



铜锌锡硫基薄膜太阳能电池研究进展

赵云海^{1,2}, 陈烁¹, 苏正华¹, 罗景庭¹, 章向华², 梁广兴^{1*}

1. 深圳大学物理与光电工程学院, 深圳 518000;

2. Glass and Ceramics Laboratory, Rennes Institute of Chemical Sciences, University of Rennes, Rennes 35000, France

* 联系人, E-mail: lgx@szu.edu.cn

2023-04-24 收稿, 2023-06-15 修回, 2023-06-19 接受, 2023-06-20 网络版发表

国家自然科学基金(62074102)和深圳市高等院校稳定支持计划(20220808165025003)资助

摘要 光伏技术为日益增长的能源需求提供了一种可持续的解决方案. 如今, 各种高性能太阳能电池层出不穷, 由无机材料制成的薄膜太阳能电池已成为太阳能电池的主要类别之一, 在快速发展的光伏市场显示出巨大潜力. 地球上储量丰富且环境友好的锌黄锡矿 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe)被认为是极具可能取代 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)和 CdTe 的新一代光伏材料. CZTSSe光伏器件在过去几年中取得了显著的进步, 最高效率达到14.9%, 但仍远低于CIGS(23.6%)和 CdTe (22.1%). 不理想的前后界面是填充因子难以提高的主要原因之一. 背界面处较厚的 $\text{Mo}(\text{S}, \text{Se})_2$ 层会导致载流子传输势垒并对吸收层的晶体质量产生负面影响; 高密度的界面缺陷、不利的能带匹配以及跨界面的结构不均匀性是导致异质结界面复合的主要因素. 同时, CZTSSe作为最复杂的化合物半导体之一, 其缺陷化学性质比CIGS和 CdTe 更为复杂, 深能级固有缺陷作为复合中心, 导致较短的载流子寿命, 大量缺陷簇引入了相当大的电位波动. 由于低的填充因子和大的开路电压亏损, 目前CZTSSe基太阳能电池的性能停滞不前. 本文关注于界面工程、阳离子取代、硒化热处理及后退火等使CZTSSe基器件效率逐步提高的工艺, 综述了近年来提升CZTSSe基光伏器件性能的最先进策略及其作用机制, 并对本领域未来的发展进行了展望.

关键词 薄膜太阳能电池, 铜锌锡硫硒, 效率提升机制, 界面工程, 缺陷钝化

解决日益突出的能源短缺和环境污染问题是实现可持续发展的迫切需要. 太阳能作为一种取之不尽的可再生能源, 其开发利用对缓解能源问题和环境问题具有重要的科学意义. 薄膜光伏器件的效率提高机制是可再生能源领域的主要课题之一^[1~6]. 薄膜光伏(photovoltaic, PV)技术比硅(Si)太阳能电池具备更多的通用性, 因为它拥有引人注目的特性: 质量轻、与柔性和刚性衬底兼容并且与不透明和半透明结构兼容. 与制备工艺已经达到成熟先进水平的 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)和 CdTe 太阳能电池相比, 锌黄锡矿(kesterite)铜锌锡硫薄膜光伏器件因其元素储量丰富、稳定无毒等优势吸引

了人们的兴趣, 未来具有更高的低成本大规模生产潜力^[7~9].

铜锌锡硫薄膜太阳能电池以锌黄锡矿结构的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)以及合金 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe)为吸收层材料(图1), 其晶体结构来源于CIGS, 由CIGS中的两个III族阳离子替换为一个II族(Zn)和一个IV族(Sn)阳离子, 与CIGS具有相似的晶格和能带结构. 因此, 锌黄锡矿继承了高吸收系数、带隙可调、固有p型电导率等优点, 同时又具有无毒且元素储量丰富的新优点, 是有希望实现高效、稳定、安全环保、价格低廉的新一代薄膜光伏技术^[10~12].

引用格式: 赵云海, 陈烁, 苏正华, 等. 铜锌锡硫基薄膜太阳能电池研究进展. 科学通报, 2023, 68: 4662~4673

Zhao Y H, Chen S, Su Z H, et al. Research progress of kesterite solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 4662~4673, doi: [10.1360/TB-2023-0395](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0395)

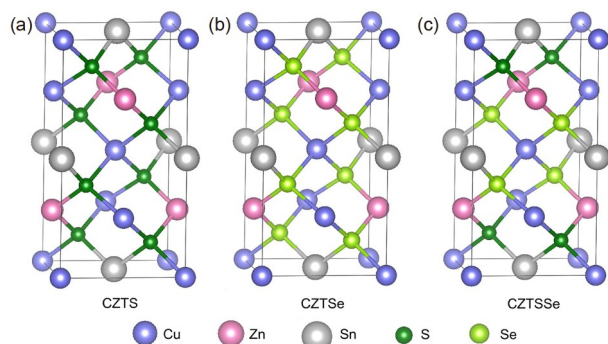


图1 锌黄锡矿材料原子结构示意图。(a) CZTS; (b) CZTSe; (c) CZTSSe

Figure 1 Schematic diagram of the atomic structure of kesterite materials. (a) CZTS; (b) CZTSe; (c) CZTSSe

1 铜锌锡硫基薄膜太阳能电池制备方法

铜锌锡硫吸收层的制备方法主要分为真空法和非真空法, 针对真空法如溅射和共蒸发工艺的研究较早^[13,14]。相比于使用多靶材的共溅射, 化合物靶材更加简单实用, 但是一般情况下, 溅射得到的薄膜相对化合物靶材的成分偏离依赖于溅射条件, 必须严密控制靶材的成分比例以及溅射条件。共蒸发工艺可以通过元素通量、基底温度以及原材料纯度等对薄膜进行很好的控制, 然而真空法的高成本和高能耗限制了大规模工业化生产。相较之下, 非真空溶液法在前驱体化合物的选择、前驱体薄膜堆积方式、掺杂和合金化等方面具有更大的选择空间, 更便于调控材料性质并且成本更低^[15,16]。

研究者基于真空以及非真空工艺对铜锌锡硫基薄膜太阳能电池的薄膜晶粒生长机理、阳离子掺杂、前后界面钝化、异质结退火进行研究, 对“高开路电压损失”的关键原因和机制有了进一步的认识。图2(a)汇总了效率超过12%的溶剂体系效率进程。图2中高效器件的制备单位信息如下: 国际商用机器公司(IBM)、加州大学洛杉矶分校(UCLA)、河南大学(HENU)、深圳大学(SZU)、南京邮电大学(NJUPT)、中国科学院物理研究所(IOP, CAS)、中国科学院长春应用化学研究所(CIAC, CAS)、河北大学(HBU)。最早用于制备铜锌锡硫薄膜太阳能电池吸收层材料的溶剂体系是肼溶液, 由于肼溶液挥发后不存在碳残留, 因此吸收层结晶性良好, 由此制备得到效率为12.6%的器件一度成为世界纪录的长期保持者^[17]。之后, 随着其他溶剂体系的开发以及优化, CZTSSe器件效率屡创新高, 肼溶液由于剧毒

且易爆炸的特性被淘汰。目前制备高效CZTSSe器件常用的溶剂体系包括乙二醇甲醚(2-Me)体系^[18]、二甲基亚砜(DMSO)体系^[19]、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)体系^[20]和乙二胺(EDA)+1,2-乙二硫醇(EDT)体系^[21]、巯基乙酸(TGA)体系^[22]等, 基于这些溶液体系的工艺均制备得到了效率高于12%的铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池。6种不同的溶剂体系达到了12%的效率: 巯基乙酸溶液基(13.50%, IOP, CAS)^[22]、乙二胺+乙二硫醇溶液基(12.35%, HENU)^[23]、乙二醇甲醚溶液基(14.10%, IOP, CAS)^[24]、肼溶液基(12.60%, IBM)^[17]、二甲基亚砜溶液基(13.0%, NJUPT)^[25]、N,N-二甲基甲酰胺+二甲基亚砜溶液基(12.26%, HBU)^[26]。

2023年5月, 中国科学院物理研究所孟庆波团队获得了14.9%的电池效率, 是目前CZTSSe领域的最高效率(<https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>), 然而这仍然远远低于CIGS。目前, 限制铜锌锡硫太阳能电池性能的主要障碍是较大的开路电压(V_{oc})-S-Q亏损(S-Q为肖克利-奎瑟极限, 定义为相对于肖克利-奎瑟极限的 V_{oc} 电压差), 冠军CZTSSe ≈ 344 mV, 而冠军CIGS ≈ 104 mV^[1]。与此同时, 铜锌锡硫太阳能电池的填充因子也距S-Q极限有较大差距, 大的开压亏损和低的填充因子导致CZTSSe目前的最高效率仍小于S-Q极限的50%。这通常归因于不良的前后界面以及大量深能级缺陷, 异质结能带不匹配和背界面硫硒化铜层过厚也是导致载流子复合的主要原因, 吸收层内的大量有害电子缺陷导致明显的能带或电位波动、较短的少数载流子寿命以及相关的严重体相和界面复合^[18,27-29]。为了突破这一瓶颈, 研究人员付出了不懈努力, 对铜锌锡硫的薄膜晶粒生长机理、阳离子掺杂、前后界面钝化等方面进行了深入研究。

2 铜锌锡硫基太阳能电池效率提升研究进展

2.1 界面工程

常用的CdS/CZTSSe异质结结构继承自CIGS太阳能电池, 在过去10年中极大地促进了CZTSSe太阳能电池的快速发展^[30,31]。然而, 理论计算和最近的表征都表明, CdS缓冲层并不适用于高带隙的CZTSSe太阳能电池, 因为异质结界面处的“悬崖”样导带偏置(conduction band offset, CBO)会加剧界面复合。此外, CdS缓冲层寄生所造成的大量光电流损失导致了相当大的效率损失。因此, 为了进一步提高 V_{oc} , 特别是对于纯硫化物CZTS太

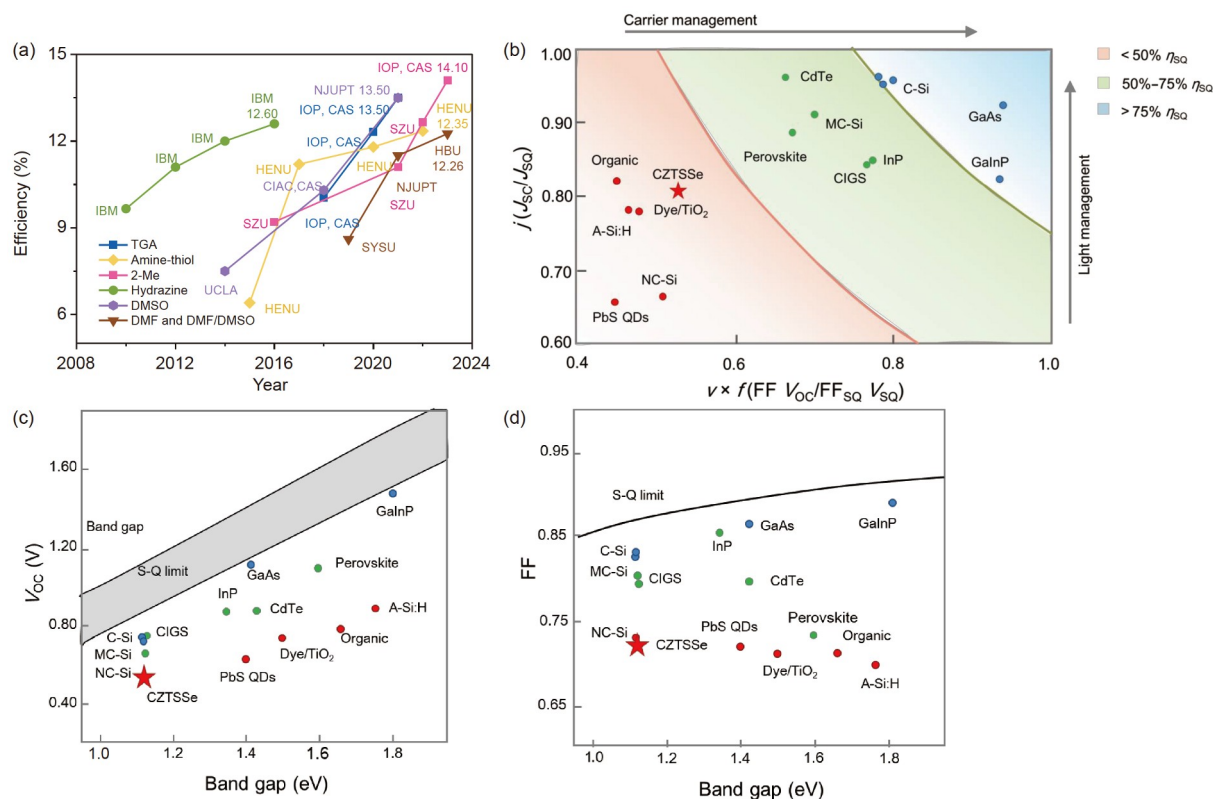


图 2 高效CZTSSe器件效率演变以及其与S-Q极限的对应关系。(a) 溶液工艺制备的高效CZTSSe器件效率演变；(b) 部分纪录电池器件所达到的 J_{sc} (短路电流密度)、 $V_{oc} \times FF$ (填充因子)和对应S-Q极限的百分比^[3]；(c), (d) 世界纪录电池 V_{oc} 和FF与其S-Q极限的对应关系^[3]
Figure 2 Evolution of efficiency of high efficiency CZTSSe devices and corresponding relationship with S-Q limit. (a) Efficiency evolution of high-efficiency CZTSSe devices prepared by the solution process; (b) the percentage of J_{sc} (short-circuit current density), $V_{oc} \times FF$ (fill factor) and corresponding S-Q limit achieved by the battery device is partially recorded^[3]; (c), (d) the correspondence between the V_{oc} and FF of the world record battery and its S-Q limit^[3]

阳电池，有必要选择具有合适导带边缘的替代缓冲层。最近，为了优化异质结界面，Xu等人^[32]提出了一种新的Zn掺入策略来沉积梯度组成的三元 $Zn_xCd_{1-x}S$ 缓冲层(图3(a))。梯度元素组成的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 缓冲层的应用在CZTSSe/缓冲层界面上构建了梯度导带能带构型，极大地减少了界面复合。抑制异质结界面复合有助于提高开路电压和器件性能，基于梯度成分 $Zn_xCd_{1-x}S$ 缓冲层的CZTSSe太阳能电池效率为12.35%。同时，对“低毒”的追求促使研究人员开发无Cd缓冲层。在这方面，已经提出了原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)处理的 $(Zn,Sn)O$ (ZTO)缓冲层，迄今为止，效率最高可达11%^[33]。

除了对缓冲层进行优化之外，调控CdS/CZTSSe异质结界面也是提升器件性能的可行方法之一。Wang等人^[34]提出了一种由原子层沉积氧化铝(ALD- Al_2O_3)和 $(NH_4)_2S$ 处理组成的体相和异质结界面的协同优化策略(图3(b))。该策略将深能级的 Cu_{Zn} 缺陷转化为较浅的 V_{Cu}

缺陷，提高了结晶度，同时通过去除Zn和Sn相关杂质并引入S，优化了吸收层表面，从而有效地钝化了体相和异质结界面处的缺陷，延长了少数载流子寿命，增加了耗尽区宽度，促进了载流子收集，减少了电荷损失。 V_{oc} 亏损由0.607 V降低到0.547 V，平均FF由64.2%提高到69.7%，由此制备了效率高达13.0%的CZTSSe太阳能电池。

除了对前界面进行优化之外，背接触界面的优化也是提高CZTSSe薄膜太阳能电池性能的关键。不良的CZTSSe/Mo背界面导致分解反应，形成二次相和空洞，严重恶化吸收层结晶性和背界面的质量，是导致光生载流子复合的另一重要因素。Ji等人^[35]将自耗尽的CuSCN层作为Mo/CZTS界面的中间层引入，以提高背接触质量(图3(c))，抑制硒化过程中Mo和Se之间的不良反应，减少了 $Mo(S,Se)_2$ 的厚度，消除了吸收体的多层结晶。CZTSSe吸收层载流子复合减少，载流子密度增加，功函数增加，功率转换效率达到11.1%。Zhao等人^[2]通

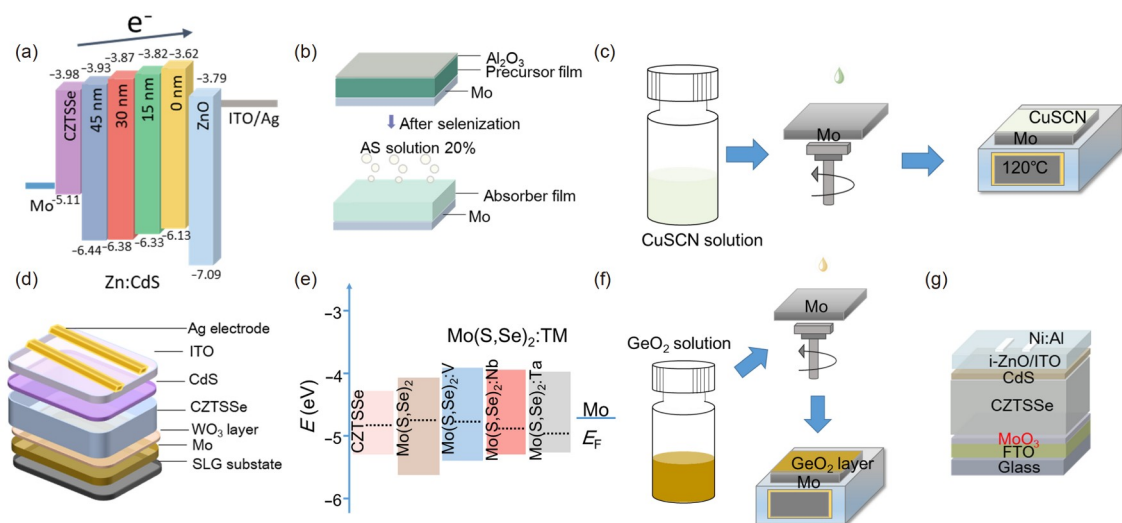


图3 高效界面工程示意图。(a) 梯度组成的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 缓冲层的能带结构示意图^[32]；(b) 原子层沉积氧化铝和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 处理实验示意图^[34]；(c) Mo玻璃上旋涂CuSCN的结构示意图^[35]；(d) 具有 WO_3 中间层的CZTSSe器件结构示意图^[2]；(e) CZTSSe/ $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$ /Mo背电极能带示意图^[29]；(f) 旋涂 GeO_2 前驱体溶液制备 GeO_2 层的CZTSSe器件结构示意图^[36]；(g) 具有 MoO_3 界面层和FTO透明电极的CZTSSe器件结构示意图^[37]

Figure 3 Schematic of the efficient interface engineering. (a) Diagram of the band structure of the $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ buffer layer composed of gradients^[32]. (b) schematic diagram of the atomic layer deposition of alumina and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ treatment experiments^[34]. (c) schematic structure of spin-coated CuSCN on Mo glass^[35]. (d) structure of CZTSSe devices with WO_3 intermediate layer^[2]. (e) schematic diagrams of the energy band alignment at CZTSSe/ $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$ /Mo back contact^[29]. (f) schematic structure of the CZTSSe device with GeO_2 layer derived from spin-coating GeO_2 precursor solutions^[36]. (g) schematic structure of CZTSSe device with MoO_3 interface layer and FTO transparent electrode^[37]

过在背界面引入 WO_3 中间层，有效地抑制了前期硒化过程中吸收层与背电极之间的不良界面反应，从而获得了高质量的晶体，较好地解决了传统的相偏析、吸收体空洞、后界面 $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$ 过厚等问题，大大减少了体相和界面处的复合(图3(d))。由于增加了少数载流子扩散长度，降低了后界面接触势垒高度，减少了深能级受体缺陷，从而系统地提高了 V_{OC} 和FF，器件的光电转换效率达到了12.66%。Fu等人^[23]通过对Mo背电极原位掺杂VB族元素(TM = V, Nb, Ta) $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$ 建立了一个电良性的背表面场，反应生成的 V_{Mo} 、 Nb_{Mo} 或 Ta_{Mo} 浅受体可以将 $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$ 的弱n型电导率转化为p型电导率，并提高其功函数和空穴浓度(图3(e))。p型吸收层接触，形成良性的欧姆接触，有利于下带弯曲，从而加速空穴的抽取，减小界面复合，将效率提高到12.72%。Wang等人^[36]通过在Mo衬底上直接引入薄的 GeO_2 层，使冠军器件的效率高达13.14%(图3(f))。这种方法可以同时调节CZTSSe吸收层背界面并抑制体相缺陷，锗在硒化过程中同时向CZTSSe吸收层和背界面的 MoSe_2 层双向扩散：部分Ge元素从 GeO_2 扩散到CZTSSe吸收层，形成Ge掺杂的吸收层，这可以显著降低缺陷密度和带尾，并通过相对较高的空穴浓度促进准费米能级的分裂；此外，少量Ge元素参与了背界面 MoSe_2 的形成，从而增强了

MoSe_2 的功函数，有效地分离了光生载流子。Zhou等人^[37]针对FTO(掺杂氟的 SnO_2 透明导电玻璃， $\text{SnO}_2:\text{F}$)衬底进行透明电极的研究，实验结果表明，引入 MoO_3 界面层能够将透明衬底的器件效率从7.02%提高到9.56%(图3(g))。研究表明，这种改善源于薄膜硒化过程中 MoO_3 向 MoSe_2 的转变，并在吸收层背面引发了结晶，同时防止了吸收层表面的晶粒过大。这是首次在透明电极上展示了高效的铜锌锡硫太阳能电池，为铜锌锡硫太阳能电池的发展开辟了新的机会。

为了减少CZTSSe/CdS前界面光生载流子复合损耗，Lou等人^[38]采用旋涂方法，在CdS缓冲层的顶部引入一层薄的PCBM([6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯)层作为电子萃取层，以修饰界面性能。PCBM层可以减小CdS膜的粗糙度，使其更加平滑，从而有利于形成致密而平坦的窗口层。此外，由于吸收层的能带向下弯曲，空间电荷区变宽，这种CZTSSe/CdS/PCBM结构还可以加速载流子的分离和萃取，并阻挡前界面上的空穴，获得了12.87%的全面积效率。

2.2 阳离子取代

阳离子取代能够有效减少CZTSSe器件中的深能级缺陷及缺陷簇，降低阳离子无序，提升器件性能。通

过阳离子取代工艺获得的高效器件信息展示在表1中^[24,25,39~53]。Ag取代是目前公认的缓解铜锌锡硫硒太阳电池中Cu/Zn相关缺陷、静电波动和复合中心的有效方法^[39~41]。但在CZTSSe体相中引入过量的Ag会导致载流子浓度降低,导电性变差。Cui等人^[42]利用AgF后处理将高浓度Ag掺入吸收层表面,有效地减小了表面的复合中心,增加了耗尽区宽度,增大了p-n结附近的能带弯曲。因此,AgF-PDT器件最终达到了最大的效率(12.34%)。Enkhbat等人^[43]为了避免Ag引入过量造成的负面影响,提出在前界面、后界面和前/后双界面处将Ag局部置换到CZTSSe中的方法。前界面钝化有效地减少了Cu/Zn相关的缺陷,进一步抑制了界面/体相复合,而后界面钝化改善了后界面的晶粒生长,增强了载流子的输运。通过采用双界面Ag钝化方法,Ag取代器件的功率转换效率达到了12.43%。Gong等人^[25]基于二甲基亚砷(DMSO)溶剂体系将Ag掺入到吸收层中,可以促进直接相变晶粒生长,并形成晶粒尺寸均匀且缺陷较少的CZTSSe吸收层。Ag⁺和Cu⁺在DMSO溶液中的配位化学性质相同,导致ACZTSSe与CZTSSe的反应路径相同,从而对Cu_{Zn}缺陷及其缺陷簇(2Cu_{Zn}+Sn_{Zn})和深能

级缺陷Cu_{Sn}产生明显的抑制。冠军器件效率为13.5%,达到了创纪录的低开路电压亏损(64.2%)。更有趣的是,Sun等人^[44]展示了一种通过使用n型Ag₂ZnSnS₄实现表面改性CZTSSe吸收层的策略。Ag在铜锌锡硫薄膜器件中起到了表面反转和前沿梯度分布的作用,不仅使吸收层具有良好的载流子输运效果,降低了电子空穴复合的概率,而且通过增加耗尽区宽度来促进载流子分离,从而大大提高了V_{OC}和J_{SC}。冠军CZTSSe太阳电池的效率高达12.55%。Yin等人^[45]在掺Ag的基础上引入La³⁺,通过形成浅能级的La_{Cd}和La_{Sn}缺陷,CdS缓冲层与CZTSSe吸收层中的电子和空穴浓度明显提高,有效改善了异质结的电学性能和界面电荷转移,由此获得了13.9%的高电池效率。

除了Ag之外,Ge取代也是抑制深能级Sn_{Zn}反位缺陷的有效方法。Deng等人^[46]证明了Ge取代后的CZTSSe吸收层Sn_{Zn}缺陷的能级和浓度显著降低,并且锗的引入还促进了CZTSSe薄膜的晶粒生长,形成了高质量的吸收层,因此器件效率提升至11.48%。除此之外,Zhang等人^[47]还发现,GeSe₂沉积后处理能够钝化深能级缺陷和异质结带尾态,Ge⁴⁺能够迁移到吸收器前表

表1 基于阳离子掺杂的CZTSSe太阳电池的研究进展

Table 1 The summary of CZTSSe solar cells based on cation doping

参考文献	沉积方法	溶剂体系	阳离子	阳离子源	取代方法	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	PCE ^{a)} (%)
[39]	旋涂法	乙二醇+乙二硫醇	Ag ⁺	AgNO ₃	前驱体溶液	36.20	0.464	66.50	11.20
[40]	旋涂法	去离子水	Ag ⁺	AgNO ₃	前驱体溶液	29.41	0.472	60.00	8.28
[41]	溅射		Ag ⁺	AgNO ₃	前驱体溶液	28.10	0.619	64.50	11.20
[42]	旋涂法	乙二醇甲醚	Ag ⁺	AgF	沉积后处理	36.64	0.496	67.89	12.34
[43]	化学喷雾法	去离子水	Ag ⁺	AgNO ₃	前驱体溶液	37.93	0.502	65.31	12.43
[25]	旋涂法	二甲基亚砷	Ag ⁺	AgNO ₃	前驱体溶液	34.60	0.540	72.30	13.50
[44]	旋涂法	二甲基亚砷	Ag ⁺	AgNO ₃	前驱体溶液	35.00	0.526	68.20	12.55
[45]	旋涂法	乙二醇甲醚	Ag ⁺ +La ³⁺	AgCl	前驱体溶液+连续离子层吸附法	35.80	0.550	71.00	13.90
[46]	旋涂法	乙二醇+乙二硫醇	Ge ⁴⁺	Ge	热蒸发	34.77	0.491	67.23	11.48
[47]	旋涂法	乙二醇+乙二硫醇	Ge ⁴⁺	GeSe ₂	沉积后处理	37.17	0.470	69.95	12.22
[24]	共蒸发法		Ge ⁴⁺	Ge+GeSe ₂	共硒化	32.30	0.527	72.70	12.30
[48]	溅射		Ge ⁴⁺ +Cd ²⁺	Ge+CdSO ₄	溅射+化学水浴沉积	36.80	0.479	66.10	11.60
[49]	溅射		Li ⁺	LiCl	溶液浸泡	34.00	0.484	64.20	10.70
[50]	旋涂法	二甲基亚砷	Li ⁺	LiTFSI	前驱体溶液	40.10	0.477	69.00	13.20
[51]	旋涂法	乙二醇+乙二硫醇	Ga ³⁺	Ga	前驱体溶液	34.78	0.515	68.55	12.30
[52]	旋涂法	乙二醇甲醚	Ti ⁴⁺	TiCl ₄	前驱体溶液	39.43	0.505	61.45	12.07
[53]	旋涂法	乙二醇甲醚	Ag ⁺ +Ti ⁴⁺	AgCl+TiCl ₄	前驱体溶液	37.49	0.530	64.04	12.73

a) PCE: Photoelectric conversion efficiency, 光电转换效率

面,对抑制 Cu_{Sn} 深缺陷和 $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}})$ 缺陷团簇起到积极的作用,从而大大降低了CZTSSe光伏器件的严重界面非辐射载流子复合.在最佳处理条件下,CZTSSe太阳能电池效率为12.22%,主要得益于 V_{OC} 和FF的增加.Kim等人^[54]通过共蒸发的方式引入Ge元素,同时在硒化时加入 GeSe_2 、 SnSe_2 和Se来控制硒化环境,获得了12.3%的器件效率.通过控制Ge/(Sn+Se)比,减少了带尾,从而改善了 V_{OC} 亏缺.He等人^[48]通过将少量的Ge和Cd合并到CZTSSe吸收体中获得了11.6%的效率.他们认为,Ge的掺入能够有效提高p型掺杂,从而通过增强准费米能级分裂,成功地提高了CZTSSe体相中的电导并减少了复合,而Cd的掺入则大大减少了结区附近的缺陷,使耗尽区宽度更大,载流子收集效率更高.

CIGS的发展经验证明碱金属对效率提升起着至关重要的作用,并且重碱金属作用更佳^[55-57],但是研究人员发现引入轻碱金属对CZTSSe的性能提升更有效.钠钙玻璃基底中的Na在硒化过程中扩散至吸收层中能够改善晶体质量,Li掺入CZTSSe中也被实验证明可以有效地提高光电器件的电学性能^[58,59].He等人^[49]证明,通过Li-PDT能够使锂被均匀地结合到晶粒内部,不在晶界处偏析,从而占据CZTSSe吸收层中具有高溶解度的Zn位,产生高密度的 Li_{Zn} 反位,其受体能级比内在显性缺陷(Cu_{Zn} 反位)浅.结果表明,获得了p型掺杂较好的CZTSSe吸收体,填充因子显著提高,开路电压和短路电流密度均有相应提高,效率由9.3%显著提高到10.7%.Zhou等人^[50]针对传统锂离子盐溶解度低、难以直接引入前驱体溶液的问题,首次将有机锂盐 LiTFSI (双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂)引入到CZTSSe太阳能电池的制备中.在硒化过程中, LiTFSI 在早期分解为 LiF ,并与Se结合形成 Li-Se 液态助熔剂中间体,促进相变和晶体生长,形成晶粒更大、空隙更少的致密CZTSSe薄膜,从而使吸收层具有更好的表面形貌和电学性能,光电转换效率达到13.2%.

Du等人^[51]利用Ga掺杂来解决 Sn_{Zn} 反位和 $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ 缺陷团簇存在导致的开路电压亏损大与效率低的问题.理论计算表明, Ga^{3+} 占据Zn和Sn位,通过向上移动费米能级,对抑制 Sn_{Zn} 深能级供体缺陷的形成具有良好的作用.此外,Ga掺杂还可以形成缺陷掺杂簇,如 $\text{Ga}_{\text{Zn}}+\text{Cu}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Ga}_{\text{Zn}}+\text{Ga}_{\text{Sn}}$,这对抑制带尾态也有积极作用,使器件效率提升至12.3%.Farooq等人^[52]发现,在CZTSSe中引入Ti可以显著改善薄膜形貌,增大晶粒尺寸,抑制 Cu_{Sn} 缺陷,将器件效率从9.48%提高到12.07%.

同时,Chen等人^[53]提出使用Ag和Ti双阳离子取代CZTSSe,分别占据部分Cu和Sn晶格位.Ag的引入可以提高CZTSSe薄膜的密度和结晶度,同时降低 Cu_{Zn} 受体缺陷的浓度,Ti取代可以有效地消除细小晶粒,降低 Cu_{Sn} 和 $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}})$ 缺陷以及核心层缺陷的密度.在双阳离子取代的条件下,冠军CZTSSe器件得到了12.73%的效率.这些阳离子取代的结果为进一步提高CZTSSe太阳能电池效率提供了新的思路.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)薄膜电池具有高开压的优点,最高效率保持在11%^[60].最近,Fan等人^[61]针对CZTS太阳能电池中严重的带尾态问题,系统研究了Cd取代Zn对器件的影响.他们在采用优化的硫化工艺和优化的比例($\text{Cu}/\text{Cd}+\text{Sn}$)及温度的基础上,获得了结晶质量良好且单相组成的 $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (CCTS)薄膜.缺陷分析表明Cd取代Zn可以有效减少深能级缺陷和缺陷簇,并降低Urbach能、带隙波动和静电势.CCTS薄膜太阳能电池的效率超过10%,这是迄今为止Cd取代Stannite基太阳能电池的最高效率.Yuan等人^[62]通过在溅射前驱体底部引入Ge合金CZTS纳米颗粒层,在高温硫化阶段形成富Cu、富Sn的液相,提出了一种液相辅助晶粒生长的模型,在这种条件下形成了大晶粒贯穿的CZTS吸收体,同时吸收层的电学性能不受影响.这种方法可以有效去除有害晶界,促进晶粒生长,从而大大提高载流子收集效率,减少非辐射复合.该研究得到了效率为10.3%的无Cd绿色高效的CZTS器件.

2.3 退火工艺

基于溶液工艺制备的CZTSSe太阳能电池具备低成本、便于组分调控以及能够进行卷对卷生产等一系列优点,是目前获得高性能CZTSSe器件的主要途径.高温硒化退火过程是吸收层结晶性好坏的决定性因素,研究人员对退火过程、晶粒生长机理以及由此导致的器件性能优化进行了详细研究.Cui等人^[63]利用 $\text{Cu}^{2+}+\text{Sn}^{2+}$ 氧化还原体系和预退火温度的协同优化,提出了实现CZTSSe单层大晶粒的新策略(图4(a)).他们研究了预退火温度对吸收层晶体质量的影响,提出不同预退火温度对应的不同结晶过程,确定430°C这一优化温度能够获得具有单层大晶的吸收层.冠军器件表现出11.76%的光电转换效率.除了预硒化外,研究发现,两步硒化以及硒化后两步冷却过程也对晶粒生长和效率提升有帮助.Yin等人^[64]通过协同利用高低温硒化在促进CZTSSe相形成、引入有利点缺陷态、配置界面能

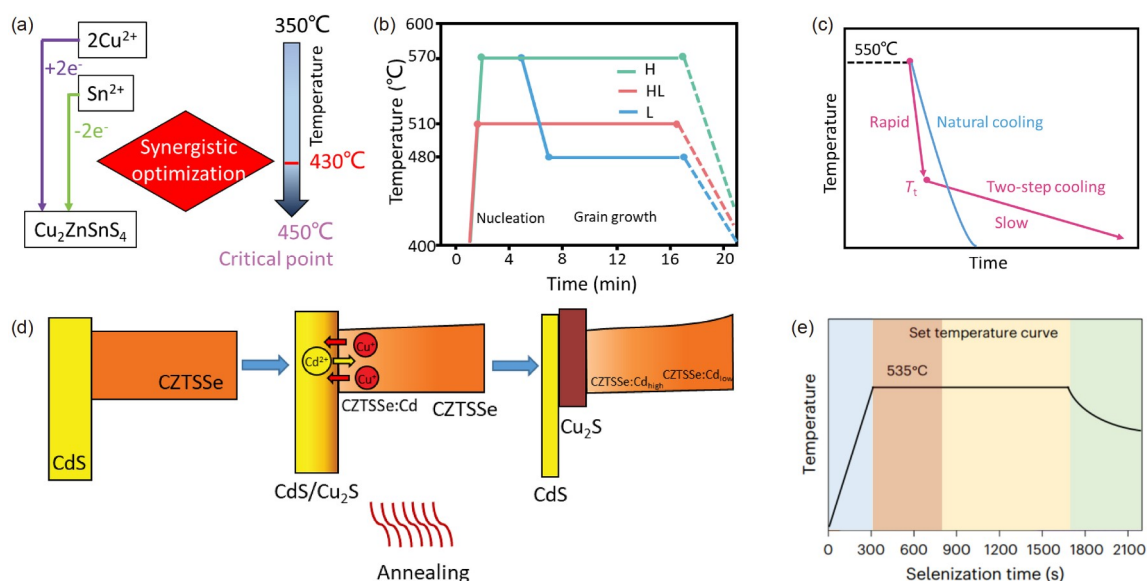


图4 退火工艺示意图。(a) 氧化还原反应与预退火温度协同优化原理示意图^[63]；(b) 3种不同硒化过程的温度分布示意图^[64]；(c) 硒化冷却过程的温度示意图^[65]；(d) CdS/CZTSSe的能带图， Cu^+ 和 Cd^{2+} 离子在异质结退火过程中的扩散示意图^[66]；(e) 在退火过程的退火阶段施加正压示意图^[24]

Figure 4 Annealing process diagram. (a) Schematic of synergistic optimization with redox reaction and pre-annealing temperature^[63]. (b) the schematic temperature profile of three different selenization processes^[64]. (c) the temperature profile of the cooling process of the selenization^[65]. (d) the energy band diagrams of CdS/CZTSSe, and the schematic of the diffusion of Cu^+ and Cd^{2+} ions during heterojunction annealing^[66]. (e) diagram of applying positive pressure at the annealing stage of the annealing process^[24]

带结构和保持良好表面微观结构方面的优势，实现了12.5%的电池效率(图4(b))。Geng等人^[65]报道了一种便捷的硒化两步冷却策略(图4(c))，可以协同抑制 Cu_{Zn} 和 Sn_{Zn} 缺陷与缺陷簇。从硒化温度到转弯温度的分段快速冷却可以抑制Sn的挥发，抑制相应的Sn相关缺陷，而在随后的温度分段缓慢冷却可以降低Cu-Zn无序程度。得益于两步冷却的协同效应，吸收体中 Sn_{Zn} 和 Cu_{Zn} 缺陷及其缺陷团簇($2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$)的浓度显著降低，同时降低了带尾效应，提高了光伏器件的载流子收集效率。最后，改进器件的开路电压为505.5 mV，效率为12.87%。这些结果说明了控制CZTSSe的结晶生长对提高器件性能的意义。

此外，具有带隙梯度的吸收层不仅能有效地驱动载流子收集，而且能改善光的收集。然而，由于高温硒化过程中阳离子扩散速率相似，在CZTSSe结构薄膜中实现这种带隙梯度结构非常困难。Guo等人^[66]设计并成功地实现了通过硒化后退火来实现带隙梯度(图4(d))。这种退火工艺促进了 Cu^+ 与 Cd^{2+} 在异质结界面的固态离子交换反应，n型CdS被部分转换为p型 Cu_2S ，吸收层表面的CZTSSe被转换为Cd取代的CZTSSe，从而形成了具有带隙梯度的CZTSSe太阳电池，不仅优化了电子

输运，而且减少了载流子的复合，功率转换效率达到12.25%。而Gong等人^[67]认为，沉积CdS时 Cd^{2+} 占据Zn位点以及Zn进入CdS会产生一个有缺陷且晶格不匹配的界面。Kesterite/CdS结的低温退火能够驱动 Cd^{2+} 从吸收体迁移回CdS， Zn^{2+} 从吸收层体相迁移到表面，实现梯度组成并重建外延界面。这种改善大大减少了界面复合，提高了器件开路电压和填充因子，实现了12.96%的认证效率。

Zhou等人^[24]在退火过程的初始阶段(图4(e)中红色部分)，在反应腔室内施加正压来调节Ag合金CZTSSe的相转变动力学。硒分压降低减小了晶体形成初期硒分子与kesterite前驱体碰撞的概率，导致前驱体通过一个步骤转化为CZTSSe，没有形成二次相。与传统的硒化方法相比，CZTSSe晶体在相对较高的温度下形成，获得了高结晶度、具有较少缺陷的kesterite薄膜，器件效率为14.1%。

在纯硒化 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)材料中，缺陷诱导的电子俘获效应比在CZTS材料中弱。同时，较少孤立的深能级供体缺陷降低了CZTSe中复合中心的浓度。因此，相比较之下，CZTSe具有较低的开路电压亏损(约0.6 eV)，然而仍远大于CIGS太阳电池(约0.4 eV)。Li等

人^[68]使用磁控溅射制备了CZTSe薄膜,在H₂Se和Ar混合气氛下进行硒化。对沉积态的CZTSe吸附剂在不同温度下进行了退火处理。当吸收层在575°C退火时,获得的CZTSe太阳能电池效率最高为11.95%。Li等人^[69]制备得到了效率为12.45%的CZTSe器件。他们将多种微观和宏观特征与三维器件模拟集成在一起,对这一先进器件的微观载流子损耗机制进行了研究。结果表明,CZTSe薄膜具有相对较长的晶内电子寿命(10~30 ns)和较小的通过带隙和/或静电势波动的复合损失。该项研究发现,CZTSe的有效少数载流子寿命主要由较大的晶界复合速度(-10^4 cm s^{-1})决定,这是目前器件性能的主要限制因素。

2.4 柔性器件

柔性CZTSSe太阳能电池由于其无毒、轻量化和高稳定性等优点,在便携式设备、军事领域和建筑集成光伏等领域具有巨大的应用潜力。Yan等人^[70]通过在CZTSSe溶液中加入LiOH来研究Li的掺杂效应(图5(a)),发现Li掺杂可以有效钝化非辐射复合中心,减少CZTSSe薄膜的带尾,制备的柔性CZTSSe太阳能电池的效率为9.68%。另外,Xie等人^[71]开发了一种通过蒸发前硒化来提高CZTSSe层质量的硒化技术,在硒化过程开始时提供饱和硒蒸气以促进结晶过程,大大缩短了高温退火时间。最终柔性CZTSSe太阳能电池的功率转换效

率提升到10.24%(图5(b))。Yang等人^[72]使用溅射工艺制备CZTSSe前驱体薄膜,发现通过溅射时在Zn层上添加NaF层,限制了Zn的扩散,抑制了Cu-Zn合金的形成,从而能够改变硒化时的晶粒生长,可获得11.19%的柔性CZTSSe太阳能电池效率(图5(c))。此外,有趣的是,Deng等人^[73]在柔性钼箔衬底上设计了对称的双面CZTSSe太阳能电池,这种结构可以有效地收集室内能量。这种器件采用双面沉积技术制造,以确保双面一致性并节省成本。在标准太阳光下,柔性CZTSSe太阳能电池正面和背面的效率分别为9.3%和9%(图5(d))。双面CZTSSe太阳能电池并联实现多方向光双面输出电流叠加,显著提高面积利用率,这些成果和方法有望扩大室内光伏应用。

3 发展趋势

综上所述,各国研究团队近年来在铜锌锡硫基无机薄膜太阳能电池的研究领域勤耕不辍,通过理论探索、材料制备研发、器件性能提升和物理机制研究夯实了基础,获得了14.90%的器件效率。但铜锌锡硫基太阳能电池器件开路电压和能量转换效率低的难题尚未解决,需要进一步增强研发力量,增强团队合作,早日实现高效率器件的稳定制备,为铜锌锡硫基太阳能电池的大规模产业化创造条件。

(1) 开路电压的提升仍然是研究重点和难点。需要

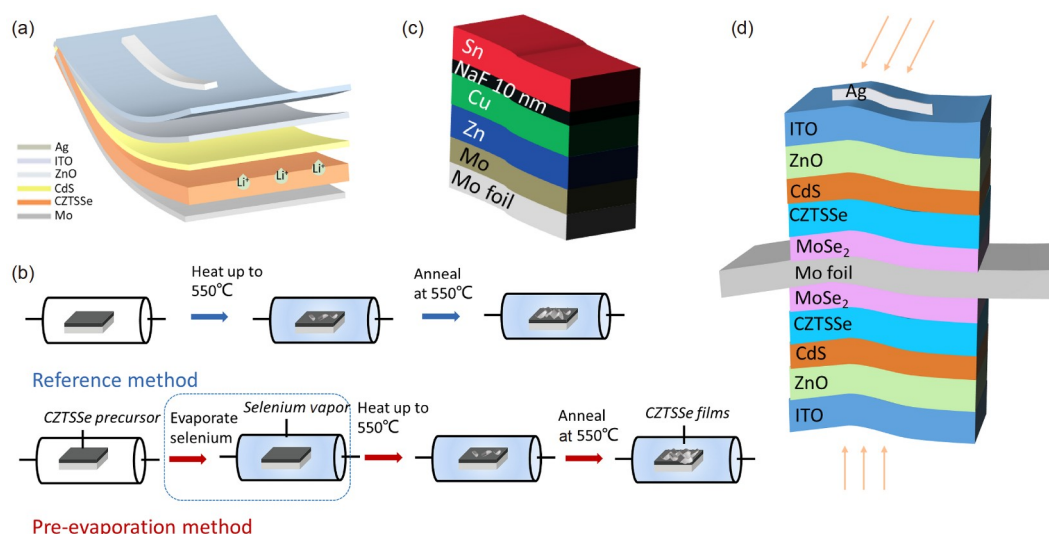


图5 柔性CZTSSe器件结构及退火工艺示意图。(a) 柔性CZTSSe太阳能电池主要结构图^[70]; (b) 预蒸发硒化方法示意图^[71]; (c) 含NaF层的前驱体结构^[72]; (d) 双面柔性CZTSSe太阳能电池器件结构图^[73]

Figure 5 Flexible CZTSSe device structure and annealing process diagram. (a) Main structure diagram of the flexible CZTSSe solar cell^[70]; (b) schematic diagram of the pre-evaporation selenization method^[71]; (c) structures of the precursor with NaF layer^[72]; (d) device structure diagram of bifacial flexible CZTSSe solar cells^[73]

对薄膜晶粒生长机理、前后界面钝化以及完整的器件结构做进一步的探究和优化, 尽早实现器件功率转换效率大于20%的研发目标。

(2) 研发基于柔性基底的高效柔性铜锌锡硫太阳能电池。目前, 一些团队已经开发了转换效率超过11%的

柔性铜锌锡硫太阳能电池, 对柔性器件的进一步优化有助于推动铜锌锡硫太阳能电池在通用领域的发展。

(3) 加快铜锌锡硫基光伏产业化技术的研究步伐, 研发便携式户外太阳能设备、建筑光伏幕墙、可穿戴太阳能装置等。

参考文献

- 1 He M, Yan C, Li J, et al. Kesterite solar cells: Insights into current strategies and challenges. *Adv Sci*, 2021, 8: 2004313
- 2 Zhao Y, Yu Z, Hu J, et al. Over 12% efficient kesterite solar cell via back interface engineering. *J Energy Chem*, 2022, 75: 321–329
- 3 Polman A, Knight M, Garnett E C, et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 2016, 352: aad4424
- 4 Cao X W, Zhang Y X, Yang X G, et al. Research progress of photovoltaic materials for inorganic thin film solar cells (in Chinese). *Chin Ceram Ind*, 2023, 30: 48–56 [曹希文, 张雅希, 杨小国, 等. 无机薄膜太阳能电池光伏材料的研究进展. *中国陶瓷工业*, 2023, 30: 48–56]
- 5 Cui Y B, Zhao C L, Zhang Z, et al. Research progress on Mo/CZTSSe interface regulation of CZTSSe solar cells (in Chinese). *Chem Res*, 2022, 33: 95–102 [崔宇博, 赵超亮, 张志, 等. 铜锌锡硫硒太阳能电池Mo/CZTSSe界面调控研究进展. *化学研究*, 2022, 33: 95–102]
- 6 Yin K, Li D M, Meng Q B, et al. CZTSSe thin film solar cells (in Chinese). *Physics*, 2022, 51: 405–412 [尹康, 李冬梅, 孟庆波. 铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池. *物理*, 2022, 51: 405–412]
- 7 Fonoll-Rubio R, Andrade-Arvizu J, Blanco-Portals J, et al. Insights into interface and bulk defects in a high efficiency kesterite-based device. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 507–523
- 8 Li J, Huang Y, Huang J, et al. Defect control for 12.5% efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterite thin-film solar cells by engineering of local chemical environment. *Adv Mater*, 2020, 32: e2005268
- 9 Kim S, Márquez J A, Unold T, et al. Upper limit to the photovoltaic efficiency of imperfect crystals from first principles. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 1481–1491
- 10 Giraldo S, Jehl Z, Placidi M, et al. Progress and perspectives of thin film kesterite photovoltaic technology: A critical review. *Adv Mater*, 2019, 31: e1806692
- 11 Chen S, Walsh A, Gong X G, et al. Classification of lattice defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ earth-abundant solar cell absorbers. *Adv Mater*, 2013, 25: 1522–1539
- 12 Walsh A, Chen S, Wei S H, et al. Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 400–409
- 13 Martinho F, Lopez-Marino S, Espíndola-Rodríguez M, et al. Persistent double-layer formation in kesterite solar cells: A critical review. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 39405–39424
- 14 Lee Y S, Gershon T, Gunawan O, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin-film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6% efficiency and improved minority carrier diffusion length. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401372
- 15 Zhao W, Yu F, Liu S F. Fabrication of a high-quality $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ absorber layer via an aqueous solution process and application in solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 634–639
- 16 Zhang R, Szczepaniak S M, Carter N J, et al. A versatile solution route to efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin-film solar cells. *Chem Mater*, 2015, 27: 2114–2120
- 17 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
- 18 Su Z, Liang G, Fan P, et al. Device postannealing enabling over 12% efficient solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with Cd^{2+} substitution. *Adv Mater*, 2020, 32: e2000121
- 19 Xin H, Katahara J K, Braly I L, et al. 8% Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells from redox equilibrated simple precursors in DMSO. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301823
- 20 Niu C, Gong Y, Qiu R, et al. 11.5% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cell fabricated from DMF molecular solution. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 12981–12987
- 21 Guo J, Zhou W H, Pei Y L, et al. High efficiency CZTSSe thin film solar cells from pure element solution: A study of additional Sn complement. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2016, 155: 209–215
- 22 Xu X, Guo L, Zhou J, et al. Efficient and composition-tolerant kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells derived from an *in situ* formed multifunctional carbon framework. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2102298

- 23 Fu J, Zhang A, Kou D, et al. Defect engineering enabling p-type $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2\cdot\text{TM}$ (TM = V, Nb, Ta) towards high-efficiency kesterite solar cells. *Chem Eng J*, 2023, 457: 141348
- 24 Zhou J, Xu X, Wu H, et al. Control of the phase evolution of kesterite by tuning of the selenium partial pressure for solar cells with 13.8% certified efficiency. *Nat Energy*, 2023, 8: 526–535
- 25 Gong Y, Qiu R, Niu C, et al. Ag incorporation with controlled grain growth enables 12.5% efficient kesterite solar cell with open circuit voltage reached 64.2% Shockley-Queisser limit. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2101927
- 26 Sun Y, Qin S, Ding D, et al. Promoting carrier collection by DMF/DMSO binary solvent for efficient kesterite solar cells. *Chem Eng J*, 2023, 455: 140596
- 27 Zhou H, Song T B, Hsu W C, et al. Rational defect passivation of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ photovoltaics with solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\cdot\text{Na}$ nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15998–16001
- 28 Hadke S, Levchenko S, Sai Gautam G, et al. Suppressed deep traps and bandgap fluctuations in $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ solar cells with $\approx 8\%$ efficiency. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1902509
- 29 Duan H S, Yang W, Bob B, et al. The role of sulfur in solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ and its effect on defect properties. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1466–1471
- 30 Fischereder A, Rath T, Haas W, et al. Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ formation from metal salts and thioacetamide. *Chem Mater*, 2010, 22: 3399–3406
- 31 Todorov T K, Reuter K B, Mitzi D B. High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Adv Mater*, 2010, 22: E156–E159
- 32 Xu Z, Gao Q, Cui C, et al. Gradient conduction band energy engineering driven high-efficiency solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ solar cells. *Adv Funct Mater*, 2022, 33: 2209187
- 33 Lee J, Enkhbat T, Han G, et al. Over 11% efficient eco-friendly kesterite solar cell: Effects of S-enriched surface of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ absorber and band gap controlled $(\text{Zn},\text{Sn})\text{O}$ buffer. *Nano Energy*, 2020, 78: 105206
- 34 Wang Z, Meng R, Guo H, et al. Toward high efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se}_{1-x})_4$ solar cells: Break the limitations of V_{OC} and FF. *Small*, 2023, 19: e2300634
- 35 Ji Y, Zhao X, Pan Y, et al. CuSCN modified back contacts for high performance CZTSSe solar cells. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2211421
- 36 Wang J, Zhou J, Xu X, et al. Ge bidirectional diffusion to simultaneously engineer back interface and bulk defects in the absorber for efficient CZTSSe solar cells. *Adv Mater*, 2022, 34: e2202858
- 37 Zhou Y, Xiang C, Dai Q, et al. 11.4% Efficiency kesterite solar cells on transparent electrode. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2300253
- 38 Lou L, Gong Y, Zhou J, et al. A feasible and effective solution-processed PCBM electron extraction layer enabling the high V_{OC} and efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ devices. *J Energy Chem*, 2022, 70: 154–161
- 39 Qi Y F, Kou D X, Zhou W H, et al. Engineering of interface band bending and defects elimination via a Ag-graded active layer for efficient $(\text{Cu},\text{Ag})_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 2401–2410
- 40 Huang W C, Wei S Y, Cai C H, et al. The role of Ag in aqueous solution processed $(\text{Ag},\text{Cu})_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ kesterite solar cells: Antisite defect elimination and importance of Na passivation. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 15170–15181
- 41 Wang D, Wu J, Liu X, et al. Formation of the front-gradient bandgap in the Ag doped CZTSe thin films and solar cells. *J Energy Chem*, 2019, 35: 188–196
- 42 Cui C, Kou D, Zhou W, et al. Surface defect ordered $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells with efficiency over 12% via manipulating local substitution. *J Energy Chem*, 2022, 67: 555–562
- 43 Enkhbat T, Enkhbayar E, Otgontamir N, et al. High efficiency CZTSSe solar cells enabled by dual Ag-passivation approach via aqueous solution process. *J Energy Chem*, 2023, 77: 239–246
- 44 Sun Y, Qiu P, Yu W, et al. N-type surface design for p-type CZTSSe thin film to attain high efficiency. *Adv Mater*, 2021, 33: e2104330
- 45 Yin K, Lou L, Wang J, et al. Lanthanum-induced synergetic carrier doping of heterojunction to achieve high-efficiency kesterite solar cells. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 9646–9653
- 46 Deng Y, Zhou Z, Zhang X, et al. Adjusting the Sn_{Zn} defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ absorber layer via Ge^{4+} implanting for efficient kesterite solar cells. *J Energy Chem*, 2021, 61: 1–7
- 47 Zhang X, Zhou Z, Cao L, et al. Suppressed interface defects by GeSe_2 post-deposition treatment enables high-efficiency kesterite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2022, 33: 2211315
- 48 He M, Huang J, Li J, et al. Systematic efficiency improvement for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells by double cation incorporation with Cd and Ge. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2104528
- 49 He M, Zhang X, Huang J, et al. High efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells with shallow Li_{Zn} acceptor defects enabled by solution-based Li post-deposition treatment. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2003783
- 50 Zhou J, Xu X, Duan B, et al. Regulating crystal growth via organic lithium salt additive for efficient kesterite solar cells. *Nano Energy*, 2021, 89:

106405

- 51 Du Y, Wang S, Tian Q, et al. Defect engineering in earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ photovoltaic materials via Ga^{3+} -doping for over 12% efficient solar cells. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2010325
- 52 Farooq U, Shah U A, Ishaq M, et al. Defects passivation by solution-processed titanium doping strategy towards high efficiency kesterite solar cells. *Chem Eng J*, 2023, 451: 139109
- 53 Chen X Y, Ishaq M, Ahmad N, et al. Ag, Ti dual-cation substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ induced growth promotion and defect suppression for high-efficiency solar cells. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 22791–22802
- 54 Kim S, Kim K M, Tampo H, et al. Improvement of voltage deficit of Ge-incorporated kesterite solar cell with 12.3% conversion efficiency. *Appl Phys Express*, 2016, 9: 102301
- 55 Zhao Y H, Gao Q Q, Yuan S J, et al. Defects passivation and crystal growth promotion by solution-processed K doping strategy toward 16.02% efficiency $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ solar cells. *Chem Eng J*, 2022, 436: 135008
- 56 Sun Y, Lin S, Li W, et al. Review on alkali element doping in $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ thin films and solar cells. *Engineering*, 2017, 3: 452–459
- 57 Carron R, Nishiwaki S, Feurer T, et al. Advanced alkali treatments for high-efficiency $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells on flexible substrates. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900408
- 58 Chang X, Fu J, Kou D, et al. Synergistic incorporation of NaF and CsF PDT for high efficiency kesterite solar cells: Unveiling of grain interior and grain boundary effects. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 413–422
- 59 Guo H, Wang G, Meng R, et al. An efficient Li^+ -doping strategy to optimize the band alignment of a $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4/\text{CdS}$ interface by a Se&LiF co-selenization process. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 22065–22074
- 60 Yan C, Huang J, Sun K, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment. *Nat Energy*, 2018, 3: 764–772
- 61 Fan P, Lin J, Hu J, et al. Over 10% efficient $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ solar cells fabricated from optimized sulfurization. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2207470
- 62 Yuan X, Li J, Huang J, et al. 10.3% Efficient green Cd-free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells enabled by liquid-phase promoted grain growth. *Small*, 2022, 18: e2204392
- 63 Cui Y, Wang M, Dong P, et al. DMF-based large-grain spanning $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{x_1}\text{Se}_{1-x_1})_4$ device with a PCE of 11.76%. *Adv Sci*, 2022, 9: e2201241
- 64 Yin K, Xu X, Wang M, et al. A high-efficiency (12.5%) kesterite solar cell realized by crystallization growth kinetics control over aqueous solution based $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 779–788
- 65 Geng H, Wang M, Wang S, et al. Two-step cooling strategy for synergistic control of Cu_{Zn} and Sn_{Zn} defects enabling 12.87% efficiency $(\text{Ag},\text{Cu})_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells. *Adv Funct Mater*, 2022, 33: 2210551
- 66 Guo H, Meng R, Wang G, et al. Band-gap-graded $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ drives highly efficient solar cells. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 693–704
- 67 Gong Y, Zhu Q, Li B, et al. Elemental de-mixing-induced epitaxial kesterite/CdS interface enabling 13%-efficiency kesterite solar cells. *Nat Energy*, 2022, 7: 966–977
- 68 Li X, Zhuang D, Zhang N, et al. Achieving 11.95% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells fabricated by sputtering a Cu-Zn-Sn-Se quaternary compound target with a selenization process. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 9948–9957
- 69 Li J, Huang J, Ma F, et al. Unveiling microscopic carrier loss mechanisms in 12% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells. *Nat Energy*, 2022, 7: 754–764
- 70 Yan Q, Sun Q, Deng H, et al. Enhancing carrier transport in flexible CZTSSe solar cells via doping Li strategy. *J Energy Chem*, 2022, 75: 8–15
- 71 Xie W, Sun Q, Yan Q, et al. 10.24% Efficiency of flexible $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells by pre-evaporation selenization technique. *Small*, 2022, 18: e2201347
- 72 Yang K, Kim S, Kim S, et al. Sodium effects on the diffusion, phase, and defect characteristics of kesterite solar cells and flexible $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ with greater than 11% efficiency. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2102238
- 73 Deng H, Sun Q, Yang Z, et al. Novel symmetrical bifacial flexible CZTSSe thin film solar cells for indoor photovoltaic applications. *Nat Commun*, 2021, 12: 3107

Summary for “铜锌锡硫基薄膜太阳能电池研究进展”

Research progress of kesterite solar cells

Yunhai Zhao^{1,2}, Shuo Chen¹, Zhenghua Su¹, Jingting Luo¹, Xianghua Zhang² & Guangxing Liang^{1*}

¹ School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518000, China;

² Glass and Ceramics Laboratory, Rennes Institute of Chemical Sciences, University of Rennes, Rennes 35000, France

* Corresponding author, E-mail: lgx@szu.edu.cn

Photovoltaic technology offers a sustainable solution to the challenge of increasing energy demand. Nowadays, various high-performance solar cells are emerging. Thin-film solar cells made from inorganic materials have become one of the major categories of solar cells, showing potential in the fast-growing photovoltaic (PV) market. The production technology of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cells and CdTe solar cells has reached a mature level. The earth-abundant and environmentally friendly kesterite Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) is a promising alternative to chalcopyrite CIGS and CdTe for PV applications and is considered to be a cost-effective next-generation solar cell material. The crystal structure of the CZTSSe absorber material is derived from CIGS, in which In and Ga are replaced by one group II (Zn) cation and one group IV (Sn) cation, and has a similar lattice and energy band structure with CIGS. Therefore, CZTSSe inherits the advantages of high absorption coefficient, adjustable band gap, and inherent P-type conductivity, and has the new advantages of non-toxicity and abundant element reserves. It is a new generation of thin film photovoltaic technology with high efficiency, stability, safety, environmental protection, and low price. CZTSSe PV technology has made significant progress in the past few years, reaching a maximum efficiency of 14.9%, but still far below CIGS (23.6%) and CdTe (22.1%). The undesirable back/front interface is one of the main reasons for the difficulty in improving the fill factor. The detrimental interface reaction results in a large number of secondary phases, voids and defects in absorbers, which can form abundant recombination centers and limit the minority carrier diffusion length. The thicker Mo(S,Se)₂ layer at the back interface leads to carrier transport barriers and has a negative impact on the crystalline quality of the absorber; high density of interface defects, unfavorable band alignment, and structural inhomogeneity across the front interface are the main factors leading to heterojunction recombination. Meanwhile, kesterite, as one of the most complex compound semiconductors, has a more complex defect chemistry than CIGS and CdTe, making the control of intrinsic defects a major challenge. Deep level defects, such as deep defect Sn_{Zn} and associated [Cu_{Zn}+Sn_{Zn}] clusters, act as deep recombination centers, leading to short carrier lifetimes. In addition, a large number of defect clusters like [2Cu_{Zn}+Sn_{Zn}] introduce considerable potential (i.e., band or electrostatic) fluctuations. As a result, the performance of kesterite-based solar cells is currently stagnant due to low fill factor and large open-circuit voltage (V_{OC}) deficits. In this review, the state-of-the-art strategies to improve the device performance are provided, with a particular focus on back and front-interface engineering, cation substitution, and selenization annealing, post-annealing processes and so on. These strategies have led to step-wise improvements in the power conversion efficiency (PCE) of the corresponding kesterite solar cells and are the most promising approaches to achieve further efficiency breakthroughs in kesterite solar cells. This paper reviews the recent research progress around these pathways in kesterite solar cells and, more importantly, provides a comprehensive understanding of the mechanisms at play and an outlook on the future development of kesterite solar cells.

thin film solar cells, CZTSSe, efficiency improvement mechanism, interface engineering, defect passivation

doi: [10.1360/TB-2023-0395](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0395)