

能带工程改善硫化锑太阳能电池的方法

陈耀威, 姚敏, 安嘉凯, 戎沿锴

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2025年4月26日; 录用日期: 2025年5月19日; 发布日期: 2025年5月26日

摘要

硫化锑(Sb_2S_3)作为一种低成本、环境友好且带隙可调(1.7~1.8 eV)的光伏材料,在薄膜太阳能电池领域展现出巨大潜力,但其效率受限于载流子迁移率低、界面复合损失及能级失配等问题。本文提出一种基于后硒化处理的能带工程策略,通过硒(Se)原位取代硫(S)形成梯度合金化层,优化 Sb_2S_3 的能带结构及界面特性。以半水酒石酸锑钾和五水合硫代硫酸钠为前驱体,采用水热沉积法制备 Sb_2S_3 薄膜,并通过硒化退火工艺(350°C)实现能带调控。实验表明,后硒化处理使 Sb_2S_3 带隙从1.7 eV降至1.65 eV,导带偏移减少0.05 eV,显著改善了与电子传输层(ETL)的能级匹配,抑制了界面复合。优化后的器件开路电压(V_{oc})从0.57 V提升至0.64 V,填充因子(FF)从41.06%增至44.81%,短路电流密度(J_{sc})从10.97 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提高至12.49 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,光电转换效率(PCE)达3.60%,较未处理对照组提升近40%。EQE光谱显示400~700 nm波长范围内光响应显著增强。本研究创新性地通过无掺杂后硒化工艺实现了能带工程调控,为低成本、高效 Sb_2S_3 太阳能电池的开发提供了新思路,同时为硫系化合物在叠层电池及柔性光伏中的应用奠定基础。

关键词

硫化锑太阳能电池, 能带工程, 光电转换效率

Methods of Energy Band Engineering for Improving Antimony Sulfide Solar Cells

Yaowei Chen, Min Yao, Jiakai An, Yankai Rong

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Apr. 26th, 2025; accepted: May 19th, 2025; published: May 26th, 2025

Abstract

Antimony sulfide (Sb_2S_3), as a low-cost, environmentally friendly photovoltaic material with tunable bandgap (1.7~1.8 eV), exhibits significant potential in thin-film solar cells. However, its efficiency is limited by low carrier mobility, interfacial recombination losses, and energy-level mismatch. This

study proposes a band engineering strategy based on post-selenization treatment, where selenium (Se) *in situ* substitutes sulfur (S) to form a gradient alloying layer, thereby optimizing the band structure and interfacial properties of Sb_2S_3 . Sb_2S_3 thin films were prepared via hydrothermal deposition using potassium antimony tartrate hemihydrate and sodium thiosulfate pentahydrate as precursors, followed by selenization annealing (350°C) for band structure modulation. Experimental results showed that post-selenization reduced the bandgap of Sb_2S_3 from 1.7 eV to 1.65 eV and decreased the conduction band offset by 0.05 eV, significantly improving energy-level alignment with the electron transport layer (ETL) and suppressing interfacial recombination. The optimized devices achieved an open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.64 V (vs. 0.57 V for the control), a fill factor (FF) of 44.81% (vs. 41.06%), a short-circuit current density (J_{sc}) of $12.49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (vs. $10.97 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), and a photoelectric conversion efficiency (PCE) of 3.60%, representing a nearly 40% improvement over the untreated group. EQE spectra demonstrated enhanced photoresponse in the 400~700 nm wavelength range. This work innovatively realizes band engineering through a doping-free post-selenization process, providing a novel approach for developing low-cost, high-efficiency Sb_2S_3 solar cells and laying the foundation for chalcogenide compounds in tandem cells and flexible photovoltaics.

Keywords

Antimony Sulfide Solar Cells, Energy Band Engineering, Photoelectric Conversion Efficiency

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

全球能源危机与环境问题的持续加剧,推动可再生能源技术成为21世纪最重要的科学议题之一。据国际能源署(IEA)统计,化石能源消耗贡献了全球75%以上的温室气体排放[1],而太阳能作为储量近乎无限、分布广泛的清洁能源,被视为实现碳中和目标的核心路径。光伏技术通过半导体材料的光电效应实现太阳能转化,其吸收层材料的迭代已发展至第三代:第一代晶硅电池(如PERC、TOPCon)占据市场主导地位(2023年市占率 > 95%) [2],但受限于高纯度硅料成本与复杂制备工艺;第二代薄膜电池(如CIGS、CdTe)凭借材料利用率高、柔性兼容性强等优势成为研究热点,其最高认证效率已突破23% [3],然而CIGS中铟(In)、镓(Ga)的资源稀缺性(地壳丰度分别为0.1 ppm和18 ppm) [4],以及CdTe的剧毒性(列为IARC 1类致癌物) [5],严重制约其规模化应用;第三代新概念电池(如钙钛矿、有机光伏)虽在实验室中展现出卓越性能(钙钛矿/硅叠层电池效率达33.7%) [6],但仍面临铅毒性争议与湿热稳定性不足($T_{80} < 1000 \text{ h}$)等瓶颈[7]。因此,开发兼具元素丰度高、环境友好性优、稳定性强的吸光层材料,成为推动光伏技术可持续发展的关键。

近年来,硫系化合物因其元素储量丰富(硫为地壳第六大元素)、低毒性与可调控光电特性,在薄膜光伏领域备受关注[8]。其中,硫化锑(Sb_2S_3)作为直接带隙半导体($E_g = 1.7\sim 1.8 \text{ eV}$),因其与硅基叠层电池顶部子电池的理想带隙匹配性(理论效率 > 40%) [9]、高光吸收系数($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$)及低温制备兼容性($< 350^\circ\text{C}$) [10],被视为极具潜力的候选材料。自Dögnes于1950年首次合成 Sb_2S_3 晶体以来[11],其光伏应用研究历经多阶段突破:2016年,刘萌团队通过水热法实现 Sb_2S_3 薄膜的可控制备[12];2017年,Phillips等人利用近空间升华技术结合 Sb_2S_3 种子层策略,将器件效率提升至6.6% [13];2020年,陈涛课题组通过Se/S合金化调控薄膜形貌,使效率突破10% [10];2021年,Capistrán-Martínez等人开发银辅助后硒化工艺,

通过形成 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 梯度带隙结构将光电流密度提升 30% [14]。尽管如此, 当前 Sb_2S_3 电池的最高效率 (~8%) 仍远低于理论极限 (~30%), 主要受限于界面复合损失、载流子迁移率低 ($<10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 及能级失配等关键问题 [15]。

针对上述挑战, 能带工程被证实为优化 Sb_2S_3 光伏性能的有效手段。例如, Zhang 等人 (2021) 通过 Bi^{3+} 掺杂将带隙从 1.7 eV 降至 1.5 eV, 显著拓宽光谱响应范围 [16]; 陈涛团队 (2022) 采用碘化钾表面后处理技术, 通过调控晶界钝化与能级对齐, 使器件效率提升至 12.6% [17]。然而, 现有掺杂工艺常伴随晶格畸变引起的缺陷态增加, 而复杂异质结设计则可能引入界面杂质。因此, 开发兼具高兼容性与低缺陷密度的能带调控策略, 仍是该领域的研究难点。

本研究提出一种新型无掺杂后硒化能带工程策略, 以半水酒石酸锑钾 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 和五水合硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 为前驱体, 通过水热沉积结合硒化退火 (350°C) 工艺, 实现 Sb_2S_3 薄膜的梯度合金化改性。实验表明, Se/S 原位取代形成的 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 过渡层可同步优化带隙 (1.7 \rightarrow 1.65 eV)、导带偏移 (降低 0.05 eV) 与界面复合特性, 最终使器件光电转换效率 (PCE) 达到 3.60%, 较对照组提升近 40%。该工作作为开发高效、稳定、环境友好的 Sb_2S_3 太阳能电池提供了创新性解决方案。

2. 实验过程

在制作电池的过程中, 首先采用了一系列精密的清洗步骤以确保基板的洁净度。将含有氟掺杂氧化锡 (FTO) 的玻璃基板依次在去离子水、丙酮、异丙醇和乙醇中进行超声清洗, 每步处理 40 分钟, 以彻底去除表面的污渍和杂质。随后, 使用氮气将基板吹干, 再经过 15 分钟的紫外线臭氧处理, 进一步净化 FTO 玻璃基板表面, 最终得到洁净且干燥的 FTO 基板。

接下来, 通过化学浴沉积 (CBD) 技术制备了 CdS 缓冲层, 其厚度控制在 70~80 纳米之间。具体操作为: 量取适量的硝酸镉溶液和氨水溶液, 依次倒入烧杯中并充分搅拌。随后加入硫脲溶液, 快速搅拌 30 秒后, 再加入超纯水继续搅拌, 直至形成均匀的前驱体溶液。将这一前驱体溶液倒入放入有已清洁的 FTO 导电玻璃的玻璃瓶中, 并置于恒温水浴锅内进行反应, 完成 CdS 薄膜的沉积。沉积完成后, 将薄膜依次用超纯水和无水乙醇冲洗, 再用氮气吹干, 并置于加热板上进行加热处理。

为了进一步提升器件的性能, 在硫化镉表面旋涂了氯化镉的甲醇溶液。具体操作为: 将溶液以 3000 转/分钟的速度旋转涂覆 30 秒, 然后在空气中于 400°C 的加热板上退火 10 分钟, 以优化薄膜的结构和性能。

随后, 采用水热沉积法制备了 Sb_2S_3 薄膜。首先, 将酒石酸锑钾和五水硫代硫酸钠按一定比例混合, 并溶于超纯水中, 充分搅拌使其完全溶解, 形成前驱体溶液。将 CdS/FTO 衬底放入 50 毫升的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压水热反应釜中, 并立即倒入配制好的前驱体溶液。将密封好的水热釜放入烘箱中进行反应。反应完成后, 取出水热釜自然冷却至室温。将沉积得到的薄膜依次用超纯水和无水乙醇冲洗, 氮气吹干后, 置于手套箱中于 100°C 加热板上加热 2 分钟, 以进一步稳固薄膜结构。

为了进一步优化 Sb_2S_3 薄膜的性能, 进行了能带工程处理。将用于调节能带的溶液以 3000 转/分钟的速度旋转涂覆到 Sb_2S_3 膜上 30 秒, 然后在 350°C 下退火 10 分钟, 以促进元素扩散和薄膜的结晶。

最后, 通过热蒸发技术在器件上蒸镀了 80 nm 的金 (Au) 电极, 蒸镀压力控制在 $5 \times 10^{-4} \text{ pa}$ 。器件的总面积为 0.09 cm^2 。

3. 结果与讨论

图 1 直观地展示了能带工程策略在 Sb_2S_3 结构, 在图 2 中, 通过一系列严谨而细致的测量过程, 得到 Sb_2S_3 能带结构。这一测量过程首先依赖于紫外-可见吸收光谱法, 该方法通过测量材料对不同波长光的

吸收强度，进而准确计算出材料的带隙(E_g)。这一关键参数对于理解 Sb_2S_3 的光电性能至关重要，它决定了材料对光的吸收和利用效率。在确定了带隙之后，进一步利用电化学工作站测量了 Mott-Schottky 图，以确定平带电位并揭示导带的位置。这一步骤是构建完整能量带图的关键一环，它为本文提供了关于材料导电性能的重要信息。在已知导带位置和带隙宽度的基础上，通过简单的数学运算，本文就可以推导出价带的位置，从而完成了能量带图的构造。值得注意的是，通过能带工程处理， Sb_2S_3 的带隙得到了有效的优化。从原始的 1.7 eV 调整至 1.65 eV，这一微小的变化却对材料的光电性能产生了深远的影响。能带工程的引入，使得 Sb_2S_3 与 Au 界面之间的能量排列更加合理，从而构建了一个更为有利的价带边。这一变化不仅显著提高了载流子的输运效率，还使得短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)等关键光电性能指标得到了大幅提升。此外，由于费米能级的对准作用，一个级联的能带对准结构得以形成。这一结构为电子和空穴的提取和传输提供了更为顺畅的通道，进一步增强了材料的光电转换效率。同时，外加电场的引入也起到了促进作用，使得载流子的输运过程更加高效，从而进一步提升了填充因子(FF)的值。

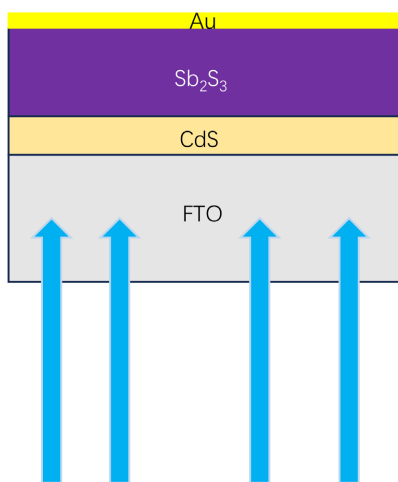


Figure 1. Structure diagram of Sb_2S_3 -based photovoltaic device based on energy band engineering
图 1. 基于能带工程的 Sb_2S_3 基光伏器件的结构示意图

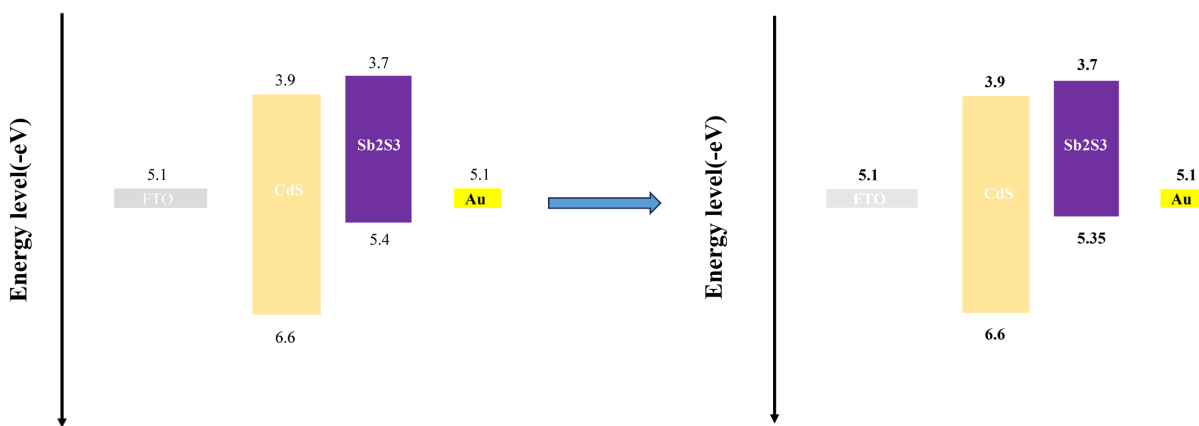


Figure 2. Energy band diagram of Sb_2S_3 -based photovoltaic device based on energy band engineering
图 2. 基于能带工程的 Sb_2S_3 基光伏器件的能带图

为了深入探究能带工程对 Sb_2S_3 太阳能电池性能的具体影响，设计并实施了一组对比实验。在这组实验中，分别采用了上述精心设计的能带工程策略与未经过能带工程处理的对照组方法制备了 Sb_2S_3 太阳

能电池。通过对比两组电池的性能表现,可以更直观地评估能带工程策略的有效性。

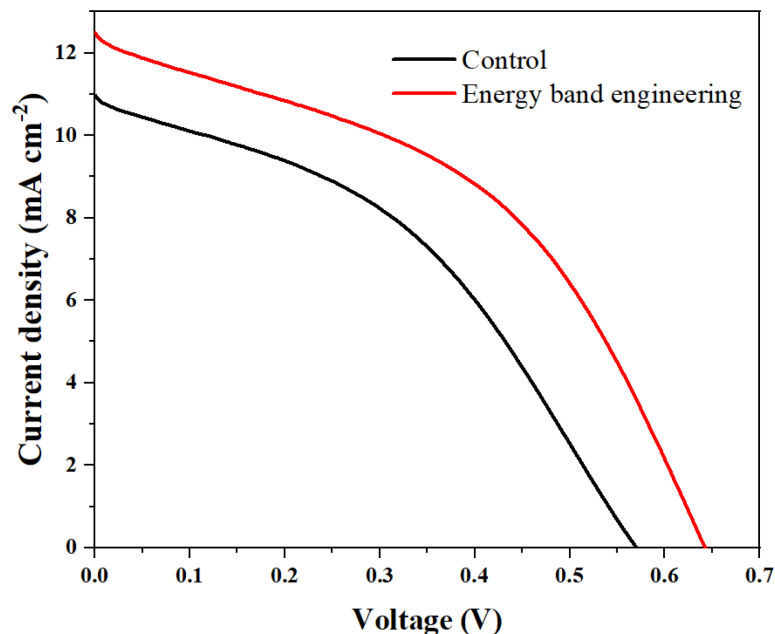


Figure 3. J-V curves of Sb_2S_3 -based photovoltaic devices based on energy band engineering
图 3. 基于能带工程的 Sb_2S_3 基光伏器件的 J-V 曲线

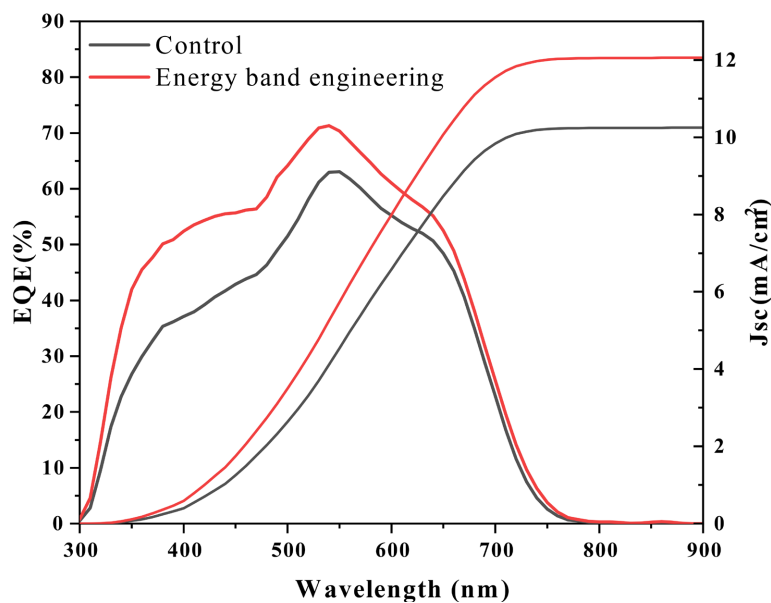


Figure 4. EQE spectra of Sb_2S_3 -based photovoltaic devices based on energy band engineering
图 4. 基于能带工程的 Sb_2S_3 基光伏器件的 EQE 光谱

表 1 详细列出了 Sb_2S_3 太阳能电池的典型平面结构及其参数的统计分布。这些数据提供了关于电池结构、性能以及参数分布的全面信息,为后续的对比较分析奠定了坚实的基础。

如图 3 所示的 J-V 曲线图,可以清晰地看到经过能带工程处理的器件与对照器件在性能上的差异。具体来说,经过能带工程优化的器件展现出了更高的光电转换效率(PCE),达到了 2.58%。与此同时,其

开路电压(V_{OC})、短路电流密度(J_{SC})和填充因子(FF)也分别提升到了 0.57 V、10.97 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 41.06%。这一显著的性能提升主要归功于 J_{SC} 和 FF 的增加。

值得注意的是,在能带工程策略的实施下, J_{SC} 和 FF 分别实现了从初始值到 12.49 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 44.81% 的大幅提升。这一提升不仅体现在数值上,更在实际应用中带来了显著的性能改善。为了验证 J_{SC} 增加的真实性,进一步测量了外部量子效率(EQE)光谱,如图 4 所示。EQE 光谱的结果与 J_{SC} 的增加趋势完全一致,其中由 EQE 光谱计算得到的 J_{SC} 值为 12.03 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,进一步证实了能带工程对光电流增强的有效性。

此外,能带工程不仅增强了硒化器件在 400~700 nm 波长范围内的光电流响应,还通过缩小带隙提高了载流子的效率。这一变化使得更多的光子能够被有效吸收并转化为电流,从而提升了电池的整体性能。同时,能带工程还带来了串联电阻 R_s 的降低和分流电阻 R_{sh} 的增加,这一变化有利于减少电流的损失并提高电流的收集效率,从而使得 FF 从 41.06% 上升到 44.81%。

综上所述,通过对比实验和详细的数据分析,可以明确地得出结论:能带工程策略对于提升 Sb_2S_3 太阳能电池的性能具有显著的效果。这一策略不仅优化了器件的能带结构,还提高了光电流和填充因子等关键性能指标,为 Sb_2S_3 太阳能电池的实际应用提供了有力的支持。

Table 1. Photovoltaic performance table of Sb_2S_3 -based photovoltaic devices based on energy band engineering
表 1. 基于能带工程的 Sb_2S_3 基光伏器件的光伏性能表

Samples	VOC [V]	J_{sc} [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]	FF [%]	PCE [%]	R_s [$\Omega\cdot\text{cm}^2$]	R_{sh} [$\Omega\cdot\text{cm}^2$]
Control	0.57	10.97	41.06	2.58	87.30	350.97
Energy band engineering	0.64	12.49	44.81	3.60	57.02	419.85

4. 结论

本文通过能带工程策略,系统研究了硫化锑(Sb_2S_3)太阳能电池的性能优化机制。实验表明,该策略在避免引入异质元素的前提下,通过硒(Se)原位取代硫(S)形成梯度合金化层,显著改善了 Sb_2S_3 薄膜的能带排列与界面特性,为突破其效率瓶颈提供了新的技术路径。通过能带工程, Sb_2S_3 的带隙从 1.7 eV 调整至 1.65 eV,导带偏移降低 0.05 eV,实现了与电子传输层(ETL)的更优能级匹配。这一优化显著减少了界面复合损失,使器件开路电压(V_{OC})从 0.57 V 提升至 0.64 V,填充因子(FF)从 41.06% 提高至 44.81%,最终光电转换效率(PCE)达到 3.60%,较未处理对照组提升近 40%。本研究通过能带工程策略为 Sb_2S_3 太阳能电池的性能优化提供了新思路,其低成本、环境友好的特性将助力下一代光伏技术的可持续发展。

参考文献

- [1] Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M.D., Wagner, N. and Gorini, R. (2019) The Role of Renewable Energy in the Global Energy Transformation. *Energy Strategy Reviews*, **24**, 38-50. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006>
- [2] Saga, T. (2010) Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Mass Production. *NPG Asia Materials*, **2**, 96-102. <https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.82>
- [3] Ramanujam, J., Bishop, D.M., Todorov, T.K., Gunawan, O., Rath, J., Nekovei, R., et al. (2020) Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H Based Thin Film Solar Cells: A Review. *Progress in Materials Science*, **110**, Article ID: 100619. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100619>
- [4] Redlinger, M., Eggert, R. and Woodhouse, M. (2015) Evaluating the Availability of Gallium, Indium, and Tellurium from Recycled Photovoltaic Modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **138**, 58-71. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.02.027>
- [5] Chen, N., He, Y., Su, Y., Li, X., Huang, Q., Wang, H., et al. (2012) The Cytotoxicity of Cadmium-Based Quantum Dots. *Biomaterials*, **33**, 1238-1244. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.10.070>

- [6] Yan, J. and Saunders, B.R. (2014) Third-Generation Solar Cells: A Review and Comparison of Polymer: Fullerene, Hybrid Polymer and Perovskite Solar Cells. *RSC Advances*, **4**, 43286-43314. <https://doi.org/10.1039/c4ra07064j>
- [7] Billen, P., Leccisi, E., Dastidar, S., Li, S., Lobaton, L., Spatari, S., *et al.* (2019) Comparative Evaluation of Lead Emissions and Toxicity Potential in the Life Cycle of Lead Halide Perovskite Photovoltaics. *Energy*, **166**, 1089-1096. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.141>
- [8] Kondrotas, R., Chen, C. and Tang, J. (2018) Sb₂S₃ Solar Cells. *Joule*, **2**, 857-878. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.003>
- [9] Lian, W., Jiang, C., Yin, Y., Tang, R., Li, G., Zhang, L., *et al.* (2021) Revealing Composition and Structure Dependent Deep-Level Defect in Antimony Trisulfide Photovoltaics. *Nature Communications*, **12**, Article No. 3260. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23592-0>
- [10] Tang, R., Wang, X., Lian, W., Huang, J., Wei, Q., Huang, M., *et al.* (2020) Hydrothermal Deposition of Antimony Selenosulfide Thin Films Enables Solar Cells with 10% Efficiency. *Nature Energy*, **5**, 587-595. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0652-3>
- [11] Wen, X., Lu, Z., Yang, X., Chen, C., Washington, M.A., Wang, G., *et al.* (2023) Vertically Aligned One-Dimensional Crystal-Structured Sb₂Se₃ for High-Efficiency Flexible Solar Cells via Regulating Selenization Kinetics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 22251-22262. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c01830>
- [12] Liu, M., Gong, Y., Li, Z., Dou, M. and Wang, F. (2016) A Green and Facile Hydrothermal Approach for the Synthesis of High-Quality Semi-Conducting Sb₂S₃ Thin Films. *Applied Surface Science*, **387**, 790-795. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.126>
- [13] Mo, M., Zhu, Z., Yang, X., Liu, X., Zhang, S., Gao, J., *et al.* (2003) Growth of Single-Crystal Sb₂S₃ Nanorods, Dendrites and Straw-Tied-Like Architectures via a Precursor-Solvothermal-Pyrolysis Route. *Journal of Crystal Growth*, **256**, 377-382. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(03\)01355-1](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(03)01355-1)
- [14] Capistrán-Martínez, J., Nair, M.T.S. and Nair, P.K. (2021) Silver Antimony Sulfide Selenide Thin-film Solar Cells via Chemical Deposition. *Physica Status Solidi (a)*, **218**, Article ID: 2100058. <https://doi.org/10.1002/pssa.202100058>
- [15] Wang, S., Zhao, Y., Che, B., Li, C., Chen, X., Tang, R., *et al.* (2022) A Novel Multi-Sulfur Source Collaborative Chemical Bath Deposition Technology Enables 8%-Efficiency Sb₂S₃ Planar Solar Cells. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2206242. <https://doi.org/10.1002/adma.202206242>
- [16] Yin, Y., Wu, C., Tang, R., Jiang, C., Jiang, G., Liu, W., *et al.* (2019) Composition Engineering of Sb₂S₃ Film Enabling High Performance Solar Cells. *Science Bulletin*, **64**, 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.12.013>
- [17] Li, J., Gao, Z., Hu, X., Wang, S., Liu, Y., Wang, C., *et al.* (2022) Defects Passivation via Potassium Iodide Post-Treatment for Antimony Selenosulfide Solar Cells with Improved Performance. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article ID: 2211657. <https://doi.org/10.1002/adfm.202211657>