第 49 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 3
2021 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200441

综 合 评 述

溶液法制备铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池的研究进展

崔国楠[1]，杨艳春[1,2]，李月敏[1]，王一鸣[2]，朱成军[2]

(1. 内蒙古自治区功能材料物理与化学重点实验室，内蒙古师范大学物理与电子信息学院，呼和浩特 010022；
2. 内蒙古大学物理科学与技术学院，呼和浩特 010021)

摘　要：溶液法因其具有操作流程简单、材料利用率高以及成本低廉等潜在优势，被认为是一种很有发展前景和应用潜力的铜锌锡硫硒($Cu_2ZnSn(S,Se)_4$，CZTSSe)薄膜太阳能电池制备方法。本工作将溶液法的研究现状按喷雾热解法、基于浴的水溶液法、纳米粒子溶液法和直接溶液涂膜法进行分类介绍。通过分析和比较各种方法报道过的优化途径(如优化阳离子比例、烧结条件和硒化条件，以及掺入 Na、Ge 等金属元素)，对溶液法制备的高性能 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 薄膜太阳能电池的当前研究成果进行综述，并总结了各种溶液法制备铜锌锡硫硒薄膜电池的优势和所存在的问题。展望其未来的发展，认为今后的研究重点应侧重于薄膜组成和反应途径，以寻求降低 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 吸收层的本征缺陷的方法。

关键词：溶液法；铜锌锡硫硒；薄膜；太阳能电池
中图分类号：TM914.4+2　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)03–0483–12
网络出版时间：2021–01–21

Solution-Processed $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ Thin Film Solar Cells

CUI Guonan[1], *YANG Yanchun*[1,2], *LI Yuemin*[1], *WANG Yiming*[2], *ZHU Chengjun*[2]
(1. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry, College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China; 2. School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: Solution-based approaches are regarded as one of great potential methods for preparing $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin film solar cells due to the advantages of simple operation, high material utilization, and low material cost. This review systematically summarized recent development on the solution-based approaches for preparing $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin film solar cells, i.e., spray pyrolysis, bath-based aqueous solution, nanoparticle solution and direct solution coating methods. Recent research results on solution-based high-efficient $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin film solar cells based on the optimization of cation ratio, sintering conditions and selenium conditions, as well as Na, Ge and other metal elements doping were represented. This review gave the advantages and problems in the process of solution-based preparation. t In addition, the future research could also focus on membrane composition and reaction pathway, as well as some effective methods to reduce the intrinsic defects of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ absorber layer.

Keywords: solution-based approach; copper zinc tin sulphur selenium; thin film; solar cell

受能源危机与环境问题的影响，太阳能的开发和利用变得越来越重要。作为一种可以直接将太阳能转换为电能的装置，太阳能电池的相关研究从未间断。在众多太阳能电池中，铜锌锡硫硒($Cu_2ZnSn(S,Se)_4$，CZTSSe)薄膜太阳能电池因其吸收层材料的组成元素丰度高[1]、低毒环保、带隙可调[2]、吸光系数[3]和理论光电转换效率较高(~33%)等优势脱颖而出。而目前 CZTSSe 薄膜太阳能电池的最佳光电转换效率为 12.62%[4]，是由 Son 等采用直流溅射法获得的。往前追溯到 1969 年，Nitsche

收稿日期：2020–06–19。　修订日期：2020–08–08。
基金项目：国家自然科学基金青年科学基金(61804085)；中国科学院“西部之光”青年学者 A 类计划(2019 年)；国家级大学生创新创业训练计划(201810135002)。
第一作者：崔国楠(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：杨艳春(1989—)，女，博士，副教授。

Received date: 2020–06–19.　**Revised date:** 2020–08–08.
First author: CUI Guonan (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 307748196@qq.com
Correspondent author: YANG Yangchun (1989–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: 20170020@imnu.edu.cn

等就已经成功地合成了 CZTSSe 材料[5]，之后，Ito 等采用原子束溅射方法成功地制备出了 CZTSSe 薄膜[6]。在此基础上，科学家们不断地推出新的 CZTSSe 薄膜的制备方法，大致可以分类为：真空法和非真空法[7]。其中，溶液法因其操作流程简单、成本低廉、易于大面积制备和转换效率理想等潜在优点，成为非真空法的典型代表，并被认为其具有广阔的发展前景和巨大的应用潜力。

所谓的溶液法制备薄膜就是将金属源、硫/硒源以液态的方式制备成薄膜。方便讨论，本工作将溶液法大致分为喷雾热解法、基于浴的水溶液法、纳米粒子溶液法和直接溶液涂膜法 4 类(如图 1 的结构框架所示)，通过分析和比较每种方法报道过的优化途径，如改善薄膜所含阳离子比例、退火工艺和后续的电池制备流程等，对溶液法制备 CZTSSe 薄膜太阳能电池的研究进展作了总结。

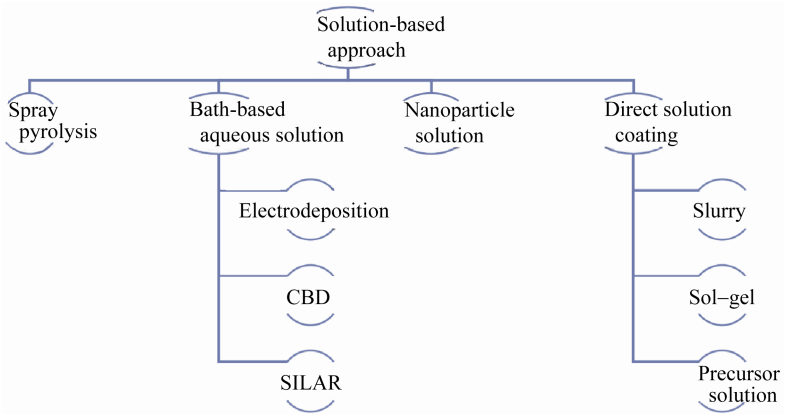


图 1 溶液法制备 CZTSSe 薄膜的分类及结构框架

Fig. 1 Classification and structural framework of CZTSSe films with solution-based approach

1 喷雾热解法

喷雾热解法是一种较为新颖的涂膜方法，它是将含所需金属离子的溶液通过各种手段喷成雾状再经物理、化学途径而转变为微细粉末粒子。最早将喷雾热解法应用在 CZTSSe 吸收层的制备是在 1996 年，Nakayama 等[8]分别以金属氯化物和硫脲为金属源和硫源制备出 CZTSSe 薄膜，并探讨了相纯度和金属比对器件性能的影响。在此基础上，Madarász 等[9]于 2001 年进一步研究了相关硫脲–金属卤化物配合物的热分解，通过对金属元素比例以及后硫化处理温度的优化调整，得到带隙值为 1.43 eV 的单相铜锌锡硫(Cu_2ZnSnS_4，CZTS)薄膜，开路电压与带隙值则是呈正相关的[10]。随后，Sanchez 等[11]在 2016 年报道了一种基于水–醇溶液的气体动力喷雾热解技术，在氩气气氛下沉积 CZTS 预制薄膜的方法，通过优化退火温度和硫硒比，获得效率为 2.1%的电池器件。与此同时，Dermenji 等[12]采用类似的方法研究了退火过程中，硫硒比对薄膜性质的影响，得出结论：最佳硫硒比为 0.2。随后，Marius 等[13]又以二甲基甲酰胺为溶剂，又一次证实了最佳硫硒比为 0.2。通过多年的改进，Temujin 等[14]以水为溶剂，通过调整硫硒比以优化吸收层的微观结构，成功地将转换效率提高到 10.04%，这也是目前喷雾热解法报道过的最高效率。以上研究均基于不同溶剂，为了分析溶剂对吸收层性质和电池性能的影响，Grincien 等[15]对比比了基于二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)和水–醇(H_2O–EtOH)的喷雾热解法，根据报道，以 DMF 为溶剂制备的 CZTSSe 薄膜在相纯度、晶粒致密性和电学性质等方面表现突出，3 种体系对应器件的光伏参数呈现在表 1 中。另外，Li 等[16]结合 CZTS 前驱体墨水的均质性好、热解温度低和热解副产物易去除等特性，构建出一种超声喷雾热解技术，并研究了衬底温度、载气流量以及退火氛围对薄膜性质的影响。然而，获得的转化效率仍不理想，众所周知，$MoSe_2$ 层是影响电池性能的重要因

表 1 不同溶剂制备的喷雾热解沉积 CZTS 太阳能电池的光伏参数[15]

Table 1 Photovoltaic parameters of CZTS solar cell prepared by spray pyrolysis with different solvents[15]

Solvent	V_{oc}/mV	J_{sc}/(mA·cm^{-2})	PCE/%
DMSO	117	10.17	0.46
DMF	267	22.76	2.04
H_2O–EtOH	126	5.82	0.22

V_{oc}—open-circuit voltage; J_{sc}—short-circuit current density; PCE—Photoelectric conversion efficiency.

素之一。Sayed 等[17]尝试在沉积 CZTS 预制层之前，先在 Mo 表面溅射一层 CuGe 种子层。实验结果表明，该方法能有效抑制 CZTSSe 层后接触区在退火过程中 $MoSe_2$ 的形成和分解反应。

图 2 为上述实验的 XRD 谱，从图 2 可以看出，镀有 CuGe 种子层的前驱体薄膜不显示 $MoSe_2$ 衍射峰。除此之外，通过掺杂或替代的方式降低晶体内部缺陷，以此优化薄膜质量的研究还有很多，如 Ag、Mn 等元素掺杂[18–20]，分别获得 7.1%[19]和 7.59%[20]的最佳转化效率。

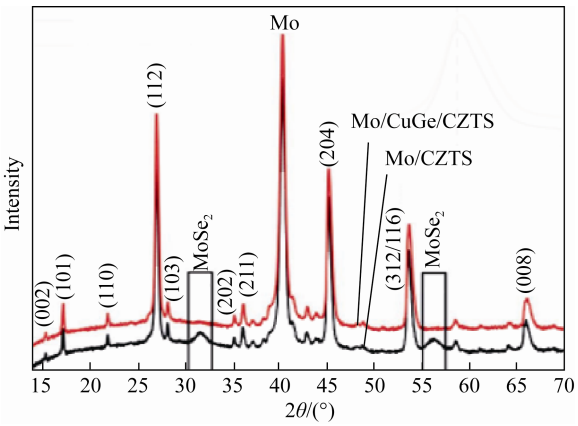


图 2　两种衬底上 CZTSSe 薄膜样品的 XRD 谱[16]

Fig. 2　XRD patterns of CZTSSe films on two substrates[16]

2　基于浴的水溶液法

虽然基于浴的水溶液法制备过程缓慢，但适合大面积制备薄膜。目前已报道的基于浴的水溶液法有：电沉积、化学浴沉积(CBD)和连续离子层吸附和反应(SILAR)[21]。由于其材料利用率高、可低温加工等优点，被认为是很有希望制备大面积高性能电池器件的方法。

2.1　电沉积法

电沉积是指金属或合金从其化合物水溶液、非水溶液或熔盐中电化学沉积到基底的过程[22]。2015 年，Chen 等[23]利用电沉积按 Cu/Zn/Sn 顺序堆叠，通过双温区高温硒化处理得到结晶性良好的 CZTSe 薄膜，但其存在 Mo_9Se_{11} 杂相，根据分析可能是衬底温度较高造成的。另一方面，Kim 等[24]采用叠层电沉积，并优化阳离子比例，在 Cu/(Zn+Sn)为 0.82 时，获得最佳转换效率 6.06%，或许是因为前驱体薄膜上存在针孔而限制其电池效率。为此，Cheon 等[25]通过对薄膜表面粗糙度的改善以消除针孔，明显减少了电荷复合，将电池效率提高到 8.64%。在此基础上，李爽等[26]尝试优化 Cu/Sn/Zn 叠层的 Zn 层质量，实现转化效率为 9.1%的突破。在叠层电沉积被连连突破的同时，Mangan 等[27–28]通过对比连续双层堆叠电沉积和三元共电沉积 2 种方式，证明三元共电沉积能极大地改善各金属层间的附着力，是一种适于铜锌锡(Cu–Zn–Sn，CZT)前驱体薄膜的制备方法。Tao 等在 2016 年报道了一种低成本的一步电沉积，优化后硫化退火工艺，制备了效率为 7.23%的 CZTS 薄膜太阳能电池[29]。同年，Seo 等[30]采用三元共电沉积和热退火法得到迄今为止电沉积法所报道的最高效率(9.9%)。另外，Gurav 等[31]通过调整硒化温度来优化吸收层带隙，从而提高开路电压。然而，对于堆叠电沉积，由于元素层堆叠的影响，在硒化或硫化后会导致吸收层空间组成不均匀等缺点(由于 Sn 层的岛状生长，导致 Zn 和 Sn 不均匀的沉积在 Cu 表面[21])；对于三元共电沉积，由于其薄膜显示出树枝状生长，硫化或硒化后薄膜表面的微观结构呈现出不均匀性等缺点。

2.2 化学浴沉积法

CBD 是在宽禁带半导体上直接生长量子点的一种沉积方法，化学反应时间较长。但与其他方法相比，CBD 具有可控性好、均匀性好和性价比高等优点，尤其相比于电沉积，能制备出更光滑、更致密的薄膜，是应用最广泛的晶粒成长法之一。2011 年，Wangperawong 等[32]采用基于化学浴沉积和硫族化合物薄膜离子交换的方法，获得 CZTS 吸收层，但由于吸收层晶粒尺寸小以及其它各膜层的质量问题导致电池效率并不理想。为此，Li 等[33]引入了一种改进的纯 CBD 法来制备 Cu/Zn/Sn 叠层，在 ZnS/Cu/SnS 的最佳堆叠顺序下分别制备出最佳转换效率分别为 2.2%和 3.0%的 CZTS 和 CZTSSe 电池器件。此外，该课题组还利用 CBD 法成功制备了 Cu 金属单质薄膜[34]，这一成果打破了原本 CBD 只能制备金属化合物薄膜的范畴。近几年，CBD 法在 CdS 缓冲层的制备上应用广泛，而对吸收层的研究较少。CBD 在堆叠金属–硫化物层时，涉及 1 个溶液中存在 2 个或多个前驱体之间的沉淀反应互相限制的问题(例如，在一定反应温度下使用络合剂或有机前体的情况[21])，导致硫化或硒化后的吸收层出现小针孔、孤立晶粒分布不均匀和吸收层/Mo 界面空隙密度高等问题，从而影响到电池性能。

2.3 连续离子层吸附和反应法

相对于电沉积和 CBD，SILAR 克服了前两者的困难。该方法将前体试剂分离成两种不同的阳离子和阴离子溶液，而后使衬底依次浸入两种溶液中漂洗，形成一层致密、均匀的纳米晶前驱体膜。2015 年，Cao 等[35]改进了 SILAR 制备技术，他们侧重于优化系统的反应条件(如前驱体 pH 值和温度、衬底在前驱体中的浸泡时间以及退火温度)，进一步优化吸收层质量。2017 年，Suryawanshi 等[21]在此基础上报道了一种改进的以水为溶剂的 SILAR 法，所制备的 CZTS 和 CZTSSe 电池器件的最佳转换效率分别为 1.96%和 3.74%。就目前的研究现状而言，通过 SILAR 法制备的 CZTSSe 电池的光电转换效率仍旧较低，这或许是高串联电阻 R_s 造成的，而根据二极管分析阐明 R_s 又是由吸收层的质量主导。所以，通过优化 CZTSSe 吸收层的制备参数和后退火条件，有望进一步提高器件的效率。

3 纳米粒子溶液法

纳米粒子溶液法制备薄膜，通常是先合成其纳米粒子，再以旋涂法或喷涂法制备成薄膜。目前，合成纳米晶的方法有很多，例如水热法、溶剂热法、微波辅助法和热注入法等[36]。其中，Hua 等[37]在 2015 年以油胺为溶剂，无毒前驱体盐为原料混合后，一步合成了光学带隙为 1.52 eV 的高质量 CZTS 纳米晶。随后，朱成军等[38]提出一种简单的一锅油胺溶剂热法，并合成了具有四方晶体结构且质量良好的 CZTS 纳米晶，通过测量发现其带隙为 1.44 eV，表明一锅油胺溶剂热法是一种很有前途的制备方法。2018 年，Sun 等[39]开发了一种以乙二醇为溶剂的两步加热法，并获得高质量的四方锌黄锡矿(kesterite)结构的 CZTS 纳米晶，测得其带隙为 1.51 eV。经过对比这些纳米晶制备法，发现热注入法具有设备简单易操控、反应条件温和以及晶体生长速率快等优势[35]，而且合成的 CZTS 纳米晶纯度高、晶型好，因此热注入法便成为制备纳米粒子的普遍适用方法(热注入法合成 CZTS 纳米晶的过程如图 3 所示)。而最早将热注入法应用于 CZTSSe 薄膜太阳能电池的是 Guo 等[40]并于 2010 年采用基于纳米粒子的溶液法制备了 CZTS 纳米晶薄膜，随后于 Se 气氛中退火得到 CZTSSe 薄膜，在 Cu/(Zn+Sn)比与 Zn/Sn 比分别为 0.79 和 1.11 的基础上，获得 7.2%的最佳转换效率。2 年后，Cao 等[41]采用类似的方法，以二元纳米粒子制备出 CZTSSe 的薄膜太阳能电池，测得效率为 8.5%。在 2014 年，Hages 等[42]又通过改进热注入时的温度和反应时间，将转换效率提高到 9.0%。另外，还通过 Ge 掺杂的优化方式来改善电池性能，获得了 9.4%的最高转换效率[43–44]。此外，Na 掺杂[45]等其他优化方式随即被报道。然而，纳米粒子溶液法因为制备工艺复杂、实验流程较长以及热注入法对溶剂的需求量较大，使其面临着高成本的困境。

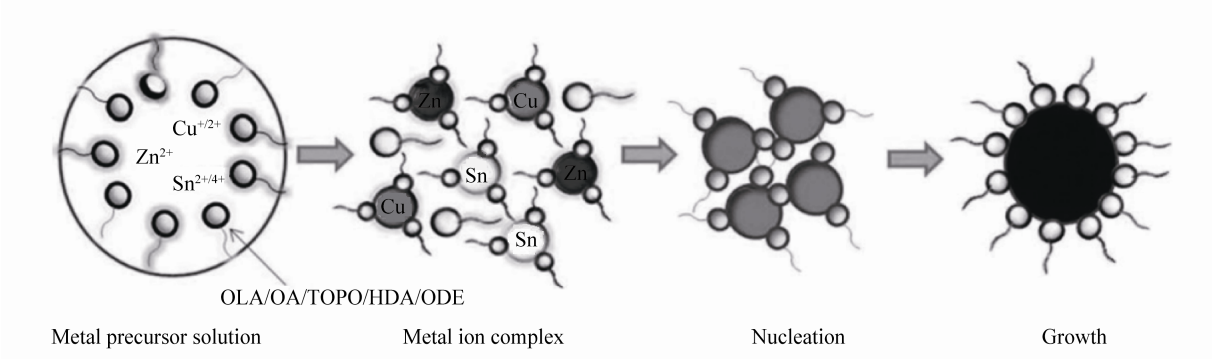


图 3 热注入法合成 CZTS 纳米晶成核和生长机制示意图[36]

Fig. 3 Nucleation and growth mechanism of CZTS nanocrystal were synthesized by thermal injection[36]

4 直接溶液涂膜法

相对于纳米粒子溶液法碰到的一系列困难，直接溶液涂膜法能配制出可热分解的溶液，然后通过刮涂、旋涂或浸泡–提拉法等一系列的后续流程得到 CZTSSe 薄膜太阳能电池，其操作简单且价格低廉的优势尤为明显。直接溶液涂膜的方法，主要包含浆料法、溶胶–凝胶法和前驱体溶液法[46]，介绍如下。

4.1 浆料法

浆料法就是以 Cu、Zn、Sn 的单质或化合物为原料，加工成纳米颗粒后，加入分散剂或粘合剂配制成浆料。2010 年，Todorov 等[47]采用肼基浆料法制备了 9.6%的高效 CZTSSe 电池器件，这也为肼

基薄膜电池奠定了基础。在此基础上，Hsu 等[48]对液相肼基前驱体油墨获得 CZTSSe 吸收层的反应途径进行研究，发现这种反应途径所包含的步骤远远少于大多数沉积过程。虽然肼基浆料法获得理想的转换效率，但因毒性问题而限制其长远的发展。为此，Woo 等[49]报道了一种基于无毒溶剂(乙醇)的浆料法，制备出效率为 5.14%的 CZTS 太阳能电池。虽然其效率并不理想，但与含剧毒的肼浆法相比要更安全，更环保且更适合商业化生产。由于各原料(如金属硫化物或氧化物)的热稳定性较高而阻碍浆料制备过程中反应的进行，导致薄膜致密性和晶粒尺寸过小。这时一般会通过提高退火温度来促进反应，以解决上述问题。但在温度升高的同时，会由于 Sn 元素流失而产生一些二次相。这个问题被 Woo 等[50]解决，他们在前期研究的基础上，通过热重分析对比了快速和慢速 2 种升温方式对电池性能的影响，发现快速升温可以有效减少 Sn 元素的损失，且在 400~450 ℃的快速升温的条件下获得 4.67%~4.86%的转换效率。

4.2　溶胶–凝胶法

溶胶–凝胶法就是利用化学活性较高的化合物前驱体，在溶剂中混合，形成稳定的透明溶胶体系；溶胶陈化过程中胶粒间缓慢聚合同时溶剂失去流动性，最后形成凝胶；凝胶经过干燥、烧结和固化制备出分子结构乃至纳米亚结构的材料。早年，Yeh 等[51]采用溶胶–凝胶自旋包覆沉积法制备了适用于太阳能电池吸收层的 CZTS 薄膜。直到 2011 年为止，利用溶胶–凝胶法旋涂制备的 CZTS 薄膜太阳能电池所测得的最大转换效率为 2.23%[52]，是由 Tanaka 等以乙二醇甲醚为溶剂溶解铜锌锡等原料，然后在 3%的 H_2S 气体浓度下硫化获得的。经过几年的研究，Su 等[53]于 2014 年报道了一种高效、低成本且低毒的无水金属–硫脲–氧的溶胶–凝胶法，获得功率转换效率为 5.1%的 CZTS 薄膜太阳能电池。随后，他们在此基础上经过低压硫化处理和硒化处理得到 CZTSSe 吸收层薄膜，并获得转换效率为 8.2%的电池器件(不加减反射涂层)[54]。另外，Tunuguntla 等[55]提出了一种全新的溶剂 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)，具有无毒和高极性的特性，使其在不需要任何额外黏合剂或络合剂的情况下，就能通过溶胶–凝胶法制备出高黏度的均匀 CZTS 油墨。而络合剂等添加剂的使用会留下一层富碳层，进一步影响电池的性能。所以采用 DMI 为溶剂可以避免这一问题，从而获得高效率的太阳能电池。而近年来，栾红梅等[56]报道了一种基于 DMF 的溶胶–凝胶法，他们通过微调 CZTSSe 薄膜元素，最终制备出转换效率为 7.3%的电池器件。此外，通过掺入 Cd 来替代 Zn 的优化路线也可将转换效率提高到 9.24%[57]。

4.3　前驱体溶液法

由于硫族化合物具有很强的共价键[58]，想要直接溶解 Cu、Zn、Sn 的金属单质或化合物是很困难的。直到 2010 年，Mitzi 等[47]发现无水肼基溶剂可以溶解金属单质，这种方法才得以实现。通过整理，将前驱体溶液法分为肼基前驱体溶液法以及硫醇–胺(氨)等非肼基前驱体溶液法进行介绍。

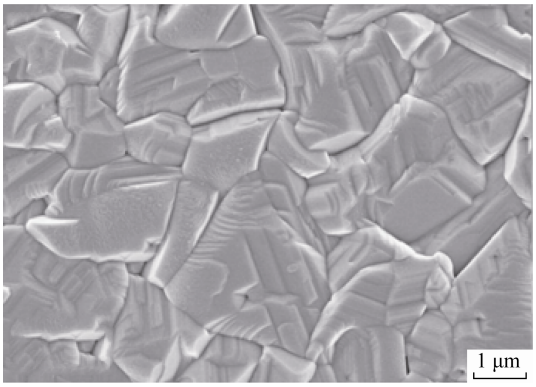
4.3.1　肼基前驱体溶液法

在 Todor 等[47]的研究基础上，Yang 等开发了基于肼的纯溶液法(溶液的照片如图 4 所示)，在未优化器件制备工艺的情况下得到转换效率为 8.08%的 CZTSSe 薄膜太阳能电池[59]。3 年后，Todorov 等[60]将 Yang 等改进肼基前驱体溶液法，通过优化器件制备工艺，使光子最大限度地传输到吸收层，得到目前溶液法制备的 CZTSSe 薄膜太阳能电池的最高光电转换效率 12.6%[61]仅比迄今为止的最高效率(12.62%[4])低 0.02%，其对应的前驱体薄膜 SEM 图像和器件 *J*–*V* 曲线分别如图 5 和图 6 所示。观察发现，图 5a 为薄膜表面形貌，晶粒尺寸大且排列紧密而无针孔。薄膜的截面 SEM 照片如图 5b 所示，主要由上层 CZTS 大颗粒、中间 $Mo(S,Se)_2$ 薄层以及底部 Mo 层组成。

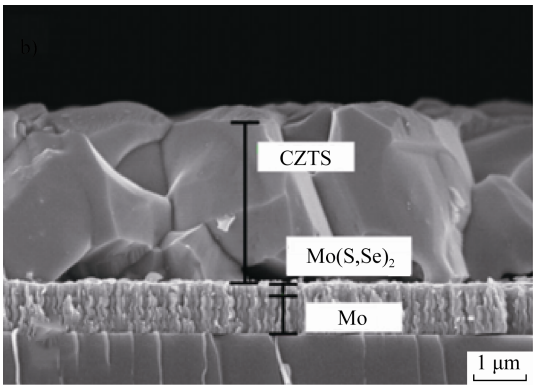


图 4　肼基 CZTS 前驱体溶液的照片(以肼和二氧化碳为原料，通过金属锌和肼羧酸(HD)的反应合成前驱体溶液)[59]

Fig. 4　Photograph of a hydrazine CZTS precursor solution (The zinc precursor was synthesized through the reaction of metallic zinc and hydrazinocarboxylic acid (HD) derived from hydrazine and carbon dioxide)[59]



(a) Top-view



(b) Cross-sectional view

图 5 12.6%记录器件的 CZTSSe 薄膜表面和横截面的 SEM 照片[61]

Fig. 5 Top-view and cross-sectional view SEM images of a CZTSSe film to the12.6% record device[61]

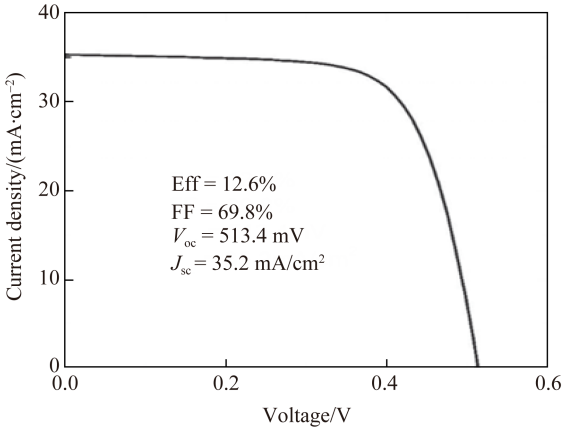


图 6 12.6%记录器件的 *J*–*V* 特性曲线[61]

Fig. 6 *J*–*V* characteristic of the 12.6% record device[61]

4.3.2 非肼基前驱体溶液法

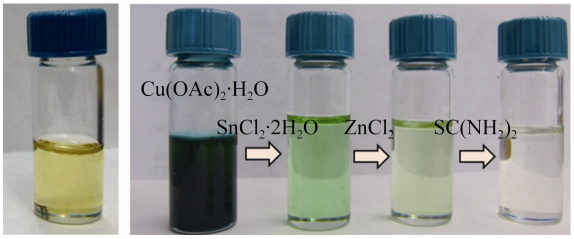
虽然利用肼基前驱体溶液法制备出了记录性的 CZTSSe 电池器件，但由于肼溶剂有剧毒而且极易爆炸，仅适用于实验研究，所以必须探索和开发其它利于长远发展的低毒稳定溶剂。已报道过的低毒溶剂有：DMF、DMSO、乙二醇甲醚(EGME)和乙醇等[62]。

1) 二甲基甲酰胺溶液法

DMF 作为制备 CZTS 前驱体溶液的一种溶剂，其化学性质非常稳定，有利于精确控制 CZTSSe 前驱体的组份，从而改善电池的质量和性能。姚斌等[63]利用 DMF 溶液法，通过对金属离子比例精确调整，减少二次相的同时改善了晶面结构，器件效率被优化到 8.01%。此外，相关的 Na 掺杂[64]和 Ge 掺杂[65–66]优化法也获得了较好的成果，根据报道，它们得到的最佳转换效率分别为 5.68%[64]和 11%[66]。

2) 二甲基亚砜溶液法

DMSO 是一种高溶解性、廉价且可商业化的溶剂，由于 DMSO 属于非质子高极性溶剂，能很好地溶解金属盐，因此不需要过量的硫脲就能实现铜盐的完全溶解。Hilhouse 等[67]以 DMSO 为溶剂，制备出效率为 4.1%的太阳能电池。在此基础上，于 2014 年改善溶液的制备工艺，增大了晶粒尺寸，从而获得 8.3%的转换效率[68]。如图 7 为改善前(图 7a)和后(图 7b)溶液照片，可以发现其颜色的差异。根据报道，这种差异是氧化还原反应造成的，据推测是新的溶液制备工艺获得了氧化还原平衡的前驱体溶液，从而大大提高了电池效率。此后，Haass 等[69]采用类似的方法，通过调整硒含量，极大程度地改善了薄膜的晶粒尺寸和形貌，使转换效率达到 11.2%，其最佳效率对应的电池器件截面的 SEM 照片如图 8 所示，虽然电池截面表现出上层大颗粒和很窄的底层小颗粒，但也存在明显的微观空隙和较多的晶界，这些因素限制了基于 DMSO 器件性能的进一步改善。为此，韩修训课题组[70]发明了一种在 CZTS 前驱体溶液中加入与其体积比为(1:2)~(1:50)的去离子水的方法，以达到优化黏稠



(a) One-step (b) Gradually add

图 7 DMOS 同时溶解所有前驱体制成的溶液和前驱体溶液制备的每一步溶液的照片[68]

Fig. 7 Photograph of made by dissolving all precursors simultaneously in DMSO and solutions in each step of the precursor solution preparation[68]

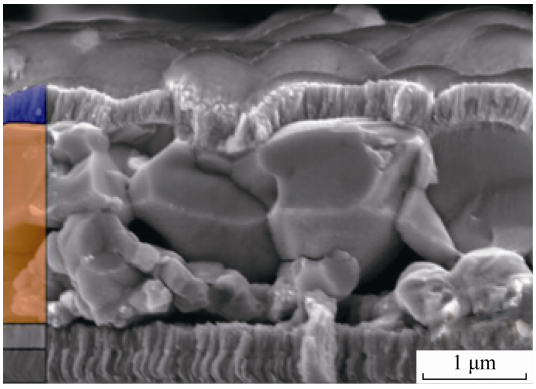


图 8　DMSO 基最佳 CZTSSe 太阳能电池的 SEM 照片[69]

Fig. 8　SEM cross section of top-performing DMSO-based CZTSSe solar cell[69]

度、pH 值及沸点等参数的目的，从而提高电池性能。另外，李建军等[71]报道了一种新颖的改良方案，在 DMSO 基的 CZTS 前驱体溶液中加入 DMF 以改善前驱体与 Mo 衬底之间的润湿性，从而达到提高薄膜质量的作用，并在控制添加剂 DMF 的占比为 20%时得到 8.6%的最高转换效率。

3) 硫醇–胺(氨)溶液法

溶解性良好是硫醇–胺(氨)体系的一大优势。如硫代乙醇酸和甲胺的水基体系不仅能溶解 Cu、Zn、Sn 和 S 粉末，还能溶解其他元素粉末(Mg、Fe、Co、Ni、Se、In、Sb 和 Mn)[62]，相应的溶液照片如图 9 所示。目前，对于该体系比较成功的研究有很多，而具有代表性的是潘道成等，其在 2014 年发现各种金属化合物均可作为原料溶于硫醇–胺(乙醇胺、硫代乙醇酸(TGA)、乙二醇甲醚)混合物中制备得到前驱体溶液，并通过自旋涂膜等后续加工获得转化效率为 6.83%[72]的 CZTSSe 太阳能电池。2015 年，Yang 等[73]以相同体系直接溶解 Cu、Zn、Sn 的单质粉末，同时对硒化条件进行优化处理，最终获得光电转化效率为 8.02%[74]的电池器件。孟庆波等[75–76]在此基础上，发展了一种全新的 Na 掺杂方式(在 CZTS 预制膜表面旋涂 NaCl 的乙醇/水溶液，掺杂方法的原理如图 10 所示)，如图 11 为原子力显微镜(AFM)下的 CZTSSe 薄膜图像，其中无掺杂的薄膜有清晰的晶粒结构和表面轮廓，而最佳掺杂条件下的薄膜表面粗糙度明显下降，并在最佳 Na 掺杂条件下获得转换效率为 11.18%的电池器件。此外，Yang 等[77]还报道过另一种 Na 掺杂方式，他们在硒化过程中以一片苏打石灰玻璃(SLG)为钠源，盖在前驱体薄膜上。通过表征结果发现，钠从顶部 SLG 扩散能显著提高晶粒生长和空穴载流子浓度。同样采用掺杂的优化方式，张毅等[78]于 2018 年通过计算机辅助的高斯过程回归法，高效快速地找到了最佳的 Mn 掺杂浓度，并获得最佳转换效率 8.9%。追溯到前几年，武四新等[79–80]也做了类似的研究，探索了乙二胺和乙二硫醇的溶解性，并溶解了单质 Cu、Zn、Sn、Se，最终制备出 8.71%的 CZTSSe 薄膜太阳能电池，另一方面，通过碱金属掺杂和在前驱体溶液中引入硒源等优化手段，将电池的转换效率提高到 9.7%[81]。2019 年，进一步优化制备过程，得到光电转化效率为 9.91%的太阳能电池[82]。关于引入硒源等类似地优化方式，朱成军等[83]也有报道。另外，孟庆波等[84]于 2020 年，利用氨水($NH_3·H_2O$)代替有机胺。并通过设计金属–TGA 的配位结构，得到稳定的水溶液，最终获得十分接近最高记录的转换效率 12.3% (其认证效率为 12.0%)。

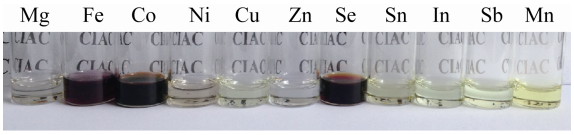


图 9　Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Sn、In、Sb 和 Mn 粉末溶于硫代乙醇酸和甲胺水基溶液的照片[62]

Fig. 9　Photograph of the precursor solution that Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sn, In, Sb and Mn were dissolved in the aqueous solution of thioglycolic acid and methylamine[62]

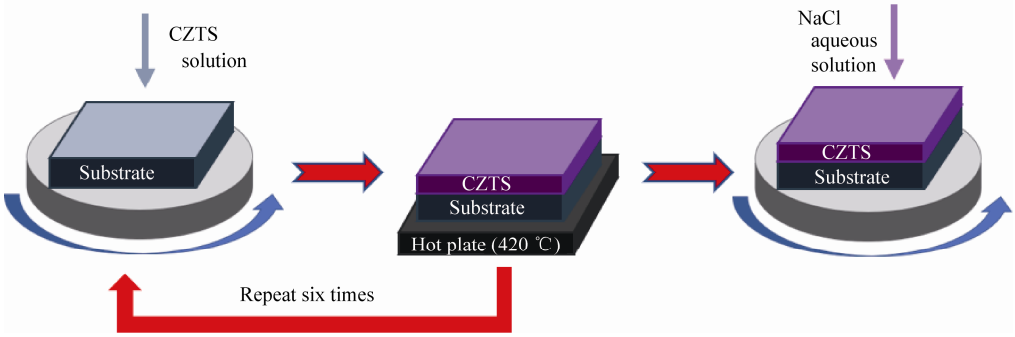
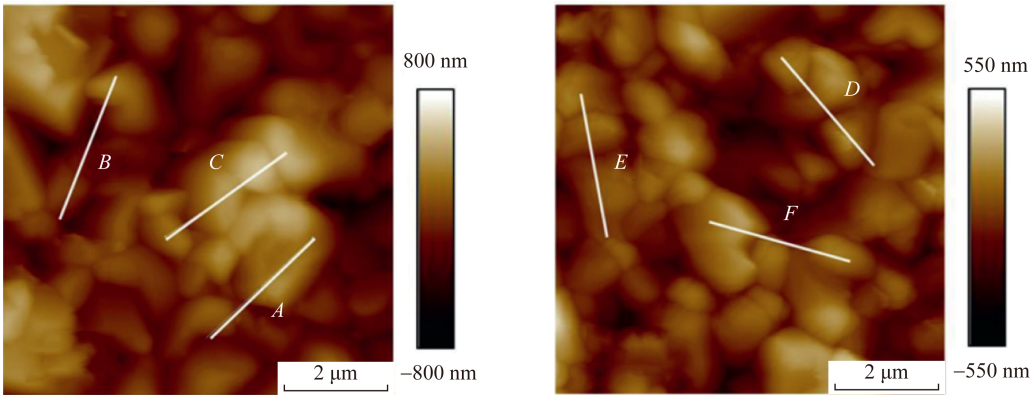


图 10　制备 CZTS 前驱体薄膜后钠掺杂处理的流程图

Fig. 10　Flowchart description of the preparation of sodium incorporation post-treatment toward CZTS precursor film



(a) No doping (b) Na doping

图 11 无掺杂和最佳钠掺杂条件的 CZTSSe 薄膜原子力显微镜照片[76]

Fig. 11 AFM topography images of CZTSSe solar cells with no doping and top-performing sodium doping[76]

4) 水–乙醇溶液法

为了使前驱体溶液法更环保，科研学者们又将其优化为水溶液法，因为水是最环保且低廉的溶剂。2013 年，Jiang 等[85]利用水和乙醇的混合溶液溶解硫脲和金属盐得到前驱体溶液(前驱体溶液合成路线参考自 2009 年 Yeh 等[50]的报道)，并获得转换效率 6.2%的电池器件。Tian 等[86]于 2014 年利用水基溶液制备了转换效率为 6.62%的 CZTSSe 太阳能电池。朱成军等也报道过类似的研究[83]。另外，Na[87]等碱金属掺杂的优化法也曾被报道。然而，该方法制备的电池效率较低，因此在吸收层质量和电池器件组装等方面还需继续优化。

5) 乙二醇甲醚溶液法

EGME 又称乙二醇甲丁醚，在硫醇–胺体系相关的文献中也有报道，其中，乙二醇甲醚只起到调节溶液黏稠度的作用。这里介绍一个 EGME 基前驱体溶液法的案例。2018 年，Wu 等[88]以 EGME 为溶剂合成 CZTS 前驱体溶液，他们参考铜铟镓硫(Cu_2InGaS_2，CIGS)薄膜太阳能电池的制备方法，引入了一种后硫化工艺来克服 CZTSSe 电池 V_{oc} 低下的问题，最后获得 11.1%的理想光电转化效率。

表 2 为各种溶液法制备的 CZTSSe 薄膜太阳能电池的光伏参数。对比发现，直接溶液涂膜法获得的器件效率普遍高于其他溶液法，这可能是由于直

表 2 各种溶液法制备 CZTSSe 薄膜太阳能电池的器件参数

Table 2 Device parameters of CZTSSe thin film solar cell toward various solutions

Method	Material	V_{oc}/mV	J_{sc}/(mA·cm^{-2})	Fill factor/%	η/%	References
Spray pyrolysis	CZTSSe	524	30.69	62.38	10.04	[14]
Electrodeposition	CZTSSe	480	33.70	61.00	9.90	[30]
Electrodeposition	CZTSe	404	38.42	58.70	9.10	[26]
CBD	CZTS	562	11.37	34.60	2.20	[33]
CBD	CZTSSe	310	27.25	35.60	3.00	[33]
SILAR	CZTS	404	12.43	39.00	1.96	[21]
SILAR	CZTSSe	359	23.19	45.00	3.74	[21]
Nanoparticles	CZTSSe	404	35.10	63.70	9.00	[42]
Slurry	CZTSSe	516	28.61	65.40	9.60	[47]
Sol-gel	CZTSSe	451	31.70	57.70	8.25	[54]
Hydrazine	CZTSSe	513.4	35.20	69.80	12.60	[61]
DMF	CZTSSe	417	36.70	52.27	8.01	[63]
DMSO	CZTSSe	479	36.50	63.80	11.20	[69]
Thiol-amine	CZTSSe	487	36.50	69.30	12.30	[84]
EGME	CZTSSe	578	30.50	63.00	11.10	[88]

V_{oc}—Open-circuit voltage; J_{sc}—Short-circuit current density; η—Transfer efficiency.

接溶液涂膜法更易制备出元素分布均一的 CZTSSe 吸收层薄膜。

5　结论

总结了溶液法制备 CZTSSe 薄膜太阳能电池的研究进展，按照喷雾热解法、基于浴的水溶液法、纳米粒子溶液法和直接溶液涂膜法对其进行分类并总结。通过这几种方法所制备的 CZTSSe 薄膜太阳能电池的当前最高转换效率分别为 10.04%、9.9%、9.0%和 12.6%。其中，12.6%的转换效率也是溶液法制备的 CZTSSe 薄膜太阳能电池的最高记录，这主要归因于吸收层薄膜的晶粒层紧密饱满、CZTSSe/Mo 界面间的 $Mo(S,Se)_2$ 层相对较薄等因素。然而，肼溶剂有剧毒且极易爆炸，并不利于长远发展。而非肼基前驱体溶液法的当前转化效率已经超过 12%，且它们有着绿色环保和价格低廉等优势。相信在进一步探索和优化前驱体制备、退火和后续设备组装等流程后，这类溶液法有望突破 12.6%的电池目标。特别是前驱体薄膜的优化工艺，它作为电池的“能源”部分尤为重要。现如今缓冲层替换、碱金属掺杂、阳离子替代和硒化工艺的改进等优化方法都已取得较好的成果，但其获得的效率仍然低于 12.6%。而吸收层材料的性能和太阳能电池的光伏性能，在很大程度上取决于前体薄膜的组成和从前体到吸收体的反应途径。因此，可以把今后的研究重点放在薄膜组成和反应途径上，进而找到有效降低 CZTSSe 吸收层本征缺陷的优化方向。

参考文献:

[1] OMRANI M K, MINBASHI M, MEMARIAN N, et al. Improve the performance of CZTSSe solar cells by applying a SnS BSF layer[J]. Solid State Sci, 2018, 141: 50–57.

[2] LIU W, GUO B, MAK C, et al. Facile synthesis of ultrafine $Cu_2ZnSnSe_4$ nanocrystals by hydrothermal method for use in solar cells[J]. Thin Solid Films, 2013, 12(535): 39–43.

[3] QING Y W, LI Y, YAN J J, et al. Crystal size-controlled growth of Cu_2ZnSnS_4 films by optimizing the Na doping concentration[J]. Mater Letters, 2015, 1(140): 16–19.

[4] SON D H, KIM S H, KIM S Y, et al. Effect of solid-H_2S gas reactions on CZTSSe thin film growth and photovoltaic properties of a 12.62% efficiency device[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(44): 25279–25289.

[5] NITSCHE R, SARGENT D F, WILD P, et al. Crystal growth of quaternary 12_246_4 chalcogenides by iodine vapor transport[J]. J Cryst Growth, 1967, 1(1): 52–53.

[6] ITO K, NAKAZAWA T. Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films[J]. Jpn J Appl Phys, 1988, 27(11): 2094–2097.

[7] 王艳玲, 郭洪玲, 王刚, 等. $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 薄膜太阳能电池的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2017, 36(6): 1–7.
WANG Yanlin, GUO Honglin, WANG Gang, et al. Electron Components Mater (in Chinese), 2017, 36(6): 1–7.

[8] NAKAYAMA N, ITO K. Sprayed films of stannite Cu_2ZnSnS_4[J]. Appl Surf Sci, 1996, 92: 171–175.

[9] MADARASZ J, BOMBICZ P, OKUYA M, et al. Thermal decomposition of thiourea complexes of Cu(I), Zn(II), and Sn(II) chlorides as precursors for the spray pyrolysis deposition of sulfide thin films[J]. Solid State Ionics, 2001, 141/142: 439–446.

[10] YANG Y C, KANG X J, HUANG L J, et al. Tuning the band gap of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin films *via* lithium alloying[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(8): 8308–5313.

[11] ESPINDOLA-RODRIGUEZ M, SANCHEZ Y, LÓPEZ-MARINO S, et al. Selenization of Cu_2ZnSnS_4 thin films obtained by pneumatic spray Pyrolysis[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2016, 120: 45–51.

[12] DERMENJI L, CURMEI N, GUC M, et al. Effects of annealing on elemental composition and quality of CZTSSe thin films obtained by spray pyrolysis[J]. Surf Eng Appl Electrochem, 2016, 52(6): 509–514.

[13] FRANCKEVIČIUS M, PAKŠTAS V, GRINCIENĖ G, et al. Efficiency improvement of superstrate CZTSSe solar cells processed by spray pyrolysis approach[J]. Sol Energy, 2019, 185: 283–289.

[14] ENKHBAT T, KIM S, KIM J, et al. Device characteristics of band gap tailored 10.04% efficient CZTSSe solar cells sprayed from water-based solution[J]. ACS Appl Mater Interf, 2019, 11(40): 36735–36741.

[15] GRINCIENĖ G, FRANCKEVIČIUS M, KONDROTAS R, et al. Spray pyrolysis approach to CZTSSe thin films. Influence of solvents on film characteristics[J]. Semicond Sci Technol, 2018, 33(9): 1.

[16] 李嘉辉. $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 薄膜超声喷雾热分解法制备与特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
LI Jiahui. $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin film ultrasonic spray pyrolysis preparation and properties study (in Chinese, dissertation). Guanzhou: South China University of Technology, 2015.

[17] SAYED M H, SCHONEBERG J, PARISI J, et al. Improvement of the structural and electronic properties of CZTSSe solar cells from spray pyrolysis by a CuGe seed layer[J]. RSC Adv, 2017, 7(33): 20406–204011.

[18] HUANG W C, ZENG X, WEI S Y, et al. Fabrication and characterization of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ with aluminum doping by spray pyrolysis followed by selenization[C]//IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, New Orleans, LA, 2015: 1–20.

[19] SAYED M H, SCHONEBERG J, PARISI J, et al. Influence of silver incorporation on CZTSSe solar cells grown by spray pyrolysis[J]. Mater Sci Semicond Process, 2018, 76: 31–36.

[20] LIE S, TAN J M R, LI W J, et al. Reducing the interfacial defect density of CZTSSe solar cells by Mn substitution[J]. J Mater Chem, 2018, 6(4): 1540–1550.

[21] MAHESH P S, UMA V G, UMESH P S, et al. Aqueous-solution-processed $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin-film solar cells via an improved successive ion-layer-adsorption-reaction sequence[J]. ACS Omega, 2017, 2(12): 9211–9220.

[22] 丁立津. 电沉积的基本原理[J]. 上海电镀, 1989(2): 19–22.
DING Lijin. Shanghai Electroplating (in Chinese), 1989(2): 19–22.

[23] 陈哲生. 铜锌锡硫硒光伏材料及硒化铟/二硫化钼二维异质结光电材料的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
CHEN Zhesheng. Investigation on the $Cu_2ZnSnSe_4$ photovoltaic material and two dimensional photoelectrical material based on

InSe/MoS_2 heterostructure (in Chinese, dissertation). Lanzhou: Lanzhou University, 2016.

[24] KIM Y J, JO E J, KAMBLE A S, et al. Improving the solar cell performance of electrodeposited $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ by varying the Cu/(Zn+Sn) ratio[J]. Sol Energy, 2017, 145: 13–19.

[25] CHEON K B, HWANG S K, SEO S W, et al. Roughness-controlled $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin-film solar cells with reduced charge recombination[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(27): 24088–24095.

[26] 李爽. CZTSe 基薄膜太阳能电池的 ED 制备及性能优化[D]. 河南省: 河南大学, 2019.
LI Shuang. Electrodeposition preparation and performance optimization of CZTSe-based thin film solar cells (in Chinese, dissertation). Henan: Henan University, 2019.

[27] THOMAS C M. $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ photovoltaic absorber fabrication by hydride chalcogenization of electrodeposited precursors[D]. State of Delaware: University of Delaware, 2015.

[28] THOMAS C M, BRIAN E M, KEVIN D D, et al. Thermochemical and kinetic aspects of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin film growth by reacting Cu–Zn–Sn precursors in H_2S and H_2Se[J]. J Appl Phys, 2015, 118(6): 065303.

[29] 陶佳华. 高效率 Cu_2ZnSnS_4 薄膜太阳能电池电化学共沉积制备及性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
TAO Jiahua. Studies on preparation and properties of high efficiency Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells by co-electrodeposition method (in Chinese, dissertation). Shanghai: East China Normal University, 2016.

[30] SEO S W, JEON J-O, SEO J W, et al. Compositional and interfacial modification of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin-film solar cells prepared by electrochemical deposition [J]. ChemSusChem, 2016, 9(5): 439–444.

[31] GURAV K V, SHIN S W, PATIL U M, et al. Improvement in the properties of CZTSSe thin films by selenizing single-step electrodeposited CZTS thin films[J]. J Alloys Compd, 2015, 631: 178–182.

[32] WANGPERAWONG A, KING J S, HERRON S M, et al. Aqueous bath process for deposition of Cu_2ZnSnS_4 photovoltaic absorbers[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(8): 2488–2492.

[33] LI J M, CHEN G L, XUE C, et al. $Cu_2ZnSnS_{4-x}Se_x$ solar cells fabricated with precursor stacked layer ZnS/Cu/SnS by a CBD method[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2015, 137: 131–137.

[34] 李建民. CTS 和 CZTS 薄膜太阳能电池的水浴法制备和性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
LI Jianmin. CZT and CZTS based thin films and solar cells fabricated by a CBD method (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.

[35] 曹磊. $Cu_2ZnSn(S_{1-x},Se_x)_4$ 薄膜的制备与性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
CAO Lei. The preparation and characterization of $Cu_2ZnSn(S_{1-x},Se_x)_4$ films (in Chinese, dissertation). Qingdao: Tsingtao University of Science & Technology, 2015.

[36] 舒博, 凌武定, 韩奇峰. $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 纳米晶薄膜太阳能电池的研究进展[J]. 上海师范大学学报(自然科学报), 2015(4): 447–460.
SHU Bo, LING Wuding, HAN Qifeng. J Shanghai Normal Univ (in Chinese), 2015, No.4: 447–460.

[37] 花芬, 侯利峰, 卫英慧, 等. 微波辅助 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶的制备及其性能分析[J]. 功能材料, 2015(9): 9111–9113, 9119.
HUA Fen, HOU Lifeng, WEI Yinghui, et al. J. Funct. Mater. (in Chinese), 2015(9): 9111–9113, 9119.

[38] LV X G, WANG J Y, ZHU C J, et al. Preparation and characterization of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ film by drop-coating of Cu_2ZnSnS_4 nanoink[J]. Rare Metals, 2016, 35(9): 718–722.

[39] 孙淑红, 青红梅, 胡永茂, 等. 两步加热法制备锌黄锡矿 Cu_2ZnSnS_4 纳米晶[J]. 材料化学前沿, 2018, 6(3): 51–55.
SUN Shuhong, QING Hongmei, HU Yongmao, et al. Adv Mater Chem (in Chinese), 2018, 6(3): 51–55.

[40] GUO Q L, FORD G M, YANG W C, et al. Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(49): 17384–17386.

[41] CAO Y, DENNY M S, CASPAR J V, et al. High-efficiency solution-processed $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin-film solar cells prepared from binary and ternary nanoparticles [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(38): 15644–15647.

[42] CALEB K M, YANG W C, CHARLES J H, et al. 9.0% efficient $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells from selenized nanoparticle inks[J]. Prog Photovolt, 2015, 23(5): 654–659.

[43] FORD G M, GUO Q J, AGRAWAL R, et al. Earth abundant element $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)S_4$ Nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% efficient device fabrication[J]. Chem Mater, 2011, 23(10): 2626–2629.

[44] HAGES C J, LEVCENCO S, MISKIN C K, et al. Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSSe thin film solar cells through control of elemental losses[J]. Prog Photovolt, 2015, 23(3): 376–384.

[45] ZHOU H, SONG T B, HSU W C, et al. Rational defect passivation of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ photovoltaics with solution-processed Cu_2ZnSnS_4: Na nanocrystals[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(43): 15998–16001.

[46] 李嘉辉, 姚若河, 熊超, 等. CZTSSe 薄膜的直接溶液涂膜制备方法研究进展[J]. 功能材料, 2016, 47(6): 6037–6042.
LI Jiahui, YAO Ruohe, XIONG Chao, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2016, 47(6): 6037–6042.

[47] MITZI D B, TODOROV T K, GUNAWAN O, et al. Torwards marketable efficiency solution-processed kesterite and chalcopyrite photovoltaic devices[C]//PVSC, 2010 35th IEEE, Honolulu, Hi, 2010: 640–645.

[48] HSU W C, BRION B, YANG W Y, et al. Reaction pathways for the formation of $Cu_2ZnSn(Se,S)_4$ absorber materials from liquid-phase hydrazine-based precursor inks[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(9): 8564–8571.

[49] WOO K, KIM Y, MOON J. A non-toxic, solution-processed, earth abundant absorbing layer for thin-film solar cells[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(1): 5340–5345.

[50] WOO K, KIM K, ZHONG Z, et al. Non-toxic ethanol based particulate inks for low temperature processed $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells without S/Se treatment[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2014, 128: 362–368.

[51] YEH M Y, LEE C C, WUU D S. Influences of synthesizing temperatures on the properties of Cu_2ZnSnS_4 prepared by sol–gel spin-coated deposition[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2009, 52(1): 65–68.

[52] MAEDA K, TANAKA K, FUKUI Y, et al. Influence of H_2S concentration on the properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films and solar cells prepared by sol-gel sulfurization[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011, 95(10): 2855–2860.

[53] SU Z H, SUN K W, HAN Z L, et al. Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 solar cells with 5.1% efficiency *via* thermal decomposition and reaction using a non-toxic sol-gel route[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(2): 500–509.

[54] LIU F Y, ZENG F Q, SONG N, et al. Kesterite $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells with beyond 8% efficiency by a sol−gel and selenization process[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(26): 14376–14383.

[55] TUNUGUNTLA V, CHEN W C, SHIN P H, et al. A nontoxic solvent based sol–gel Cu_2ZnSnS_4 thin film for high efficiency and scalable low-cost photovoltaic cells[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(29): 15324–15330.

[56] 栾红梅, 姚斌, 李永峰, 等. 微调 CZTSSe 薄膜元素成分配比提高薄膜电池转换效率[C]//第五届新型太阳能电池学术研讨会, 北京, 2018: 379.
LUAN Hongmei, YAO Bin, LI Yongfeng, et al. The 5th Conference on New Generation Solar Cells (in Chinese), Beijing, 2018: 379.

[57] SU Z H, TAN J M R, LI X L, et al. Cation substitution of solution-processed Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cell with over 9% efficiency[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(19): 1.

[58] 张童. 溶液法制备金属硫属化合物半导体薄膜及其光伏性能的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
ZHANG Tong. Solution preparation of metal chalcogenide semiconductor thin films and its photovoltaic properties (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.

[59] YANG W, DUAN H S, BOB B, et al. Novel solution processing of high-efficiency earth-abundant $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells[J]. Adv Mater, 2012, 24(47): 6323–6329.

[60] TODOROV T, SUGIMOTO H, GUNAWAN O, et al. High-efficiency devices with pure solution-processed $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ absorbers[J]. IEEE J Photovolt, 2014, 4(1): 483–485.

[61] WANG W, WINKLER M T, GUNAWAN O, et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency[J]. Adv Energy Mater, 2014, 4(7): 1–5.

[62] YANG Y C, KANG X J, HUANG L J, et al. A general water-based precursor solution approach to deposit earth abundant $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin film solar cells[J]. J Power Sources, 2016, 313(1): 15–20.

[63] LUAN H M, YAO B, LI Y F, et al. Influencing mechanism of cationic ratios on efficiency of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells fabricated with DMF-based solution approach[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2019, 195: 55–62.

[64] LIU F Y, SHEN S S, ZHOU F Z, et al. Kesterite Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells by a facile DMF-based solution coating process[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(41): 10783–10792.

[65] SCHNABEL T, SEBOUI M, AHLSWEDE E, et al. Evaluation of different metal salt solutions for the preparation of solar cells with wide-gap $Cu_2ZnGeS_xSe_{4-x}$ absorbers[J]. RSC Adv, 2017, 7(1): 26–30.

[66] COLLORD A D, HILHOUSE H W. Germanium alloyed kesterite solar cells with low voltage deficits[J]. Chem Mater, 2016, 28(7): 2067–2073.

[67] KI W, HILHOUSE H W. Earth-abundant element photovoltaics directly from soluble precursors with high yield using a non-toxic solvent[J]. Adv Energy Mater, 2011, 1(5): 732–735.

[68] XIN H, KATAHARA J K, BRALY L L, et al. 8% efficient $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells from redox equilibrated simple precursors in DMSO[J]. Adv Energy Mater, 2014, 4(11): 1.

[69] HAASS S G, DIETHELM M, WERNER M, et al. 11.2% efficient solution processed kesterite solar cell with a low voltage deficit[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(18): 1.

[70] 韩修训, 赵雲, 董琛, 等. 一种提高基于 DMSO 溶液法制备的铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池性能的方法[P]. CN Pantent, 108183142A. 2018–06–19.
HAN Xiuxun, ZHAO Yun, DONG Chen, et al. A method to improve the performance of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin film solar cell prepared by DMSO solution method (in Chinese). CN Pantent, 108183142A, 2018–06–19.

[71] GE S J, GAO H, HONG R J, et al. Improvement of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells by adding N,N-dimethylformamide to the dimethyl sulfoxide-based precursor ink[J]. ChemSusChe, 2019, 12(8): 1692–1699.

[72] TIAN Q W, WANG G, ZHAO W G, et al. Versatile and low-toxic solution approach to binary, ternary, and quaternary metal sulfide thin films and its application in $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells[J]. Chem Mater, 2014, 26(10): 3098–3103.

[73] 杨艳春. 碱金属(Li^+, Na^+)对 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 薄膜太阳能电池性能的影响研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
YANG Yanchun. Effects of alkali metal (Li^+, Na^+) on performance of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin film solar cells (in Chinese, dissertation). Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.

[74] YANG Y C, WANG G, ZHAO W G, et al. Solution-processed highly efficient $Cu_2ZnSnSe_4$ thin film solar cells by dissolution of elemental Cu, Zn, Sn, and Se powders[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(1): 460–464.

[75] DUAN B, GUO L B, YU Q, et al. Highly efficient solution-processed CZTSSe solar cells based on a convenient sodium-incorporated post-treatment method[J]. J Energy Chem, 2020(1): 196–203.

[76] 段碧霞, 郭林宝, 于晴, 等. 基于钠掺杂后处理方法制备高效率的溶液法 CZTSSe 太阳能电池[C]//第六届新型太阳能电池材料科学与技术学术研讨会, 北京, 2019: 337.
DUAN Bixia, GUO Linbao, YU Qing, et al. The 6th Conference on Science and Technology of Emerging Solar Energy Materials (in Chinese), Beijing, 2019: 337.

[77] YANG Y C, KANG X J, HUANG L J, et al. Facile and low-cost sodium-doping method for high-efficiency $Cu_2ZnSnSe_4$ thin film solar cells[J]. J Phys Chem C, 2015, 119(40): 22797–22802.

[78] 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 $Cu_2(Mn,Zn)Sn(S,Se)_4$ solar cells[J]. Sol RRL, 2018, 2(12): 1.

[79] 郭靖. 单质溶液法制备 CZTSSe 薄膜太阳能电池及其性能改进[D]. 郑州: 开封, 2017.
GUO Jing. Preparation and improvement of CZTSSe thin film solar cells by element solution method (in Chinese, dissertation). Kaifeng: Henan University, 2017.

[80] 田庆文. 环境友好溶液法制备高效率 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 太阳能电池[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
TIAN Qingwen. Fabrication of high-efficiency $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin film solar cells using environmentally friendly solution approach (in Chinese, dissertation). Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.

[81] 付杰. 非肼溶液法制备高性能铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池及其性能优化[D]. 开封: 河南大学, 2017.
FU Jie. None-hydrazine solution approach for high performance copper zinc tin sulfur selenium thin-film solar cells and its performance optimization (Dissattation, in Chinese). Kaifeng: Henan University, 2017.

[82] 刘垚, 武四新. 溶液法制备高效铜锌锡硫硒(CZTSSe)薄膜太阳能电

池[C]//第六届新型太阳能电池材料科学与技术学术研讨会, 北京, 2019: 314.
LIU Yao, WU Sixin. The 6th Conference on Science and Technology of Emerging Solar Energy Materials (in Chinese), Beijing, 2019: 314.

[83] 王俊珍. 基于硫醇有机胺体系 CZTSSe 薄膜吸收层的制备及其光电性能研究. 呼和浩特: 内蒙古大学硕士论文, 2019.
WANG Junzhen. Preparation and photoelectric characterization of CZTSSe absorption layer based on thiol-organic amine syetem (in Chinese, dissertation). Hohhot, Inner Mongolia University, 2019.

[84] GUO L B, SHI J J, YU Q, et al. Coordination engineering of Cu–Zn–Sn–S aqueous precursor for efficient kesterite solar cells[J]. Sci Bull, 2020, 65(9): 738–746.

[85] JIANG M L, LAN F, YAN X Z, et al. $Cu_2ZnSn(S_{1-x}Se_x)_4$ thin film solar cells prepared by water-based solution process[J]. Phys Status Solidi RRL, 2014, 8(3): 223–227.

[86] 吕笑公. 铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池吸收层的制备及其性能调控[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2019.
LU Xiaogong. Preparation and performance regulation of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin-film solar cell absorbers (in Chinese, dissertation). Hohhot: Inner Mongolia University, 2019.

[87] YANG Y C, HUANG L J, PAN D C. New insight of Li-doped $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin films: Li-induced Na diffusion from soda lime glass by a cation-exchange reaction[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(28): 23878–23883.

[88] WU S H, HUANG K T, CHEN H J, et al. $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ thin film solar cell with high sulfur content (x approximately 0.4) and low V_{oc} deficit using a postsulfurization process[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2018, 175: 89–95.