

Research Progress on Transition Metals Substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells

Cunpeng Qin, Shuhong Sun, Yongmao Hu, Yan Zhu*

Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan
Email: *zhuyankmust@foxmail.com

Received: Mar. 20th, 2018; accepted: Apr. 27th, 2018; published: May 4th, 2018

Abstract

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based photovoltaic materials have a wide range of application prospects in solar cells due to its excellent properties. However, the close size of the cations in the CZTS system and the small chemical mismatch between Cu^+ and Zn^{2+} result in a large number of point defects and defect clusters, leading to a large open-circuit voltage (V_{oc}) deficit in the CZTS that limits its efficiency. The substitution of transition metals Cd, Fe, Mn, Co, Ni and other elements is of great significance for the improvement of the photoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film. Proper cation substitution can overcome the large open-circuit voltage (V_{oc}) deficit in CZTS materials, while changing the cation substitution concentration can adjust the bandgap structure. Through the substitution of different elements, better photoelectric properties can be achieved. By analyzing the influence of different substitution elements and substitution concentration on the photoelectric properties of CZTS-based thin film, the recent research progresses on transition metals (Cd, Fe, Mn, Co, Ni) substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells are reviewed. Furthermore we put forward the application prospect, existing problems and development direction of CZTS-based thin film battery.

Keywords

Transition Metals, Doping, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based, Photoelectric Properties

过渡金属离子掺杂改性 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 基薄膜太阳能电池的研究进展

秦存鹏, 孙淑红, 胡永茂, 朱 艳*

昆明理工大学, 云南 昆明
Email: *zhuyankmust@foxmail.com

*通讯作者。

摘要

铜锌锡硫基($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based)光伏材料因其优异的性能在太阳能电池中具有广泛的应用前景。然而由于CZTS体系中阳离子大小接近, Cu^+ 和 Zn^{2+} 化学失配较小, 导致大量的点缺陷和缺陷簇存在, 致使CZTS中有大的开路电压赤字限制了其效率的提升。过渡金属Cd、Fe、Mn、Co、Ni等元素的掺杂对于铜锌锡硫基($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based)薄膜光电性能的改善具有重要意义, 适当的阳离子取代能够克服CZTS材料中大的开路电压 V_{oc} 赤字, 同时改变阳离子取代浓度可以调节带隙结构。通过不同元素的掺杂, 可实现光电性能更优的需求。本文通过分析不同掺杂元素及掺杂浓度对CZTS基薄膜光电性能的影响, 综述了近年来利用过渡金属(Cd, Fe, Mn, Co, Ni)离子掺杂改性 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 基薄膜太阳能电池的研究进展, 并提出了CZTS基薄膜电池的应用前景、存在问题和发展方向。

关键词

过渡金属, 掺杂, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based, 光电性能

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

铜锌锡硫基($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based)p型半导体材料由于其有与 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 的类似晶体结构且具有一系列优异的性能(例如: 元素无毒且在地壳中储量丰富, 带隙在1.4~1.5 eV范围内, 和太阳能电池最优带隙接近, 吸收系数可达 $10^4\sim 10^5\text{ cm}^{-1}$), 克服了 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 和 CdTe 因材料稀有所引起的限制[1] [2] [3] [4], 相比于传统的光伏材料其具有安全低成本的优势, 使其成为大规模制备薄膜太阳能电池吸收层的有潜力的替代材料。根据Shockley-Queisser (S-Q)细致平衡模型表明, CZTS-based薄膜太阳能电池的理论最高转化效率可达32.2% [5], 但目前CZTS-based薄膜电池的转换效率和理论值之间存在较大差距且远低于CIGS的23.2%的转化效率。因此, 低成本与高转换效率的吸收层材料的制备及大规模应用是目前科研人员的主要研究方向。

由于CZTS-based材料由多种元素组成, 复杂的组成意味着成分及其均匀性更难调控, 面临次生相生成、缺陷容忍度低等问题[6], 所以对元素配比要求比较高, 其本身的一些缺陷(单相区较窄导致次生相 ZnS 的存在[7], Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的反占位缺陷, 短的载流子寿命) [8]的存在致使CZTS中有大的开路电压赤字限制了CZTS-based薄膜电池效率的提升。为改进这些缺点, 研究人员采取多种手段对CZTS基薄膜电池进行改性, 过渡金属离子的掺杂[9]能够减小次生相的形成、抑制反占位缺陷的产生、提高载流子寿命, 是其中较为广泛且有效的减少本征缺陷的方案。目前, 国内外很多研究人员把研究方向放在了过渡金属元素掺杂技术上, 期望通过不同元素的掺杂得到五元 $\text{Cu}_2(\text{Zn,X})\text{SnS}_4$ ($\text{X} = \text{Cd, Fe, Mn, Co, Ni}$) [10] [11] [12]材料进而改善薄膜的光电性能, 五元 $\text{Cu}_2(\text{Zn,X})\text{SnS}_4$ 由于价态可控, 掺杂浓度可调等优点也日趋受到人们的青睐[13]。五元 $\text{Cu}_2(\text{Zn,X})\text{SnS}_4$ 虽还处于开发阶段, 但目前发表的文献表明了 $\text{Cu}_2(\text{Zn,X})\text{SnS}_4$ 在薄膜太阳能电池中的潜在的应用价值。本文综述了近年来利用过渡金属(Cd, Fe, Mn, Co, Ni)离子掺杂改性 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 基薄膜太阳能电池的研究进展, 并提出了CZTS基薄膜电池的应用前景、存在问题和发展方向。

2. CZTS 晶体结构

研究发现 CZTS-based 材料在自然界中有三种相结构(见图 1), 即具有四方晶系的锌黄锡矿型结构、四方晶系的黄锡矿型结构和六方晶系的纤锌矿型结构[14]。理论研究表明在 CZTS 晶体中的稳定相是锌黄锡矿结构, 但其总能量仅比黄锡矿结构低 1.3 meV/原子[15], 只是因阳离子分布不同, 导致空间群不同, 因而在 CZTS 晶体中可能会共存, 导致 CZTS 薄膜太阳能电池的效率难以提高。而纤锌矿型结构在晶体中以亚稳相的形式存在, 其阳离子随机分布提供了更大活性的化学计量与晶体结构, 其费米能级可调范围更宽, 从而为光电性能调控提供了更大的自由度。通过元素掺杂可以引起 CZTS-based 材料的相转变, 从而通过简单的元素掺杂实现 CZTS 的相选择合成, 对提高 CZTS-based 薄膜电池的效率有重要意义。

3. 过渡金属元素取代 CZTS 的 Zn 位

对于大多数化合物半导体而言, 通常可以通过元素的替代及比例调节来调控其晶体结构、缺陷和光电性能。在 CZTS 体系中, 利用阴离子、阳离子或者两者同时进行替位掺杂, 已经被证明可以有效改善材料和器件性能。目前, 对 CZTS 掺杂改性的研究较多的集中在 Zn 位取代。报道中 Cd、Fe、Mn、Co、Ni 等元素由于它们的离子半径均与 Zn 的离子半径相近, 从理论与实验上均证明了它们能掺杂进入 CZTS 的 Zn 位。近年来, 在 CZTS 中用 Cd、Fe、Mn、Co、Ni 等过渡金属离子置换 Zn, 从实验及理论上均已证明了过渡金属离子的掺杂会改变 CZTS 的晶格和带隙并改善 CZTS 的光电性能。关于 Cd 和 Fe 置换 Zn 的研究已经有很多取得了比较大的进展, 而关于 Mn、Ni 和 Co 替代 Zn 的研究至今仍然较为稀少。尽管关于 Cd 掺杂 CZTS 已经取得了非常大的进展, 但由于 Cd 元素有毒性限制了其应用, 因此研究人员把着眼点聚焦在了无毒性且在地壳中储量丰富的无毒过渡金属元素 Fe、Mn、Co、Ni 掺杂改性 CZTS。

3.1. Cd 取代 CZTS 中 Zn 位

为了解决 CZTS 中次生相及缺陷的问题以进一步提高光电转化效率, Yan 等[16]人通过在 CZTS 的锌位掺杂 Cd 元素实现了超过 11% 的高效率的 Cd 掺杂 CZTS 太阳能电池。Cd 合金化可大大提高 CZTS 吸收层材料的微观结构, 载流子寿命和电性能。2013 年, Xiao 等[17]通过 sol-gel 的合成方法制备了不同 Cd 含量和单相 kesterite 结构的 $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ (CCZTS, $x = 0 - 1$), 实现了 CCZTS 合金的带隙随着 Cd 掺杂量的增加在 1.55~1.09 eV 的范围内连续可调(见图 2), 为 CZTS 的能带以及缺陷调控带来了新的思路。霍尔效应测量表明, CCZTS 薄膜的空穴浓度随着 Cd 含量的增加而降低[18]。第一性原理计算也支持了实验结果, 研究表明, CCZTS 是制造具有不同带隙吸收层的高效多结叠层太阳能电池的潜在合适材料。

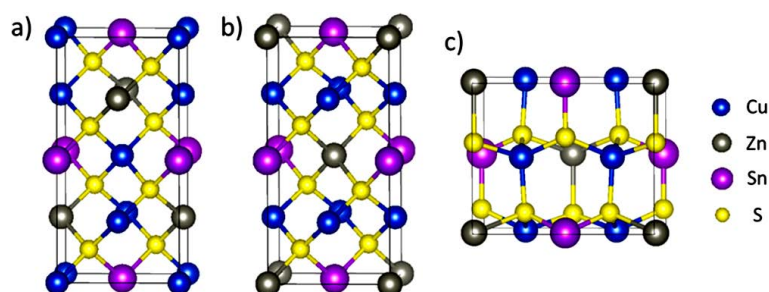


Figure 1. CZTS (pure sulfide) crystal structures of (a) kesterite (space group $\bar{1}\bar{4}$) (b) stannite (space group $\bar{1}\bar{4}2m$), and (c) wurtzite (space group Pc) phases [14]

图 1. 纯硫化物 CZTS 的晶体结构: (a) 锌黄锡矿相(空间群 $\bar{1}\bar{4}$), (b) 黄锡矿相(空间群 $\bar{1}\bar{4}2m$), (c) 纤锌矿相(空间群 Pc) [14]

类似的, Su 等于 2015 年利用 sol-gel 的方法, 合成了一系列含不同 Cd/Zn 组分的 CCZTS 薄膜, 制备出了转换效率达到 9.24% (见图 3) 的光伏器件[19]。CCZTS 薄膜的带隙和晶体结构受 Cd/Zn 比例变化影响, 随着 Cd/Zn 组分的变化, CCZTS 薄膜发生了从锌黄锡矿到黄锡矿的相变。通过在 CCZTS 薄膜中 Cd 部分替代 Zn, 可以减少 ZnS 次生相并且可以在一定程度上改善晶粒尺寸。这是由于 Cd 原子的尺寸比 Cu 原子要大, 所以在一定程度上会抑制 Cu 和 Zn 原子的反位缺陷的形成, 从而改善材料的晶体质量。

2016 年, Meng 等利用射频磁控溅射技术在钠钙玻璃(SLG)衬底上沉积 $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{SnS}_4$ (CZCTS)薄膜[20], 研究了溅射功率对 Cd/Zn 比值的影响, 发现 Cd/Zn 的含量随溅射功率的升高而逐渐增大, 同时薄膜光学带隙随 Cd 含量的升高而降低。X 射线衍射(XRD)测量表明, 所有的 CCZTS 薄膜都是具有锌黄锡矿结构的晶体, 并且没有观察到杂质相。Douri 等[21]于 2015 年通过溶胶-凝胶法制备 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$

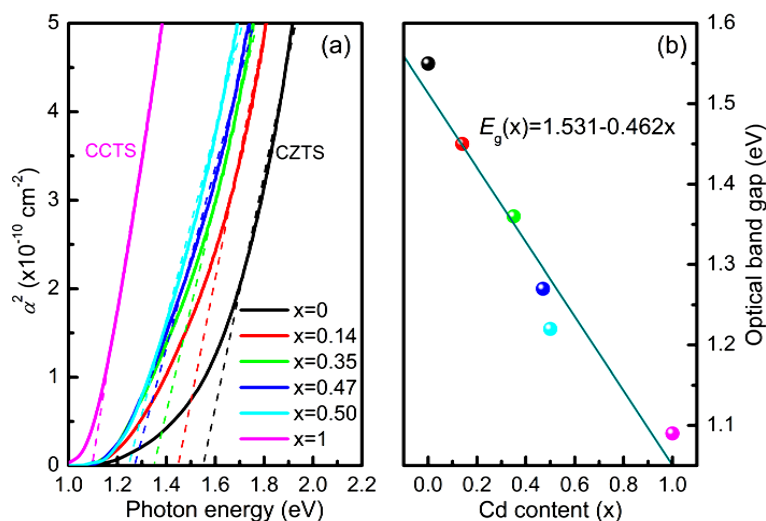


Figure 2. (a) Room-temperature optical absorption spectra of $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ alloy thin films. (b) Dependence of the optical bandgap of $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ alloy films on the Cd content. The solid line is the linear fitting to the data [17]

图 2. (a) $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ 合金薄膜的室温光吸收谱。(b) $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ 合金膜的光学带隙对 Cd 含量的依赖性。实线是数据的线性拟合[17]

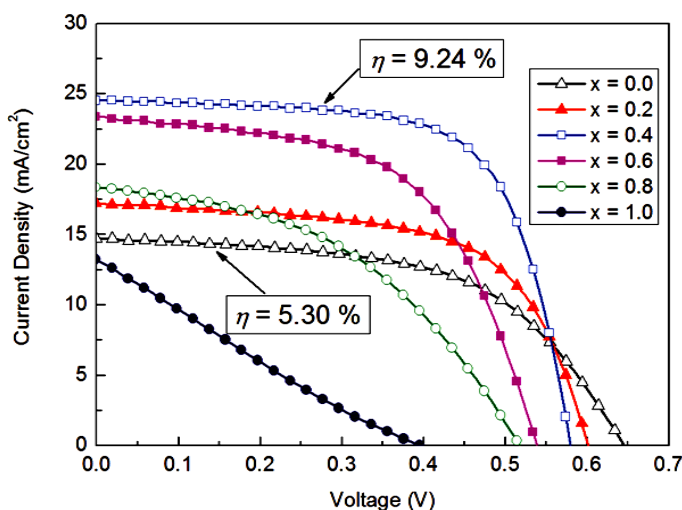


Figure 3. J-V characteristics of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ thin film solar cells ($x = 0 - 1.0$) [19]

图 3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ 薄膜太阳能电池($x = 0 - 1.0$)的 J-V 特性[19]

研究了不同 Cd 取代量对 $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ 薄膜的结晶性和晶粒尺寸的影响。对纳米结构的结构、形貌、光学和电学性质进行了阐述, 以确定产生较少晶体缺陷的最佳 Cd 浓度。张等[22]通过旋涂前体溶液然后进行后硫化处理, 制备具有不同阳离子掺杂含量的 $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ (CCZTS)薄膜。结合 X 射线衍射和拉曼光谱的分析结果, 证实了随 Cd 含量的增加, Zn 与 Cd 的置换导致了从锌黄铁矿到黄锡矿的相变。Kumar 等[23]通过第一性原理计算得知当 Cd 浓度从 0.0 增加到 1.0 时, CCZTS 的带隙可以在 1.56~1.39 eV 范围内变化。

这些研究表明 Cd 掺杂有极大的潜力提高 CZTS 的光学性能和结晶性能, 调节 CZTS 的能带并提升 CZTS 薄膜太阳能电池的效率。Cd 的适当掺入可以抑制深能级缺陷的形成并减小发光峰值和带隙值之间的能量差, 从而减小了器件开路电压的损失[24]。

3.2. Fe 取代 CZTS 中 Zn 位

CZTS 的稳定相是锌黄锡矿相, 而 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 则一般以黄锡矿相结晶。Fe 部分取代 CZTS 中的锌能够使得到的 $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ 的相结构在锌黄锡矿相和黄锡矿相之间变化, 通过研究铁/锌比例对相结构的影响, 能够实现某一种相结构的选择性合成, 从而得到更纯净的锌黄锡矿相以提高太阳能电池的效率。

Shadrokh 等利用溶剂热法制备了 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ (CZFTS)半导体合金球形纳米粒子, XRD、Raman 和 EDS 测量表明通过将 Fe 含量增加至 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn}) = 0.61$ 的比例发生了从锌黄锡矿到黄锡矿的相变[25]。此外, Fe 含量的增加($0 \leq x \leq 1$)导致 CZFTS 的带隙能量以抛物线下降趋势从 1.515 变化至 1.206 eV。Shibuya 等[9]研究了 Fe 掺入 CZTS 中形成 $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ 固溶体, 改变了晶格间距和带隙。第一性原理计算证实随着 Fe 含量的增加最终在 $\text{Fe}/\text{Zn} = 0.4$ 时发生了从锌黄锡矿(富锌)到黄锡矿(富铁)的相变。Huang 等通过溶液法合成了 $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ ($x = \text{Fe}/(\text{Zn} + \text{Fe}), x = 0 - 1$)纳米晶[26]。通过改变 x 的值, 纳米晶体的带隙能量可以容易地从 1.25 eV 调整到 1.52 eV。XRD 分析表明, $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ 在 $x = 0.4$ (见图 4) 时可能发生从黄锡矿到锌黄锡矿的结构转变。

虽然在 $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ 的大多数研究中都观察到了 $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ 的相结构随 Fe 含量升高而由锌黄锡矿转变为黄锡矿的相转变现象, 但是还有一些研究者指出这种相转变并不是在所有情况下都存在。Wang 等[27]采用微波辅助溶剂热法合成了 $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ 纳米晶。XRD、Raman、TEM 等研究结果表明, 合成的 $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ 纳米晶具有单相结构。Brien 等[28]采用 XRD 精修和 HRTEM 对使用热分解法合成的 $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ 纳米晶晶体结构进行分析, 发现这些纳米晶的晶体结构并没有随着 Fe 含量的变化从锌黄锡矿相转变为黄锡矿相结构, 这些结果与前人的研究结果有所不同。

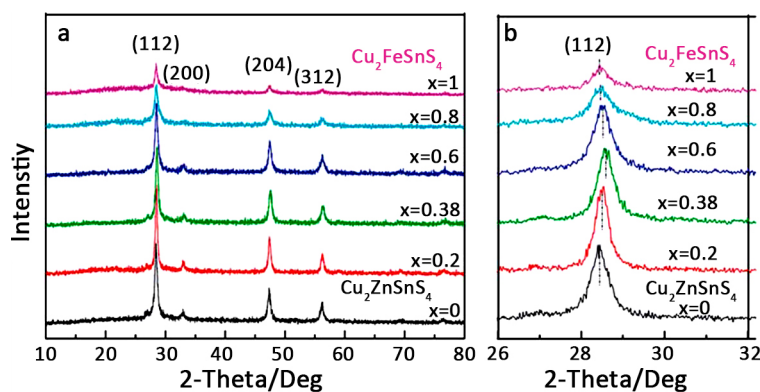


Figure 4. PXRD of $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ with $x = 0, 0.2, 0.38, 0.6, 0.8$ and 1 [26]

图 4. $x = 0, 0.2, 0.38, 0.6, 0.8$ 和 1 时 $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ 的 PXRD [26]

3.3. Mn、Co、Ni 分别取代 CZTS 中 Zn 位

Mn 取代能抑制次生相形成, 并调节 CZTS 的光学带隙, 提高 CZTS 的光电性能。Chen [23] 等通过溶胶-凝胶技术制备了具有相可控和带隙可调的 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ (CMZTS) 薄膜, XRD 和拉曼研究揭示了在 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 薄膜中随着 Mn 含量的增加发生了从黄锡矿到黄铜矿的结构转变。CMZTS 薄膜的带隙可以在 1.23 eV 和 1.51 eV 之间几乎线性调整。而与之矛盾的是, 2016 年 Orletskii 等 [29] 通过喷雾热解法制备出了无相转变且光学带隙随着 Mn 含量的升高而升高的 CMZTS 薄膜。这种相反的趋势可能是由于不同薄膜制备技术影响其晶体结构及禁带宽度。

Huang 等 [30] 首次使用一锅法合成了 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnS}_4$ 纳米晶, $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnS}_4$ 纳米晶的直接带隙可在 1.21~1.49 eV 范围内调节并随 Co 浓度的增加几乎呈线性下降, $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{SnS}_4$ 纳米晶体非常适合用作热电和光伏中的吸收层材料。

Shajan 等 [31] 采用简易低成本的水热法成功制备了 $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x})\text{SnS}_4$ (CZNTS) 纳米粒子, XRD 和拉曼光谱分析表明在镍浓度(x)为 0.25~1 范围内, CZNTS 发生了从四方黄锡矿到黄铜矿的结构转变; 随着 Ni 元素掺杂量的增加, CZNTS 材料的带隙会有一个近乎线性下降的趋势, 带隙从 1.63 eV ($x=1$) 降低至 1.36 eV ($x=0$) (见图 5)。对于 CZNTS, 价带顶(VBM)主要由 Cu 3d 和 S 3p 轨道杂化的反键态组成, 而 Sn 5s 和 S 3p 轨道杂化的反键态构成导带底(CBM), 其中 Sn 对带隙的影响强于 Zn。另外, 对于掺杂有部分填充轨道(3d)的 CZNTS, 计算表明带隙的减少是由于 Ni 3d 和 S 3p 轨道的杂化 [30] [31] [32] [33]。对于 $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x})\text{SnS}_4$ ($X = \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), 具有部分填充轨道的 X 比具有填充轨道(d10)的 Zn 能更有效地影响轨道杂化。因此, X 3d 轨道可以使 Sn 与 S 之间的 s-p 斥力最小化, 从而降低 CBM, 导致大部分 $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x})\text{SnS}_4$ 的带隙有线性减小的趋势 [34] [35]。

4. 限制 CZTS 基薄膜太阳能电池发展的因素

实验研究和理论成果揭示了 CZTS-based 材料中大的 V_{oc} 赤字限制了 CZTS 电池效率提高, 而造成 V_{oc} 赤字的原因主要有以下三个方面:

第一, 杂相和亚稳相不易消除和控制。CZTS 基半导体材料由于元素组成复杂, 单相区较窄, 次生相容易生成, 各种杂质相、亚稳相和 CZTS 共存, 最终给 CZTS 电池性能带来了不利影响 [36] [37]。

第二, 晶格缺陷种类和数量多。CZTS 的本征晶格缺陷非常复杂, 缺陷种类繁多。理论计算研究表明, 不仅有本征 p 型的 Cu_{Zn} 和 V_{Cu} 受主缺陷, 还存在深能级的施主缺陷 [38] [39] [40] [41] [42]; 各种缺陷如果

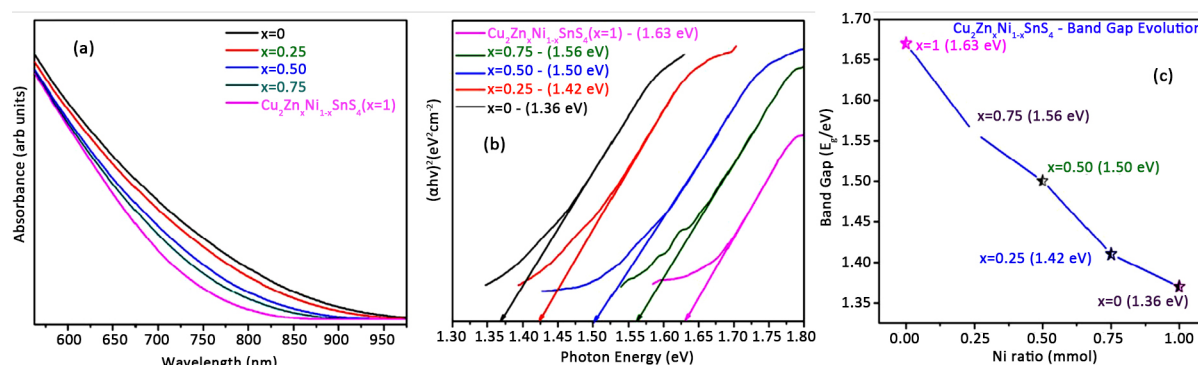


Figure 5. (a) The UV-vis absorbance spectra of $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{SnS}_4$ ($x = 1, 0.75, 0.50, 0.25, 0$) nanoparticles and (b) Tauc's plot determination of optical band gap and (c) band gap evolution of $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{SnS}_4$ nanoparticles [31]

图 5. (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{SnS}_4$ ($x = 1, 0.75, 0.50, 0.25, 0$) 纳米颗粒的 UV-vis 吸收光谱和 (b) 光学带隙的 Tauc 点和 (c) $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{SnS}_4$ 纳米颗粒的带隙演变 [31]

浓度较大, 为了降低缺陷总形成能, 不同电极性的缺陷由于库仑力吸引等物理作用会自发聚集在一起, 形成各种电中性的缺陷族, 这些缺陷导致 CZTS 中带尾态宽度增加(约是 CIGS 的两倍), 最终导致 CZTS 电池器件的开路电压显著下降, 效率降低[43]。

第三, 异质结界面处复合严重。在表面复合中少数载流子通过界面态复合而不释放光子, 且容易聚集杂相[44] [45]。

目前, 对以上三个问题都没有给出太好的解决方法, 杂相、本征缺陷和异质结界面对薄膜太阳能电池光伏性能的影响以及相关的物理机制尚不清楚。这些因素都制约着 CZTS 基电池转换效率的进一步提高。

5. 结语

过渡金属离子掺杂在解决 CZTS 光学带隙难以调节、次生相和反占位缺陷过多等问题和改善 CZTS 性能方面有广阔的应用前景。通过过渡金属掺杂 CZTS 可以得到更好的光吸收效率、更稳定的相, 提高铜锌锡硫基薄膜太阳能电池的光电转化效率, 从而极大地扩大了其在太阳能电池方面的应用范围。目前关于 Cd 和 Fe 的掺杂研究比较深入, 而 Mn、Co 和 Ni 的掺杂研究较为稀少。大部分研究证明了纯 CZTS 的稳定相为黄锡矿, 而 CXTS ($X = \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 则一般以黄锡矿结晶, 大部分掺杂实验均会出现黄锡矿型向黄锡矿型的相转变过程。随着过渡金属元素掺杂量的增加, CZTS-based 材料的带隙均接近薄膜太阳能电池的最优带隙且会有一个近乎线性下降的趋势。在不久的将来, 随着过渡金属离子替代 CZTS 的 Zn 位的研究不断深入, CZTS-based 光伏材料的 Voc 将会获得很大改善并最终使其光电转换效率获得提高。

基金项目

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] Ito, K. and Nakazawa, T. (1988) Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, **27**, 2094-2097. <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.2094>
- [2] Ennaoui, A., Lux-Steiner, M., Weber, A., Abou-Ras, D., Kötschau, I., Schock, H.W., Schurr, R., Hölzing, A., Jost, S. and Hock, R. (2009) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells from Electroplated Precursors: Novel Low-Cost Perspective. *Thin Solid Films*, **517**, 2511-2514. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.061>
- [3] Major, J.D., Treharne, R.E., Phillips, L.J. and Durose, K. (2014) A Low-Cost Non-Toxic Post-Growth Activation Step for CdTe Solar Cells. *Nature*, **511**, 334-337. <https://doi.org/10.1038/nature13435>
- [4] Metzger, W.K., Repins, I.L. and Contreras, M.A. (2008) Long Lifetimes in High-Efficiency $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells. *Applied Physics Letters*, **93**, 209. <https://doi.org/10.1063/1.2957983>
- [5] Guo, Q., Hillhouse, H.W. and Agrawal, R. (2009) Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 11672-11673. <https://doi.org/10.1021/ja904981r>
- [6] 自兴发, 杨培志. CZTS 薄膜太阳能电池的研究及发展[J]. 电源技术, 2014(38): 1390-1393.
- [7] Olekseyuk, I.D., Dudchak, I.V. and Piskach, L.V. (2004) Phase Equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ System. *Journal of Alloys & Compounds*, **368**, 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.084>
- [8] 甘国友, 邹屏翰, 沈韬, 孙淑红, 朱艳. 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.
- [9] Shibuya, T., Goto, Y., Kamihara, Y. and Matoba, M. (2014) From Kesterite to Stannite Photovoltaics: Stability and Band Gaps of the $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ Alloy. *Applied Physics Letters*, **104**, 021912. <https://doi.org/10.1063/1.4862030>
- [10] Pinto, A.H., Shin, S.W., Sharma, A., Penn, R.L. and Aydil, E.S. (2017) Synthesis of $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{SnS}_4$ Nanocrystals and Formation of Polycrystalline Thin Films from Their Aqueous Dispersions. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 999-1008.
- [11] Ibraheem, A.S., Al-Douri, Y., Al-Fhdawi, J.M.S., Al-Jumaili, H.S., Verma, K.D., Hashim, U., Ayub, R.M., Ruslinda, A.R., Arshad, M.K.M. and Reshak, A.H. (2016) Structural, Optical and Electrical Properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ Quinary Alloys Nanostructures Deposited on Porous Silicon. *Microsystem Technologies*, **51**, 1-8.

- [12] Azanza Ricardo, C.L., Su'ait, M.S., Müller, M. and Scardi, P. (2013) Production of $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ Powders for Thin Film Solar Cell by High Energy Ball Milling. *Journal of Power Sources*, **230**, 70-75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.045>
- [13] 凌武定. 三元及五元 I₂-II-IV-VI₄ 族 Cu 基化合物纳米晶的制备及其相关光电性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海师范大学, 2015.
- [14] Yu, K. and Carter, E.A. (2015) A Strategy to Stabilize Kesterite CZTS for High-Performance Solar Cells. *Chemistry of Materials*, **27**, 2920-2927. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00172>
- [15] Persson, C. (2010) Electronic and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Journal of Applied Physics*, **107**, Article ID: 053710.
- [16] Yan, C., Sun, K., Huang, J., Johnston, S., Liu, F., Veettil, B.P., Sun, K., Pu, A., Zhou, F., Stride, J.A., Green, M.A. and Hao, X. (2017) 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 Letters*, **2**, 930-936. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00129>
- [17] Xiao, Z.Y., Li, Y.F., Yao, B., Deng, R., Ding, Z.H., Wu, T., Yang, G., Li, C.R., Dong, Z.Y. and Liu, L. (2013) Band-gap Engineering of $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ Alloy for Photovoltaic Applications: A Complementary Experimental and First-Principles Study. *Journal of Applied Physics*, **114**, e14. <https://doi.org/10.1063/1.4829457>
- [18] 肖振宇, 李永峰, 姚斌, 邓蕊, 丁战辉, 杨刚, 李春然, 董子源. $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ 合金能带工程在太阳能光电中的应用: 实验和第一性原理研究[C]//新型太阳能电池暨钙钛矿太阳能电池学术研讨会. 2014.
- [19] Su, Z., Tan, J.M.R., Li, X., Zeng, X., Batabyal, S.K. and Wong, L.H. (2015) Cation Substitution of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cell with over 9% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article ID: 1500682. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500682>
- [20] Xu, N., Li, P., Hao, Y., Wang, X. and Meng, L. (2016) Effect of Sputtering Power on Cd/Zn Atomic Ratio and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{SnS}_4$ Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering: An Experimental and First-Principle Study. *Chemical Physics Letters*, **660**, 132-135. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.08.014>
- [21] Ibraheam, A.S., Al-Douri Y., Hashim, U., Ghezzer, M.R., Addou, A. and Ahmed, W.K. (2015) Cadmium Effect on Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ Quinary Alloys Nanostructures. *Solar Energy*, **114**, 39-50. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.01.018>
- [22] Zhang, Q., Deng, H., Chen, L., Yu, L., Tao, J., Sun, L., Yang, P. and Chu, J. (2017) Cation Substitution Induced Structural Transition, Band Gap Engineering and Grain Growth of $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, **695**, 482-488. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.121>
- [23] Chen, L., Deng, H., Cui, J., Tao, J., Zhou, W., Cao, H., Sun, L., Yang, P. and Chu, J. (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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.047>
- [24] 樊彦艳, 索红莉, 冯叶, 周康, 吴迪, 程冠铭, 隋帆, 童君, 罗海林, 李文杰. Cd 掺杂的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 光伏材料的发光光谱及其太阳能电池器件特性[J]. *发光学报*, 2017, 38: 1338-1345.
- [25] Shadrokh, Z., Yazdani, A. and Eshghi, H. (2016) Solvothermal Synthesis of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ Nanoparticles and the Influence of Annealing Conditions on Drop-Casted Thin Films. *Semiconductor Science & Technology*, **31**, Article ID: 045004. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/4/045004>
- [26] Huang, C., Chan, Y., Liu, F., Tang, D., Yang, J., Lai, Y., Li, J. and Liu, Y. (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. <https://doi.org/10.1039/c3ta00191a>
- [27] Wang, W., Shen, H., Chen, J., Chen, W. and He, X. (2015) Synthesis and Properties of $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ Nanocrystals by Microwave Irradiation Assisted Solvothermal Method. *Advanced Powder Technology*, **26**, 275-279. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.10.009>
- [28] Kevin, P., Malik, M.A., McAdams, S. and O'Brien, P. (2015) Synthesis of Nanoparticulate Alloys of the Composition $\text{Cu}_{(2)}\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SnS}_{(4)}$: Structural, Optical, and Magnetic Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 15086-15089. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10281>
- [29] Orletskii, I.G., Mar'yanchuk, P.D., Solovan, M.N., Maistruk, E.V. and Kozyarskii, D.P. (2016) Peculiarities in Electrical and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ Films Obtained by Spray Pyrolysis. *Technical Physics Letters*, **42**, 291-294. <https://doi.org/10.1134/S1063785016030263>
- [30] Huang, K.-L., Huang, C.-H., Lin, W.-T., Fu, Y.-S. and Guo, T.-F. (2015) Solvothermal Synthesis and Tunable Band-gap of $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{SnS}_4$ and $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{SnS}_4$ Nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, **646**, 1015-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.176>
- [31] Babu, G.S.D., Shajan, X.S., George, A., Parameswaran, P., Murugesan, S., Divakar, R., Mohandas, E., Kumaresan, S. and Rao, G.M. (2017) Low-Cost Hydrothermal Synthesis and Characterization of Pentanary $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{SnS}_4$ Nano-

- particle Inks for Thin Film Solar Cell Applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **63**, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.02.015>
- [32] Chen, S., Gong, X.G., Walsh, A. and Wei, S.-H. (2009) Electronic Structure and Stability of Quaternary Chalcogenide Semiconductors Derived from Cation Cross-Substitution of II-VI and I-III-VI₂ Compounds. *Physical Review B*, **79**, Article ID: 165211.
- [33] Zhang, Y., Sun, X., Zhang, P., Yuan, X., Huang, F. and Zhang, W. (2012) Structural Properties and Quasiparticle Band Structures of Cu-Based Quaternary Semiconductors for Photovoltaic Applications. *Journal of Applied Physics*, **111**, Article ID: 063709. <https://doi.org/10.1063/1.3696964>
- [34] Khadka, D.B. and Kim, J.H. (2014) Structural Transition and Band Gap Tuning of Cu₂(Zn,Fe)SnS₄ Chalcogenide for Photovoltaic Application. *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 14227-14237. <https://doi.org/10.1021/jp503678h>
- [35] Xiao, C., Li, K., Zhang, J., Tong, W., Liu, Y., Li, Z., Huang, P., Pan, B., Su, H. and Xie, Y. (2014) Magnetic Ions in Wide Band Gap Semiconductor Nanocrystals for Optimized Thermoelectric Properties. *Materials Horizons*, **1**, 81-86. <https://doi.org/10.1039/C3MH00091E>
- [36] Chen, S., Walsh, A., Gong, X.G. and Wei, S.H. (2013) Classification of Lattice Defects in the Kesterite Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers. *Advanced Materials*, **25**, 1522-1539. <https://doi.org/10.1002/adma.201203146>
- [37] Siebentritt, S. (2013) Why Are Kesterite Solar Cells Not 20% Efficient? *Thin Solid Films*, **535**, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.089>
- [38] Chen, S., Wang, L.W., Walsh, A., Gong, X.G. and Wei, S.H. (2012) Abundance of Cu_{Zn}+Sn_{Zn} and 2Cu_{Zn}+Sn_{Zn} Defect Clusters in Kesterite Solar Cells. *Applied Physics Letters*, **101**, E156-M104. <https://doi.org/10.1063/1.4768215>
- [39] Chen, S., Gong, X.G., Walsh, A. and Wei, S.H. (2010) Defect Physics of the Kesterite Thin-Film Solar Cell Absorber Cu₂ZnSnS₄. *Applied Physics Letters*, **96**, Article ID: 021902.
- [40] Lany, S. and Zunger, A. (2005) Anion Vacancies as a Source of Persistent Photoconductivity in II-VI and Chalcopyrite Semiconductors. *Physical Review B*, **72**, Article ID: 035215.
- [41] Chen, S., Yang, J.H., Gong, X.G., Walsh, A. and Wei, S.H. (2010) Intrinsic Point Defects and Complexes in the Quaternary Kesterite Semiconductor Cu₂ZnSnS₄. *Physical Review B*, **81**, 1842-1851. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.245204>
- [42] Nagoya, A., Asahi, R., Wahl, R. and Kresse, G. (2010) Defect Formation and Phase Stability of Cu₂ZnSnS₄ Photovoltaic Material. *Physical Review B*, **81**, 760-762. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.113202>
- [43] 张军, 廖峻, 薛书文. CZTS 基单晶颗粒薄膜太阳能电池研究进展[J]. 湛江师范学院学报, 2017(6): 35-43.
- [44] Wang, W., Winkler, M.T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T.K., Zhu, Y. and Mitzi, D.B. (2014) Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, **4**, Article ID: 1301465. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
- [45] Redinger, A., Hönes, K., Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Valle, N., Pérez-Rodríguez, A. and Siebentritt, S. (2011) Detection of a ZnSe Secondary Phase in Coevaporated Cu₂ZnSnSe₄ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **98**, Article ID: 101907. <https://doi.org/10.1063/1.3558706>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2326-3512, 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: cmp@hanspub.org