cu₁₂Sb₄S_{13-x}Se_x solid solutions. *Chem Mater*, 2016, 28: 1781–1786
- 15 Wang L, Yang B, Xia Z, et al. Synthesis and characterization of hydrazine solution processed Cu₁₂Sb₄S₁₃ film. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2016, 144: 33–39
- 16 Tablero C. Electronic property analysis of O-doped Cu₃SbS₃. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2012, 104: 180–184
- 17 Whitfield H J. Polymorphism in skinnerite, Cu₃SbS₃. *Solid State Commun*, 1980, 33: 747–748
- 18 Suehiro S, Horita K, Yuasa M, et al. Synthesis of copper-antimony-sulfide nanocrystals for solution-processed solar cells. *Inorg Chem*, 2015, 54: 7840–7845
- 19 Maeda T, Wada T. First-principles study of electronic structure of CuSbS₂ and CuSbSe₂ photovoltaic semiconductors. *Thin Solid Films*, 2015, 582: 401–407
- 20 Majsztrik P W, Kirkham M, Garcia-Negron V, et al. Effect of thermal processing on the microstructure and composition of Cu-Sb-Se compounds. *J Mater Sci*, 2012, 48: 2188–2198
- 21 Zhang Y, Ozoliņš V, Morelli D, et al. Prediction of new stable compounds and promising thermoelectrics in the Cu-Sb-Se system. *Chem Mater*, 2014, 26: 3427–3435
- 22 Rabhi A, Kanzari M, Rezig B. Growth and vacuum post-annealing effect on the properties of the new absorber CuSbS₂ thin films. *Mater Lett*, 2008, 62: 3576–3578
- 23 Rodríguez-Lazcano Y, Nair M T S, Nair P K. CuSbS₂ thin film formed through annealing chemically deposited Sb₂S₃-CuS thin films. *J Crystal Growth*, 2001, 223: 399–406
- 24 Garza C, Shaji S, Arato A, et al. p-Type CuSbS₂ thin films by thermal diffusion of copper into Sb₂S₃. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2011, 95: 2001–2005
- 25 Manolache S, Duta A, Isac L, et al. The influence of the precursor concentration on CuSbS₂ thin films deposited from aqueous solutions. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 5957–5960
- 26 Ding T, Jia Y, Liu F, et al. One-step electrodeposition and annealing of CuSbSe₂ thin films. *Electrochem Solid State Lett*, 2011, 15: D11–D13

- 27 Septina W, Ikeda S, Iga Y, et al. Thin film solar cell based on CuSbS_2 absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack. *Thin Solid Films*, 2014, 550: 700–704
- 28 Yang B, Wang L, Han J, et al. CuSbS_2 as a promising earth-abundant photovoltaic absorber material: A combined theoretical and experimental study. *Chem Mater*, 2014, 26: 3135–3143
- 29 Welch A W, Baranowski L L, Zawadzki P, et al. Accelerated development of CuSbS_2 thin film photovoltaic device prototypes. *Prog Photovolt Res Appl*, 2016, 24: 929–939
- 30 Xue D J, Yang B, Yuan Z K, et al. CuSbSe_2 as a potential photovoltaic absorber material: Studies from theory to experiment. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1501203
- 31 Welch A W, Baranowski L L, Zawadzki P, et al. CuSbSe_2 photovoltaic devices with 3% efficiency. *Appl Phys Express*, 2015, 8: 082301
- 32 Colombara D, Peter L M, Rogers K D, et al. Formation of CuSbS_2 and CuSbSe_2 thin films via chalcogenisation of Sb-Cu metal precursors. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 7438–7443
- 33 Colombara D, Peter L M, Rogers K D, et al. Thermochemical and kinetic aspects of the sulfurization of Cu-Sb and Cu-Bi thin films. *J Solid State Chem*, 2012, 186: 36–46
- 34 Zhou Y, Leng M Y, Xia Z, et al. Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301846
- 35 Han J, Zhou Y, Tian Y, et al. Hydrazine processed Cu_2SnS_3 thin film and their application for photovoltaic devices. *Front Optoelectron*, 2014, 7: 37–45
- 36 Welch A W, Zawadzki P P, Lany S, et al. Self-regulated growth and tunable properties of CuSbS_2 solar absorbers. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2015, 132: 499–506
- 37 Willian D S L, Welch A W, Baranowski L L, et al. Thermal treatment improvement of CuSbS_2 absorbers. In: *Proceedings of the Photovoltaic Specialist Conference, Piscataway: IEEE 2015*

补充材料

图 S1 自控生长法制备 CuSbS_2 薄膜工艺示意图

图 S2 转换效率 3.5% CuSbSe_2 器件的 J - V 曲线、EQE 和 C - V 测试结果

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “铜锑硫族薄膜材料及其光伏器件研究进展”

Recent progress in copper antimony chalcogenides thin films and photovoltaic devices

WANG Chong, YANG Bo & TANG Jiang^{*}

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

^{*} Corresponding author, E-mail: jtang@mail.hust.edu.cn

In recent years, owing its advantages such as high material utilization and low energy consumption during manufacturing, strong low light performance and high energy output during operation, and easy integration with buildings, thin film solar cell has become a very competitive technology for photovoltaic application. Particularly, copper antimony chalcogenides (Cu-Sb-S/Se) have attracted tremendous research attention as the promising absorber candidates because of the advantages of low cost, high stability and nontoxic composition, large absorption coefficient and appropriate band gap. In the Cu-Sb-S/Se system, there are four kinds of stoichiometric ratio phases with Cu:Sb:S/Se of 1:1:2, 3:1:3; 3:1:4 and 12:4:13. Among them, CuSbS₂ and CuSbSe₂ have appropriate bandgaps of ~1.5 and ~1.1 eV, large absorption coefficient of ~10⁵ cm⁻¹, which is larger than CuInSe₂, and low grain growth temperature (about 300–400°C). Theoretical calculations indicate that CuSbS₂ and CuSbSe₂ solar cells have higher theoretical maximum efficiency than CuInSe₂, and the majority defects are shallow defects. Various approaches have been explored to fabricate CuSbS₂ and CuSbSe₂ thin films, including direct thermal evaporation, post-annealing after chemical bath deposition, spray pyrolysis, electrodeposition, magnetron sputtering and so on. In the last few years, several groups have reported thin film solar cells based on CuSbS₂ and CuSbSe₂, including our groups' work. We prepared prototype CuSbS₂ and CuSbSe₂ solar cells employing the conventional substrate structure of glass/FTO/CuSbS₂/CuSbSe₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Au with conversion efficiencies of 0.5% for CuSbS₂ solar cell ($V_{OC}=0.44$ V, $J_{SC}=3.65$ mA/cm², FF=31%, area=0.45 cm²) and 1.32% for CuSbSe₂ solar cell ($V_{OC}=0.274$ V, $J_{SC}=11.84$ mA/cm², FF=40.51%, area=0.19 cm²). Former research obtained a high quality CuSbS₂ film through sulfurizing Cu-Sb precursor in H₂S atmosphere, and the devices achieved a remarkable efficiency of 3.13% ($V_{OC}=0.49$ V, $J_{SC}=14.73$ mA/cm², FF=44%). NREL scientists studied CuSbM₂ solar cells in-depth and prepared high efficiency CuSbSe₂ devices of 3.5% with an three-stage self-regulated growth approach (glass/Mo/CuSbSe₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Al; $V_{OC}=0.35$ V, $J_{SC}=22.82$ mA/cm², FF=44%). Specifically, high-throughput combinatorial method, using the natural compound nonuniformity caused by magnetron sputtering of CuS₂ and Sb₂Se₃ targets, was used to optimize the phase purity, thickness of absorbers, carrier concentration and so on. This research revealed that the weak carrier collection related to the low mobility and short charge carrier lifetime were the main problems of CuSbSe₂ solar cells. So it is crucial to optimize the absorber fabrication process to obtain a high quality film with benign defects properties. Besides, improving the back contact of devices and selecting a suitable buffer layer to replace CdS are also important. In summary, this paper reviews the research progress of copper antimony chalcogenide photovoltaics in recent years with special emphasis on the crystal structure, photoelectric properties, preparation methods and advancement in solar cells. The development tendency and the direction for future work are also summarized and prospected.

copper antimony chalcogenides, thin-film solar cells, material properties, fabrication method

doi: 10.1360/N972016-00880