

Progress on Ag Substitution in Cu₂ZnSnS₄ Photovoltaic Materials

Junqiang Hu¹, Cunpeng Qin¹, Shuhong Sun¹, Yongmao Hu², Yan Zhu^{1*}

¹Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

²Dali University, Dali Yunnan

Email: *zhuyankmust@foxmail.com

Received: Mar. 10th, 2018; accepted: May 7th, 2018; published: May 14th, 2018

Abstract

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) is an attractive p-type semiconductor material. However, the power conversion efficiency of CZTS is limited by the losses of the open circuit voltage, which is resulted by a large number of Cu_{Zn} and Zn_{Cu} antisite defects. Researchers have tried many methods to reduce this loss and improve the power conversion efficiency. Among them, the replacement of Cu sites in CZTS with Ag ions is a more effective approach. This article summarizes the recent research progress on (Cu_{1-x}Ag_x)₂ZnSnS₄ (CAZTS) and Ag₂ZnSnS₄ (AZTS) (x = 1).

Keywords

(Cu_{1-x}Ag_x)₂ZnSnS₄, Substitution, CZTS

Ag替位取代Cu₂ZnSnS₄光伏材料的研究进展

胡俊强¹, 秦存鹏¹, 孙淑红¹, 胡永茂², 朱艳^{1*}

¹昆明理工大学, 云南 昆明

²大理大学, 云南 大理

Email: *zhuyankmust@foxmail.com

收稿日期: 2018年3月10日; 录用日期: 2018年5月7日; 发布日期: 2018年5月14日

摘要

Cu₂ZnSnS₄(CZTS)是一种非常有前景的p型半导体材料。然而, 其光电转换效率受到大量Cu_{Zn}和Zn_{Cu}反位缺陷导致的开路电压损失的限制。研究者们尝试了很多方法以减少这种损失并提高转换效率, 其中, 以Ag离子替代CZTS中的Cu位是研究较为深入且有效的一种方案。本文综述了近年来(Cu_{1-x}Ag_x)₂

*通讯作者。

ZnSnS₄(CAZTS)与Ag₂ZnSnS₄(AZTS)的制备的研究进展。

关键词

(Cu_{1-x}Ag_x)₂ZnSnS₄, 替位取代, CZTS

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

太阳能是一种储量丰富的清洁能源。光伏发电可以把太阳能直接转化为电能，因此成为当前的研究热点。目前 CdTe 和 Cu(In, Ga)Se₂(CIGS)薄膜太阳能电池的研究受到了广泛关注，已实现超过 20% 的转换效率[1] [2]，但是，In 和 Te 的成本高且地壳储量稀少，Cd 具有毒性，这限制了 CdTe 和 CIGS 的大规模应用[3] [4] [5] [6] [7]。因此，需要开发出吸收系数高，光谱范围宽且光转换效率高的可以替代 CdTe 和 CIGS 的材料。研究发现，Cu₂ZnSnS₄(CZTS)具有与 CIGS 相似的晶体结构、高的光吸收系数($10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$)以及与薄膜太阳能电池相匹配的带隙值(1.45~1.5 eV)，而且其元素在地壳中储量丰富且无毒性，非常适合用来制作高效率、低成本的薄膜太阳能电池的吸收层材料[8]。

尽管理论研究表明 CZTS 的转换效率可高达 32.2%，但是目前所制备 CZTS 薄膜太阳能电池的最高转换效率仅有 8.4% [9]，与理论值还有较大差距。限制转换效率提高的因素主要是 CZTS 材料本身的一些缺陷(次生相 ZnS、Cu²⁺和 Zn²⁺的反占位缺陷、短的载流子寿命)。研究发现，阳离子的取代可以达到抑制反占位缺陷、改善结晶性能、提高载流子寿命的目的[10] [11]。其中，Ag 离子半径比 Cu 和 Zn 离子半径大得多，因而可以抑制 Cu_{Zn} 和 Zn_{Cu} 反位缺陷。研究者们据此在(Cu_{1-x}Ag_x)₂ZnSnS₄ 半导体材料方面做了较为深入的研究。本文综述了近年来(Cu_{1-x}Ag_x)₂ZnSnS₄ 及 Ag₂ZnSnS₄(AZTS)理论及实验方面的研究进展。

2. 理论计算的研究进展

由于 Ag⁺(1.14 Å)有着比 Cu⁺(0.74 Å)和 Zn²⁺(0.74 Å)大得多的离子半径，因而 Ag 替换 Cu 位能降低由于 CZTS 中 Cu 和 Zn 相似的半径引起的反占位缺陷，因此用 Ag 替代 CZTS 的 Cu 位有希望成为提高 CZTS 基半导体材料性能的一种有前景的选择。Yuan [12] 和 Chagarov [13] 等采用密度泛函理论(DFT)计算得知，替位缺陷的减少归因于 Ag 的离子尺寸远远大于 Cu 和 Zn 的离子尺寸，而且由于 AZTS 的价带边缘低于 CZTS(低 0.74 eV)，因此在 Ag₂ZnSnS₄ 中的 Ag_{Zn} 反位缺陷的形成能明显大于在 CZTS 中 Cu_{Zn} 反位缺陷的形成能以及在 AZTS 中 Ag_{Zn}+Zn_{Ag} 和 2Ag_{Sn}+Sn_{Zn} 等相关缺陷复合物的形成能(见图 1) [12]，因此，AZTS 中固有缺陷的浓度预计会比 CZTS 低至少一个数量级(见图 2) [12] [13]。此外，与 Ag 和 Zn 相关的缺陷转变能级较小，且由相关缺陷簇引起的相应的能带拖尾小于 CZTS。因此，在 CZTS 基材料中 Ag 的取代能够有效抑制阳离子无序和伴生能带拖尾效应，因此其在提高太阳能电池的效率方面展现了巨大的前景。

黄丹等人通过第一性原理计算探讨了 Ag₂ZnSnS₄ 的载流子有效质量、成键结构、带边位置以及其他同类化合物之间的带阶关系，计算结果证明 Ag₂ZnSnS₄ 以锌黄锡矿型结构结晶，Ag 取代 Cu 位可以有效地增大 CZTS 的禁带宽度并保持直接带隙型结构。同时，由于 Ag₂ZnSnS₄ 与 Cu₂ZnSnS₄ 具有不同的价带顶和近似相同位置的导带底，因此 Ag 取代 Cu 位还可以降低 CZTS 的价带顶位置并且对导带底的影响很

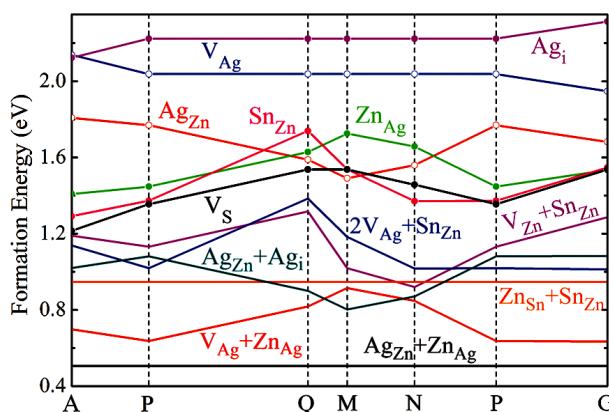


Figure 1. The calculated formation energy change as a function of the elemental chemical potentials (growth conditions) for low-energy defects and defect complexes in $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ [12]

图 1. $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 中低能缺陷和复合缺陷的形成能随化学势变化的关系图 [12]

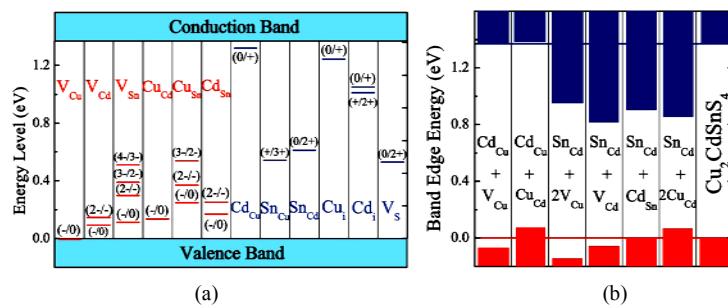


Figure 2. (a) The transition energy levels of intrinsic point defects in the band gap of $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ and b) the band edge shift caused by the low-energy defect complexes [12]

图 2. (a) $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 带隙中的本征点缺陷的跃迁能级和(b) 由低能复合缺陷引起的带边移动[12]

小[14] [15]。这些都可以很好地表明 Ag 取代 Cu 位能同时优化 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 基材料的禁带宽度及带边位置，以提升其光电性能。

Jing Tao 等人通过第一性原理分析得出 AZTS 具有分散导带和小电子有效质量的作用，有利于光生载流子的分离。且在 [100] 和 [010] 方向上的空穴有效质量明显大于沿 [001] 方向的空穴有效质量，光生电子和空穴将被分离。另外，沿 [001] 方向的光生空穴的小的有效质量对于快速转移是非常有利的。证明 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 不仅具有可调节的带隙，可吸收波长较长的光子，而且具有优异的载流子传输能力[16]，因此对太阳能有很高的利用效率。这些研究表明，AZTS 在太阳能电池吸收层和光催化水解产生氢气方面有潜在的应用价值。

3. 实验进展

3.1. Ag 的部分取代

目前，AZTS 及 ACZTS 由于其优异的性能，其作为光伏吸收材料的实验研究也日趋深入。 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{ZnSnS}_4$ 吸收层的制备是现在研究的一个重点。Gong [17] 等对不同 $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$ 比例的 $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{ZnSnS}_4$ (CAZTS) 的晶体学和光学性质进行了系统的研究，结果证明 CAZTS 具有四方锌黄锡矿结

构。通过漫反射光谱得知，随着 Ag 含量在 0~0.2 增加，CAZTS 的反射边向较长波长侧移动，而在 0.2~1.0 时，它们向较短波长侧移动。增加 Ag 含量，CAZTS 的带隙能(Eg)从 1.49 eV(x = 0.0)下降到 1.47(x = 0.2)，然后增加到 2.01 eV(x = 1.0)，因此 CAZTS 的带隙在 1.5~2.01 eV 连续可调，且带隙曲线具有较小的弯曲。

由于 Cu 和 Zn 原子的化学和尺寸相似性， $[Cu_{Zn}+Zn_{Cu}]$ 缺陷簇在 CZTS 中具有较低的形成能和较高的浓度，产生了大量的复合中心，从而限制了其效率的提高。Chen 等[18]合成了具有低缺陷且带隙可调的 $(Cu_{1-x}Ag_x)_2ZnSnS_4$ 纳米晶。 $(Cu_{1-x}Ag_x)_2ZnSnS_4$ 纳米晶的带隙可以通过调节 Ag/(Cu+Ag) 比例来控制。Mott-Schottky 曲线的负值表明所有合成的 $(Cu_{1-x}Ag_x)_2ZnSnS_4$ 纳米晶体都是 p 型半导体(见图 3)。可以看出，随着 Ag 取代量的增加， $(Cu_{1-x}Ag_x)_2ZnSnS_4$ 纳米晶薄膜 Mott-Schottky 曲线的斜率先减小后增大。当 Ag 取代量为 2% 时，观察到最低的斜率，表明该取代量下 $(Cu_{1-x}Ag_x)_2ZnSnS_4$ 的纳米晶有最高的载流子浓度和最低的缺陷。这种现象可以用 Ag_2ZnSnS_4 的弱 n 型导电性来解释。当用 2% 的 Cu 替代 Ag 时，观察到最高的载流子浓度和最低的缺陷，这表明在 p 型 CAZTS 系统中 Ag 置换的最佳程度可能存在。2015 年，Wei [19] 等通过改变 Ag/(Cu+Ag) 比率制备了锌黄锡矿型 CAZTSe。随着 Ag 含量的增加其带隙可在 1.06 eV 至 1.3 eV 范围内连续变化，在 Ag/(Cu+Ag) 的原子比为 0.1 时得到了目前 $(Cu_{1-x}Ag_x)_2ZnSnS_4$ 薄膜太阳能电池器件的最高效率(4.09%) (见图 4)。这项工作可能有助于加快 Cu_2ZnSnS_4 太阳能电池和光催化的研究速率。

基于 S. Chen 等研究发现的 Ag 取代 Cu 可以减少 Cu_{Zn} 反位缺陷的数量[20]的理论，Wei Li 等使用热蒸发法在镀 Mo 的钠钙玻璃上沉积单质 Ag 层，然后共溅射沉积 Cu-Zn-Sn 薄膜，之后在硫气氛下高温硫化得到高效率($Cu_{1-x}Ag_x)_2ZnSnS_4$ 薄膜[21]。

Thi Hiep Nguyen 等[22]研究发现 CZTS 薄膜由密集的亚微米大小的晶粒组成，且在晶粒之间存在明显的空隙，而 ACZTS 薄膜中晶粒之间的空隙相对较少(见图 5)。此外，测量这些膜中几十个晶粒的长轴得到的晶粒尺寸分布，发现 ACZTS 中的晶粒大于 CZTS 膜中的晶粒。

3.2. Ag 的全部取代

Tetsuya Sasamura 等在相对较低的温度下，通过金属乙酸盐与硫源在热油胺溶液中反应成功合成出了 Ag_2ZnSnS_4 (AZTS) 纳米粒子[23]。该粒子的纯度取决于金属乙酸盐的量和反应温度，XRD 分析表明，在 350°C, $R_{Zn} = 0.75$ 的条件下，衍射图谱为四方 AZTS (见图 6, 图 7)。证明可以通过这种方法合成纯的 AZTS 纳米颗粒，这种颗粒大小约为 15 纳米，在可见光照射下呈现出类似于 n 型半导体的光电灵敏度。

Changhao Ma 等人用磁控溅射法按照 SLG/SnS/ZnS/Ag 的顺序在钠钙玻璃(SLG)的衬底上成功制备出

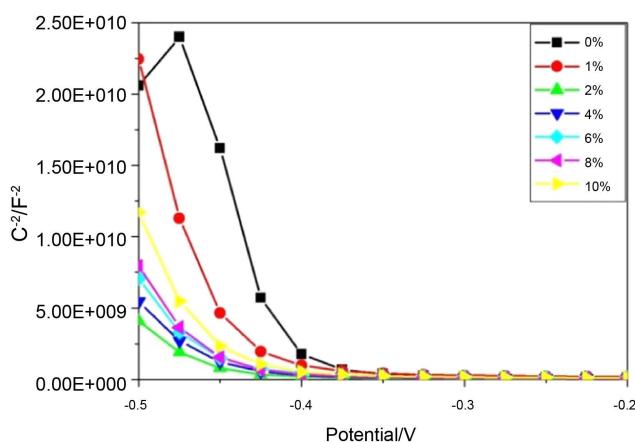


Figure 3. Mott-Schottky plots for $(Cu_{1-x}Ag_x)_2ZnSnS_4$ nanocrystals [18]
图 3. $(Cu_{1-x}Ag_x)_2ZnSnS_4$ 纳米晶体的 Mott-Schottky 图[18]

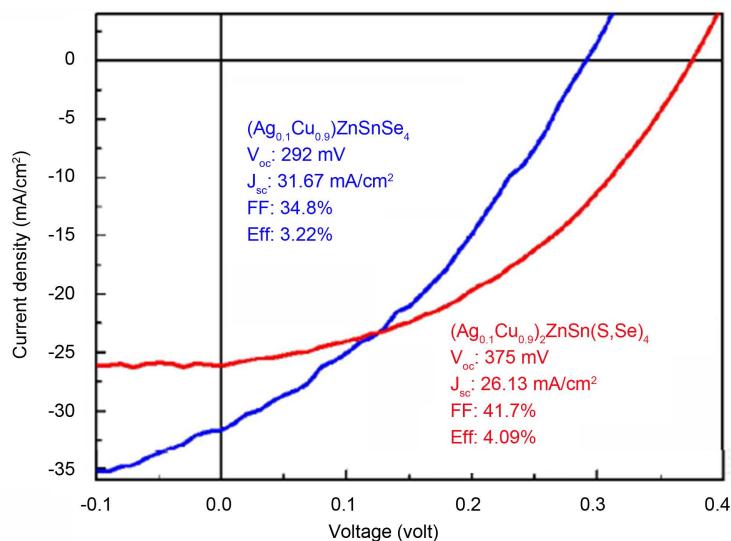


Figure 4. Light J-V characteristics of the CAZTSSe solar cells with different S/Se content [19]

图 4. 具有不同 S/Se 含量的 CAZTSSe 太阳能电池的 J-V 曲线[19]

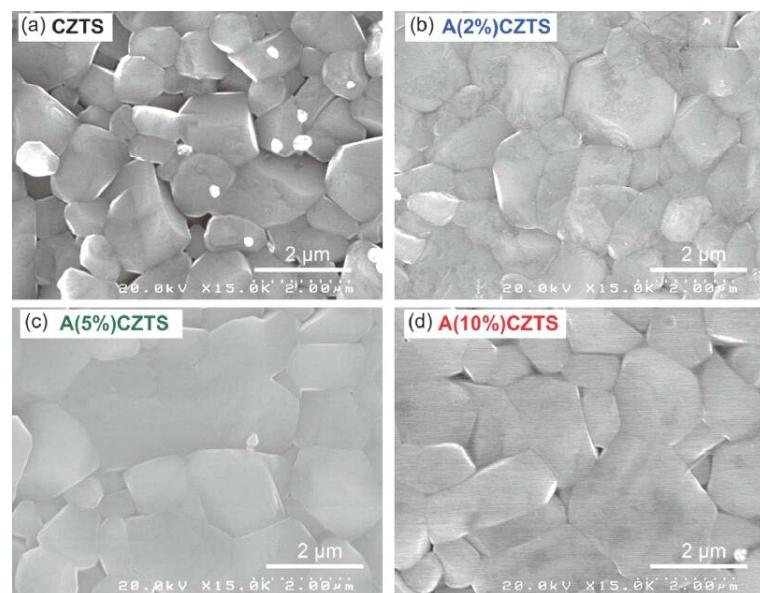


Figure 5. Top-view SEM images of (a) CZTS; (b) A (2%) CZTS; (c) A (5%) CZTS, and (d) A (10%) CZTS films [22]

图 5. (a) CZTS; (b) A (2%) CZTS; (c) A (5%) CZTS 和(d) A (10%) CZTS 薄膜的 SEM 图像[22]

了 p 型 AZTS 薄膜。制备出的薄膜具有约 1.5 eV 的带隙值和 $219.24 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率，这个结果接近于太阳能电池的最佳值。之后又制备了具有 Mo/AZTS/CdS/ZnO/ITO/Ag 结构的太阳能电池(见图 8)，并且实现了 1.38% 的效率[24]。

Lin-Ya Yeh 等使用化学浴沉积法将四元 Ag-Zn-Sn-S 薄膜沉积到铟锡氧化物涂覆的玻璃基底的表面上，研究了 Ag-Zn-Sn-S 半导体薄膜的生长过程以及样品的光学、物理和光电化学性能。该实验表明，使用 0.4 M 乙二胺四乙酸二钠盐的二水合物作为螯合剂并将沉积温度保持在 70°C 可以获得具有少量杂质的四方型

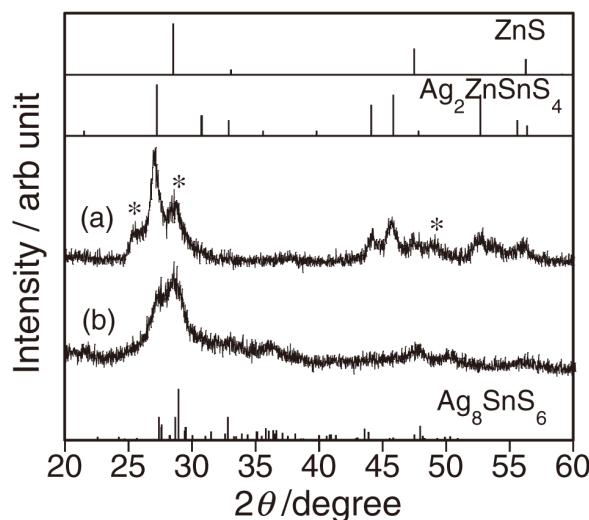


Figure 6. XRD patterns of obtained nanoparticles prepared at 350°C with $R_{Zn} = 0.75$ (a) and at 250°C with $R_{Zn} = 1.0$ (b). Unidentified peaks are marked with asterisks. Reference patterns of Ag_8SnS_6 , tetragonal Ag_2ZnSnS_4 , and cubic ZnS are also shown [23]

图 6. 在(a)350°C; $R_{Zn} = 0.75$ 和(b)250°C; $R_{Zn} = 1.0$ 条件下制备得到的纳米颗粒的 XRD 图谱。未识别的峰标有星号。还显示了 Ag_8SnS_6 、四方 Ag_2ZnSnS_4 和立方 ZnS 的参考图案[23]

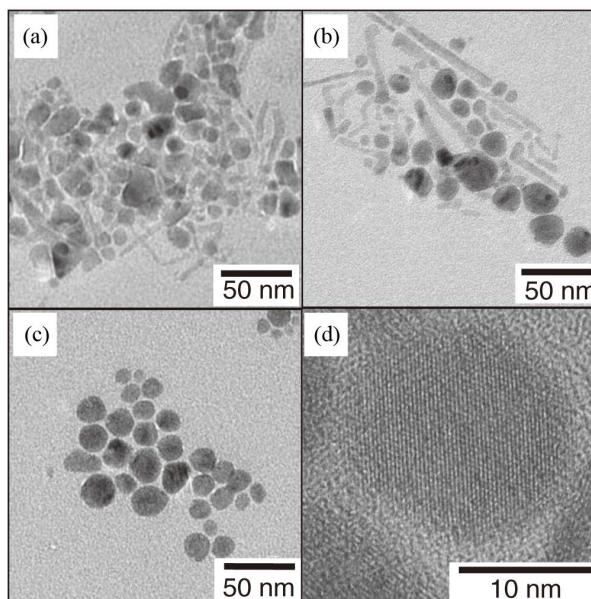


Figure 7. TEM images of particles synthesized at 250 (a) and 350°C with $R_{Zn} = 1.0$ (b) and at 350°C with $R_{Zn} = 0.75$ (c) (d) Image d is a high-resolution image of the same sample in image c [23]

图 7. 在 $R_{Zn} = 1.0$ 时 250°C(a)和 350°C (b)和 $R_{Zn} = 0.75$ 时 350°C (c) (d) 下合成的颗粒的 TEM 图像。图像 d 是图像 c 中同一样本的高分辨率图像[23]

Ag_2ZnSnS_4 [25]，且制作出的样品的带隙随组成成分不同在 2.08~2.56 eV 之间可调(见图 9)。同时，测量了样品在 350~1750 nm 波长中的透射光谱和反射光谱(见图 10)，发现样品的最大透射光谱在近红外区显示出 70% 的透明度。

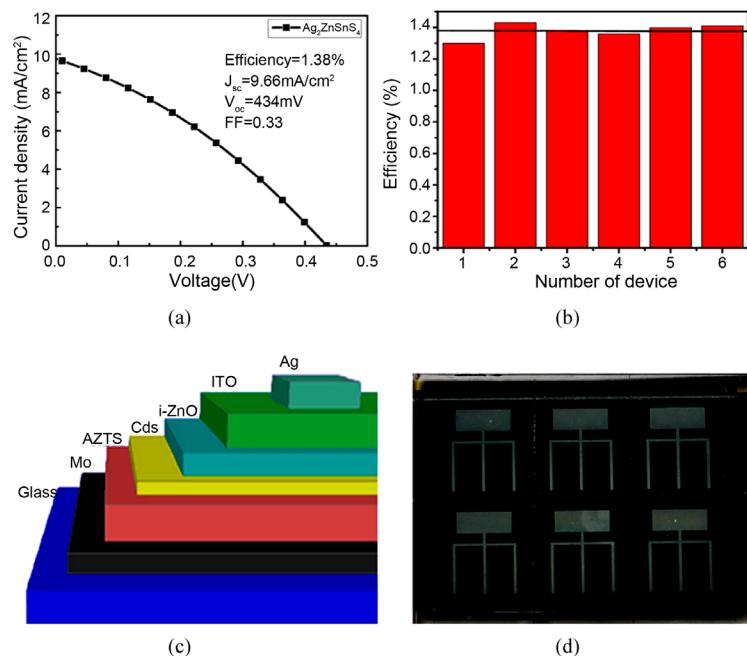


Figure 8. (a) Current-voltage curve for AZTS thin film solar cells (b) efficiencies of six fabricated cells based on one piece of AZTS film (c) schematic demonstration of the device configuration (d) the picture of a finished device [24]

图 8. (a)AZTS 薄膜太阳能电池的循环伏安曲线和(b)基于一片 AZTS 膜的六个制造单元的效率(c)设备配置的原理图演示(d)成品设备图片[24]

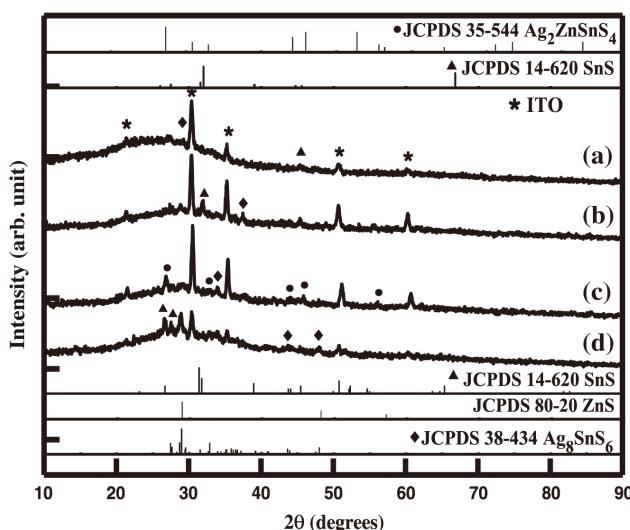


Figure 9. X-ray diffraction patterns of samples prepared with various reaction parameters [25]

图 9. 在不同反应参数下制备的样品的 X 射线衍射图[25]

4. 结论及展望

从目前来看, Ag 取代 Cu 位制备出的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ 是一种很理想的光伏材料, Ag 取代 Cu 位可以增大 CZTS 的禁带宽度, 抑制反占位缺陷, 同时, AZTS 以锌黄锡矿结构结晶, 可以提高光伏半导体材

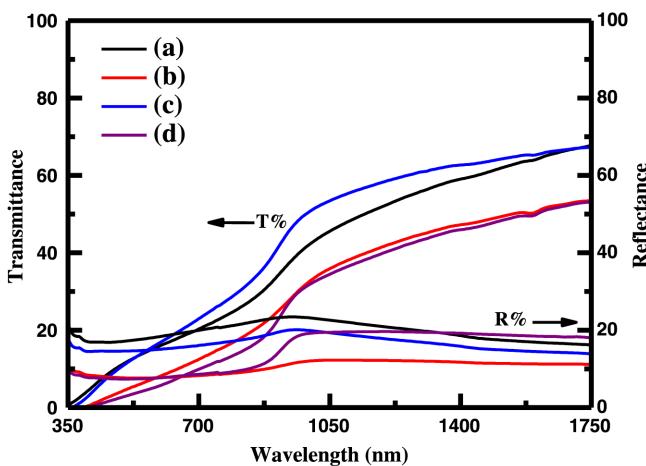


Figure 10. Transmittance and reflectance spectra of samples in this study [25]
图 10. 本研究中样品的透射和反射光谱[25]

料的转化效率。目前众多实验研究也充分说明了这点。但银作为一种贵金属材料，其成本较高，要考虑其成本因素，因而在一定程度上限制了其大规模的应用。近年来，尽管许多研究者通过化学浴沉积法、磁控溅射法等方法成功制备的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ 转换效率有了较大提高，但是距离其理论最高转化效率还有较大差距，因此有必要进一步研究以提高光电转换效率、降低应用成本，使其在薄膜太阳能电池中能够大规模应用。

资助基金

国家自然科学基金(No.61764010)、国家自然科学基金(No.11564002)。

参考文献

- [1] Romanyuk, Y.E., Hagendorfer, H., Stücheli, P., et al. (2015) All Solution-Processed Chalcogenide Solar Cells—From Single Functional Layers towards a 13.8% Efficient CIGS Device. *Advanced Functional Materials*, **25**, 12-27. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402288>
- [2] Rampino, S., Bronzoni, M., Colace, L., et al. (2015) Low-Temperature Growth of Single-Crystal $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ Films by Pulsed Electron Deposition Technique. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **133**, 82-86. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.048>
- [3] Bag, S., Gunawan, O., Gokmen, T., et al. (2012) Hydrazine-Processed Ge-Substituted CZTSe Solar Cells. *Chemistry of Materials*, **24**, 4588-4593. <https://doi.org/10.1021/cm302881g>
- [4] 甘国友, 邹屏翰, 沈韬, 等. 阳离子部分取代 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(15): 10-17.
- [5] Huang, C., Chan, Y., Liu, F., et al. (2013) Synthesis and Characterization of Multicomponent $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ Nanocrystals with Tunable Band Gap and Structure. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 5402-5407. <https://doi.org/10.1039/c3ta00191a>
- [6] Chen, L., Deng, H., Cui, J., et al. (2015) Composition Dependence of the Structure and optical Properties of $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ Thin Films. *Journal of Alloys & Compounds*, **627**, 388-392.
- [7] Fu, J., Tian, Q., Zhou, Z.J., et al. (2016) Improving the Performance of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Photovoltaic Materials by Cd^{2+} Substitution. *Chemistry of Materials*, **28**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02111>
- [8] Miskin, C.K., Yang, W.C., Hages, C.J., et al. (2015) 9.0% Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells from Selenized Nano-particle Inks. *Progress in Photovoltaics Research & Applications*, **23**, 654-659. <https://doi.org/10.1002/pip.2472>
- [9] Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., et al. (2013) Thin Film Solar Cell with 8.4% Power Conversion Efficiency Using an Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorber. *Progress in Photovoltaics Research & Applications*, **21**, 72-76. <https://doi.org/10.1002/pip.1174>
- [10] Kim, I., Kim, K., Oh, Y., et al. (2014) 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. *Chemistry of Materials*, **26**, 3957-3965.
<https://doi.org/10.1021/cm501568d>

- [11] Zhao, W., Wang, G., Tian, Q., et al. (2015) Solution-Processed Cu₂CdSn(S,Se)₄ Thin Film Solar Cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **133**, 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.040>
- [12] Yuan, Z.-K., Chen, S., Xiang, H., et al. (2015) Engineering Solar Cell Absorbers by Exploring the Band Alignment and Defect Disparity: The Case of Cu- and Ag-Based Kesterite Compounds. *Advanced Functional Materials*, **25**, 6733-6743. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502272>
- [13] Chagarov, E., Sardashti, K., Kummel, A.C., et al. (2016) Ag₂ZnSn(S,Se)₄: A Highly Promising Absorber for Thin Film Photovoltaics. *The Journal of Chemical Physics*, **144**, 104704. <https://doi.org/10.1063/1.4943270>
- [14] 黄丹, 戴豪, 谢政专, 等. 替代元素对光催化半导体 Cu₂ZnSnS₄能带结构优化的第一性原理研究[J]. 广西科学, 2014(3): 220-225.
- [15] 黄丹, 鞠志萍, 李长生, 等. 光催化半导体 Ag₂ZnSnS₄的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2014, 63(24): 289-294.
- [16] Jing, T., Dai, Y., Ma, X., et al. (2015) Electronic Structure and Photocatalytic Water-Splitting Properties of Ag_xZnSn(S_{1-x}Se_x)₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 27900-27908. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09522>
- [17] Gong, W., Tabata, T., Takei, K., et al. (2015) Crystallographic and Optical Properties of (Cu,Ag)₂ZnSnS₄ and (Cu,Ag)₂ZnSnSe₄ Solid Solutions. *Physica Status Solidi (C)*, **12**, 700-703. <https://doi.org/10.1002/pssc.201400343>
- [18] Chen, X.-Y., Wang, J.-L., Zhou, W.-H., et al. (2016) Rational Synthesis of (Cu_{1-x}Ag_x)₂ZnSnS₄ Nanocrystals with Low Defect and Tuning Band Gap. *Materials Letters*, **181**, 317-320. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.037>
- [19] Wei, S.-Y., Cai, C.-H., et al. (2015) The Effect of Ag Incorporation on the Phase Stability, Crystallinity and Band Structure on the (Cu,Ag)₂ZnSn(S,Se)₄ Kesterite Solar Cells. *Photovoltaic Specialist Conference*, New Orleans, 14-19 June 2015, 1-4.
- [20] Chen, S., Gong, X.G. and Wei, S.-H. (2007) Band-Structure Anomalies of the Chalcopyrite Semiconductors CuGaX₂ versus AgGaX₂ (X = S and Se) and Their Alloys. *Physical Review B*, **75**, Article ID: 205209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.205209>
- [21] Li, W., Liu, X., Cui, H., et al. (2015) The Role of Ag in (Ag,Cu)₂ZnSnS₄ Thin Film for Solar Cell Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **625**, 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.136>
- [22] Nguyen, T.H., Kawaguchi, T., Chantana, J., et al. (2018) Structural and Solar Cell Properties of a Ag-Containing Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Derived from Spray Pyrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 5455-5463. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14929>
- [23] Sasamura, T., Osaki, T., Kameyama, T., et al. (2012) Solution-Phase Synthesis of Stannite-Type Ag₂ZnSnS₄ Nanoparticles for Application to Photoelectrode Materials. *Chemistry Letters*, **41**, 1009-1011. <https://doi.org/10.1246/cl.2012.1009>
- [24] Ma, C., Guo, H., Zhang, K., et al. (2017) Fabrication of p-Type Kesterite Ag₂ZnSnS₄ Thin Films with a High Hole Mobility. *Materials Letters*, **186**, 390-393. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.013>
- [25] Yeh, L.Y. and Cheng, K.W. (2014) Preparation of the Ag-Zn-Sn-S Quaternary Photoelectrodes using Chemical Bath Deposition for Photoelectrochemical Applications. *Thin Solid Films*, **558**, 289-293. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.046>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>

下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2168-6122，即可查询

2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>

左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：japc@hanspub.org