

硒化亚锗薄膜太阳能电池研究进展^{*}

闫彬 薛丁江^{*} 胡劲松

(中国科学院化学研究所 分子纳米结构与纳米技术重点实验室 北京 100190)

摘要 硒化亚锗(GeSe)禁带宽度合适(≈ 1.14 eV), 吸光系数大($> 10^5$ cm⁻¹), 迁移率高(128.7 cm²·V⁻¹·s⁻¹), 价带顶中包含反键轨道赋予了其本征缺陷良性, 理论光电转换效率可达 30%以上, 适合于制作高效薄膜太阳能电池; 同时 GeSe 具有毒性低、储量丰富、组分简单及稳定性强等优点, 还易于通过低成本的升华法进行薄膜制备, 从而在大规模应用方面具有巨大潜力. 以 GeSe 为研究对象, 介绍了 GeSe 基本性质, 总结了 GeSe 薄膜制备研究进展, 阐述了 GeSe 薄膜太阳能电池研究现状, 并展望了其今后发展方向与趋势.

关键词 GeSe; 太阳能电池; 光伏; 薄膜制备; 缺陷性质

Recent Progress in GeSe Thin-Film Solar Cells^{*}

Yan, Bin Xue, Ding-Jiang^{*} Hu, Jin-Song

(CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Germanium monoselenide (GeSe) is a promising photovoltaic absorber material for thin-film solar cells due to its appropriate bandgap (about 1.14 eV), high absorption coefficient ($> 10^5$ cm⁻¹ at visible light), large carrier mobility (about 128.7 cm²·V⁻¹·s⁻¹) and benign defect properties arising from its antibonding states at the valence band maximum. The theoretical Shockley-Queisser efficiency limit for GeSe single junction solar cells determined by its bandgap is above 30%. Moreover, this simple binary compound possesses earth-abundant, nontoxic constituents and high stability in ambient atmosphere. The easy sublimation feature of GeSe enables the deposition of high-quality films through an industrial close-space sublimation method. The fundamental properties of GeSe with emphasis on the material, optical, electrical, and defect properties are introduced, and then the recent progress of fabrication of GeSe thin films and solar cells is summarized. Finally, a brief perspective on the further development of GeSe thin-film solar cells is provided.

Keywords GeSe; solar cells; photovoltaics; thin-film fabrication; defect property

1 引言

太阳能是清洁能源的重要组成部分, 具有总量丰富、安全和分布范围广等优点. 大力开发和利用太阳能有利于保障我国的能源安全、降低对传统化石能源的依赖、消除环境污染的问题以及降低碳排放, 助力实现碳达峰及碳中和的战略目标. 作为太阳能利用中最高效便捷的方式, 太阳能电池是将太阳能转换电能的装置, 一百多年来始终受到人们的关注. 晶硅太阳能电池从实验室到商业化都取得了巨大的成功, 目前占据全球光伏市场的 90%以上^[1]. 但其生产工艺复杂, 制作条件苛刻, 发电成本仍无法与传统火电相竞争^[2].

薄膜太阳能电池具有材料使用少和价格低等优点, 在柔性设备及可穿戴设备上具有广阔应用前景, 从而成为新一代极具商业潜力的光伏发电技术^[3]. 当前薄膜太阳能电池主要有碲化镉(CdTe)太阳能电池、铜铟镓硒

(CIGS)太阳能电池、钙钛矿太阳能电池以及铜锌锡硫硒(CZTSSe)太阳能电池等^[4-8]. CdTe 太阳能电池目前最高认证效率是 22.1%^[9], 是占有较大市场份额的太阳能电池之一. 但 Cd 是具有毒性的重金属, 无论是生产还是使用过程中都可能造成环境污染, 损害人体健康; 且 Te 是稀缺元素, 在地壳含量约为十亿分之一^[10]. CIGS 太阳能电池目前最高认证效率为 23.4%^[9], 已实现部分商业化. 但原材 In 和 Ga 价格高, 且 In 元素十分稀缺. 基于阳离子互换原理, 在四元 CIGS 太阳能电池基础上发展的五元 CZTSSe 太阳能电池, 用储量丰富、价格低的 Sn 和 Zn 取代了价格高的 In 和 Ga, 目前最高认证效率为 13.0%^[9,11]. 但其体系复杂, 热力学稳定区间小, 晶格缺陷难以控制, 效率提升空间有限. 钙钛矿太阳能电池是目前研究最热门的太阳能电池之一, 近年来效率取得了巨大提高, 目前最高认证效率为 25.5%^[9]. 但其含有毒

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: djxue@iccas.ac.cn

Received December 30, 2021; published March 21, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21922512, 21875264).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

项目受国家自然科学基金(Nos. 21922512, 21875264)资助.

重金属元素 Pb, 且材料稳定性仍需进一步提高^[12].

除上述研究热点外, 人们对于其他组分简单、储量丰富、价格低廉及绿色无毒的太阳能电池也进行了广泛探索, 主要包括有 Sb_2Se_3 、 Sb_2S_3 、 SnS 、 Cu_2O 和 CuSbSe_2 等^[13-16]. Sb_2Se_3 禁带宽度为 1.0~1.2 eV, 是一种绿色无毒且储量丰富的间接带隙半导体材料, 其 Sb 和 Se 在地壳中的质量分数分别为 0.2×10^{-6} 和 0.05×10^{-6} . 根据 Shockley-Queisser 理论, 其单结太阳能电池理论转换效率极限可达 30% 以上^[17]. 唐江课题组^[17-18]率先开展了 Sb_2Se_3 太阳能电池研究, 系统研究了其基本光电特性, 不断刷新光电转换效率. 陈涛课题组^[19]在 2020 年通过水热沉积制备了高质量 $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ 薄膜, 器件结构为 $\text{FTO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3/\text{Au}$, 最终得到 10.0% 的效率, 这是目前 Sb 基太阳能电池最高认证效率.

为了寻求新的储量丰富、绿色无毒且光电性能优异的光伏吸收层材料, 本课题组以硒化亚锗(GeSe)为研究对象, 基于近空间升华法(CSS)制备了 GeSe 薄膜太阳能电池, 首次报道了其光伏性能, 并取得 5.2% 的国际认证效率, 展示了其光伏应用潜力. 本文将结合课题组近年来关于 GeSe 的研究工作, 对 GeSe 太阳能电池研究进展进行梳理, 具体包括 GeSe 基本性质、薄膜制备、器件构筑和效率进展等, 最后展望了 GeSe 太阳能电池发展趋势.

2 硒化亚锗基本性质

GeSe 是一种二元无机半导体材料, 其密度为 $5.56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 晶体结构属于正交晶系, 空间群为 $Pnma$ 62, 晶格常数为 $a=1.084 \text{ nm}$, $b=0.383 \text{ nm}$, $c=0.439 \text{ nm}$ ^[20]. GeSe 是一种典型的二维层状材料, 层内 Ge 和 Se 通过共价键结合, 层间由范德华力堆积而成(图 1).

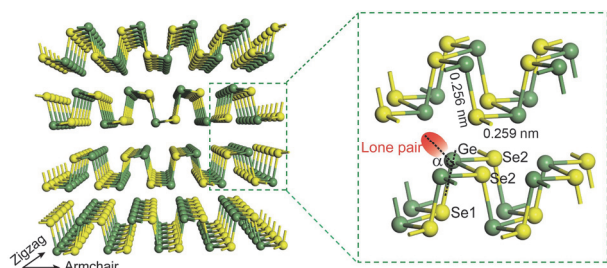


图 1 GeSe 晶体结构示意图

Figure 1 Crystal structure of GeSe

Reproduced from Ref. [21], copyright 2021 Royal Society of Chemistry

GeSe 具有一系列优异的材料、光学、电学及缺陷特性(表 1), 非常适合于制作薄膜太阳能电池, 具体如下.

(1)材料特性: Ge 元素和 Se 元素在地壳中均属于储量丰富且低毒元素. Ge 元素和 Se 在地壳中的质量分数分别为 1.5×10^{-6} 和 0.05×10^{-6} , 为太阳能电池

表 1 GeSe 基本性质

Table 1 Fundamental properties of GeSe

性质	性能	参考文献
空间群	$Pnma$ 62	[22]
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	5.56	[22]
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	670	[22]
折射率	4	[26]
相对介电常数	15.3	[26]
禁带宽度/eV	1.14	[26]
吸收系数/ cm^{-1}	10^5	[26]
空穴浓度/ cm^{-3}	6.2×10^{14}	[27]
空穴迁移率/ $(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	10.4, 12.7	[26]
电子迁移率/ $(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	11.2	[26]
电阻率/ $(\Omega\cdot\text{cm})$	78.2	[27]
少子寿命/ns	9.9	[26]
扩散长度/nm	531	[26]

的大规模制备提供基本保障; GeSe 原材料中, Ge 元素基本无毒, Se 元素是人体必需元素, 并且微量 Se 元素对人体有益, 中国、美国和欧盟都未将 GeSe 列入高毒性或致癌物清单中. GeSe 的熔点为 670°C , 具有升华特性, 在 400°C 时其饱和蒸气压为 2.54 Pa, 远高于同温度时 CdTe 的饱和蒸气压(0.005 Pa), 非常适合于通过低能耗、大面积连续生产的近空间升华法进行薄膜制备, 从而大大降低太阳能电池的制备成本^[22-24].

(2)光学特性: 根据文献报道, GeSe 为间接带隙半导体材料, 禁带宽度为 1.1~1.2 eV, 且直接带隙和间接带隙值差距很小. 本课题组^[22]测得 GeSe 禁带宽度为 1.14 eV, 该禁带宽度决定了其 Shockley-Queisser 理论光电转换效率极限可达 30% 以上. 由于 GeSe 中 Ge^{2+} 上的 4s² 孤电子对效应(图 1), 使其跃迁方式为高态密度的 $p \rightarrow p$, 极大提高了材料的吸光性能, 可见光区吸收系数达到 10^5 cm^{-1} . 高吸光系数使得大概 500 nm 厚的 GeSe 薄膜即可对太阳光充分吸收, 从而大大降低原材料使用量, 同时缩短光生载流子的漂移/扩散距离, 有效减少复合, 提高载流子收集效率. 因此, GeSe 禁带宽度合适, 吸光系数大, 非常适合作为薄膜太阳能电池的吸光层.

(3)电学特性: GeSe 中 Ge 空位缺陷的形成能最低(p 型掺杂来源), 从而表现为 p 型半导体. 通过物理气相沉积法制备的 GeSe 单晶, 其空穴迁移率达 $128.7 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 高于 CdTe 和单晶钙钛矿的载流子迁移率^[22]. GeSe 相对介电常数达 15.3, 高于 CIGS ($\epsilon=13.6$)和 CdTe ($\epsilon=7.1$), 从而其缺陷结合能较小, 对载流子的俘获能力低, 缺陷引起的复合损失少, 有望制备高效率太阳能电池.

(4)缺陷特性: 与传统无机半导体成键方式不同(成键轨道组成价带, 反键轨道组成导带)(图 2, a), Ge 4s 轨道与其 4p 轨道因能量相差较大不能直接发生杂化, 但可与能量较低的 Se 4p 轨道发生耦合, 因二者轨道能级较低, 耦合后形成的反键轨道位于价带顶, 从而大幅度

抬高价带顶位置(图2, b), 使得 GeSe 中形成能最低的 Ge 空位成为浅缺陷. GeSe 导带底与传统无机半导体成键方式相同, 由 Ge 4p 和 Se 4p 轨道耦合后的反键轨道组成. 同时由于 GeSe 的强共价性, 使得深缺陷的形成能普遍较高, 故而深缺陷难以形成. 深能级瞬态谱测得其深缺陷浓度在 10^{12} cm^{-3} 量级^[25], 低于传统的 CIGS ($4.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) 和 CZTSSe ($3.37 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) 中的深缺陷浓度. 因此, GeSe 独特价带顶中包含反键轨道的成键方式, 赋予其本征良性缺陷, 为构筑高效率光电器件提供了独特优势.

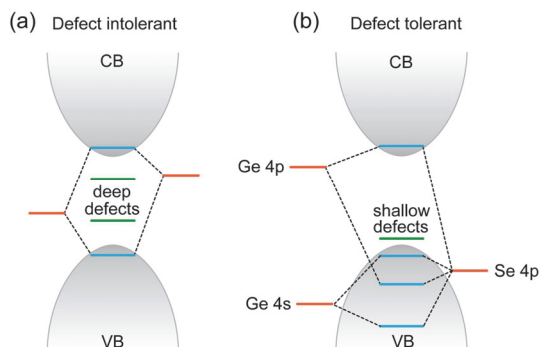


图2 (a)传统无机半导体和(b) GeSe 电子结构

Figure 2 Electronic structures of (a) conventional inorganic semiconductors and (b) GeSe

Reproduced from Ref. [25], copyright 2021 Springer Nature

3 硒化亚锗薄膜制备

鉴于 GeSe 优异的光电性质, 其在太阳能电池领域具有巨大的应用潜力, 然而在本课题组于 2016 年开展硒化亚锗光电性能研究之初, 却未见其任何光伏性能报道. 制约其光伏器件研究的关键原因是高质量 GeSe 薄膜的制备. 仅有几篇文献报道了通过磁控溅射和双源共蒸沉积 GeSe 薄膜, 且均为非晶薄膜, 无法直接用于薄膜电池制备; 同时上述薄膜制备方法无法解决 GeSe 薄膜中易存在 Ge 和 GeSe₂ 杂质的问题(图 3a), 从而限制构筑其太阳能电池器件. 针对该问题, 我们课题组^[23]基于 GeSe 易升华蒸气压力大而杂质蒸气压小的特点(图 3b), 设计了具有自提纯特性的近空间升华薄膜制备方法(图 3c), 成功获得了高质量 GeSe 薄膜, 其独特优势如下.

(1)原料自提纯: 通过控制源温度使得 GeSe 升华, 杂质留在原料中, 实现了原料提纯(图 3a); 同时热的 GeSe 蒸气遇到冷的基底, 即可凝华成膜, 在提纯过程中实现了 GeSe 薄膜制备. 该自提纯特性大大降低了薄膜制备中对 GeSe 原料的纯度要求, 无需如晶硅电池中所要求的 5 个 9(纯度 99.999%), 显著降低原料成本.

(2)缺陷自良性: 通过理论计算及质谱表征我们发现, 由于 Ge(II)原子中具有高立体化学活性的孤对电子, 导致了其不对称的配位环境, 存在一个短 Ge—Se 键(0.256 nm)和两个较长 Ge—Se 键(0.259 nm)(图 1). 在

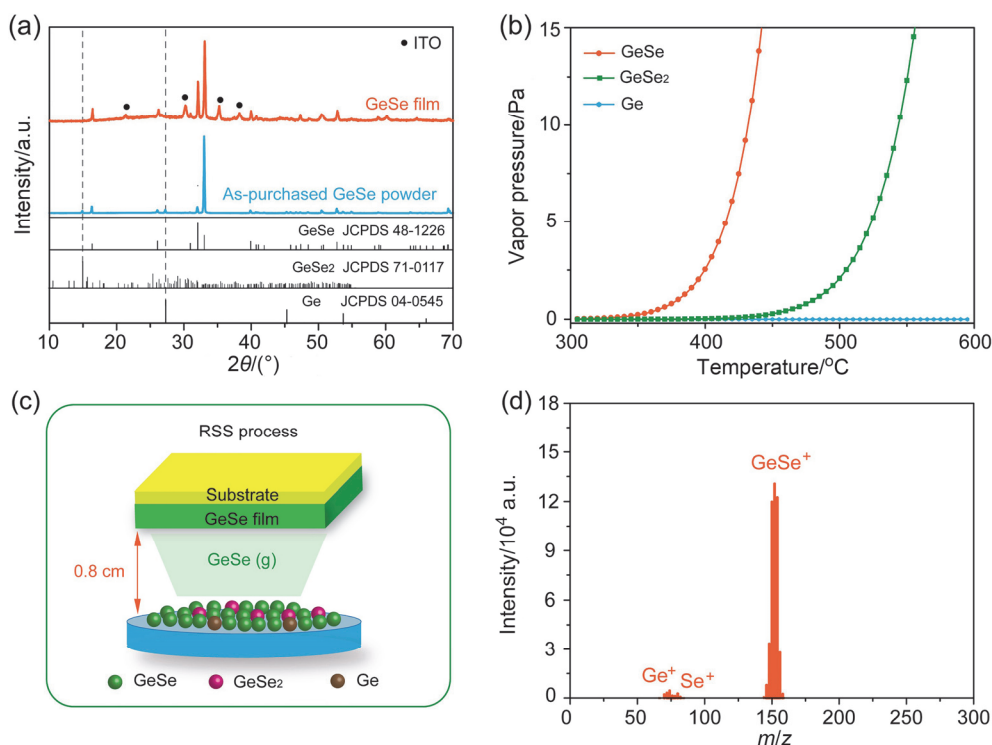


图3 (a)购买的 GeSe 粉末和近空间升华法制备的 GeSe 薄膜 X 射线衍射(XRD)图、(b)从 300 到 600 °C 温度区间范围内, GeSe、GeSe₂ 和 Ge 的饱和蒸气压温度曲线、(c)近空间升华法制备 GeSe 薄膜的示意图和(d) 400 °C 时 GeSe 升华气体的质谱图

Figure 3 (a) X-ray diffraction (XRD) patterns of as-purchased GeSe powder and GeSe film deposited by CSS process, (b) temperature-dependent vapor pressure of GeSe, GeSe₂ and Ge in the temperature range from 300 to 600 °C, (c) schematic diagram of CSS process for GeSe film deposition and (d) mass spectra of vapor species above GeSe(s) at the temperature of 400 °C

Reproduced from Ref. [23] and [21], copyright 2017 American Chemical Society and 2021 Royal Society of Chemistry

GeSe 升华过程中, 两个长键断裂, 一个短键保留, 从而以双原子分子形式升华: $\text{GeSe (s)} = \text{GeSe (g)}$. 质谱测试从实验上验证了 GeSe 的双原子分子升华方式(图 3d). 升华气体组分中的双原子分子空间尺寸远大于单个 Ge 和 Se 原子, 减少层状 GeSe 晶体中的层间间隙点缺陷, 同时 Ge 与 Se 之间始终成键, 可减少互占位点缺陷, 从而易于获得缺陷良性的 GeSe 薄膜^[21].

(3)设备高度兼容性: GeSe 升华薄膜制备方式与目前商业化 CdTe 薄膜的近空间升华法高度兼容. 该制备方法对设备要求简单, 所需真空度不高, 通常为 1 Pa, 只需普通的机械泵即可满足真空度要求; 同时成膜速率快, 可达 $4.8 \mu\text{m}/\text{min}$, 远高于热蒸发的沉积速率($0.1 \mu\text{m}/\text{min}$), 从而极大降低生产成本. 高质量的光伏吸收层除了需要高纯度以外, 还需要薄膜致密连续、表面平整, 任何的针孔或高粗糙度都可能导致器件中光生载流子复合几率增加, 甚至是器件短路. 测试表明, 通过近空间升华法制备的 GeSe 薄膜, 表面致密连续, 无任何裂纹或针孔^[23], 进一步证明了通过近空间升华法制备 GeSe 薄膜的可行性, 为下一步太阳能电池器件构筑奠定坚实基础.

4 硒化亚锗太阳能电池研究进展

基于我们开发的近空间升华 GeSe 薄膜制备方法,

本课题组^[23]在 2017 年首次报道了 GeSe 薄膜太阳能电池. 在太阳能电池中, 缓冲层、吸收层和电极的能级匹配对器件性能至关重要. GeSe 价带顶位于 -5.23 eV , 导带底位于 -4.09 eV , 而 CdS 价带顶和导带底分别位于 -6.34 和 -3.94 eV ^[15], GeSe 和 CdS 的导带底差值为 0.15 eV , 二者能级位置接近, 有利于光生电子从吸收层 GeSe 向缓冲层 CdS 的传输, 因此我们选择 CdS 作为缓冲层, 器件采用顶衬结构, 具体为 Glass/ITO/CdS/GeSe/Au(图 4a, 4b). 太阳光(AM1.5G, $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)照射下, 器件效率为 1.48%, 其中开路电压(V_{OC})为 0.24 V, 短路电流(J_{SC})为 $14.48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子(FF)为 42.6%(图 4c). 通过正反扫测试发现, 电池的 J - V 曲线基本重合, 无回滞现象. 这是由于 GeSe 为原子晶体, 具有较强共价性, 因此不会出现因离子迁移导致的回滞现象. 这与目前效率进展迅速的钙钛矿太阳能电池完全不同, 钙钛矿因其强离子性, 在正反扫测试中, 会出现因离子迁移导致的回滞现象. 从器件的外量子效率(EQE)测试可以看出(图 4d), 电池 EQE 峰值在 $540\sim 700 \text{ nm}$ 之间, 最大值约 50%. 造成该 EQE 值较低的原因是 GeSe 和所采用 n 型层 CdS 之间存在大量界面缺陷; 从器件在暗态下的 J - V 曲线可以看出, 器件的整流比较低, 说明 p-n 结质量还有待进一步提高.

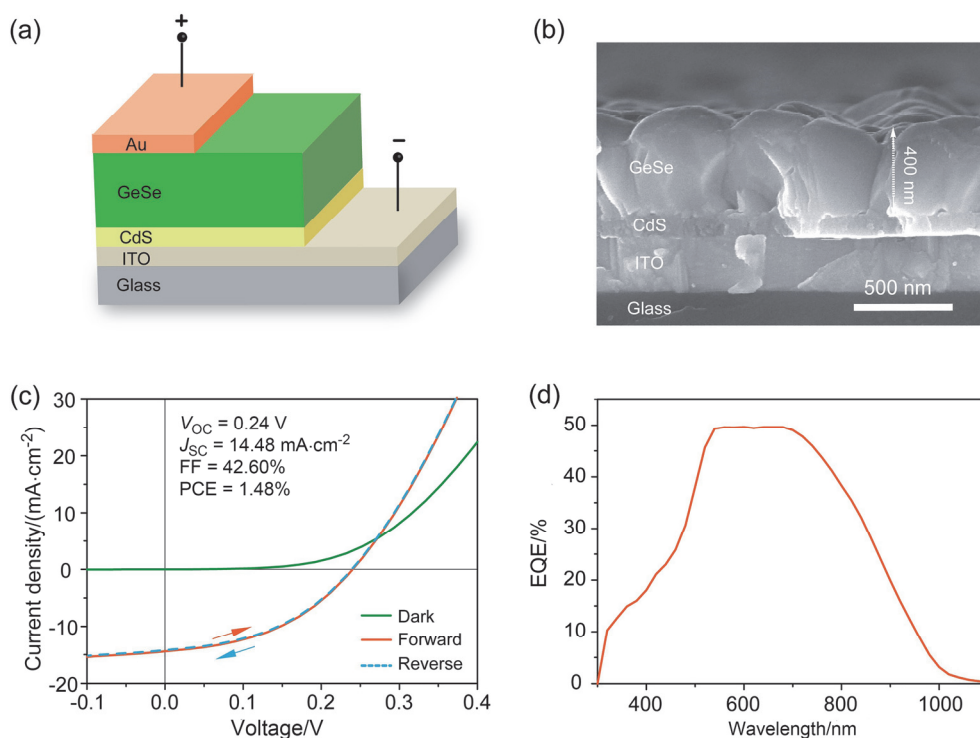


图 4 (a)顶衬结构 GeSe 薄膜太阳能电池示意图、(b)顶衬结构 GeSe 薄膜太阳能电池截面 SEM 照片、(c) GeSe 薄膜太阳能电池在一个标准太阳光下(AM1.5G, $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)的正反扫 J - V 曲线和暗态下的 J - V 曲线和(d) GeSe 太阳能电池的 EQE 图谱

Figure 4 (a) Schematic configuration of CdS/GeSe superstrate solar cell, (b) cross-sectional SEM image of GeSe thin-film solar cell, (c) forward and reversed J - V curves of GeSe solar cell performance in the dark and under $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ simulated AM1.5G irradiation, respectively and (d) EQE spectrum of GeSe solar cell

Reproduced from Ref. [23], copyright 2017 American Chemical Society

由于上述顶衬结构器件制备过程中,需在加热至 350 °C 的 CdS 基底上沉积 GeSe 以便得到其结晶薄膜,因此该 p-n 结不可避免地会经受高温退火过程,从而导致界面扩散现象.从 GeSe 顶衬结构太阳能电池示意图及器件截面扫描电子显微镜(SEM)图和 X 射线能谱分析(EDS)元素面扫图,可以发现 CdS 中 Cd 元素和 S 元素会扩散至 GeSe 薄膜中(图 5a).进一步的理论计算及器件物理测试表明, Cd 扩散至 GeSe 层间,形成层间间隙掺杂,该杂质能级在 GeSe 导带底下约 0.27 eV 的位置(图 5c),属于深能级施主缺陷,会充当非辐射复合中心,降低器件性能.

为了构筑高质量无 Cd 扩散的 GeSe/CdS 异质结,我们随后采用了底衬结构器件,具体为 Glass/Mo/GeSe/CdS/iZO/ITO/Ag. 该结构首先在高温条件沉积 GeSe 多晶薄膜,然后低温沉积 CdS 层,避免了 p-n 结的高温处理,从而抑制 Cd 扩散.从 GeSe 底衬结构太阳能电池示意图及器件截面 SEM 图和 EDS 元素 mapping 图,可以看出 Ge/Se 元素和 Cd/S 元素边界清晰,未发生元素扩散现象(图 5b),表明底衬结构可有效抑制 Cd 离子扩散.采用该底衬结构后,电池器件效率显著提升,最高光电转

换效率达 3.1%, 其中 $V_{OC}=0.33$ V, $J_{SC}=20.1$ mA·cm⁻², FF=47.1%^[28]. 该底衬结构工作加深了对 GeSe 薄膜太阳能电池界面缺陷的认识与理解,同时也为今后开展柔性器件及叠层电池器件打下基础.

如前所述, GeSe 独特的价带顶中包含反键轨道的成键方式,赋予其本征良性体缺陷性质,因此进一步提高器件性能的关键在于 GeSe 表面缺陷态的深入研究.通过第一性原理计算发现,与传统的三维结构半导体表面存在大量悬挂键不同, GeSe 其 armchair 及 zigzag 表面易发生重构而消除表面悬挂键,从而展现出与体缺陷类似的良性缺陷性质.然而作为薄膜择优取向的(111)表面因其较大的晶格刚性,未发生重构,所暴露的 Se 原子悬挂键会在禁带中引入缺陷能级(图 6a),进而降低器件性能^[29].

为有效钝化 GeSe 表/界面缺陷态,我们在 GeSe/CdS 界面处引入了硒化锑钝化层.从已有文献报道可知^[30], 硒化锑钝化层会与 CdS 互扩散形成新的 n 型层.同为低维度的硒化锑会与硒化亚锗界面成键,从而钝化 GeSe 表面缺陷态(图 6b).通过电容-电压(C-V)和驱动级电容分析(DLCP)测试可知,添加钝化层后, GeSe/CdS 界面缺

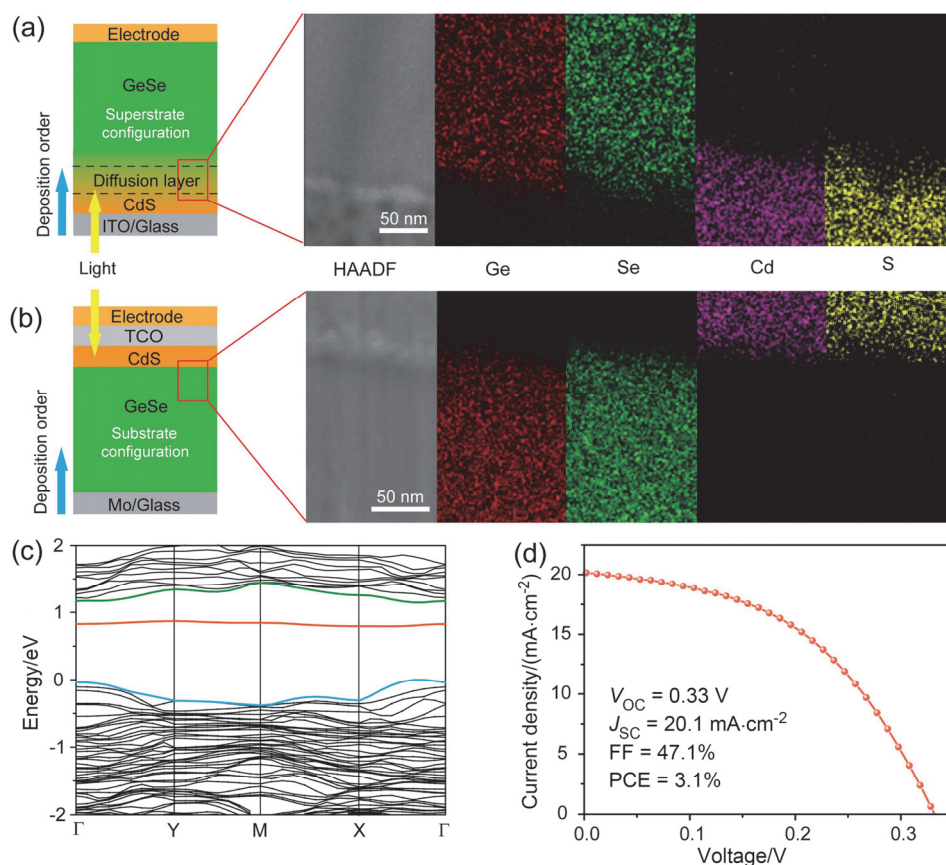


图 5 (a)顶衬 GeSe 太阳能电池截面 SEM 图片和 EDS 元素面扫图、(b)底衬 GeSe 太阳能电池截面 SEM 图片和 EDS 元素面扫图、(c) Cd 离子杂质在 GeSe 能带结构中引入的缺陷能级和(d) GeSe 底衬结构太阳能电池的 J - V 曲线

Figure 5 (a) Cross-sectional SEM image and EDS elemental mapping of the GeSe/CdS junction interface in superstrate GeSe solar cells, (b) cross-sectional SEM image and EDS elemental mapping of the GeSe/CdS junction interface in substrate GeSe solar cells, (c) defect level introduced by Cd doping in the band structure of GeSe and (d) J - V curve of substrate GeSe solar cell

Reproduced from Ref. [28], copyright 2021 Springer

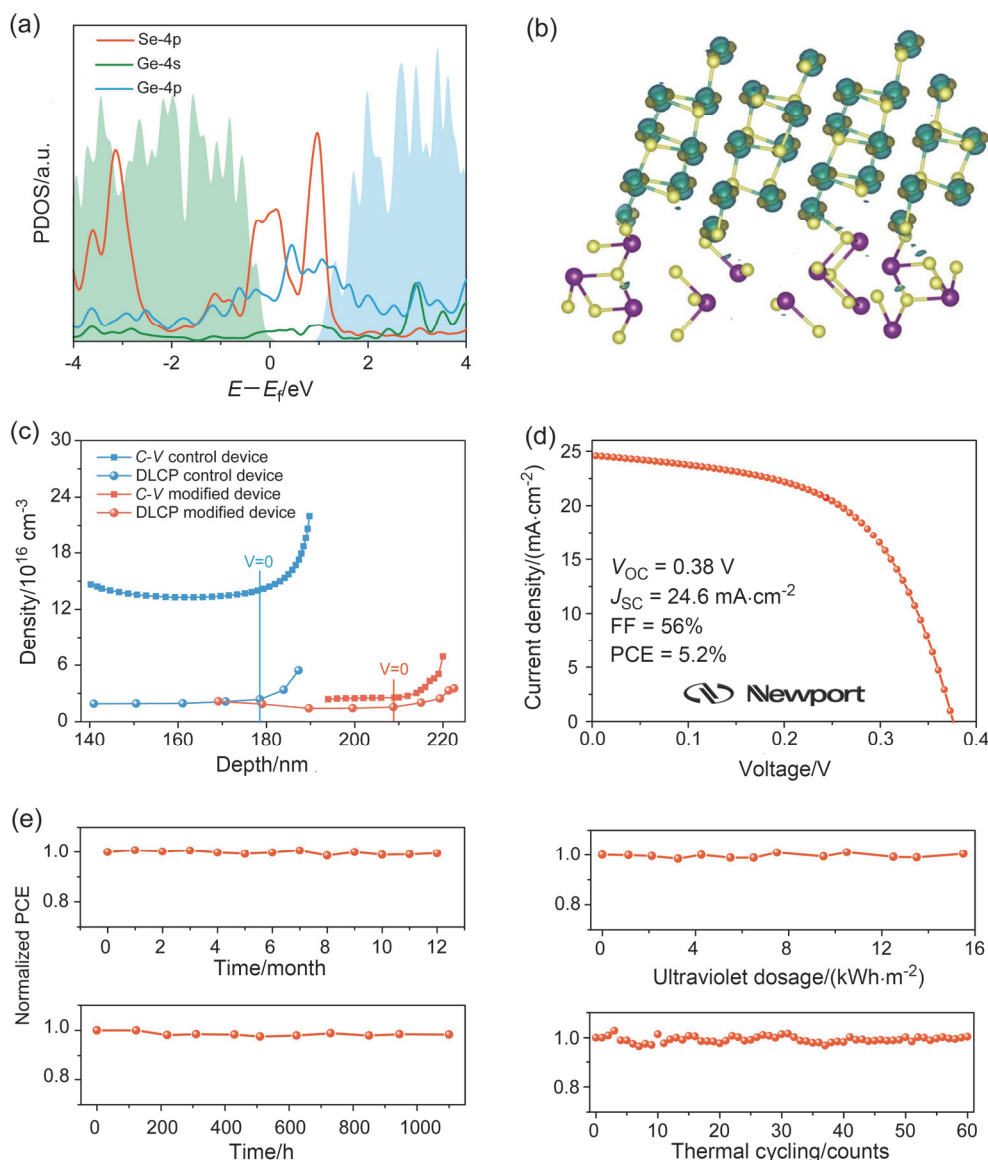


图 6 (a) GeSe (111)晶面的分态密度图、(b)基于密度泛函理论(DFT)计算的 GeSe(111)晶面钝化后的表面缺陷离域图、(c)对照 GeSe 电池和钝化后的 GeSe 电池的电容-电压($C-V$)和驱动级电容分析(DLCP)曲线、(d) Newport 公司认证的 $J-V$ 曲线和(e)未封装 GeSe 太阳能电池的空气稳定性、工作稳定性、紫外光照稳定性、热循环稳定性测试

Figure 6 (a) Partial density of states of (111) surface of GeSe, (b) density functional theory model for delocalized surface defects on GeSe after passivation, (c) $C-V$ and DLCP characteristics of control and modified GeSe devices, (d) $J-V$ curve of GeSe solar cell independently certified by Newport Corporation and (e) long-term air stability, operational stability, ultraviolet photostability and thermal cycling stability measurements of unencapsulated GeSe solar cells

Reproduced from Ref. [25] and [29], copyright 2021 Springer Nature and 2021 American Chemical Society

陷从 $2.10 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 降低至 $2.07 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (图 6c), 界面缺陷降低了大概一个数量级, 钝化效果显著. 与未钝化的器件相比, 钝化后器件效率提升了三倍以上. 从具体性能参数来看, 短路电流和开路电压都有明显提升. 开路电压和短路电流提升的原因是钝化后降低了界面缺陷浓度, 提高了 p-n 结质量. 为了得到更权威的结果, 我们将器件送到美国 Newport 公司进行测试, 认证器件效率为 5.2%, 其中 $V_{OC} = 0.376 \text{ V}$, $J_{SC} = 24.6 \text{ mA cm}^{-2}$, $FF = 56.3\%$ (图 6d), 为目前 GeSe 太阳能电池最高效率[25].

对于太阳能电池器件而言, 除了光电转换效率, 稳定性是另一个非常重要的指标. 由于吸光层薄膜的稳定性会直接影响到器件稳定性, 我们首先研究了 GeSe 薄膜的稳定性. 从 GeSe 薄膜空气中的变温 X 射线衍射 (XRD) 可以看出, GeSe 具有优异的热稳定性和空气稳定性. 这与极易发生氧化的锗基钙钛矿完全不同, 这是由于 GeSe 中 Ge 和 Se 二者电负性接近, 分别为 2.01 和 2.55, 使得 GeSe 具有强共价性及强 Ge—Se 键, 从而造成其优异的稳定性.

我们进一步对 GeSe 薄膜太阳能电池器件的稳定性

进行了研究. 按照国际通用薄膜太阳能电池稳定性测试标准(IEC 61646), 我们测试了 GeSe 电池器件的稳定性. 测试表明, 未封装 GeSe 电池具有优异的空气稳定性、工作稳定性、紫外光照稳定性和热循环稳定性(图 6e), 从而保证了 GeSe 太阳能电池的深入研究价值和良好的应用前景.

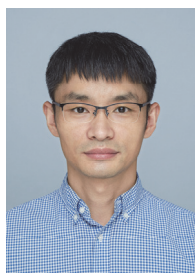
5 结论与展望

主要介绍了我们课题组近几年开发的新型 GeSe 光伏吸收层材料与器件, 系统总结了 GeSe 基本性质、薄膜制备及其太阳能电池研究进展. GeSe 原料绿色无毒, 储量丰富, 稳定性好, 具有优异的光学及电学性质, 如合适的带隙(≈ 1.14 eV)、高吸收系数($> 10^5$ cm $^{-1}$)、高空穴迁移率(128.7 cm 2 ·V $^{-1}$ ·s $^{-1}$)、本征缺陷良性及理论光电转换效率达 30%以上, 适合于制作新型高效、稳定、无毒薄膜太阳能电池. 我们通过具有提纯特性的近空间升华法首次制备了 GeSe 薄膜太阳能电池, 同时通过进一步的界面缺陷钝化, 取得了 5.2% 的国际认证效率, 进展迅速, 同时电池展现出优异的稳定性, 具有良好的应用前景. 然而目前 GeSe 电池效率距离其理论效率极限仍有很大差距, 迫切需要进行进一步对 GeSe 这一全新体系展开深入研究, 以期大幅度提升其器件性能. 后续研究工作可通过进一步提高薄膜结晶质量、优化薄膜生长取向和探寻功函匹配的空穴收集层构建 p-i-n 结构器件等措施对 GeSe 薄膜太阳能电池进行整体协同优化, 提高其器件性能, 从而有望成为一个新的光伏研究热点.

作者简介



闫彬, 北京工业大学材料与制造学部在读博士生, 2021 年进入中国科学院化学研究所胡劲松研究员和薛丁江研究员团队联合培养. 研究方向为无机薄膜太阳能电池.



薛丁江, 中国科学院化学研究所研究员. 研究方向为无机薄膜太阳能电池, 具体包括 GeSe、GeS 及无机钙钛矿薄膜太阳能电池.



胡劲松, 中国科学院化学研究所研究员. 主要从事氢能非贵金属电催化和低成本薄膜太阳能电池研究.

References

- [1] Lee, T. D.; Ebong, A. U. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *70*, 1286.
- [2] Xue, Q.; Sun, C.; Hu, Z.-C.; Huang, F.; Ye, X.-L.; Cao, Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 179 (in Chinese). (薛启帆, 孙辰, 胡志诚, 黄飞, 叶轩立, 曹镛, 化学学报, **2015**, *73*, 179.)
- [3] Zhou, J.-Z.; Xu, X.; Duan, B.-W.; Shi, J.-J.; Luo, Y.-H.; Wu, H.-J.; Li, D.-M.; Meng, Q.-B. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 303 (in Chinese). (周家正, 徐啸, 段碧雯, 石将建, 罗艳红, 吴会觉, 李冬梅, 孟庆波, 化学学报, **2021**, *79*, 303.)
- [4] Burst, J. M.; Duenow, J. N.; Albin, D. S.; Colegrove, E.; Reese, M. O.; Aguiar, J. A.; Jiang, C.-S.; Patel, M. K.; Al-Jassim, M. M.; Kuciauskas, D.; Swain, S.; Alekima, T.; Lynn, K. G.; Metzger, W. K. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16015.
- [5] Liu, S.-C.; Li, Z.-B.; Yang, Y.-S.; Wang, X.; Chen, Y.-X.; Xue, D.-J.; Hu, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18075.
- [6] Sobayel, K.; Shahinuzzaman, M.; Amin, N.; Karim, M. R.; Dar, M. A.; Gul, R.; Alghoul, M. A.; Sopian, K.; Hasan, A. K. M.; Akhtaruzzaman, M. *Solar Energy* **2020**, *207*, 479.
- [7] Yang, K.-J.; Son, D. H.; Sung, S. J.; Sim, J. H.; Kim, Y. I.; Park, S. N.; Jeon, D. H.; Kim, J. H.; Hwang, D. K.; Jeon, C. K.; Nam, D.; Cheong, H.; Kang, J.-K.; Kim, D. H. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10151.
- [8] Wu, J.-P.; Liu, S.-C.; Li, Z.-B.; Wang, S.; Xue, D.-J.; Lin, Y.; Hu, J.-S. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, *8*, nwab047.
- [9] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed December 2021).
- [10] Ibers, J. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 508.
- [11] Wang, W.; Winkler, M. T.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Todorov, T. K.; Zhu, Y.; Mitzi, D. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301465.
- [12] Yang, Y.; Lin, F.-Y.; Zhu, C.-T.; Chen, T.; Ma, S.-P.; Luo, Y.; Zhu, L.; Guo, X.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 217 (in Chinese). (杨英, 林飞宇, 朱从潭, 陈甜, 马书鹏, 罗媛, 朱刘, 郭学益, 化学学报, **2020**, *78*, 217.)
- [13] Li, Z.-Q.; Liang, X.-Y.; Li, G.; Liu, H.-X.; Zhang, H.-Y.; Guo, J.-X.; Chen, J.-W.; Shen, K.; San, X.-Y.; Yu, W.; Schropp, R. E. I.; Mai, Y.-H. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 125.
- [14] Steinmann, V.; Jaramillo, R.; Hartman, K.; Chakraborty, R.; Brandt, R. E.; Poindexter, J. R.; Lee, Y.-S.; Sun, L.-Z.; Polizzotti, P.; Park, H. H.; Gordon, R. G.; Buonassisi, T. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7488.
- [15] Xue, D.-J.; Yang, B.; Yuan, Z.-K.; Wang, G.; Liu, X.-S.; Zhou, Y.; Hu, L.; Pan, D.-C.; Chen, S.-Y.; Tang, J. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1501203.
- [16] Musselman, K. P.; Marin, A.; Mende, L. S.; MacManus-Driscoll, J. L. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2202.
- [17] Xue, D.-J.; Shi, H.-J.; Tang, J. *Acta Phys. Sin.* **2015**, *64*, 038406 (in Chinese). (薛丁江, 石杭杰, 唐江, 物理学报, **2015**, *64*, 038406.)
- [18] Wang, C.; Du, X.; Wang, S.-Y.; Deng, H.; Chen, C.; Niu, G.-D.; Pan, J.-C.; Li, K.-H.; Lu, S.-C.; Lin, X.-T.; Song, H.-S.; Tang, J. *Front. Optoelectron.* **2021**, *14*, 314.
- [19] Tang, R.-F.; Wang, X.-M.; Lian, W.-T.; Huang, J.-L.; Wei, Q.; Huang, M.-L.; Yin, Y.-W.; Jiang, C.-H.; Yang, S.-F.; Xing, G.-C.; Chen, S.-Y.; Zhu, C.-F.; Hao, X.-J.; Green, M. A.; Chen, T. *Nat. Energy* **2020**, *5*, 587.
- [20] Zhou, X.; Zhang, Q.; Gan, L.; Li, H.-Q.; Xiong, J.; Zhai, T.-Y. *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1600177.
- [21] Lu, W.-B.; Fang, Y.-Y.; Li, Z.-B.; Li, S. M.; Liu, S.-C.; Feng, M.-J.; Xue, D.-J.; Hu, J.-S. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 11461.

- [22] Liu, S.-C.; Yang, Y.-S.; Li, Z.-B.; Xue, D.-J.; Hu, J.-S. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 775.
- [23] Xue, D.-J.; Liu, S.-C.; Dai, C.-M.; Chen, S.; He, C.; Zhao, L.; Hu, J.-S.; Wan, L.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 958.
- [24] Wang, X. T.; Li, Y. T.; Huang, L.; Jiang, X.-W.; Jiang, L.; Dong, H.-L.; Wei, Z.-M.; Li, J.-B.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14976.
- [25] Liu, S.-C.; Dai, C.-M.; Min, Y.-M.; Hou, Y.; Proppe, A. H.; Zhou, Y.; Chen, C.; Chen, S.-Y.; Tang, J.; Xue, D.-J.; Sargent, E. H.; Hu, J.-S. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 670.
- [26] Liu, S.-C.; Mi, Y.; Xue, D.-J.; Chen, Y.-X.; He, C.; Liu, X. F.; Hu, J.-S.; Wan, L.-J. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1700141.
- [27] Solanki, G. K.; Deshpande, M. P.; Agarwal, M. K.; Patel, P. D.; Vaidya, S. N. *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, *22*, 985.
- [28] Liu, S.-C.; Li, Z.-B.; Wu, J.-P.; Zhang, X.; Feng, M.-J.; Xue, D.-J.; Hu, J.-S. *Sci. China Mater.* **2021**, *64*, 2118.
- [29] Li, Z.-B.; Yan, H.-J.; Liu, X.-S.; Liu, S.-C.; Feng, M. J.; Wang, X.; Yan, B.; Xue, D.-J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 10249.
- [30] Zhou, Y.; Li, Y.; Luo, J.-J.; Li, D.-B.; Liu, X.-S.; Chen, C.; Song, H.-B.; Ma, J.-Y.; Xue, D.-J.; Yang, B.; Tang, J. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 013901.

(Zhao, C.)