锗掺杂/替位锌黄锡矿太阳能电池研究进展

徐啸^{1,2}, 周家正^{1,2}, 郭林宝^{1,2}, 吴会觉¹, 石将建¹, 李冬梅^{1,2,4}, 罗艳红^{1,2,4*}, 孟庆波^{1,3,4*}

1. 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190;

2. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049;

3. 中国科学院大学材料光电研究中心, 北京 100049;

4. 松山湖材料实验室, 东莞 523808

* 联系人, E-mail: yhluo@iphy.ac.cn; qbmeng@iphy.ac.cn

2020-10-28 收稿, 2020-12-20 修回, 2020-12-24 接受, 2020-12-28 网络版发表

国家自然科学基金(51627803, 51421002, 5181101570, 51972332)资助

摘要 锌黄锡矿(CZTS(e))太阳能电池作为新兴薄膜太阳能电池的代表之一, 以其原材料储量丰富、制备工艺简单、环境友好、成本低廉等优势受到广泛关注. 为了进一步提升CZTS(e)太阳能电池的器件效率, 在光吸收层内引入掺杂或替位元素成为近年来CZTS(e)太阳能电池的重要研究方向. 在众多掺杂或替位元素中, 锗元素(Ge)对CZTS(e)太阳能电池器件性能(特别是器件的开路电压(V_{oc}))的提升作用极为明显. 本文综述了近年来Ge掺杂或替位CZTS(e)太阳能电池(CZTS(e):Ge)的研究进展, 重点介绍了CZTS(e)太阳能电池高开路电压损耗(V_{oc} deficit, V_{oc-def})的根源、CZTS(e):Ge太阳能电池的制备方法以及Ge对CZTS(e)太阳能电池器件性能的影响, 并对CZTS(e):Ge太阳能电池的未来研究方向进行了展望.

关键词 Sn相关深能级缺陷, 形貌改善, 缺陷钝化, 抑制原子无序, Ge-Sn组分梯度

全球能源供给和环境污染问题日益凸显, 开发和利用光伏、风电等新能源产业成为必由之径. 作为最新一代太阳能电池的代表之一, 基于铜锌锡硫(Cu_2ZnSnS_4 , CZTS)、铜锌锡硒($Cu_2ZnSnSe_4$, CZTSe)以及混合型铜锌硒硫($Cu_2ZnSn(S,Se)_4$, CZTSSe)的锌黄锡矿(CZTS(e))薄膜太阳能电池, 以其原材料储量丰富、制备工艺简单、环境友好、成本低廉等特点, 近年来受到越来越多的关注.

CZTS(e)是一种p型直接带隙半导体材料, 其带隙在1.0~1.5 eV范围内, 且在可见光波段的光吸收系数 α 超过 10^4 cm^{-1} , 是非常理想的太阳能电池光吸收层材料^[1]. CZTS(e)太阳能电池器件结构沿袭自铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池, 包含钼(Mo)背电极/CZTS(e)/硫化镉(CdS)/本征氧化锌(i-ZnO)/透明导电氧化物(transpar-

ent conductive oxide, TCO)/镍铝顶电极(Ni/Al), 如图S1所示. 其中CZTS(e)是太阳能电池的光吸收层, 产生光生载流子, 同时与n型CdS和i-ZnO构成pn结, 形成内建电场, 分离输运光生载流子. Mo、TCO和Ni/Al都起到收集光生载流子的作用.

经过近10年的努力, 研究人员通过吸收层制备工艺优化将CZTS(e)太阳能电池器件水平带到了目前的高度. 如果想要更进一步, 引入掺杂或替位元素就是一个重要的研究方向^[2]. 结合CZTS(e)材料自身的元素组成, 引入的元素主要集中于第I、II和IV主族^[3]. 在I族元素中, H可以钝化吸收层表面的悬挂键^[4]; Li, Na, K, Cs, Rb等碱金属元素都对晶体形貌有改善作用, 同时对晶界的缺陷有钝化作用^[5~10]; 第I副族的Ag原子也可以替位Cu原子, 实现吸收层带隙的改变, 进而实现体相双

引用格式: 徐啸, 周家正, 郭林宝, 等. 锗掺杂/替位锌黄锡矿太阳能电池研究进展. 科学通报, 2021, 66: 2202~2214

Xu X, Zhou J Z, Guo L B, et al. Overview of Ge-incorporated kesterite solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2202~2214, doi: 10.1360/TB-2020-1392

梯度的能带结构^[11]. 在II族元素中, CZTS(e)体相中引入Mg或Cd可以抑制Cu与Zn的反位缺陷, 减少开路电压损耗^[11,12]. 在IV族元素中, 引入Ge是报道最为广泛的, 也是所有掺杂或替位元素中对器件开路电压的提升作用最为明显的. CZTS(e):Ge太阳能电池的最高效率短时间内就达到了12.3%^[13], 与世界最高CZTS(e)太阳能电池效率12.6%非常接近. 本文主要综述了CZTS(e):Ge太阳能电池的研究进展, 涵盖了理论计算和实验结果, 并指出了未来进一步提升CZTS(e):Ge太阳能电池器件性能的研究方向.

1 CZTS(e)太阳能电池发展面临的挑战

CZTS(e)太阳能电池最高光电转化效率与理论极限值有较大距离, 目前亟待解决的问题是较低的开路电压或者说较大的开路电压损耗. 由于不同方法制备的CZTS(e)太阳能电池光吸收层带隙有一定的差别, 使用绝对开路电压损耗(V_{oc} deficit, V_{oc-def})来描述器件性能并不合理. Collord和Hillhouse^[14]采用 V_{oc} 占极限开路电压(V_{oc}^{SQ} , Shockley-Queisser极限开路电压值)的比例作为 V_{oc} 水平的衡量标准. 在0.8~2.5 eV带隙内, 可以简单地用线性关系计算 V_{oc}^{SQ} , 并用实际 V_{oc} 与 V_{oc}^{SQ} 的比值 $\chi_{V_{oc}}$ 描述 V_{oc} 损耗:

$$V_{oc}^{SQ}(\text{V}) = 0.932E_g(\text{eV}) / q - 0.167, \quad (1)$$

$$\chi_{V_{oc}} = V_{oc} / V_{oc}^{SQ}. \quad (2)$$

根据以上公式, 最高效率CZTS(e)太阳能电池的 $\chi_{V_{oc}} = 58\%$ ^[3], 表明CZTS(e)太阳能电池 V_{oc} 存在很大的提升空间. 限制CZTS(e)太阳能电池 V_{oc} 的真正原因依旧存在争议. 限制 V_{oc} 因素主要集中于Cu/Zn阳离子无序带来的能带波动、界面处的 V_{oc-def} 以及Sn相关的深能级缺陷等3方面.

Cu、Zn的原子尺寸相近, 相互交换所产生的熵损失非常小, 导致Cu/Zn反位在CZTS(e)材料内部大量存在^[1]. 但是, 这类反位缺陷属于浅能级缺陷. 通过控制退火温度, 可以实现有序-无序转变的可逆控制^[15-17]. Cu/Zn无序带来的影响主要体现在~50 meV的光学带隙变化上, 而在器件效率上的影响基本可以忽略^[18]. Kim等人^[19]基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的计算结果也显示, Cu/Zn无序虽然会带来大量浅能级缺陷, 但是这些缺陷对器件性能的负面作用十分有限.

CZTS(e)太阳能电池内存在多个界面, 而其中最关键的是光吸收层的前后界面. 最初研究人员认为, 前界面(即光吸收层/CdS界面)存在能带不匹配的问题, 可能形成了不利的Cliff型导带带阶, 由此引入了前界面开路电压损耗. 研究人员尝试多种改进措施(包括更换带隙更匹配、界面刻蚀处理、调整光吸收层带隙^[13,20-22])之后, V_{oc} 有一定提升. 光吸收层的后界面(即Mo/CZTS界面)已经形成了欧姆接触, 是比较理想的能带结构^[23], 不过使用更高功函数的导电材料(如Au、C、Ag等^[24-28])代替Mo, 仍然能够小幅提升器件的 V_{oc} . Mo/光吸收层界面处存在一层MoSe₂, 理论上, 合适厚度的MoSe₂对 V_{oc} 提升非常有利^[29,30]. 通过引入宽带隙惰性阻挡层或牺牲层的方式, 研究人员也已经实现对MoSe₂厚度的精准调控^[31-37]. 因此, MoSe₂的影响基本可以忽略.

目前, 最难控制的应是光吸收层内部的Sn相关深能级缺陷, 它也最有可能是制约开路电压的主要因素. 关于CZTS本征缺陷的DFT计算结果显示, 大部分与Sn相关的缺陷都是深能级缺陷^[1], 会成为非辐射复合中心, 进而大幅度限制器件的 V_{oc} , 如图1所示. 为了使体系的整体吉布斯自由能达到最小, 晶体内部Sn相关深能级缺陷的存在在所难免. 同时, 在CZTS(e)材料的高温退火结晶过程中, CZTS(e)存在分解问题, 其内部的Sn会以SnS或SnSe气体的形式流失^[38]. 以上这些很可能

图1 (网络版彩色)CZTS(a)和CZTSe(b)缺陷态能级在带间的分布位置^[1]. 大多数Sn相关缺陷能级都处于靠近带隙中间的位置.

Figure 1 (Color online) The ionization levels of intrinsic defects in the band gaps of CZTS (a) and CZTSe (b)^[1]. Most Sn-related defects are localized near the middle of band gaps

导致晶粒内出现大量由贫Sn带来的 V_{Sn} 、 Cu_{Sn} 、 Sn_{Zn} 等深能级缺陷. 除了空位和替位缺陷的影响, Sn可以以多种价态在吸收层内存在, 甚至有有害的二次相形式在CZTS(e)晶体表面结晶. 在最理想的晶体质量情况下, CZTS(e)太阳能电池器件效率Shockley-Queisser极限达到31.6%^[39]. 而当考虑晶体内部本征深能级缺陷时, CZTS和CZTSe太阳能电池的极限效率分别只有20.3%和20.9%^[19], 如图S2所示. CZTS(e)的结晶生长过程异常复杂, 这也导致通过晶体生长环境的调控(包括调整前驱薄膜内Sn的占比、SnSe或 SnSe_2 气氛辅助CZTS(e)晶体生长、多阶段退火等^[40-44])来抑制Sn相关缺陷是比较困难的.

2 Sn相关缺陷钝化策略

为了有效调控Sn相关缺陷, 引入掺杂或替位元素, 尤其是IV族元素, 成为钝化Sn相关缺陷十分有潜力的解决策略. 可用于替位Sn的候选元素包括Si、Ge、Pb^[2]. 其中, 目前还没有Pb相关的报道出现, 同时Pb的变价态现象比Sn更为严重, 且本身是有毒元素, 不是好的选项^[45]. Si在地球上储量丰富, 且本身具有稳定+4价态, 理应是理想的替位元素, 但是由于 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Si}_{1-x}\text{Se}_4$ 形成能太高, 很难在实验上合成, 目前只有纯 $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ 被单独合成出来, 几乎不能引入CZTS(e)晶格中^[46-49]. 即使Si作为掺杂杂质引入CZTS(e), 器件性能也是随着Si引入量增加而明显降低^[50]. 而现阶段Ge的引入是相对成功的, 对器件多种性能都表现出正向影响.

CZTS(e)能带结构中, 导带底由Sn的5s轨道构成, 价带顶由Cu的3d轨道和Se或S的4p轨道构成. 当用1个Ge原子占据晶格中Sn原子位置时, 由于Ge原子尺寸明显小于Sn, 原子间相互作用会减弱, CZTS(e):Ge的带隙会被拉大, 并且主要体现在其导带底的位置被抬高. 通过Ge/(Ge+Sn)的调节, $\text{CuZn}(\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x})\text{Se}$ (CZTGSe)的带隙会在1.0~1.5 eV范围内连续可调. 基于DFT理论的计算结果给出了CZTGSe带隙与Ge替位比例 x 的函数关系^[46]:

$$E_g(x) = xE_g(\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4) + (1-x)E_g(\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4) - bx(1-x), \quad (3)$$

其中, b 为弯曲系数, 大约为0.10 eV. 由此可以看出, CZTGSe带隙与Ge替位比例 x 基本呈线性变化关系. $\text{CuZn}(\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x})\text{S}$ (CZTGS)的带隙变化范围在1.51~

1.91 eV. 当同时考虑Ge/Sn替位和S/Se替位时, CZTS(e):Ge的带隙变化范围进一步拉大至1.0~1.9 eV^[51]. 这些都表明, 引入Ge对研究CZTS(e)太阳能电池各层之间的能带匹配问题, 实现太阳能电池最优的光吸收带隙以及实现高效率叠层器件, 都具有非常重要的意义. 另一方面, Ge在化合物内只以+4价的形式存在, 不存在Sn的多价态问题, 很有希望解决长期阻碍CZTS(e)材料发展的Sn变价问题. Kim等人^[19]比较了CZTSe、CZTS和CZTGSe内部缺陷能级分布情况, 如图S3所示. 他们发现, CZTGSe内部依然存在诸如 Ge_{Zn} 、 $\text{Ge}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_{\text{Zn}}$ 的深能级缺陷. 其中, Ge_{Zn} 缺陷相比 Sn_{Zn} 更深, 实际俘获电子的能力远低于 Sn_{Zn} , 如图2所示. 而 $\text{Ge}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_{\text{Zn}}$ 电子俘获势垒只有71 meV, 成为吸收层内部唯一不利的非辐射复合中心. 这一缺陷对涉及Cu/Zn反位缺陷, 而Ge的引入实际可以抑制部分由相转变带来的Cu/Zn无序, 这部分的具体分析见4.3节. 这说明, 在CZTS(e)内引入Ge之后, 吸收层内可能依然存在浓度较高的非辐射复合中心, 但是相较于CZTS(e), CZTS(e):Ge内部整体深能级缺陷浓度更低, 且没有元素变价态问题, 因此有望实现更高的 V_{oc} .

3 CZTS(e):Ge吸收层制备方法

CZTS(e):Ge吸收层制备方法可以分为真空法和非

图2 (网络版彩色)电子俘获原子坐标^[19]. CZTSe内 $\text{Sn}_{\text{Zn}}(2+/+)$ (a)和CZTGSe内 $\text{Ge}_{\text{Zn}}(2+/+)$ (b)的振动势能表面. 实心圆代表DFT计算得到的相对形成能, 线代表曲线拟合的结果, E_b 代表电子俘获势垒. CZTGSe内 $\text{Ge}_{\text{Zn}}(2+/+)$ 俘获电子的势垒明显小于CZTSe内 $\text{Sn}_{\text{Zn}}(2+/+)$ 俘获电子的势垒, 表明CZTGSe内单独的 Ge_{Zn} 并不能成为非辐射复合中心. Figure 2 (Color online) Configuration coordinate diagram for carrier capture^[19]. Potential energy surfaces for the vibrations of $\text{Sn}_{\text{Zn}}(2+/+)$ in CZTSe (a) and $\text{Ge}_{\text{Zn}}(2+/+)$ in CZTGSe (b). The solid circle represents the relative formation energy calculated using DFT, and the line is a spline fit. E_b represents the electron-capture barrier. Much smaller electron-capture coefficient for $\text{Ge}_{\text{Zn}}(2+/+)$ as compared to that of $\text{Sn}_{\text{Zn}}(2+/+)$, implying that the recombination due to the isolated Ge_{Zn} is unlikely to happen.

真空法两大类. 真空法由于制备过程需要高真空, 对设备要求很高, 但工艺更稳定^[52]. 热蒸发法是真空法中被报道得最为广泛的制备方法^[53-59]. 在金属前驱体上热蒸发沉积超薄Ge层, 再利用后硒化过程在吸收层内引入极少量Ge来改善CZTS(e)的结晶质量. 在这种方法中, Ge层所在的位置和Ge层的厚度都非常重要. 这里的超薄Ge层也可以通过磁控溅射法沉积^[53,60]. 多金属源共蒸发法和单靶磁控溅射法也是被报道较多的制备方法, 多用于在吸收层内引入大量Ge^[13,61,62]. 相较于真空法, 非真空法的工艺相对简单, 生产成本很低. 非真空法中的电沉积法是在金属前驱膜上电镀一层超薄Ge层^[60]. 非真空法中的溶液法则是将Ge或含Ge化合物直接溶解于溶液中, 再利用溶液旋涂和热台退火制备含Ge的前驱薄膜. 这样得到的前驱薄膜元素分布非常均匀, 且Ge引入比例是连续可调的. 溶液法主要关注溶剂和Ge来源. 常用的溶剂包括肼、DMSO、DMF、油胺和硫醇-胺. 使用肼溶剂时, 可以将GeSe₂作为Ge来源. 但是肼具有高毒性、易燃性, 并不适应未来的大批量生产^[63]. 以DMSO、DMF、油胺为溶剂时, 使用的Ge来源主要是GeCl₄或GeI₄^[64-66]. 其中GeCl₄会发烟, 固态的GeI₄则无这一问题. 硫醇-胺溶解能力强^[67], 使得Ge源的选择不太受限制. 此时, 可以使用物理、化学性质都很稳定的GeO₂作为Ge源^[68].

4 Ge引入对CZTS(e)太阳能电池性能的影响

Ge的引入量是非常关键的. 由于引入吸收层内的Ge主要占据Sn位点, 此处使用Ge/(Ge+Sn)来衡量Ge的引入量. 按照CZTS(e):Ge内部Ge/(Ge+Sn), 可以粗略地分为两类, 分别是Ge掺杂和Ge替位. 一般当Ge/(Ge+Sn) < 0.05时, 属于Ge掺杂的范畴, Ge掺杂旨在不改变CZTS

(e)材料晶体结构和光学性质的情况下, 改变材料的电子性质、电学性质、载流子传输属性和界面性质. 而当Ge/(Ge+Sn) > 0.05时, 就进入Ge替位的范畴, 进行Ge替位的初衷是抑制CZTS(e)材料内部体相上存在的反位缺陷和空位缺陷, 稳定锌黄锡矿相结构, 以及调节光吸收层带隙, 实现器件各层之间更匹配的能带结构. 表1给出了目前文献报道的高效率CZTS(e):Ge太阳能电池的性能参数, 以及与CZTS(e)太阳能电池最高效率的比较. CZTS(e):Ge太阳能电池通常表现出较高的 V_{oc} , 同时其最高填充因子(fill factor, FF)也已经接近0.73^[13].

4.1 光吸收层形貌影响

大量工作表明引入Ge对CZTS(e)光吸收层形貌有明显改善作用, 并对其作用机制给出了解释. 2015年, Giraldo等人^[58]发现, 引入Ge掺杂可以提升CZTSe晶体结晶质量, 如图S4所示. 他们认为, 含Ge前驱体会先与气相Se₂反应生成Ge₃Se₇, Ge₃Se₇在385°C时会融化并分解成为气相的GeSe₂和高Se组分(约85%Se)的液相介质, 这一低温液相介质辅助了整个晶体生长过程中的元素传质. 后续工作中他们还发现, Ge-Se液相会促进Na的纵向扩散. 但是, Ge掺杂对CZTS(e)材料的硒化结晶温度似乎并没有产生影响, 即不能够起到降低硒化温度的作用. 2018年, Giraldo等人^[57]又提出了关于Ge辅助CZTSe结晶生长机制的新观点. 他认为, 少量Ge的加入可以优化CZTSe的反应路径, 达到延缓晶体生长速度的效果, 反应路径示意图见图3. 本征吸收层的反应路径会涉及一个三分子过程. 首先, 前驱膜在富Se气氛下退火形成CuSe₂; 当温度达到332°C时, CuSe₂分解成CuSe; 在温度进一步提升至382°C时, CuSe进一步转化为Cu₂Se; 而温度最终达到400°C左右时, 一个由

表1 高效率CZTS(e)和CZTS(e):Ge太阳能电池性能参数表

Table 1 Performance parameters of high efficiency CZTS(e):Ge and CZTS(e) solar cells

团队	引入方式	PCE(%)	V_{oc} (mV)	$\chi_{V_{oc}}$ (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	参考文献
Saucedo	掺杂	10.1	453	56	33.3	66.8	[58]
Girado	掺杂	10.6	473	58	34.4	65.4	[56]
Saucedo	掺杂	11.8	463	58	38.3	66.3	[57]
Zhang	掺杂	10.5	424	52	37.2	66.9	[60]
Hilhouse	替位	11.0	583	63	33.6	55.9	[14]
Kim	替位	10.0	543	58	29.5	62.7	[61]
Kim	替位	12.3	527	61	32.3	72.7	[13]
Mitzi	本征	12.6	513	58	35.2	69.8	[3]

图3 (网络版彩色)金属Cu-Zn-Sn前驱体的硒化过程中,参与CZTSe形成的不同中间步骤和反应机理的示意图^[57]。(a)无Ge参考样品;(b)含Ge样品。本征样品中,CZTSe的形成过程非常快速,并伴随着大量SnSe流失;Ge掺杂可以有效抑制Cu的快速扩散以及SnSe的形成,延缓晶体生长速度

Figure 3 (Color online) Schematic sketches of the different intermediate steps and reaction mechanisms involved in the formation of CZTSe during the selenization of metallic Cu-Zn-Sn precursors^[57]. (a) Reference sample without Ge; (b) Ge-containing sample. The crystal growth in reference sample is very fast with serious SnSe loss. Ge incorporation slows down the fast diffusion of Cu and suppresses the formation of SnSe, which helps delay the crystal growth

Cu₂Se、ZnSe、SnSe反应得到CZTSe的三分子反应过程开始发生。这一反应过程过于迅速,非常不利于形成高质量的CZTSe晶体。而引入Ge之后,CZTSe的形成过程被转变为一个只包含双分子反应的多阶段过程。首先,Ge会促使前驱体内在反应初期形成稳定的Cu₆Sn₅合金相;而后,当硒化温度达到400°C时,Cu₆Sn₅合金相与Se发生反应,形成亚稳态的中间相Cu₂SnSe₃;最后,Cu₂SnSe₃与ZnSe反应形成CZTSe相。多步双分子反应过程可以大幅度延缓Cu的快速扩散,给晶粒生长提供足够长的生长时间,同时还抑制了Sn以SnSe的形式流失的情况。这一解释适用于多层金属堆垛前驱体的真空制备工艺,但是对前驱膜内元素几乎均匀分布的溶液法工艺参考价值有限。

4.2 Sn相关深能级缺陷的调控

与Sn相关的深能级缺陷包括两类。第一类深能级缺陷由吸收层内Sn过量引起。Sn过量使得低价态Sn大量存在,低价态Sn会产生带间深缺陷能级。第二类由晶格中Sn原子缺失引起,包含Sn空位缺陷以及其他金属原子占据Sn空位处产生的替位缺陷。

将Ge引入到吸收层内对这两类缺陷都能起到抑制作用。一方面,相较于Sn,Ge的化学价态单一、性能更为稳定,可以稳定+4价的Sn。Giraldo等人^[58]的X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)研究结果表明,相比于本征CZTSe器件,引入Ge掺杂吸收层内部的Sn3d5峰位会向更高结合能方向移动,说明高价

态Sn⁴⁺的占比正在提升,同时器件性能也大幅度提升。另一方面,Ge更倾向于填补上这些本应该是Sn的位点,从而钝化第二类深能级缺陷。Neuschitzer等人^[54]的缺陷谱研究结果表明,本征CZTSe内部存在一个浅缺陷能级和一个深缺陷能级,分别位于0.108和0.428 eV,如图4所示。在少量Ge掺杂后,深缺陷能级被消除。不过,当Ge掺杂量进一步提升之后,缺陷谱上又出现了新的0.438 eV深能级缺陷。结合Kim等人^[19]的DFT计算结果,他们测量得到的本征深缺陷应是Sn_{Zn}缺陷,而少量Ge引入成功抑制了这一缺陷。高Ge掺杂比例时测得的深能级缺陷应是Ge_{Zn}-Cu_{Zn}深能级缺陷对。这就说明,Ge的引入量是需要精准控制的。Collord和Hillhouse^[14]对不同Ge/(Ge+Sn)的Ge替位器件进行了细致的荧光(photoluminescence, PL)谱表征和电学表征。他们发现,当Ge/(Ge+Sn)较低或者不含Ge时,PL谱上只有一个位于1.2 eV的发光峰;在Ge/(Ge+Sn)较高时,PL谱上会多出一个峰位在0.8 eV的发光峰,这表明吸收层内存在一个距离价带顶0.8 eV的缺陷能级。这一缺陷位置与Kim等人^[19]计算的Ge_{Zn}-Cu_{Zn}的缺陷位置非常接近。Collord和Hillhouse^[14]认为,在引入少量Ge的情况下,这个缺陷很可能还没能超过CZTSSe内部的分界能级(在这个能级上,导带电子一旦被捕获,有同等概率发射到导带或者被价带空穴复合),所以对器件来说并不致命。随着Ge/(Ge+Sn)增加,材料导带底的位置会被大幅度抬升,这一缺陷便会低于分界能级,成为深能级缺陷。这也解释了通常高效率Ge替位CZTS(e)器件的Ge/(Ge+Sn)都

图4 (网络版彩色)各个温度下不同Ge掺杂量器件的C-f谱((a)、(c)、(e))以及由此得到的缺陷谱图((b)、(d)、(f))^[54]. 本征器件的缺陷谱上有0.108和0.428 eV两个缺陷能级,而10 nm Ge样品的缺陷谱上只有一个0.074 eV的浅缺陷能级;然而,50 nm Ge样品的缺陷谱上出现了一个新的深能级缺陷

Figure 4 (Color online) C-f spectra of various Ge-doping devices at different temperatures ((a), (c), (e)) and defect spectra derived from it ((b), (d), (f))^[54]. There are two peaks in the defect spectra of intrinsic sample, localized at 0.108 and 0.428 eV; sample with 10 nm Ge shows only one shallow defect; however, there is one new deep-level defect emerged in defect spectra of the sample with 50 nm Ge

较低的原因. 有趣的是,他们制备的器件被置于空气中老化一个月之后,测得的PL谱上0.8 eV处的荧光峰消失了,器件性能大幅度提升,尤其是开路电压.

4.3 原子无序的抑制研究

相较于CIGS, CZTS(e)材料内部存在大量原子无序,导致能带拖尾的情况十分严重. Ge的引入有机会抑制这些原子无序. 在12.3%最高效率CZTGSe太阳能电池的工作中, Kim等人^[13]提到, CZTGSe的Urbach能量整体小于CZTSe, 不过随着Ge引入量增加, Urbach能量逐渐增长. 此处更小的Urbach能量意味着较小的能

带拖尾,但是他们并没有对带尾态缩小的根源做更深入的研究. Nagaya等人^[69]则指出, CZGSe内较小的带尾拖尾与其近乎完美的原子有序度有密切关系. 他们分析了CZGSe、CZTSe和CZTS的带边吸收情况,将实验测得的谱线与DFT计算结果进行比对,如图5所示. CZTSe存在非常严重的能带拖尾吸收,其光吸收谱曲线并不能采用DFT计算得到的纯锌黄锡矿或黄锡矿光吸收曲线进行拟合. 但是,将两条曲线进行加权平均就能得到与实验数据符合很好的结果,这表明CZTSe内存在大量的Cu/Zn无序. CZTS内部的带尾态吸收同样非常严重,其吸收谱曲线需要将锌黄锡矿、

图5 (网络版彩色) CZGSe(a), CZTSe(b)和CZTS(c)的光吸收谱线^[69]。其中, 空心圆代表实验测得数据, 实线是DFT计算得到的黄锡矿、黄锡矿和PMCA相的吸收谱。CZGSe吸收谱拟合只需要黄锡矿谱线, 而CZTSe和CZTS的吸收谱线拟合需要涉及多种相的谱线混合拟合

Figure 5 (Color online) Light absorption α spectra of CZGSe (a), CZTSe (b), and CZTS (c)^[69]. The open circles indicate the experimental results, whereas the solid lines represent the DFT spectra obtained from kesterite, stannite, and PMCA phases. The absorption spectra fitting of CZTGe requires calculated kesterite spectra only, and the absorption spectra fitting of CZTSe and CZTS needs to involve mixed spectral line fitting of multiphase

黄锡矿和PMCA(primitive mixed CuAu)三相的光吸收谱曲线进行加权平均拟合, 其内部存在的相结构更为复杂。CZGSe光吸收谱曲线的实验数据与DFT计算的黄锡矿光吸收谱符合非常完美, 说明实验得到的CZGSe晶体内部带尾态几乎可以忽略不计, CZTGe内部较小的带尾态吸收很有可能源自其内部较单一的相结构。DFT计算结果显示, 引入Ge大幅增加了黄锡矿、黄锡矿和PMCA相之间的形成能差, 最终促成了CZGSe黄锡矿优异的相稳定性。同时, 计算结果还表明, CZTGe比CZTGS拥有更好的相稳定性, 这很好地

解释了目前最高效率的CZTS(e):Ge电池是基于不含S元素的CZTGe电池。

5 CZTS(e):Ge太阳能电池的未来研究方向

5.1 Ge相关缺陷抑制

CZTS(e)吸收层内有害的缺陷有两种, 即 Sn_{Zn} 和 $\text{Sn}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_{\text{Zn}}$; 而单独的 Ge_{Zn} 在CZTS(e):Ge吸收层内部几乎不可能成为非辐射复合中心, 因此需要解决的只有 $\text{Ge}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_{\text{Zn}}$ 缺陷对。考虑到这一缺陷能级的位置固定在0.86 eV^[19], $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Sn})$ 应该处于一个较低的水平, 以保证这个缺陷能级位置较浅。另一方面, 为了大幅减少 $\text{Ge}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_{\text{Zn}}$ 缺陷, 抑制吸收层内的Cu/Zn无序变得尤为重要^[70]。而在效率超过10%的CZTS(e):Ge太阳能电池器件中, $\text{Zn}/(\text{Sn}+\text{Ge})$ 依然保持大于1。更多的Zn理应能够有效抑制Cu/Zn反位, 进而降低 $\text{Ge}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_{\text{Zn}}$ 缺陷对的浓度。部分结果显示, 保持富Zn组分不利于CZTGS的结晶生长^[71,72], 会产生高电阻的ZnS(e)二次相。但是, 只要ZnS(e)并非均匀富集于背界面处, 形成高电阻层, ZnS(e)对器件效率的影响可以忽略^[73,74], 甚至当ZnS(e)富集于晶界时, 是有利于钝化晶界处缺陷的^[75]。为了抑制 Cu_{Zn} , 薄膜硒化完成后的降温过程就显得格外重要, 需要尽量延长冷却时间。另外, Kim等人^[19]还提到了引入间隙H原子(H_i)对抑制 $\text{Ge}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_{\text{Zn}}$ 缺陷对的重要性。如图6所示, 他认为在吸收层高温退火过程中引入足够量的 H_i , 可以大幅度增加高温时的总给体缺陷浓度, 进而减小吸收层内本征给体缺陷浓度。在冷却过程中, 由于自身的高移动性, H_i 会转移到晶界处, 不会对吸收层造成不利影响; 本征给体缺陷在这一过程中数目基本保持不变, 能够处于一个较低的水平。与此同时, 体相的空穴浓度随着体相总给体缺陷浓度的下降而大幅度上升。这样既提升了吸收层的本征载流子浓度, 又能抑制体相深能级缺陷。

5.2 Ge-Sn组分梯度建立

CIGS中由于In与Ga的原子尺寸相差较大, 薄膜生长过程中不容易发生In和Ga的互扩散, 通过调节纵向In-Ga组分分布, 便能够实现吸收层内部纵向带隙工程^[76]。在CZTS(e)材料中, 情况就变得不一样了。Cu、Zn和Sn的原子尺寸都非常接近, 在高温硒化的过程中, 元素之间互扩散现象非常严重, 纵向的元素梯度分布基本不可能实现。目前比较成功的CZTS(e)太阳能电池

图6 (网络版彩色) H_2 共掺杂抑制本征给体缺陷原理示意图^[19]。在硒化过程中引入 H_2 ，可以大幅度提高吸收层内总给体缺陷浓度，从而抑制本征给体缺陷的形成，降低高温时体相空穴浓度。在降温过程中， H_2 会转移到晶界处，此时体相空穴浓度就会大幅度增加，而本征缺陷浓度基本不变

Figure 6 (Color online) Schematics for the formation of defects with H_2 doping^[19]. The addition of H_2 during selenization would significantly promote the concentration of donor defects, which effectively suppresses the formation of native donor defects and reduces hole concentration at high temperature. When the sample is cooled down to lower temperature, the population of native donor defects remains the same and the hole concentration increases dramatically because most of H_2 is transferred to grain boundaries and then the total concentration of bulk donor defects is lowered

的梯度带隙，是通过S-Se的组分梯度实现的，多数都是浅层的梯度带隙，与CIGS的体相梯度带隙存在巨大差距。CZTS(e)材料导带底的位置由Sn的轨道决定，Ge替代Sn对带隙的改变明显，同时Ge的原子尺寸与Sn有较大的差异，理论上是非常容易实现Ge-Sn组分梯度的，是理想的梯度带隙实现方式。然而，实验结果表明，Ge在吸收层内部的扩散能力异常强，这很可能与Ge在硒化过程中在较低温度下就形成了液相的 $GeSe_2$ 有关。即使在前驱膜内预设好较大的Ge-Sn组分梯度， $GeSe_2$ 作为晶体生长过程中元素传递媒介，还是会很快均匀分布到整个吸收层内。

目前，已经有部分团队进行了Ge-Sn梯度带隙试探性的尝试。实验结果显示，CZTS(e):Ge可以天然形成浅层梯度。Marquez等人^[77]研究了从Cu-Zn-Sn-Ge叠层金属前驱体的硒化结晶过程，发现在整个晶体生长过程中，引入Ge过程发生在约475°C，此时 $GeSe_2$ 与CZTSe反应形成CZTGSe，并且偏析出 $SnSe_2$ 。这一反应过程趋向于在背电极附近发生，最终导致硒化膜背电极出现Ge富集，如图S5所示。虽然他们薄膜表征的结果令人振奋，但是他们并没有最终制备出器件。由于整个过程是自发反应，这种方法并不能实现可控的Ge组分梯度。另一方面，背电极处的Ge/(Ge+Sn)几乎等于1，而实际Ge的含量过高会带来更多不利的深缺陷能级。Andres等人^[78]使用金属堆垛前驱体也制备出了Ge背梯度的器

件，然而背电极处的梯度带隙差值仅仅只有40 meV，对器件性能无显著提升，表明可能需要更加陡峭的梯度才能达到调控缺陷的目的。为了克服Ge超强扩散能力带来的问题，Kim等人^[79]调整了思路，采取了单独控制纵向Sn梯度分布的策略。他们使用热注入法制备了金属硫配体 $Sn_2S_6^{4-}$ 覆盖的CZGS纳米颗粒，通过调整纳米颗粒上覆盖的 $Sn_2S_6^{4-}$ 的数量配制3种不同Ge/(Ge+Sn)的墨水，依次旋涂3种墨水得到前驱薄膜，将前驱薄膜置于 H_2S 和Ar的混合气氛内进行退火处理，最终得到了Ge-Sn背梯度的吸收层，如图7所示，不过最终的器件效率只有6.3%。Saini等人^[80]采用溅射的CZTS/CZGS堆垛，并采用硫化处理得到梯度组分的薄膜，但是最终的晶体质量并不理想。以上研究都说明，解决Ge快速扩散的问题是可实现可控Ge-Sn组分梯度的关键所在，但是目前对CZTS(e):Ge材料的生长机理仍有待进一步研究，针对性的尝试都未能达到理想的效果。

5.3 叠层太阳能电池构建

CZTGS的带隙范围恰好覆盖了双节叠层太阳能电池顶电池最优带隙值1.8 eV，非常适合用作叠层太阳能电池的顶电池材料。Adewoyin等人^[81]基于当前CZTGS太阳能电池和CZTS太阳能电池的最优器件性能参数，对CZTGS/CZTS叠层太阳能电池进行了数值仿真。他们认为，以CZTGS作为顶电池、CZTS作为底电池的二维式叠层器件可以实现17.51%的PCE，远高于目前单结锌黄铜矿太阳能电池的最高效率。Umehara等人^[82]则在实验上探寻了CZTGS太阳能电池作为叠层器件顶电池的可能性，在TCO上制备了CZTGS器件。在衬底的选择上，采用了更能耐受高温和S气氛的 $SnO:F(FTO)$ 衬底。制备示意图如图S6所示，先在FTO上沉积金属堆垛，之后采用 GeS_2+S 气氛硫化方式引入Ge替代，后续再沉积上缓冲层、窗口层以及顶电极。他们通过控制前驱膜中Sn的比例以及硫化过程中 GeS_2 占比，最终得到了不同Ge/(Ge+Sn)的CZTGS薄膜。他们发现，在Ge/(Ge+Sn)=0.69时，CZTGS的带隙恰好达到1.8 eV，经过优化，FTO衬底上的CZTGS电池效率达到2.4%。当然，这一器件效率对于叠层顶电池来说还是太低了，工艺仍需要系统性的优化。

6 总结与展望

CZTS(e)太阳能电池的巨大开路电压损耗一直制约着其器件效率的进一步提升。开压损耗的根源可能

图7 (网络版彩色) CZTGS梯度带隙表征^[79]. (a) 退火后薄膜纵向组分分布的SIMS数据; (b) 薄膜纵向光学带隙分布情况; (c) 梯度带隙CZTGS薄膜的能带匹配情况示意图, 数据由紫外光电子能谱(ultraviolet photoelectron spectrometer, UPS)和反光电子能谱(inverse photoemission spectroscopy, IPES)测得; (d) 梯度带隙CZTGS基薄膜太阳能电池的SEM截面图

Figure 7 (Color online) The characterization of band gap gradient in CZTGS^[79]. (a) SIMS data of bandgap-graded annealed film to determine the compositional distribution across the film; (b) bandgap distribution across the depth of the bandgap-graded absorber determined by SIMS measurement; (c) band alignment of graded CZTGS film measured by UPS and IPES; (d) SEM section picture of bandgap-graded CZTGS-based thin-film solar cell

来自Cu/Zn无序、界面开压损耗以及Sn相关的深能级缺陷。其中, Sn相关深能级缺陷是最难调控的。与Sn同主族的Ge元素, 提供了一种很有潜力的调控Sn相关深能级缺陷的方法。近年来, CZTS(e):Ge太阳能电池的发展迅速, 研究人员对Ge掺杂/替位带来的影响也有了较为全面的认识。第一, 引入Ge对CZTS(e)吸收层的薄膜形貌有明显的改善作用, 主要是通过提供低温液相辅助传质以及优化反应路径两种方式共同作用实现的。第二, 引入Ge可以钝化Sn相关的深能级缺陷, 抑制Sn的变价现象。第三, Ge可以拉大锌黄锡矿相与其他相之间形成能的差距, 有效抑制体相的原子无序现象。

未来CZTS(e):Ge太阳能电池的研究方向应该围绕Ge相关缺陷调控、能带结构设计以及叠层器件构建三

个方面展开。首先, 研究人员需要寻找能够有效抑制Ge相关缺陷的方法, 潜在的对策包括Zn组分调控、硒化后冷却过程调控和吸收层内H₂的引入等。其次, 发展光吸收层内Ge-Sn组分梯度是未来进一步提升效率的重要台阶。如何解决Ge在吸收层内快速扩散问题则是形成Ge-Sn梯度带隙的最大困难。单独控制Sn组分梯度或利用后硒化过程中的处理实现Ge-Sn梯度是潜在的解决方案。最后, 发展以CZTGS太阳能电池作为顶电池的叠层电池, 充分利用CZTGS宽带隙性质。在TCO上生长CZTS(e):Ge的工艺仍需要大量的优化过程。其他适用于CZTS(e)电池效率提升的尝试, 包括调整缓冲层材料使得吸收层的前界面带隙更为匹配以及调控背电极金属功函数, 同样适用于CZTS(e):Ge太阳能电池。

参考文献

- Chen S, Walsh A, Gong X G, et al. Classification of lattice defects in the kesterite Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ earth-abundant solar cell absorbers. *Adv Mater*, 2013, 25: 1522–1539
- Romanyuk Y E, Haass S G, Giraldo S, et al. Doping and alloying of kesterites. *J Phys Energy*, 2019, 1: 044004

- 3 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
- 4 Park J, Huang J, Yun J, et al. The role of hydrogen from ALD- Al_2O_3 in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells: Grain surface passivation. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701940
- 5 Haass S G, Andres C, Figi R, et al. Complex interplay between absorber composition and alkali doping in high-efficiency kesterite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701760
- 6 Mule A, Vermang B, Sylvester M, et al. Effect of different alkali (Li, Na, K, Rb, Cs) metals on $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells. *Thin Solid Films*, 2017, 633: 156–161
- 7 Altamura G, Wang M, Choy K L. Influence of alkali metals (Na, Li, Rb) on the performance of electrostatic spray-assisted vapor deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells. *Sci Rep*, 2016, 6: 22109
- 8 López-Marino S, Sánchez Y, Espindola-Rodríguez M, et al. Alkali doping strategies for flexible and light-weight $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 1895–1907
- 9 Hsieh Y T, Han Q, Jiang C, et al. Efficiency enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells via alkali metals doping. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502386
- 10 Duan B, Guo L, Yu Q, et al. Highly efficient solution-processed CZTSSe solar cells based on a convenient sodium-incorporated post-treatment method. *J Energy Chem*, 2020, 40: 196–203
- 11 Yan C, Sun K, Huang J, et al. Beyond 11% efficient sulfide kesterite $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{SnS}_4$ solar cell: Effects of cadmium alloying. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 930–936
- 12 Zhong G, Tse K, Zhang Y, et al. Induced effects by the substitution of Zn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se). *Thin Solid Films*, 2016, 603: 224–229
- 13 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
- 14 Collord A D, Hillhouse H W. Germanium alloyed kesterite solar cells with low voltage deficits. *Chem Mater*, 2016, 28: 2067–2073
- 15 Scragg J J S, Choubrac L, Lafond A, et al. A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 041911
- 16 Rey G, Redinger A, Sendler J, et al. The band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: Effect of order-disorder. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 112106
- 17 Krämer C, Huber C, Zimmermann C, et al. Reversible order-disorder related band gap changes in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ via post-annealing of solar cells measured by electroreflectance. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 262104
- 18 Bourdais S, Choné C, Delatouche B, et al. Is the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells? *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502276
- 19 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
- 20 Yan C, Liu F, Song N, et al. Band alignments of different buffer layers (CdS , $\text{Zn}(\text{O,S})$, and In_2S_3) on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 173901
- 21 Bär M, Schubert B A, Marsen B, et al. Cliff-like conduction band offset and KCN-induced recombination barrier enhancement at the $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell heterojunction. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 222105
- 22 Yang K J, Son D H, Sung S J, et al. A band-gap-graded CZTSSe solar cell with 12.3% efficiency. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 10151–10158
- 23 Karade V, Lokhande A, Babar P, et al. Insights into kesterite's back contact interface: A status review. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2019, 200: 109911
- 24 Zhou F, Zeng F, Liu X, et al. Improvement of J_{sc} in a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell by using a thin carbon intermediate layer at the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$ interface. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 22868–22873
- 25 Zeng F, Sun K, Gong L, et al. Back contact-absorber interface modification by inserting carbon intermediate layer and conversion efficiency improvement in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cell. *Phys Status Solidi RRL*, 2015, 9: 687–691
- 26 Cui H, Liu X, Liu F, et al. Boosting $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells efficiency by a thin Ag intermediate layer between absorber and back contact. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 041115
- 27 Cui H, Lee C Y, Li W, et al. Improving efficiency of evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells by a thin Ag intermediate layer between absorber and back contact. *Int J Photoenergy*, 2015, 2015: 170507
- 28 Antunez P D, Bishop D M, Luo Y, et al. Efficient kesterite solar cells with high open-circuit voltage for applications in powering distributed devices. *Nat Energy*, 2017, 2: 884–890
- 29 Seo D, Na J, Kim C, et al. Improvement of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film properties by a modified sulfurization process. *Thin Solid Films*, 2015, 591: 289–294
- 30 Nguyen D C, Ito S, Dung D V A. Effects of annealing conditions on crystallization of the CZTS absorber and photovoltaic properties of $\text{Cu}(\text{Zn,Sn})(\text{S,Se})_2$ solar cells. *J Alloys Compd*, 2015, 632: 676–680

- 31 Oueslati S, Brammertz G, Buffière M, et al. Study of alternative back contacts for thin film $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -based solar cells. *J Phys D-Appl Phys*, 2014, 48: 035103
- 32 López-Marino S, Placidi M, Pérez-Tomás A, et al. Inhibiting the absorber/Mo-back contact decomposition reaction in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells: The role of a ZnO intermediate nanolayer. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 8338–8343
- 33 Kang J, Baek G Y, Gedi S, et al. Effects of the MoN diffusion barrier on the CZTSe growth behavior and solar cell performance. *J Alloys Compd*, 2017, 748: 188–192
- 34 Colina M, Martin I, Giraldo S, et al. Influence of amorphous silicon carbide intermediate layer in the back-contact structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells. *IEEE J Photovolt*, 2016, 6: 1327–1332
- 35 Lopez-Marino S, Espíndola-Rodríguez M, Sánchez Y, et al. The importance of back contact modification in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells: The role of a thin MoO_2 layer. *Nano Energy*, 2016, 26: 708–721
- 36 Ranjbar S, Brammertz G, Vermang B, et al. Improvement of kesterite solar cell performance by solution synthesized MoO_3 interfacial layer. *Phys Status Solidi A*, 2017, 214: 1600534
- 37 Yu Q, Shi J, Guo L, et al. Eliminating multi-layer crystallization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ absorber by controlling back interface reaction. *Nano Energy*, 2020, 76: 105042
- 38 Redinger A, Berg D M, Dale P J, et al. The consequences of kesterite equilibria for efficient solar cells. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3320–3323
- 39 Zou G F, Yin W J, Qian Z C, et al. Discussion about ultimate efficiency of solar cells. *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 964–970
- 40 Larramona G, Levchenko S, Bourdais S, et al. Fine-tuning the Sn content in CZTSSe thin films to achieve 10.8% solar cell efficiency from spray-deposited water-ethanol-based colloidal inks. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1501404
- 41 Schnabel T, Abzieher T, Friedlmeier T M, et al. Solution-based preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ for solar cells—Comparison of SnSe_2 and elemental Se as chalcogen source. *IEEE J Photovolt*, 2015, 5: 670–675
- 42 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
- 43 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: 2000121
- 44 Gong Y, Zhang Y, Jedlicka E, et al. Sn^{4+} precursor enables 12.4% efficient kesterite solar cell from DMSO solution with open circuit voltage deficit below 0.30 V. *Sci China Mater*, 2021, 64: 52–60
- 45 Kim S, Park J S, Hood S N, et al. Lone-pair effect on carrier capture in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 2686–2693
- 46 Shu Q, Yang J H, Chen S, et al. $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})\text{Se}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Si})\text{Se}_4$ alloys as photovoltaic materials: Structural and electronic properties. *Phys Rev B*, 2013, 87: 115208
- 47 Litvinchuk A P, Dzhegagan V M, Yurkymchuk V O, et al. Crystal structure and vibrational properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ quaternary semiconductor. *Phys Status Solidi B*, 2016, 253: 1808–1815
- 48 Hamdi M, Lafond A, Guillot-Deudon C, et al. Crystal chemistry and optical investigations of the $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Si})\text{S}_4$ series for photovoltaic applications. *J Solid State Chem*, 2014, 220: 232–237
- 49 Brammertz G, Vermang B, Elanzeery H, et al. Fabrication of ternary and quaternary chalcogenide compounds based on Cu, Zn, Sn and Si for thin film photovoltaic applications. *Phys Status Solidi C*, 2017, 14: 1600162
- 50 Giraldo S, Neuschitzer M, Izquierdo-Roca V, et al. Doping effects on kesterites other than alkalis. In: 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), 2018. 3869–3872
- 51 Chen G, Wang W, Chen S, et al. Bandgap engineering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ by adjusting Sn-Ge ratios for almost full solar spectrum absorption. *J Alloys Compd*, 2017, 718: 236–245
- 52 Wang C, Yang B, Tang J. Recent progress in copper antimony chalcogenides thin films and photovoltaic devices. *Chin Sci Bull*, 2016, 62: 1447–1457 [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, 2016, 62: 1447–1457]
- 53 Sun L, Shen H, Huang H, et al. Influence of Ge layer location on performance of flexible CZTSSe thin film solar cell. *Vacuum*, 2019, 165: 186–192
- 54 Neuschitzer M, Rodriguez M E, Guc M, et al. Revealing the beneficial effects of Ge doping on $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 11759–11772
- 55 Neuschitzer M, Giraldo S, Marquez J, et al. Enhancing grain growth and boosting V_{oc} in CZTSe absorber layers—Is Ge doping the answer? In: 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016. 183–187
- 56 Giraldo S, Thersleff T, Larramona G, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells with 10.6% efficiency through innovative absorber engineering with Ge superficial nanolayer. *Prog Photovolt-Res Appl*, 2016, 24: 1359–1367
- 57 Giraldo S, Saucedo E, Neuschitzer M, et al. How small amounts of Ge modify the formation pathways and crystallization of kesterites. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 582–593
- 58 Giraldo S, Neuschitzer M, Thersleff T, et al. Large efficiency improvement in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells by introducing a superficial Ge nanolayer.

- [Adv Energy Mater](#), 2015, 5: 1501070
- 59 Giraldo S, Kim S, Andrade-Arvizu J A, et al. Study and optimization of alternative MBE-deposited metallic precursors for highly efficient kesterite CZTSe:Ge solar cells. [Prog Photovolt Res Appl](#), 2019, 27: 779–788
 - 60 Zhang Z, Gao Q, Guo J, et al. Over 10% efficient pure CZTSe solar cell fabricated by electrodeposition with Ge doping. [Sol RRL](#), 2020, 4: 2000059
 - 61 Kim S, Kim K M, Tampo H, et al. Ge-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin-film solar cells with efficiency greater than 10%. [Sol Energy Mater Sol Cells](#), 2016, 144: 488–492
 - 62 Du L, Zhao W, Sun Y, et al. 8.1% efficient $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ solar cell based on a single-target sputtering method. [J Alloys Compd](#), 2018, 737: 184–188
 - 63 Bag S, Gunawan O, Gokmen T, et al. Hydrazine-processed Ge-substituted CZTSe solar cells. [Chem Mater](#), 2012, 24: 4588–4593
 - 64 Khadka D B, Kim S Y, Kim J H. Ge-alloyed CZTSe thin film solar cell using molecular precursor adopting spray pyrolysis approach. [RSC Adv](#), 2016, 6: 37621–37627
 - 65 Hages C J, Levchenko S, Miskin C K, et al. Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSse thin-film solar cells through control of elemental losses. [Prog Photovolt-Res Appl](#), 2015, 23: 376–384
 - 66 Guo Q, Ford G M, Yang W C, et al. Enhancing the performance of CZTSSe solar cells with Ge alloying. [Sol Energy Mater Sol Cells](#), 2012, 105: 132–136
 - 67 Guo L, Shi J, Yu Q, et al. Coordination engineering of Cu-Zn-Sn-S aqueous precursor for efficient kesterite solar cells. [Sci Bull](#), 2020, 65: 738–746
 - 68 Wang X, Kou D, Zhou W, et al. Precisely tuning Ge substitution for efficient solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells. [Chin Phys B](#), 2018, 27: 018809
 - 69 Nagaya K, Fujimoto S, Tampo H, et al. Very small tail state formation in $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$. [Appl Phys Lett](#), 2018, 113: 093901
 - 70 Gurieva G, Többs D M, Valakh M Y, et al. Cu-Zn disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$: A complementary neutron diffraction and Raman spectroscopy study. [J Phys Chem Solids](#), 2016, 99: 100–104
 - 71 Ruiz-Perona A, Sánchez Y, Guc M, et al. Influence of Zn excess on compositional, structural and vibrational properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Se}_4$ thin films and their effect on solar cell efficiency. [Sol Energy](#), 2020, 199: 864–871
 - 72 Lim K S, Yu S M, Seo S, et al. Incorporation of Ge in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film in a Zn-poor composition range. [Mater Sci Semicond Process](#), 2019, 89: 194–200
 - 73 Mainz R, Walker B C, Schmidt S S, et al. Real-time observation of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cell absorber layer formation from nanoparticle precursors. [Phys Chem Chem Phys](#), 2013, 15: 18281–18289
 - 74 Kim S Y, Son D H, Kim Y I, et al. Void and secondary phase formation mechanisms of CZTSSe using Sn/Cu/Zn/Mo stacked elemental precursors. [Nano Energy](#), 2019, 59: 399–411
 - 75 Ge S, Xu H, Huang Y, et al. Surprising efficiency enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells with abnormal Zn/Sn ratios. [Sol RRL](#), 2020, 4: 2000325
 - 76 Lundberg O, Edoff M, Stolt L. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells. [Thin Solid Films](#), 2005, 480–481: 520–525
 - 77 Márquez J, Stange H, Hages C J, et al. Chemistry and dynamics of Ge in kesterite: Toward band-gap-graded absorbers. [Chem Mater](#), 2017, 29: 9399–9406
 - 78 Andres C, Cabas-Vidani A, Tiwari A N, et al. From sputtered metal precursors towards $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ thin film solar cells with shallow back grading. [Thin Solid Films](#), 2018, 665: 168–172
 - 79 Kim I, Kim K, Oh Y, et al. Bandgap-graded $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ thin-film solar cells derived from metal chalcogenide complex ligand capped nanocrystals. [Chem Mater](#), 2014, 26: 3957–3965
 - 80 Saini N, Larsen J K, Sopiha K V, et al. Germanium incorporation in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and formation of a Sn–Ge gradient. [Phys Status Solidi A](#), 2019, 216: 1900492
 - 81 Adewoyin A D, Olopade M A, Oyebola O O, et al. Development of CZTGS/CZTS tandem thin film solar cell using SCAPS-1D. [Optik](#), 2019, 176: 133–142
 - 82 Umehara M, Tajima S, Takeda Y, et al. Wide bandgap $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ fabricated on transparent conductive oxide-coated substrates for top-cells of multi-junction solar cells. [J Alloys Compd](#), 2016, 689: 713–717

Summary for “锗掺杂/替位锌黄锡矿太阳能电池研究进展”

Overview of Ge-incorporated kesterite solar cells

Xiao Xu^{1,2}, Jiazheng Zhou^{1,2}, Linbao Guo^{1,2}, Huijue Wu¹, Jiangjian Shi¹, Dongmei Li^{1,2,4}, Yanhong Luo^{1,2,4*} & Qingbo Meng^{1,3,4*}

¹ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

⁴ Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China

* Corresponding authors, E-mail: yhluo@iphy.ac.cn; qbmeng@iphy.ac.cn

Kesterite (CZTS(e)) solar cell has attracted tremendous interest for its feature: Earth-abundant composition, convenient fabrication process, environmental friendliness and low cost. However, the severe large voltage deficient in CZTS(e) solar cell remains a challenge for further enhancement of the power conversion efficiency (PCE). In this prospect, three mechanisms are proposed: Cu/Zn disorder, potential interfacial losses and Sn-related deep-level defects. Sn-related deep-level defects are the most detrimental and hardest factor to manipulate due to the low energy of the formation of atomic antisite and multivalency nature of Sn. Adding extrinsic elements into the absorber layer is of an important method to passivate Sn-related defects. Among them, incorporation of Ge (CZTS:Ge) shows great potential. Comparing to Sn, Ge is more likely to be stabilized at +4 oxidation state. DFT calculation suggests that the deep-level defect density of CZTS(e):Ge is much smaller than that of CZTS(e). The maximum trap-limited conversion efficiency can be promoted to 24.1% with Ge incorporation compared with 20.9% in intrinsic CZTS(e).

Early works show that CZTS(e):Ge solar cells present relative higher V_{oc} and has reached 12.3% power conversion efficiency (PCE), promising to champion the efficiency of CZTS(e) solar cell. Up to date, the benefits from Ge incorporation can be summarized in three aspects. First, Ge incorporation can induce the formation of Ge-Se low-temperature liquid phase as crystallization flux during annealing, which finally enlarges grain size and promote morphology. In the meantime, Sn-Se phases formation can be minimized through a modified reaction pathway brought by Ge doping. Second, Sn-related deep-level defects experimentally observed will be passivated when Ge is incorporated. Third, the energy difference between kesterite, stannite and primitive mixed CuAu is enlarged in Cu_2ZnGeS_4 , indicating that Ge may stabilize kesterite in absorber and suppress band tailing caused by atomic disorder (or phase instability).

To break through current efficiency bottleneck of CZTS(e) solar cells, we prospect the futural directions in constructing CZTS(e):Ge. First, Zn composition in absorber should be handled with great care to suppress the formation of $Ge_{Zn}-Cu_{Zn}$ further. Next, modulation of the gradient band gap, achieved by vertical Ge-Sn compositional gradient in absorber, is also an important aspect. How to avoid the fast diffusion of Ge to form the vertical Ge-Sn gradient will be of the most essential question. Vertical control of independent Sn composition or Ge incorporation in the post-selenization process may be two potential solutions. Furthermore, the nature of the wide band gap of pure sulfide CZTS(e):Ge makes itself suitable to fabricate the top cell in tandem solar cell. Finally, interface modifications and band engineering in CZTS(e) solar cells will also benefit in constructing CZTS(e):Ge solar cells.

Sn-related deep-level defects, morphology promotion, defects passivation, suppression of atomic disorder, Ge-Sn compositional gradient

doi: [10.1360/TB-2020-1392](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1392)