

微量 Ni 掺杂对铜锌锡硫硒薄膜电学性能的影响

何小龙^{1,2}, 米亚金², 白露露², 杨艳春²

(1. 华北电力大学 新能源学院, 北京 102206; 2. 内蒙古师范大学 物理与电子信息学院, 呼和浩特 010020)

摘要: 为研究微量 Ni 掺杂对铜锌锡硫硒($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$)薄膜的结晶性、缺陷浓度和电学性能的影响, 在不影响其他阳离子(铜、锌和锡)的前提下, 引入微量 Ni 离子进入铜锌锡硫前驱体溶液中, 经旋涂—烧结—硒化的制备流程, 得到 Ni 掺杂的铜锌锡硫硒薄膜, 并利用 X 射线衍射、Raman 光谱仪、X 射线光电子能谱、电感耦合等离子体光学发射光谱、扫描电子显微镜、紫外-可见分光光度计、Hall 效应和导电原子力显微镜对其进行测试分析。结果表明, 当 Ni 掺杂百分数为 0.5% 时, 薄膜的结晶度最佳, 不良缺陷 Sn_{Zn} 缺陷浓度降到最低, 载流子浓度为 $3.58 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 平均表面电流为 4.67 nA, 薄膜的电学性能达到最佳。

关键词: 铜锌锡硫硒薄膜; Ni 掺杂; 缺陷浓度; 电学性能

中图分类号: O484.4 文献标志码: A 文章编号: 1671-5489(2026)03-0684-07

Effect of Trace Ni-Doping on Electrical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ Thin Films

HE Xiaolong^{1,2}, MI Yajin², BAI Lulu², YANG Yanchun²

(1. College of New Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. School of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010020, China)

Abstract: In order to study the effect of trace Ni-doping on the crystallinity, defect concentration and electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin films, without affecting other cations (Cu, Zn and Sn), we introduced trace Ni ions into the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ precursor solution, and prepared the Ni-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ films through a spin-coating, sintering and selenization process. We conducted testing and analysis by using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, scanning electron microscopy, UV-Vis spectrophotometry, Hall effect and conductive atomic force microscopy. The results show that when the Ni-doping percentage is 0.5%, the film achieves optimal crystallinity and the concentration of deleterious Sn_{Zn} defect is minimized. The carrier concentration is $3.58 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, the average surface current is 4.67 nA, and the electrical properties of the film reach its optimum.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin film; Ni-doping; defect concentration; electrical property

铜锌锡硫硒($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$, 简称 CZTSSe)材料具有环境友好^[1-2]、组分丰富^[3-4]、带隙可调^[5-6]以及高光吸收系数^[7-9]($\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$)等优点, 被认为是无机薄膜太阳能电池中最具竞争力的候选材料之一。目前, 尽管 CZTSSe 太阳能电池的认证光电转换效率(PCE)已达到 15.1%^[10], 但仍无法满足大

收稿日期: 2024-12-13.

第一作者简介: 何小龙(1980—), 男, 蒙古族, 博士研究生, 副研究员, 从事光伏材料性能优化的研究, E-mail: 2027567950@qq.com.

通信作者简介: 杨艳春(1989—), 女, 汉族, 博士, 教授, 从事薄膜太阳能电池及其性能优化的研究, E-mail: 20170020@imnu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 62164010).

面积生产的需求, PCE 还需进一步得到提升. 文献[11-14]研究表明, 大的开路电压损失和较高的缺陷浓度是限制器件性能的两个主要因素. 为克服这些不利因素, 人们进行了调整元素组成^[15]、阳离子取代^[16]和碱金属掺杂^[17-19]等优化措施, 这些优化措施对提升 PCE 取得了较大进展. 其中银(Ag)取代铜^[20-21]、镉(Cd)取代锌^[22]和锗(Ge)取代锡^[23]等阳离子取代措施均可有效限制吸收层中不利缺陷形成, 从而提升电池器件的 PCE. 适当的 Ag 掺杂量可降低 CZTSSe 器件的开路电压亏损($V_{OC, Def}$), 提升电池的 PCE 到 13.4%^[24]; Cd 取代 Zn 可提升 CZTSSe 器件的 PCE 到 12.6%^[25]. 通过引入 Ge 离子, $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se_4$ 的最高效率可提高到 12.3%^[26]. 由于 Cd 的毒性以及 Ag 和 Ge 的稀有性限制了该类优化措施的长期应用, 因此需寻找更合适的替代品. 通过一些环境友好且地壳丰度更高的替代品(如锰(Mn)、钴(Co)和 Ni)完全取代 Zn 可降低 CZTSSe 薄膜的缺陷浓度, 提高空穴载流子浓度至 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ^[27-29]. 由于太阳能电池的吸收层不宜有太高的载流子浓度, 因此需调整 Mn, Co 和 Ni 的掺杂量以获得具有适量载流子浓度的 CZTSSe 吸收层. 文献[30]用微量 Mn 取代 Zn 提高了薄膜的结晶性, 并有效降低了 Cu_{Zn} 反位缺陷浓度; 文献[31]采用微量 Co 掺杂措施, 提升了薄膜的结晶性和导电性, 将载流子浓度调整至 $4.35 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 目前, Ni 掺杂对 CZTSSe 薄膜性能的影响研究较少. 基于此, 本文在 CZTSSe 薄膜中掺入微量 Ni 以提高其结晶性和载流子浓度, 钝化深能级施主缺陷 Sn_{Zn} 及其相关缺陷团簇 $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$, 改善 CZTSSe 吸收层的晶体结晶度和电导率. 通过分析不同 Ni 掺杂比的 CZTSSe 样品晶体结构、薄膜形貌以及电学性能, 确定 Ni 的最佳掺杂百分数为 0.5%.

1 实 验

1.1 Ni 掺杂 CZTSSe 薄膜的制备

将 1.7 mmol 乙酸铜一水化合物($Cu(CO_2CH_3)_2 \cdot H_2O$)和 1.0 mmol 氧化锌(ZnO)放入 25 mL 试剂瓶中, 先依次添加 2 mL 正丁酸和 2 mL 正丁胺, 置于 140 °C 磁力搅拌器上充分搅拌, 直至溶液呈深蓝色. 再添加 1.2 mmol 氯化亚锡二水化合物($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), 继续充分搅拌, 直至粉末全部溶解, 溶液呈浅蓝色, 取下试剂瓶冷却降温. 待溶液降至室温时, 添加 5.4 mmol 硫脲(CH_4N_2S)和 5.75 mL 乙醇, 室温下充分搅拌, 待粉末全部溶解后, 放入不同量的乙酸镍(Ⅱ)四水合物($Zn(CO_2CH_3)_2 \cdot 4H_2O$), 使 Ni/(Cu+Zn+Sn)中 Ni 的原子百分数分别为 0, 0.5%, 1%, 1.5%, 并搅拌均匀, 提纯后得到淡绿色的澄清溶液. 将该前体溶液以 3 200 r/min 旋涂在 Mo 层或玻璃基板上, 再在 320 °C 的热板上加热 2 min. 该程序循环 8 次, 使预制膜厚度为 1.2 μm . 将预制膜在含有 0.3 g Se 的石墨盒中硒化, 得到不同 Ni 掺杂百分数的 CZTSSe 薄膜, 硒化条件为先低温 400 °C 保温 10 min, 再高温 550 °C 保温 10 min. 所用实验材料均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 粉末药品的质量分数为 99.9%, 液态试剂纯度为分析纯(AR)级.

1.2 表 征

采用 Empyrean Powder 型 X 射线衍射(XRD)仪(荷兰 PANalytical 公司)和 LabRAM ARAMIS 型 Raman 光谱仪(激发波长为 514 nm, 法国 HORIBA Jobin Yvon 公司)测试薄膜的相结构和相纯度. 采用 Nexsa 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)分析薄膜中各元素价态. 采用 ICP-PLASMA 1000 型电感耦合等离子体光学发射光谱(ICP-OES)仪(北京钢研纳克检测技术股份有限公司)获得薄膜元素含量占比. 采用 SU8010 型扫描电子显微镜(SEM, 日本 HITACHI 公司)表征薄膜形貌特征. 采用 Cypher S 型导电原子力显微镜(c-AFM, 英国 Oxford Instruments 公司)分析薄膜的表面粗糙度和表面电流分布. 采用 Lambda 35 型紫外可见近红外分光光度计(美国 PerkinElmer 公司)测得漫反射光谱. 采用 8404 型 Hall 效应测试仪(美国 Lake Shore 公司)测试薄膜载流子浓度.

2 结果与讨论

不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的 ICP-OES 测试结果列于表 1. 由表 1 可见, 随着 Ni 掺杂百分数的增加, 薄膜中的 Ni 含量增加, 表明微量 Ni 存在吸收层中. 为研究 Ni 掺杂 CZTSSe 样品的化学价

态,对薄膜样品进行 XPS 测试. 图 1 为 0.5% Ni 掺杂 CZTSSe 薄膜样品的 XPS 测试结果. 由图 1(A)~(E)可见, Cu 2*p*, Zn 2*p*, Sn 3*d*, S 2*p* 和 Se 3*d* 的特征峰分别与 Cu⁺, Zn²⁺, Sn⁴⁺, S²⁻ 和 Se²⁻ 对应, 表明已形成 CZTSSe 相. 但并未出现 Ni²⁺ 相关的特征峰, 这可能是由于 Ni 的掺杂量过少, 未达到 XPS 的检测限所致.

表 1 不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的 ICP 测试结果

Table 1 ICP measurement results of CZTSSe samples with different Ni-doping percentages				
Ni 掺杂百分数/%	$n(\text{Ni})/n(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})$	$n(\text{Cu})/n(\text{Zn}+\text{Sn})$	$n(\text{Zn})/n(\text{Sn})$	$n(\text{S})/n(\text{S}+\text{Se})$
0	0	0.842	1.161	0.059
0.5	0.002	0.832	1.183	0.060
1.0	0.007	0.837	1.160	0.063
1.5	0.012	0.831	1.168	0.060

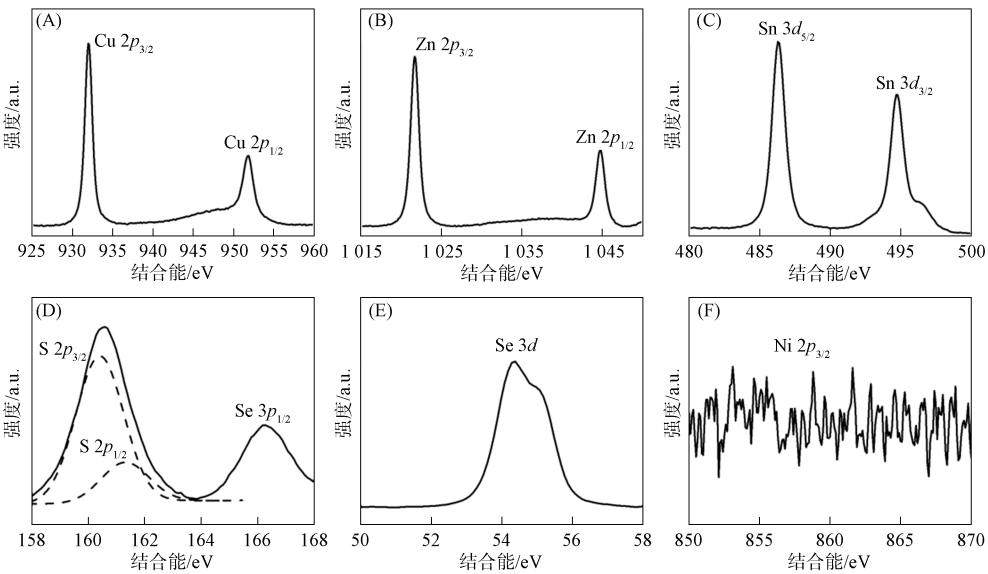


图 1 Ni 掺杂百分数为 0.5% 时 CZTSSe 样品的 XPS

Fig. 1 XPS of CZTSSe samples with Ni-doping percentage of 0.5%

研究表明, Ni 取代 Cu₂ZnSn(S, Se)₄ 晶胞中的 Zn 可形成具有 Cu₂ZnSn(S, Se)₄ 类似带隙的 Cu₂(Zn_{1-x}Ni_x)Sn(S, Se)₄ 合金相^[29]. 微量 Ni 掺杂对 CZTSSe 薄膜结构的影响如图 2 所示, 其中图 2(A) 为不同 Ni 掺杂 CZTSSe 样品的 XRD 谱. 由图 2(A) 可见, 除 Mo 峰外, 其他衍射峰均归属于 CZTSSe 相. 图 2(B) 为 (112) 晶面的放大图. 由图 2(B) 可见, 在前驱体溶液中加入微量 Ni²⁺ 后, 峰位未发生位移, 表明 Ni²⁺ (离子半径 0.069 nm) 未进入 CZTSSe 的晶格, 未发生离子取代, 因此未改变 CZTSSe 的晶格参数, 但峰强度增加, 可见引入 Ni 可提高 CZTSSe 的结晶性. 由薄膜结晶性提高的经验可知, 额外添加的 Ni²⁺ 可能作为催化剂或促进剂, 在薄膜的高温硒化过程中, 形成低熔点的 NiSe_x 相, 可促进晶体成核和生长, 从而减少了非晶态物质, 提高了结晶度. 由于 XRD 测量不能完全确定 CZTSSe 的相纯度, 如 CuSnSe₂ 和 ZnSe 相, 因此用 Raman 光谱测试样品相纯度. 图 2(C) 为不同 Ni 掺杂 CZTSSe 样品的 Raman 光谱(激发波长为 514 nm). 由图 2(C) 可见, Raman 光谱中位于 173, 197, 233, 244 cm⁻¹ 处的特征峰均归属于 CZTSSe 相, 表明掺杂 Ni 不会带来其他杂相. 研究表明, 由 173, 233, 244 cm⁻¹ 相对于 197 cm⁻¹ 的强度可表征 [V_{Cu} + Zn_{Cu}] 和 [2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}] 缺陷团簇的密度. 当 173, 234 cm⁻¹ 相对强度降低时, 薄膜中的有利 [V_{Cu} + Zn_{Cu}] 缺陷团密度增加; 当 244 cm⁻¹ 的相对强度降低时, 薄膜中的 [2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}] 缺陷团密度降低. 图 2(D) 为 Raman 测试结果对应的归一化 Raman 光谱. 由图 2(D) 可见, Ni 掺杂百分数为 0.5% 时具有最低的相对强度, 薄膜中与 Sn 相关的缺陷浓度最低, 这也表明掺入 Ni 可降低薄膜中的有害缺陷密度.

图 3 为不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的表面和横截面 SEM 照片, 其中: (A), (E) 的 Ni 掺杂百

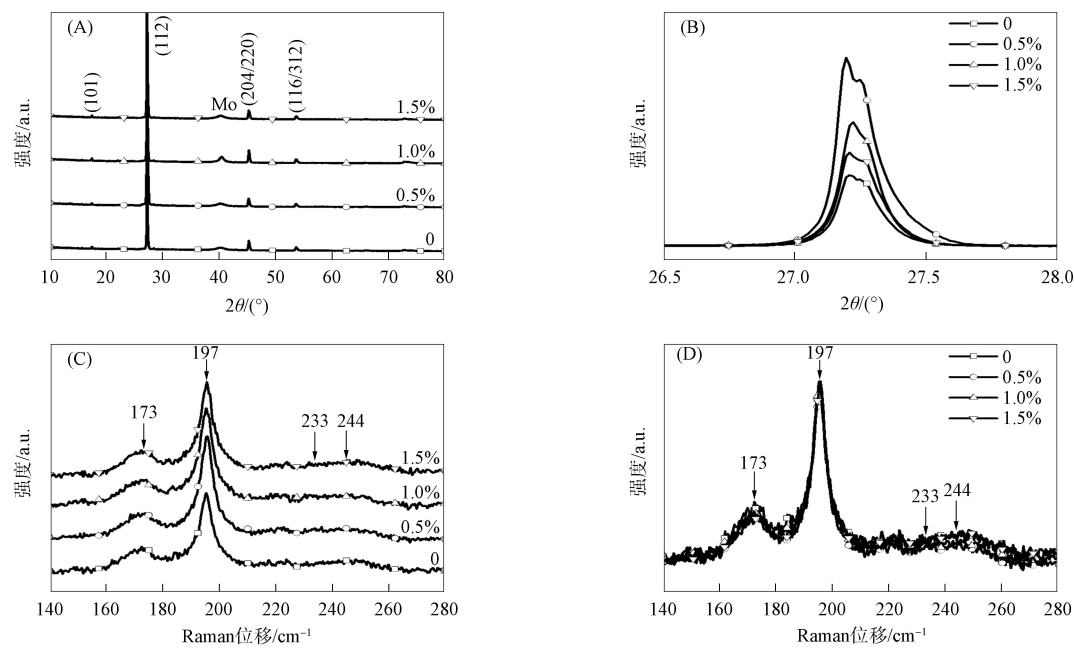


图 2 不同 Ni 掺杂百分数对 CZTSSe 薄膜结构的影响

Fig. 2 Effect of different Ni-doping percentages on structure of CZTSSe thin films

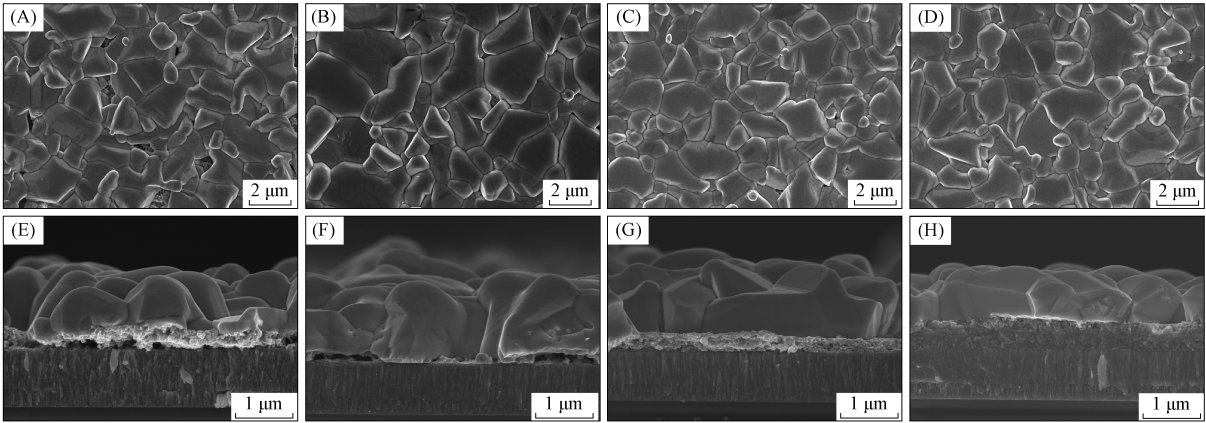


图 3 不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的表面和横截面 SEM 照片

Fig. 3 Surface and cross-sectional SEM images of CZTSSe samples with different Ni-doping percentages

分数为 0；(B),(F)的 Ni 掺杂百分数为 0.5%；(C),(G)的 Ni 掺杂百分数为 1.0%；(D),(H)的 Ni 掺杂百分数为 1.5%。由图 3(A)~(D)可见，通过引入 Ni^{2+} 可促进薄膜表面晶体生长，减少薄膜表面孔洞，使晶粒更紧凑、平整和均匀，同时晶粒尺寸明显增加。这是由于额外添加的 Ni^{2+} 可能作为催化剂或促进剂，在高温硒化过程中，形成低熔点的 NiSe_x 相可促进晶体成核和生长，从而减少了非晶态物质，提高了结晶度所致。当 Ni 掺杂百分数超过 0.5% 时，表面晶粒出现生长不均匀现象。由图 3(E)~(H)可见，CZTSSe 薄膜由大颗粒和细颗粒层组成，当 Ni 掺杂百分数为 0.5% 时，薄膜获得了贯穿的大晶粒，随着掺杂浓度的增加，薄膜出现小晶粒层，这可能是由于过多 Ni^{2+} 对薄膜的结晶度产生了不利影响所致。与 Na 掺杂的作用相同，当存在过多的 NiSe_x 相时，因腐蚀 CZTSSe 晶粒而降低了薄膜的结晶度。薄膜表面的形貌平整和紧凑可导致更好的电学性能，薄膜界面会得到明显改善。

由于 CZTSSe 薄膜由大颗粒和细颗粒层组成，因此薄膜的吸收系数不一致。用漫反射光谱检测薄膜带隙，根据 Kubelka-Munk 公式计算带隙值(E_g)，结果如图 4 所示，其中图 4(A)为不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的漫反射光谱，图 4(B),(C)为计算不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的带隙值。由图 4(C)可见，通过计算得到的带隙值分别为 1.24, 1.26, 1.29, 1.26 eV，表明微量 Ni 掺杂对薄膜的带

隙值影响较小. 带隙的微小改变可归因于 $n(\text{S})/n(\text{S}+\text{Se})$ 比值的偏差. 由图 4(D)可见, CZTSSe 薄膜中 $n(\text{S})/n(\text{S}+\text{Se})$ 分别为 0.059, 0.060, 0.063 和 0.060, $n(\text{S})/n(\text{S}+\text{Se})$ 与其带隙值成比例, 具有与带隙值相同的变化趋势, 从而证明了带隙与 $n(\text{S})/n(\text{S}+\text{Se})$ 的关系.

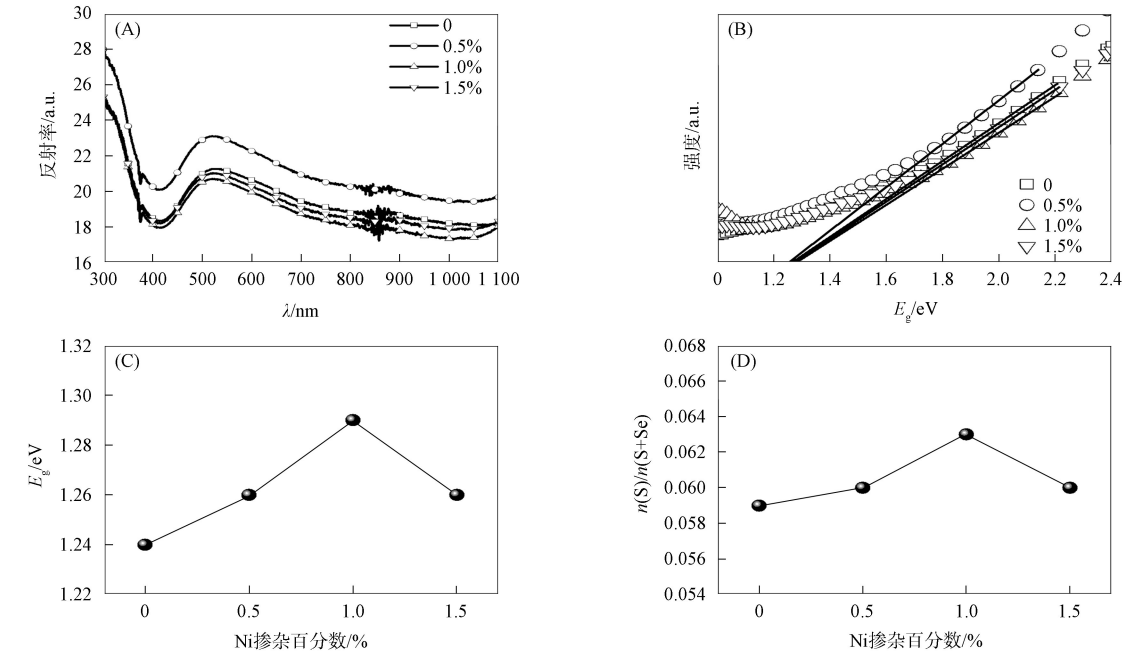


图 4 不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的漫反射光谱(A)、Tauc 图(B)、带隙(C)和 $n(\text{S})/n(\text{S}+\text{Se})$ 值(D)

Fig. 4 Diffuse reflectance spectra (A), Tauc plot (B), band gap (C) and $n(\text{S})/n(\text{S}+\text{Se})$ values (D) of CZTSSe samples with different Ni-doping percentages

为进一步检测薄膜粗糙度和电学性质, 采用 AFM 测试不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的粗糙度和表面电流, 扫描面积为 $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$. 图 5 为不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的 AFM 照片和 c-AFM 照片, 其中: (A),(E)的 Ni 掺杂百分数为 0; (B),(F)的 Ni 掺杂百分数为 0.5%; (C),(G)的 Ni 掺杂百分数为 1.0%; (D),(H)的 Ni 掺杂百分数为 1.5%. 由图 5(E)~(H)可见, 当 Ni 掺杂百分数为 0.5% 时, CZTSSe 薄膜的电流分布更广泛且更清晰. 不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的 AFM 测试结果列于表 2. 由表 2 可见, 随着 Ni 掺杂量的增加, 平均粗糙度从 91.90 nm 降低到 65.31 nm. 薄膜的平均表面电流从 2.10 nA 增加到 4.67 nA. 可见, 在薄膜中引入 Ni 可改善 CZTSSe 的电学性能. 不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的 Hall 测试结果列于表 3. 由表 3 可见, 薄膜的载流子浓度从 $3.55\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 上升到 $3.58\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. 结果表明, 掺入 Ni 可改善 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 样品的电学性

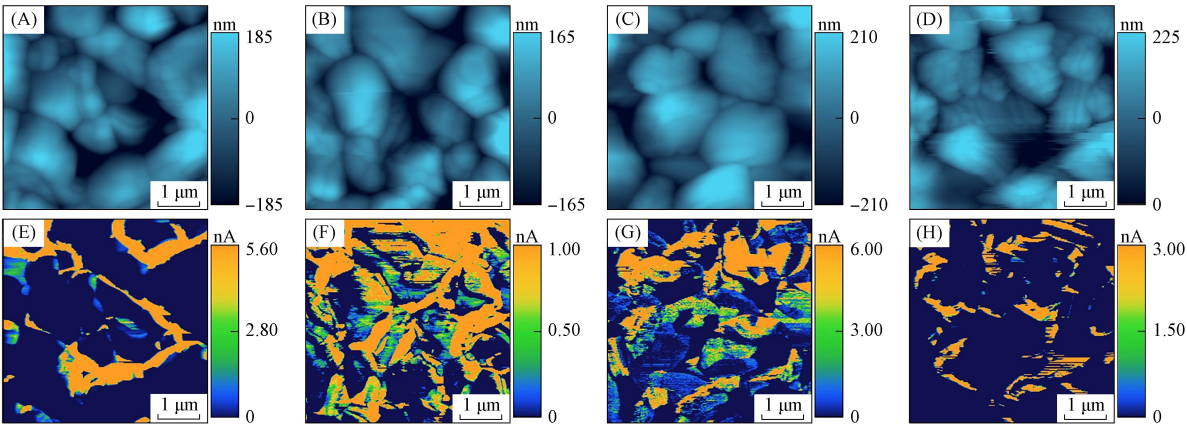


图 5 不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的 AFM 照片和 c-AFM 照片

Fig. 5 AFM images and c-AFM images of CZTSSe samples with different Ni-doping percentages

能, 减少 CZTSSe 晶胞中原子的无序性, 提高载流子在 CZTSSe 薄膜中的输运能力. 由于所有薄膜均为通过高温(约 550 ℃)硒化工艺制备, 并且薄膜中没有溶剂残留, 是低阻薄膜, 因此 Hall 效应测量中的技术难点, 如接触的欧姆性可忽略不计. 表明引入微量 Ni 有利于提高薄膜的载流子浓度, 从而改善其电学性质.

表 2 不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 薄膜的平均表面粗糙度和表面电流

Table 2 Average surface roughness and surface current of CZTSSe thin films with different Ni-doping percentages		
Ni 掺杂百分数/%	平均粗糙度/nm	平均表面电流/nA
0	91.90	2.10
0.5	65.31	4.67
1.0	87.34	3.95
1.5	90.31	2.95

表 3 不同 Ni 掺杂百分数 CZTSSe 样品的载流子浓度

Table 3 Carrier concentration of CZTSSe samples with different Ni-doping percentages		
Ni 掺杂百分数/%	0	0.5
$10^{-16} \times$ 载流子浓度/ cm^{-3}	3.55	3.58

综上, 本文研究了微量 Ni 掺杂对 CZTSSe 薄膜性能的影响. 结果表明, 引入 Ni 离子可显著提高硒化薄膜的结晶度和电学性能, 并减少有害缺陷. 当 Ni 离子的掺杂百分数为 0.5% 时, CZTSSe 薄膜中 Sn_{Zn} 缺陷浓度降至最低, 载流子浓度由 $3.55 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 提高到 $3.58 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 薄膜在 2 V 偏置电压下的平均表面电流由 2.10 nA 提高到 4.67 nA, 因此, Ni 的最佳掺杂百分数为 0.5%.

参 考 文 献

[1] COLLORD A D, HILLHOUSE H W. Composition Control and Formation Pathway of CZTS and CZTGS Nanocrystal Inks for Kesterite Solar Cells [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(5): 1855-1862.

[2] FAN F J, WU L, GONG M, et al. Composition- and Band-Gap-Tunable Synthesis of Wurtzite-Derived $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ Nanocrystals: Theoretical and Experimental Insights [J]. ACS Nano, 2013, 7(2): 1454-1463.

[3] WANG Y M, YANG Y C, LUAN H M, et al. Optimizing the Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells via Cationic Substitution with Trace Ca [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 921: 166070-1-166070-7.

[4] CUI G N, YANG Y C, ZHU C J, et al. Performance Improvement of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells by Introducing the Tiny Rare-Earth Ce^{3+} [J]. Applied Surface Science, 2023, 610: 155439-1-155439-7.

[5] SHI X A, WANG Y C, YU H, et al. Significantly Improving the Crystal Growth of a $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Absorber Layer by Air-Annealing a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Precursor Thin Film [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(37): 41590-41595.

[6] TAO J H, CHEN L L, CAO H Y, et al. Co-Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin-Film Solar Cells with over 7% Efficiency Fabricated via Fine-Tuning of the Zn Content in Absorber Layers [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(10): 3798-3805.

[7] GUO H L, MENG R T, WANG G, et al. Band-Gap-Graded $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Drives Highly Efficient Solar Cells [J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(2): 693-704.

[8] SUN R J, ZHUANG D, ZHAO M, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSSe}_4$ Solar Cells with 9.6% Efficiency via Selenizing Cu-Zn-Sn-S Precursor Sputtered from a Quaternary Target [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 174(1): 42-49.

[9] CHEN H J, FU S W, WU S H, et al. Structural and Photoelectron Spectroscopic Studies of Band Alignment at the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ Heterojunction with Slight Ni Doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49: 335102-1-335102-10.

[10] GREEN M, DUNLOP E, YOSHITA M, et al. Solar Cell Efficiency Tables (Version 64) [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2024, 32(7): 425-441.

[11] DWIVEDI D K. Theoretical Investigation on Enhancement of Output Performance of CZTSSe Based Solar Cell [J]. Solar Energy, 2019, 193: 442-451.

[12] HUANG L J, WEI S, PAN D C. Phase-Separation-Induced Crystal Growth for Large-Grained $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

- Thin Film [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(41): 35069-35078.
- [13] GANG M G, SHIN S W, SURYAWANSHI M P, et al. Band Tail Engineering in Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells with 11.8% Efficiency [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(16): 4555-4561.
- [14] AZZOUZI M, CABAS-VIDANI A, HAASS S G, et al. Analysis of the Voltage Losses in CZTSSe Solar Cells of Varying Sn Content [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(11): 2829-2835.
- [15] VISHWAKARMA M, AGRAWAL K, HADERMANN J, et al. Investigating the Effect of Sulphurization on Volatility of Compositions in Cu-Poor and Sn-Rich CZTS Thin Films [J]. Applied Surface Science, 2020, 507: 145043-145054.
- [16] 米亚金, 杨艳春, 王晓宁, 等. 部分阳离子取代优化铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池性能研究进展 [J]. 发光学报, 2022, 43(2): 255-267. (MI Y J, YANG Y C, WANG X N, et al. Research Progress on Optimizing Performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells by Partial Cation Substitutions [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2022, 43(2): 255-267.)
- [17] WU Y X, ZHAO M, ZHUANG D M, et al. The Effect of Rb Doping on CZTSSe Solar Cells [J]. Solar Energy, 2019, 187: 269-273.
- [18] YANG Y C, KANG X J, HUANG L J, et al. Tuning the Band Gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin Films via Lithium Alloying [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(8): 5308-5313.
- [19] HAASS S G, ANDRES C, FIGI R, et al. Complex Interplay between Absorber Composition and Alkali Doping in High Efficiency Kesterite Solar Cells [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(4): 1701760-1-1701760-8.
- [20] 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 [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(11): 2401-2410.
- [21] WANG D X, WU J Y, LIU X Y, et al. Formation of the Front-Gradient Bandgap in the Ag Doped CZTSe Thin Films and Solar Cells [J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 35: 188-196.
- [22] YAN C, SUN K W, HUANG J L, 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 [J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(4): 930-936.
- [23] 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 [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2019, 27(9): 779-788.
- [24] GONG Y C, ZHU Q, LI B Y, et al. Elemental De-Mixing-Induced Epitaxial Kesterite/CdS Interface Enabling 13%-Efficiency Kesterite Solar Cells [J]. Nature Energy, 2022; 7(10): 966-977.
- [25] SU Z H, LIANG G X, FAN P, et al. Device Post Annealing Enabling over 12% Efficient Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells with Cd^{2+} Substitution [J]. Advanced Materials, 2020, 32(32): 2000121-1-2000121-12.
- [26] KIM S, KIM K M, TAMPO H, et al. Improvement of Voltage Deficit of Ge-Incorporated Kesterite Solar Cell with 12.3% Conversion Efficiency [J]. Applied Physics Express, 2016, 9(10): 102301-1-102301-4.
- [27] ZHAO W G, PAN D C, LIU S F. Fabrication of a $\text{Cu}_2\text{MnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin Film Based on a Low-Cost Degradable Solution Process [J]. CrystEngComm, 2016, 18(25): 4744-4748.
- [28] GHEDIYA P R, CHAUDHURI T K. Dip-Coated $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ Thin Films from Molecular Ink for Solar Photovoltaics [J]. Materials Research Express, 2018, 5(8): 085509-1-085509-18.
- [29] YANG C L, CHEN Y H, LIN M, et al. Structural, Optical and Magnetic Properties of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ Thin Films Deposited by Facile One-Step Electrodeposition [J]. Materials Letters, 2016, 166: 101-104.
- [30] LI X L, HOU Z F, GAO S S, et al. Efficient Optimization of the Performance of Mn^{2+} -Doped Kesterite Solar Cell: Machine Learning Aided Synthesis of High Efficient $\text{Cu}_2(\text{Mn},\text{Zn})\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells [J]. Solar RRL, 2018, 2(12): 1800198-1-1800198-8.
- [31] ZHANG J Y, YANG Y C, CUI G N, et al. Enhancing Electrical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin Films via Trace Co Incorporation [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 262: 124318-1-124318-6.