

文章编号: 1000-7032(2022)02-0255-13

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

米亚金^{1,2}, 杨艳春^{1,2,3*}, 王晓宁¹, 朱成军³

(1. 内蒙古师范大学物理与电子信息学院 内蒙古自治区功能材料物理与化学重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010020;

2. 内蒙古自治区稀土功能和新能源储能材料工程研究中心, 内蒙古 呼和浩特 010020;

3. 内蒙古大学 物理科学与技术学院, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘要: 作为无机化合物薄膜太阳能电池中具有代表性的一类电池, 铜锌锡硫硒 ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$, 简称 CZTSSe) 薄膜太阳能电池因其组成元素地壳含量丰富、低毒等优点受到广泛关注。目前, 吸收层的高缺陷密度和器件的低开路电压被认为是限制该类电池效率的两个关键因素。为了突破这两大困境, 科研人员发展了阳离子取代方法, 即通过引入其他阳离子取代 CZTSSe 晶格中的铜离子 (Cu^+)/锌离子 (Zn^{2+})/锡离子 (Sn^{4+}), 改善薄膜中的有害缺陷、晶体结构、能带结构等性质, 从而优化电池器件的性能。为了详细阐述阳离子取代措施在铜锌锡硫硒薄膜电池中的研究进展, 本文从等价阳离子取代和不等价阳离子取代两方面进行分类介绍, 并总结了各种阳离子取代措施在优化电池性能方面的优缺点。

关键词: 薄膜太阳能电池; 铜锌锡硫硒; 阳离子取代

中图分类号: TM914.4⁺2

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210340

Research Progress on Optimizing Performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ Thin-film Solar Cells by Partial Cation Substitutions

MI Ya-jin^{1,2}, YANG Yan-chun^{1,2,3*}, WANG Xiao-ning¹, ZHU Cheng-jun³

(1. Inner Mongolian Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, School of Physics and Electronic Information,

Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010020, China;

2. Inner Mongolia Autonomous Region Engineering Research Center for Rare Earth Functions and New Energy Storage Materials,

Hohhot 010020, China;

3. School of Physics Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

* Corresponding Author, E-mail: 20170020@imnu.edu.cn

Abstract: As a representative of inorganic thin film solar cells, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) thin film solar cells have attracted much extensive attention, since the constituent elements are rich in earth, low toxic, etc. At present, high defect density of the absorber layer and low open circuit voltage of device are both considered as two key factors limiting the efficiency of device. In order to break through the two difficulties, the researchers developed the substitutions of $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ by another cation. This can optimize the film properties of the harmful defects, crystal structure, and

收稿日期: 2021-11-03; 修订日期: 2021-11-22

基金项目: 国家自然科学基金(61804085, 62164010, 62064010); 内蒙古自治区自然科学基金(2020LH6008); 中央引导地方科技发展资金(2020ZY0009); 中国博士后科学基金(2019M653806XB); 内蒙古师范大学校级研究生科研创新基金(CXJJS21130); 内蒙古师范大学校级大学生创新创业训练计划(XCY-2140)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(61804085, 62164010, 62064010); Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region(2020LH6008); Local Science and Technology Development Fund Projects Guided by The Central Government(2020ZY0009); China Postdoctoral Science Foundation(2019M653806XB); Graduate Scientific Research Innovation Program of Inner Mongolia Normal University(CXJJS21130); Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program of Inner Mongolia Normal University(XCY-2140)

band structure, improving the performance of devices. Here, we classify by equivalent and inequivalent cation substitutions to elaborate current research development of CZTSSe thin film solar cells by cation substitution, and summarize their advantage and disadvantage in optimizing performance of devices.

Key words: thin film solar cell; $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$; cation substitutions

1 引 言

针对当前传统能源的危机,合理地开发和利用可再生能源将是人类不得不履行的职责。现已开发出来的可再生能源包括太阳能、风能、水能、生物能、地热能等。相比水能、地热能等这种受地域限制的能源,太阳能具有极大的优势。太阳能的利用不受地域的限制,只要有光照的地方就有太阳能^[1]。因此,开发和利用太阳能对人类的生态文明建设更具有实用价值。太阳能的利用其实就是将光能转化为其他形式的能源,供人类使用,而将光能转化为电能则是人类利用太阳能最多的形式,这也使得将光能转化为电能的重要媒介——太阳能电池备受人们关注。就目前的研究现状而言,已经发展起来的太阳能电池的种类有:硅系电池、II-VI族化合物半导体薄膜电池、III-V族化合物半导体太阳能电池、铜基太阳能电池、染料敏化电池、有机太阳能电池以及钙钛矿太阳能电池等^[2]。这里,我们主要讨论的是化合物半导体薄膜电池中的铜锌锡硫硒($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$,简称 CZTSSe)薄膜太阳能电池的研究进展。

由于 CZTSSe 薄膜太阳能电池具有组成元素在地壳中储存丰富、低毒环保、具有可调的吸收层带隙、理论转换效率较高以及吸光系数超过 10^4 cm^{-1} 等优点^[3-30],所以被认为更适合于未来大规模工业化生产。当前,已报道的 CZTSSe 薄膜电池最高转化效率仍旧比较低,只有 13%^[31]。究其原因,吸收层薄膜中阳离子的无序性和 PN 异质结能带偏移值较大被公认为是限制电池器件效率的两大因素。由于 Cu 与 Zn 在元素周期表中是邻近的元素,二者的离子半径大约都是 0.074 nm ^[32-33],在 CZTSSe 材料里很容易发生 Cu/Zn 排列的乱序^[34],且 Cu_{Zn} 反位缺陷形成能较低,也容易形成 Cu_{Zn} 缺陷,成为复合中心,降低薄膜太阳能电池的光电转换效率^[35-40]。为此,科研人员提出了阳离子掺杂的优化措施概念,即加入其他阳

离子来限制薄膜里的 Cu/Zn 乱序、优化薄膜的性质。传统的 CZTSSe 薄膜太阳能电池结构为钠钙玻璃 (SLG)/钼电极 (Mo)/CZTSSe/缓冲层 (CdS)/窗口层 (i-ZnO)/窗口层 (ITO)/铝电极 (Al)^[41],衬底——钠钙玻璃可以作为 Na 源,对薄膜进行 Na 掺杂来优化薄膜的性质,因此 Na 掺杂被认为是一种优化 CZTSSe 薄膜性质的最普遍方法^[42-43]。同时,这种方式在优化电沉积法制备 CZTSSe 薄膜性质方面体现出其独特的魅力。众所周知,Zn 和 Cu 的标准电位分别为 -0.76 V 和 $+0.342 \text{ V}$,二者较大的标准电位差致使阳离子掺杂在共沉积法方面存在技术性的难题^[26-28]。采用钠钙玻璃衬底作为 Na 源进行阳离子掺杂^[42-43],无疑是优化电沉积法的 CZTSSe 薄膜性质的最好选择;除此之外,通过其他阳离子取代 CZTSSe 材料中的 Cu 或 Zn 也可以降低吸收层薄膜中阳离子的无序性^[44-46]。CZTSSe 与 CdS 能带偏移值较大被公认为是限制电池器件效率的另一大因素。铜锌锡硫硒的导带顶位置 (CBM) 由 Sn 5s 和 S 3p 轨道相互作用决定,价带顶位置 (VBM) 由 Cu 3d 和 S 3p 轨道相互作用决定^[47-48]。因此,其他阳离子的进入势必会影响 CZTSSe 的能带结构,从而影响 CZTSSe/CdS 的带边偏离值。基于以上两点,采取部分阳离子取代措施来提高铜锌锡硫硒太阳能电池性能是十分有效的^[49],并且这一措施也已被实验性地证实了能很好地解决以上两个问题。表 1 总结了各种阳离子取代措施在 CZTSSe 薄膜太阳能电池器件上所取得的最佳成绩。从表 1 中可以看出,当属 Cd^{2+} 部分取代 Zn^{2+} 措施的有效性最为明显,可以将纯硫的 CZTS 电池效率提高到 12.6%,与 CZTSSe 电池的世界性记录十分接近。

本文就部分阳离子取代措施在优化 CZTSSe 薄膜太阳能电池性能方面的应用进展进行了整理和总结,并给出一些具有建设性的意见。方便起见,本文将这些措施进行分类讨论:一是等价阳离

子取代,例如四价锗离子(Ge^{4+})取代 Sn^{4+} [44]、一价银离子(Ag^+)取代 Cu^+ [45]、二价镉离子(Cd^{2+})取代 Zn^{2+} [46]等;二是不等价阳离子取代,例如三价铟离子(In^{3+})取代 Zn^{2+} 等 [50]。

表 1 采用不同阳离子取代措施获得的最佳 CZTSSe 薄膜太阳能电池参数

Tab. 1 The parameters of the optimal CZTSSe thin film solar cells by different cation substitutions

薄膜太阳能电池器件	光电转换效率/ %	开路电压/ mV	短路电流密度/ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	填充因子/ %	Ref.
$(\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{0.94})_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$	11.6	531	33.7	64.8	[51]
$(\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95})_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$	12.5	540	32.1	72.0	[52]
$\text{Cu}_2\text{Mg}_{0.0357}\text{Zn}_{0.9643}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$	7.76	400	33.5	57.9	[53]
$\text{Cu}_2\text{Ba}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$	9.14	424	32.3	66.8	[54]
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{SnS}_4$	8.90	418	33.7	63.3	[55]
$\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{SnS}_4$	12.6	640	27.8	71.0	[56]
$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}\text{S}_4$	12.3	527	32.2	72.7	[57]
5% Ga^{3+} - $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_4$	12.3	515	34.8	68.6	[58]
$\text{Cu}_2\text{In}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$	4.76	364	28.8	45.4	[59]

2 阳离子等价取代

这里,我们将离子半径尺寸相差不大、价电荷数相等的离子取代 CZTSSe 晶胞中的阳离子命名为阳离子等价取代,例如 Ag^+ 取代 Cu^+ 、 Cd^{2+} 取代 Zn^{2+} 、 Ge^{4+} 取代 Sn^{4+} 。下面将进行详细介绍。

2.1 一价阳离子等价取代一价铜离子

我们知道碱金属族的阳离子都是属于一价阳离子,要实现 CZTSSe 中 Cu^+ 的等价取代,碱金属离子应该是首选。Maeda 等采用第一性原理计算发现:锂离子(Li^+)、钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)可以实现等价取代 Cu^+ ,但是由于 Na^+ 、 K^+ 部分取代 Cu^+ 后,其产物 $(\text{Cu},\text{Na})_2\text{ZnSnS}_4$ 与 $(\text{Cu},\text{K})_2\text{ZnSnS}_4$ 均不稳定,极易分解,使其在实验上不易获得;而 Li^+ 取代 Cu^+ 的取代能比较低(0.25 eV),且其产物 $(\text{Cu},\text{Li})_2\text{ZnSnS}_4$ 比较稳定,实验上容易实现 [60-63]。除了 Li^+ 离子,Gershon 等也证实 Ag^+ 部分取代 Cu^+ ,也有助于高效率电池器件的获得 [64]。

2.1.1 Li^+ 取代 Cu^+

除了 Li_{Cu} 的能量较低(0.25 eV)这一因素, Cu^+ 的离子半径(0.074 nm)和 Li^+ 的离子半径(0.090 nm)相差比较大,理论上可以有效抑制 Cu_{Zn} 缺陷,同时 Li^+ 部分取代 Cu^+ 也会增大 CZTSSe 晶体的晶格常数 [33,41]。在 2017 年,Yang 等首次实验性地证实了 Li^+ 确实可以进入 CZTSSe 薄膜的晶格中替代原本的 Cu^+ ,并拓宽

CZTSSe 材料的禁带宽度;另外,也证实了锂离子的取代不会明显地影响薄膜晶体的生长 [41]。与此同时,Xin 等报道了 Li^+ 的加入会提高 CZTS 薄膜晶界处的导电性,使晶界对于薄膜中的少数载流子电子发生排斥作用,进而抑制了薄膜中的 Cu_{Zn} 缺陷 [65]。之后,Cabas-Vidani 等利用 LiCl 作为 Li 源制备出 $(\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 吸收层,并发现,当 $x = 0.07$ 时,晶粒尺寸与形貌有明显的改善,这主要是由于在 300 °C 恒温保持退火时,生成的 Li_2Se 相可以改善晶体的生长。通过调节 Li^+ 的掺杂量,制备出光电转换效率为 11.6% (照

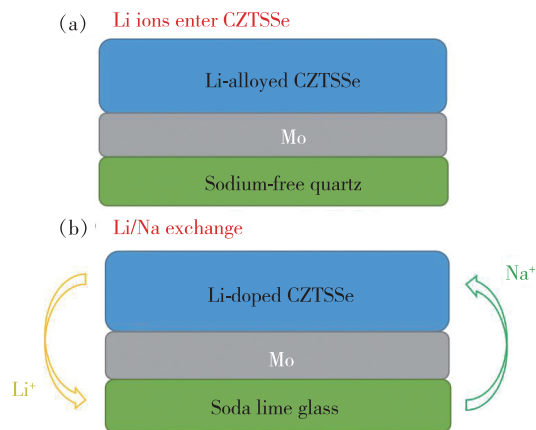


图 1 (a) 无 Na 石英玻璃衬底制备的 $(\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜;(b) 钠钙玻璃衬底制备的 $(\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜 [69]。

Fig. 1 $(\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin film deposited on quartz (a) and soda lime (b) glass substrates [69]

明面积为 $(0.285 \pm 0.003) \text{ cm}^2$) 的太阳能电池^[51]。吸收层性质的改善和器件性能的提高都证明了锂离子取代的可行性和有效性^[66-68]。然而,我们发现,锂离子取代的有效性都是建立在无钠扩散的情况下。当 Li 离子掺杂的薄膜直接沉积在钠钙玻璃衬底时, Li^+ 不会取代 Cu^+ , 反而会发生 Li/Na 交换的现象(如图 1 所示)^[69]。钠钙玻璃衬底的使用是获得高效率 CZTSSe 薄膜太阳能电池的另一重要保障,但这两者的不兼容性也限制了 Li^+ 取代 Cu^+ 措施的实施。

2.1.2 Ag^+ 取代 Cu^+

采用 Ag^+ 取代 Cu^+ 措施,不仅能够抑制或消除 CZTSSe 材料中的 Cu/Zn 乱序,降低有害缺陷的密度;也能调节 CZTSSe 的能带结构,改变 CZTSSe 薄膜的光学带隙,改善电池 PN 异质结的能带偏离值,增加电子跃迁的能力,优化电池的开路电压^[33,49,70-73]。Gershon 等在研究 Ag^+ 的最佳掺杂量时发现,随着 Ag 离子掺杂量的增加,薄膜的光学带隙能增加到 1.33 eV;当掺入 $\text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Cu}) = 10\%$ 时,CZTSSe 薄膜太阳能电池器件的最高光电转换效率可以达到 10.2%^[64]。在此基础上,Wu 等首次提出了采用 Ag 离子掺杂措施,构建

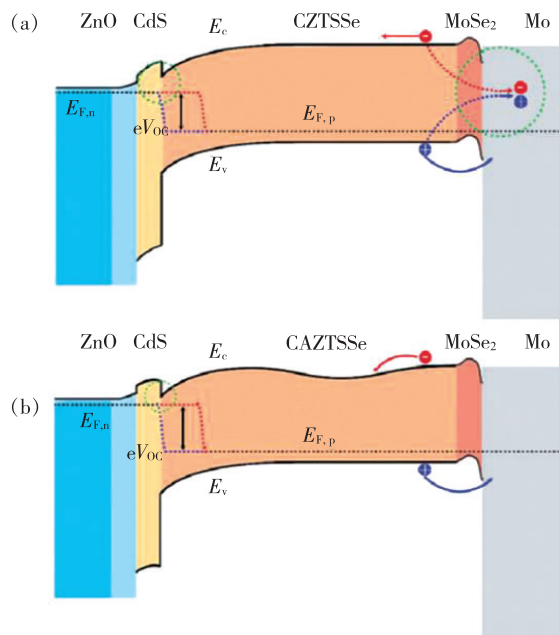


图 2 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (a) 和 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (b) 薄膜太阳能电池界面处的带边偏离示意图^[74]

Fig. 2 Schematic diagram of the band alignment for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (a) and $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin film solar cells^[74]

具有“V”型能带结构的 CZTSSe 吸收层薄膜,优化 PN 结的能带偏离值(如图 2 所示),制备出光电转换效率为 11.2% 的电池器件^[74]。最近,Xin 等采用 Ag 离子掺杂措施,控制晶体晶粒的生长,抑制 Cu_{Zn} 有害缺陷的产生,再次将 CZTSSe 电池效率提高到 12.5%^[52]。尽管多项研究已经证实了 Ag^+ 取代 Cu^+ 措施能有效地优化 CZTSSe 电池器件,但是,Ag 本身的稀少性以及易氧化性也限制了该措施未来的发展。

2.2 二价阳离子等价取代二价锌离子

除了 Cu^+ 可以被 Li^+ 、 Ag^+ 等价取代外,其实 Zn^{2+} 也可以被多种阳离子等价取代。碱土金属铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)元素都属于第二主族元素,其化合价一般呈现正二价,都可以作为等价取代 Zn^{2+} 的候选离子。但是,铍(Be)及其化合物都有剧毒,这与我们研究 CZTSSe 材料的初衷相悖,因此,对 Be 离子不做考虑;而 Ca^{2+} 等价取代 Zn^{2+} 时,其 kesterite 相的形成能变高,其相结构也不稳定,故也不作为适合元素考虑^[75];同时,考虑到同位素铯-90 有放射性, Sr^{2+} 等价取代 Zn^{2+} 这一措施也被摒弃了^[76-77]。因此,科研人员更多地是采用 Mg^{2+} 和 Ba^{2+} 来部分取代 Zn^{2+} 从而改善薄膜太阳能电池器件的性能^[78-79]。除了 Mg^{2+} 和 Ba^{2+} 外,一些过渡金属离子也已被证实可以等价取代 Zn^{2+} ,例如二价铁离子(Fe^{2+})^[80]、二价铬离子(Cr^{2+})^[81]、二价钴离子(Co^{2+})^[82-83]、二价镍离子(Ni^{2+})^[84]、二价锰离子(Mn^{2+})^[55]、二价镉离子(Cd^{2+})等^[46]。由于 Fe^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 离子的取代措施并未实施在高性能的 CZTSSe 太阳能电池器件上,因此,我们在此不做讨论。下面,我们将分别对 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 以及 Cd^{2+} 等价取代 Zn^{2+} 措施在 CZTSSe 薄膜太阳能电池上应用的研究进展进行详细介绍。

2.2.1 Mg^{2+} 取代 Zn^{2+}

Mg^{2+} 离子半径(0.072 nm)与 Zn^{2+} 离子半径(0.074 nm)相似,所以 Mg^{2+} 的掺入不会影响 CZTSSe 晶体结构^[53]。而且, Mg^{2+} 的掺入不仅会减少 ZnS 杂相产生,形成 MgS 不稳定相也减少了薄膜的串联电阻^[85]。最近,Lie 等指出,当 Mg 离子的掺入量控制在 $x \leq 0.05$ 时,薄膜质量会随着 Mg 离子掺入而得到改善。当 $x = 0.05$ 时, $\text{Cu}_2\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{SnS}_4$ 薄膜晶粒的大小和薄膜中的

空穴迁移率达到了最大(在 $1.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 以上)(如图 3 所示);当其掺杂量超过 0.05 时,多余的 Mg^{2+} 会形成二元相 MgS 与 MgO ,影响薄膜相纯度^[86]。Yang 等也发现,随着 Mg^{2+} 掺杂量增加, $\text{Cu}_2(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜的光学带隙值将减小,这可能是由于 Mg^{2+} 抑制了 Zn_{Cu} 缺陷导致的。而且 Mg^{2+} 的掺入也会导致薄膜中大晶粒层的厚度增加(从 538 nm 增加到 662 nm),提高薄膜的空穴载流子密度(从 $1.52 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $8.79 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$),改善相应器件性能,电池器件的最佳光电转换效率达到 7.76%^[53]。另外, Mg^{2+} 取代 Zn^{2+} 也会产生浅的受主缺陷,进一步保证了吸收层材料的 P 型特征,这也是 Mg 离子掺杂能优化电池器件性能的另一原因。并且, Mg 是一种地壳含量丰富、无毒环保的元素,因此, Mg^{2+} 部分取代 Zn^{2+} 措施适合长期应用在 CZTSSe 太阳能电池的性能优化上。

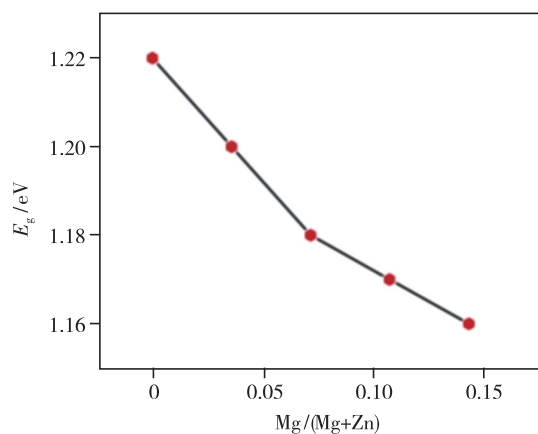


图 3 不同 x 值的 $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜带隙值^[53]
Fig. 3 The band values of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin film with different x value^[53]

2.2.2 Ba^{2+} 取代 Zn^{2+}

由于 Ba^{2+} 的离子半径 (0.156 nm) 比 Zn^{2+} 的离子半径 (0.074 nm) 大,当 Ba^{2+} 取代 Zn^{2+} 时, Cu_{Zn} 反位点缺陷也会被抑制。Suresh 等通过溶液法制备出 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnS}_4$ 薄膜发现,随着 Ba 离子掺杂量的增加,薄膜的光学带隙增加,薄膜的载流子浓度在 $2.05 \times 10^{13} \sim 2.60 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 之间变化,而空穴迁移率却在降低(如图 4 所示)^[78]。这也有依据表明 Ba^{2+} 取代 Zn^{2+} 确实可以抑制 Cu_{Zn} 反位点缺陷,造成 Cu^+ 数量增多,降低薄膜价带顶的位置,增加薄膜的带隙值。另外,空穴迁移率的下降可能和晶格中较大原

子的合金化有关,较大的原子会缩小原子之间的空隙,对于电子的束缚能力加强,导致空穴产生率的降低。Shin 等还发现, Ba^{2+} 取代 Zn^{2+} 会克服掉能带偏移值小于 0 这一不利因素,且薄膜的晶粒尺寸会增加^[87]。Guo 等也发现 Ba 离子微量取代 Zn (1%) 可以促进薄膜晶粒的生长,优化 CZTSSe 薄膜吸收层的形貌^[88]。根据我们了解,薄膜的晶粒越大,越能够抑制空穴与电子载流子的复合,促进载流子的运输,这有利于制备出高性能太阳能电池。然而,当 Ba^{2+} 的掺杂量超过 5% 时,CZTSSe 薄膜因其晶格膨胀以及畸变,使得 CZTSSe/CdS 界面处发生较大的晶格失配,导致错配界面态,易形成复合中心。因此, Ba^{2+} 掺杂量的局限性不利于其在 CZTSSe 薄膜太阳能电池领域未来的研究前景。

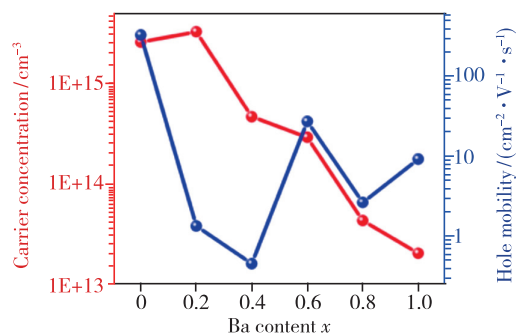


图 4 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnS}_4$ 薄膜的载流子浓度、迁移率与 Ba 掺入量的关系^[78]。

Fig. 4 The relationship of carrier concentration and hole mobility in $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnS}_4$ thin film with different Ba content^[78]

2.2.3 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+}

与 Ba^{2+} 相比, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 都是属于地壳含量丰富、低毒环保的金属元素,被认为更适合用于取代 Zn^{2+} 。Yang 等已证实,随着 Mn 掺杂量的增加, $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜的相结构从 kesterite 相转变到 stannite 相,这可能是由于 Mn^{2+} 离子半径 (0.080 nm) 相对 Zn^{2+} 离子半径 (0.074 nm) 大一些,少量的 Mn^{2+} 削减了导带中 Sn 和 S/Se 的杂化,促使带隙减小(如图 5 所示),过多 Mn^{2+} 的加入会促使 CZTSSe 薄膜的相结构从 kesterite 相转变到 stannite 相^[32,89]。同时,Wong 也发现, Mn^{2+} 离子的加入能促进晶粒的生长,增加薄膜的大粒子层厚度,降低了薄膜的缺陷密度,提高薄膜的载流子浓度及迁移率^[90]。Zhang 等采用

机器学习的方法预测 Mn 离子掺杂可以抑制 Cu_{Zn} 缺陷,产生 Cu 离子空位缺陷,形成贫铜富锌现象,可以极大地改善薄膜的缺陷;在 $x \approx 0.05$ 时, $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜太阳能电池达到了最高的光电转换效率 8.9%^[55]。同样,Wong 等证实了 0.05 的 Mn 离子掺杂可以获得最高光电转换效率($\eta = 7.59\%$)的电池器件,究其原因,主要是 CdS 与 $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ 形成 PN 结处的缺陷密度降低,从而提高了载流子的传输能力^[90-91]。

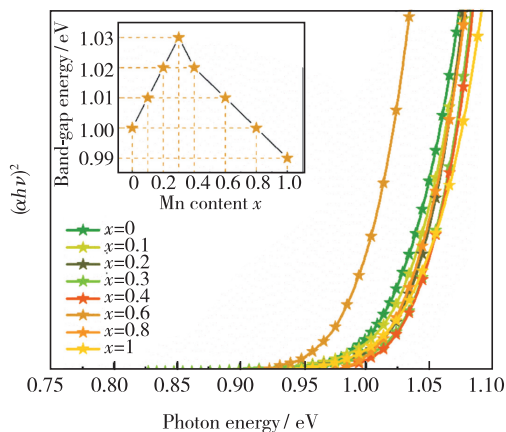


图 5 $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线。插图:伴随着 Mn 含量与带隙的函数关系^[91]。

Fig. 5 Relational curve graph of $(\alpha h\nu)^2$ against $h\nu$ for the $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films. Inset: band gap variation as a function of the Mn content^[91].

2.2.4 Cd^{2+} 取代 Zn^{2+}

由于大多数 CZTSSe 太阳能电池均采用 CdS 层作为电池器件的缓冲层,CdS 层一般采用水浴法沉积在 CZTSSe 薄膜上面,所以,科研人员认为,在水浴法制备 CdS 薄膜的过程中, Cd^{2+} 离子也会进入 CZTSSe 薄膜中,与 Zn^{2+} 离子发生等价取代^[92-93]。目前,国内外许多课题组都已证实了 Cd^{2+} 能成功地等价取代 Zn^{2+} ,这一措施的实施能显著地提高 CZTSSe 薄膜太阳能电池的光电转换效率。本文按照科研人员发现 Cd^{2+} 取代在 CZTSSe 材料中所起的作用对其进展进行陈述。2015 年,Wong 等首次采用 Cd^{2+} 等价取代 Zn^{2+} 制备出 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ 薄膜太阳能电池器件,将其电池效率由 5.30% ($x = 0$) 提高到 9.24% ($x = 0.4$),他们发现 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 之间的置换会导致二元相 ZnS 减少,从而优化电池的效率^[94]。随

后,Hao 等发现 Cd 离子的加入可以将器件的电子空穴复合中心从界面处转移到吸收层体内,提高吸收层的电子输送能力;并且 Cd^{2+} 等价取代 Zn^{2+} 还会增加薄膜的晶粒尺寸(如图 6 所示),促使其相应器件的光电转换效率超过 11%^[95]。但是,Wong 等发现,过多 Cd^{2+} 离子的加入也会使 CZTSSe 材料发生相变,由稳定的 kesterite 相转变为 stannite 相^[94]。Zhao 等观察到 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ 材料的带隙值可以在 1.55 eV ($x = 0$) 到 1.09 eV ($x = 1.0$) 之间连续可调,并且 $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (CCTS) 导带底和价带顶的位置都要高于 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 的位置^[96],这也为 CZTS/CCTS 多结叠层电池提供了可能性。最近,Liu 等进一步通过后热处理的方式将 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ 薄膜太阳能电池器件的电池效率提高到 12.6%^[56],已无比接近 CZTSSe 电池的记录性效率,这也直接说明了 Cd^{2+} 取代 Zn^{2+} 措施在 CZTSSe 电池优化上的有效性。但是,Cd 的剧毒性也将局限 CZTSSe 薄膜太阳能电池未来实际应用的领域。

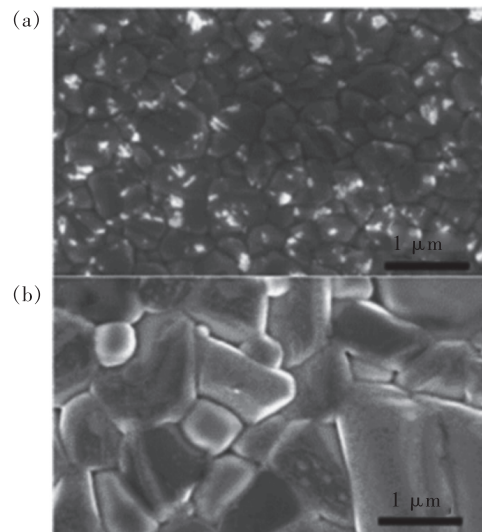


图 6 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (a) 与 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{SnS}_4$ (b) 薄膜的 SEM 表面图^[95]

Fig. 6 Top-view SEM images of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (a) and $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{SnS}_4$ (b) thin film^[95]

2.3 四价阳离子等价取代四价锡离子

前面我们已经介绍了 CZTSSe 中 Cu^+ 、 Zn^{2+} 被其他阳离子部分取代的研究进展,这里,我们继续对阳离子部分取代 Sn^{4+} 的研究进展进行阐述。锡元素属于第四主族元素,依据元素周期表的排列顺序,锗原子(Ge)以及硅原子(Si)也都属于第

四主族,其最外层电子数与锡原子一样都是 4 个, Ge^{4+} 和 Si^{4+} 都被认为可以等价取代 Sn^{4+} 。尽管 Si^{4+} 的加入可以改善 CZTSSe 薄膜的晶粒大小以及致密度,但是获得的相应电池器件的光电转换效率较低^[97],因此,本文仅对 Ge^{4+} 等价取代 Sn^{4+} 的研究进展作以综述。

Ge^{4+} 等价取代部分 Sn^{4+} 可以改良吸收层的载流子收集效率、增加吸收层带隙值、提高电池的开路电压^[44,98-99]。2013 年,Zong 等通过热注入法成功地合成了带隙可调的 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 纳米晶体,通过调节 Ge^{4+} 掺杂的比例,纳米晶体的光学带隙值可以在 1.33 ~ 1.63 eV 范围变化^[100]。在此基础上,Hillhouse 等也发现, Ge^{4+} 等价取代可以调节 CZTSe 薄膜太阳能电池的带隙,而且没有二次相产生(如图 7 所示),并制得光电转换效率为 11% 的 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{S},\text{Se})_4$ 太阳能电池器件^[44]。随后,Mitzi 等通过基于肼的沉积工艺制备出了光电转换效率为 9.1% 的 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 太阳能电池器件^[101]。Kim 等采用旋转蒸发法将 Cu、Zn、Sn、Ge、Se 共沉积在镀 Mo 的钠钙玻璃片,所制备的 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ (CZTGeSe) 薄膜太阳能电池的效率提高到 12.3% ($x = 0.22$),同时,这也是目前 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ 能达到的最高效率^[57]。锗离子取代方式可以说是一个非常具有应用前景的方向。因为锗元素无毒、地壳含量丰富,这跟 CZTSSe 材料相契合,也适合应用于未来的大规模生产。并且,Hillhouse 等还发现,掺 Ge^{4+} 后的器件进行低温老化后,开路电压从 557 mV 增加至 583 mV^[44]。

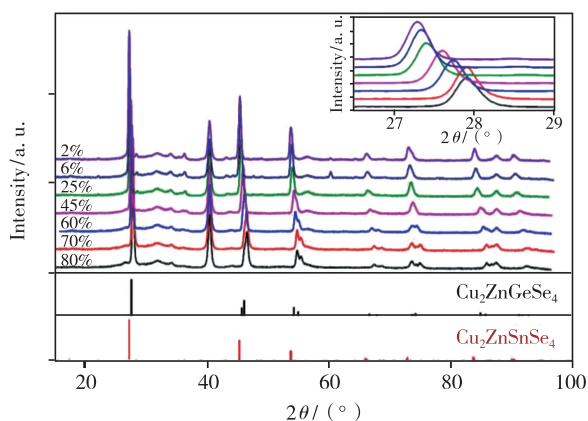


图 7 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{Se}_4$ 薄膜的 XRD 测试结果^[44]

Fig. 7 XRD measurement results of the $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{Se}_4$ thin film^[44]

3 阳离子不等价取代

在阳离子措施的研究中,多数阳离子取代都是属于等价离子取代,如前面已陈述的 Ag^+ 取代 Cu^+ 、 Cd^{2+} 取代 Zn^{2+} 等,但是也有些阳离子会发生不等价取代,它们的加入也可以优化电池的性能。例如, In^{3+} 不等价取代部分 Zn^{2+} 后,薄膜的空穴载流子浓度降低,载流子的传输性能得到了改善^[59]。由于我们着重讨论部分阳离子取代措施对 CZTSSe 电池器件性能的影响,因此,我们仅对镓离子 (Ga^{3+}) 和 In^{3+} 的不等价取代措施展开介绍。

3.1 2Ga^{3+} 取代 $\text{Zn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

众所周知, $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ 与 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 有相似的相结构,且 Ga^{3+} 的离子半径 (0.061 nm) 与 Sn^{4+} 离子半径 (0.069 nm) 接近^[102],因此 Ga^{3+} 离子被认为是取代 CZTSSe 材料中阳离子的一个良好选择^[58]。最近,Tian 等提出了两个 Ga^{3+} 部分取代一个 Zn^{2+} 和一个 Sn^{4+} 这种新型方式,来限制 CZTSSe 材料中深能级缺陷 Sn_{zn} 的产生,优化电池器件性能。同时,它们采用第一性原理计算结果也表明, Ga^{3+} 的加入可以形成 $\text{Ga}_{\text{zn}} + \text{Cu}_{\text{zn}}$ 和 $\text{Ga}_{\text{zn}} + \text{Ga}_{\text{sn}}$ 受主缺陷簇,还能有效地限制带边缺陷的产生,有助于电池开路电压的提高。在此基础上,他们进一步构造吸收层的“三明治”结构(如图 8 所示),并组装电池器件,优化其制备工艺,最后获得开路电压为 515 mV、光电转换效率为 12.3% 的电池器件^[58,103]。这种多阳离子取代方式也为优化 CZTSSe 太阳能电池性能提供了一种新型路径,未来我们可以继续探索更多种类的多阳离子掺杂,进一步提高电池效率。

3.2 In^{3+} 取代 Zn^{2+}

和 Ga^{3+} 类似,作为 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ 薄膜中一种元素钢,由于 In^{3+} 的离子半径 (0.076 nm) 与 Zn^{2+} 的离子半径 (0.074 nm) 大小相近,价态不一样,会产生不等价的取代现象^[59,102,104]。最近,Yang 等采用凝胶-溶胶法制备出 $\text{Cu}_2\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜太阳能电池,发现随着 In/Zn 比例的增加,吸收层的光学带隙值会下降,电池的 V_{oc} 有所增加,相应的电池效率可以从 3.92% ($x = 0$) 增加到 4.76% ($x = 0.4$)。尽管 In^{3+} 取代 Zn^{2+} 措施能有效地改善电池的光电性能,但是 In 元素的稀少性也限制着该种措施在优化 CZTSSe 薄膜太

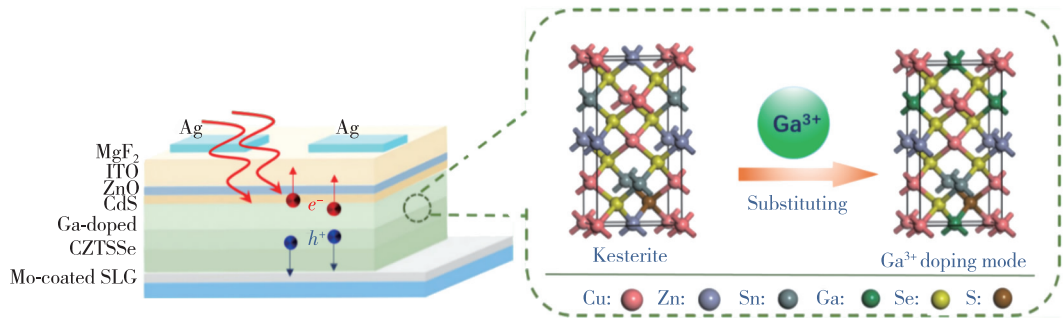


图 8 掺杂 Ga^{3+} 的 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 器件结构示意图和 Ga^{3+} 掺杂模式图示^[103]

Fig. 8 Schematic diagram of the structure of the Ga^{3+} doped $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ device and the diagram of the Ga^{3+} doping mode^[103]

太阳能电池上的应用^[59,105]。

4 结 论

本文按照等价阳离子取代、不等价阳离子取代分类介绍了多种阳离子部分取代措施在优化铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池性能方面的研究进展。从当前的研究现状来看,部分阳离子取代优化电池性能的作用主要有两方面:一是调节吸收层的禁带宽度、导带底和价带顶的位置,使之与缓冲层的能带匹配度更高,如 Ag^+ 取代 Cu^+ 、 Ge^{4+} 取代 Sn^{4+} ;二是抑制吸收层材料中有害缺陷的产生,对薄膜的光学带隙影响较小,但有效改善了其吸收层薄膜的形貌,如 Cd^{2+} 取代 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 等。不同的阳离子取代措施都有相应的优缺点,对涉及到的不

足之处,如元素的有毒性、稀少性,还需要科研人员继续不断去探索新元素来完善。总之,采取部分阳离子取代措施来优化 CZTSSe 薄膜太阳能电池的光电转换效率可以说是最有效的一种手段。当前的研究结论也为部分阳离子掺杂优化 CZTSSe 薄膜性质的未来探索起到了引导作用。未来,科研人员可以采用多种阳离子共掺杂的方式进一步优化电池的性能,如采用 Ge^{4+} 取代 Sn^{4+} 和 Cd^{2+} 取代 Zn^{2+} 两种方式的双重作用,部分阳离子取代的双重作用将会大幅度地提高电池性能。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210340>。

参 考 文 献:

- [1] 崔国楠,杨艳春,张婧英,等. 烧结氛围对铜锌锡硫硒薄膜性质的影响 [J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2020,49(3):209-213.
 CUI G N, YANG Y C, ZHANG J Y, et al. Effect of sintering atmosphere on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films [J]. *J. Inner Mongolia Norm. Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2020,49(3):209-213. (in Chinese)
- [2] 杨艳春. 碱金属 (Li^+ , Na^+) 对 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜太阳能电池性能的影响研究 [D]. 长春:中国科学院长春应用化学研究所, 2017.
 YANG Y C. *Effects of Alkali Metal (Li^+ , Na^+) on Performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin Film Solar Cells* [D]. Changchun: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2017. (in Chinese)
- [3] 崔国楠,杨艳春,李月敏,等. 溶液法制备铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2021,49(3):483-494.
 CUI G N, YANG Y C, LI Y M, et al. Solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin film solar cells [J]. *J. Chem. Ceram. Soc.*, 2021,49(3):483-494. (in Chinese)
- [4] 张艳珠. CZTSSe 吸收层结晶性的改善及其对电池效率的影响 [D]. 郑州:河南大学, 2016.
 ZHANG Y Z. *Improving the Crystallinity of the CZTSSe Absorber and Its Impact on the Solar Cell Efficiency* [D]. Zhengzhou: Henan University, 2016. (in Chinese)

- [5] ZHOU J Z, XU X, DUAN B W, *et al.* Regulating crystal growth *via* organic lithium salt additive for efficient kesterite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2021, 89:106405.
- [6] 葛杰, 江锦春, 胡古今, 等. 硫代硫酸钠浓度对电沉积制备铜锌锡硫硒薄膜性质的影响 [J]. *红外与毫米波学报*, 2013, 32(4):289-293.
GE J, JING J C, HU G J, *et al.* Effect of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin films fabricated by selenization of co-electroplated Cu-Zn-Sn-S precursors [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2013, 32(4):289-293. (in English)
- [7] 张克智, 何俊, 王伟君, 等. 溶胶-凝胶非硫化法制备铜锌锡硫薄膜 [J]. *红外与毫米波学报*, 2015, 34(2):129-133.
ZHANG K Z, HE J, WANG W J, *et al.* $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films fabricated by a simple sol-gel process without sulfurization [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2015, 34(2):129-133. (in English)
- [8] FU J J, FU J, TIAN Q W, *et al.* Tuning the Se content in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ absorber to achieve 9.7% solar cell efficiency from a thiol/amine-based solution process [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, 1(2):594-601.
- [9] ZHAO Y, HAN X X, CHANG L, *et al.* Effects of selenization conditions on microstructure evolution in solution processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2019, 195:274-279.
- [10] 赵其琛, 郝瑞亭, 刘思佳, 等. 退火温度对分步溅射制备铜锌锡硫薄膜性能的影响 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(9):091601-1-5.
ZHAO Q C, HAO R T, LIU S J, *et al.* Influence of annealing temperature on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by step sputtering [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2017, 54(9):091601-1-5. (in Chinese)
- [11] 孙李鸿, 沈鸿烈, 黄护林, 等. 硒化温度对共溅射法制备的 CZTSSe 薄膜与电池性能的影响 [J]. *发光学报*, 2019, 40(1):82-88.
SUN L H, SHEN H L, HUANG H L, *et al.* Influence of selenization temperature on co-sputtered CZTSSe thin films and related solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(1):82-88. (in Chinese)
- [12] YANG Y C, KANG X J, HUANG L J, *et al.* A general water-based precursor solution approach to deposit earth abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin film solar cells [J]. *J. Power Sources*, 2016, 313:15-20.
- [13] YANG Y C, KANG X J, HUANG L J, *et al.* Facile and low-cost sodium-doping method for high-efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(40):22797-22802.
- [14] YANG Y C, WANG G, ZHAO W G, *et al.* Solution-processed highly efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells by dissolution of elemental Cu, Zn, Sn, and Se powders [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(1):460-464.
- [15] XIAO H Q, ZHOU W H, KOU D X, *et al.* Regulation of selenium composition by supercritical carbon dioxide for CZTSSe solar cells efficiency improvement [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2021, 231:111308.
- [16] ZHANG P P, YU Q, MIN X, *et al.* Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ photovoltaic devices with 10% efficiency by optimizing the annealing temperature of precursor films [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(8):4119-4124.
- [17] LI Y, ZHANG H X, ZHAO Y, *et al.* Influence of the selenization condition on the properties of ambient-air processed CZTSSe thin films and device performance [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 516:145872-1-7.
- [18] WANG S Y, GAO S S, WANG D X, *et al.* Room-temperature surface sulfurization for high-performance kesterite CZTSe solar cells [J]. *Sol. RRL*, 2019, 3(1):1800236.
- [19] 刘仪柯, 唐雅琴, 蒋良兴, 等. 溅射 Cu-Zn-Sn 金属预制层后硫(硒)化法制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 薄膜及其光伏特性 [J]. *材料导报*, 2018, 32A(9):1412-1416, 1422.
LIU Y K, TANG Y Q, JIANG L X, *et al.* Photovoltaic characteristics of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin films synthesized *via* the process of Cu-Zn-Sn presputtering and subsequent sulfurization(Selenization) annealing [J]. *Mater Rev.*, 2018, 32A(9):1412-1416, 1422. (in Chinese)
- [20] 张克智, 陶加华, 刘俊峰, 等. 简单的溶胶-凝胶法制备致密的铜锌锡硫硒薄膜 [J]. *无机材料学报*, 2014, 29(7):781-784.
ZHANG K Z, TAO J H, LIU J F, *et al.* Compact $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin films fabricated by a simple sol-gel technique [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2014, 29(7):781-784. (in English)
- [21] YUAN M, WANG J L, ZHOU W H, *et al.* $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -CdS heterostructured nanocrystals for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Catal. Sci. Technol.*, 2017, 7(18):3980-3984.

- [22] ZHANG A F, SONG Z Y, ZHOU Z J, *et al.* Engineering the band offsets at the back contact interface for efficient kesterite CZTSSe solar cells [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(11):10976-10982.
- [23] ZHANG Z J, YAO L Y, ZHANG Y, *et al.* Modified back contact interface of CZTSe thin film solar cells; elimination of double layer distribution in absorber layer [J]. *Adv. Sci.*, 2018, 5(2):1700645-1-9.
- [24] GAO S S, ZHANG Y, AO J P, *et al.* Tailoring Mo(S, Se)₂ structure for high efficient Cu₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2018, 176:302-309.
- [25] 宋思悦, 刘旭炜, 林鸿霄, 等. 电镀法在氧化铜锡上制备铜锌锡硫薄膜的光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(9):2940-2945.
SONG S R, LIU X W, LIN H X, *et al.* Spectral characterization of electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ thin films on fluorine-doped tin oxide [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2019, 39(9):2940-2945. (in Chinese)
- [26] TAO J H, LIU J F, CHEN L L, *et al.* 7.1% efficient co-electroplated Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells with sputtered CdS buffer layers [J]. *Green Chem.*, 2016, 18(2):550-557.
- [27] TAO J H, ZHANG K Z, ZHANG C J, *et al.* A sputtered CdS buffer layer for co-electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ solar cells with 6.6% efficiency [J]. *Chem. Commun.*, 2015, 51(51):10337-10340.
- [28] TAO J H, CHEN L L, CAO H Y, *et al.* Co-electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cells with over 7% efficiency fabricated *via* fine-tuning of the Zn content in absorber layers [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4(10):3798-3805.
- [29] ZHAO Y, HAN X X, LI W, *et al.* Synthesis of the Cu₂ZnSn(S, Se)₄ alloys with tunable phase structure and composition *via* a novel non-toxic solution method [J]. *RSC Adv.*, 2013, 3(48):26160-26165.
- [30] PEI Y L, GUO J, KOU D X, *et al.* Precise-tuning the In content to achieve high fill factor in hybrid buffer structured Cu₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells [J]. *Sol. Energy*, 2017, 148:157-163.
- [31] XU X, GUO L B, ZHOU J Z, *et al.* Efficient and composition-tolerant kesterite Cu₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells derived from an *in situ* formed multifunctional carbon framework [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11(40):2102298.
- [32] CUI G N, YANG Y C, CHEN R L, *et al.* Influence of extra trace Mn-doping on the properties of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ absorber layer [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 111:110707.
- [33] 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]. *J. Energy Chem.*, 2019, 35:188-196.
- [34] 马骏驭, 马传贺, 卢小双, 等. 铜锌锡硫带边电子结构及缺陷态的光学表征 [J]. *红外与毫米波学报*, 2020, 39(1):92-98.
MA S Y, MA C H, LU X S, *et al.* Optical characterization of band edge electronic structure and defect states in Cu₂ZnSnS₄ [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2020, 39(1):92-98. (in Chinese)
- [35] GAO S S, ZHANG Y, AO J P, *et al.* Insight into the role of post-annealing in air for high efficient Cu₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2018, 182:228-236.
- [36] YU K, CARTER E A. Determining and controlling the stoichiometry of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaics; the physics and its implications [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(12):4415-4420.
- [37] HE M P, KOU D X, ZHOU W H, *et al.* Se-assisted performance enhancement of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ quantum-dot sensitized solar cells *via* a simple yet versatile synthesis [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(19):13285-13292.
- [38] ZHAO Y C, ZHAO X Y, KOU D X, *et al.* Local Cu component engineering to achieve continuous carrier transport for enhanced kesterite solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(1):795-805.
- [39] 樊彦艳, 索红莉, 冯叶, 等. Cd 掺杂的 Cu₂ZnSnS₄ 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(10):1338-1345.
PAN Y Y, SUO H L, FENG Y, *et al.* Photoluminescence properties Cd-doped Cu₂ZnSnS₄ thin films and performance of the solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(10):1338-1345. (in Chinese)
- [40] NAGAI T, SHIMAMURA T, TANIGAWA K, *et al.* Band alignment of the CdS/Cu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se₄ heterointerface and electronic properties at the Cu₂Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se₄ surface: $x = 0, 0.2, \text{ and } 0.4$ [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(4):4637-4648.
- [41] YANG Y C, KANG X J, HUANG L J, *et al.* Tuning the band gap of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ thin films *via* lithium alloying [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(8):5308-5313.

- [42] SUTTER-FELLA C M, STÜCKELBERGER J A, HAGENDORFER H, *et al.* Sodium assisted sintering of chalcogenides and its application to solution processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin film solar cells [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(3):1420-1425.
- [43] SHI X A, WANG Y X, 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 Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(37):41590-41595.
- [44] COLLORD A D, HILLHOUSE H W. Germanium alloyed kesterite solar cells with low voltage deficits [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(7):2067-2073.
- [45] GERSHON T, GUNAWAN O, GOKMEN T, *et al.* Analysis of loss mechanisms in $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ Schottky barrier photovoltaics [J]. *J. Appl. Phys.*, 2017, 121(17):174501-1-7.
- [46] SU Z H, TAN J M R, LI X L, *et al.* Cation substitution of solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell with over 9% efficiency [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(19):1500682-1-7.
- [47] CHEN S Y, WALSH A, YANG J H, *et al.* Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ alloys for thin film solar cells [J]. *Phys. Rev. B*, 2011, 83(12):125201-1-5.
- [48] PAIER J, ASAH I R, NAGOYA A, *et al.* $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: a hybrid hartree-fock density functional theory study [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 79(11):115126-1-8.
- [49] YAN Q, CHENG S Y, YU X, *et al.* Mechanism of current shunting in flexible $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells [J]. *Sol. RRL*, 2020, 4(1):1900410-1-10.
- [50] WU Y J, ZHANG Y, SUI Y R, *et al.* Bandgap engineering of $\text{Cu}_2\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}(\text{S}, \text{Se})_4$ alloy films for photovoltaic applications [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(2):1942-1950.
- [51] CABAS-VIDANI A, HAASS S G, ANDRES C, *et al.* High-efficiency $(\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ kesterite solar cells with lithium alloying [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(34):1801191-1-8.
- [52] GONG Y C, QIU R C, NIU C Y, *et al.* Ag incorporation with controlled grain growth enables 12.5% efficient kesterite solar cell with open circuit voltage reached 64.2% Shockley-queisser limit [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(24):2101927-1-11.
- [53] WANG Y M, YANG Y C, ZHU C J, *et al.* Boosting the electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells *via* low amounts of Mg substituting Zn [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(11):11177-11182.
- [54] GUO J J, MAO Y, ZHANG Z J, *et al.* Enhancing the photovoltaic performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells with Ba trace doping: large chemical mismatch cation incorporation [J]. *Sol. RRL*, 2021, 5(11):2100607.
- [55] 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]. *Sol. RRL*, 2018, 2(12):1800198.
- [56] SU Z H, LIANG G X, FAN P, *et al.* Device postannealing enabling over 12% efficient solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with Cd^{2+} substitution [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(32):2000121-1-12.
- [57] 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]. *Appl. Phys. Express*, 2016, 9(10):102301-1-4.
- [58] DU Y C, WANG S S, TIAN Q W, *et al.* Defect engineering in earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ photovoltaic materials *via* Ga^{3+} -doping for over 12% efficient solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(16):2010325-1-11.
- [59] WU Y J, HE W J, SUI Y R, *et al.* A new insight of In-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin films for photovoltaic application [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 829:154492.
- [60] MAEDA T, KAWABATA A, WADA T. First-principles study on alkali-metal effect of Li, Na, and K in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [J]. *Phys. Stat. Sol. C*, 2015, 12(6):631-637.
- [61] ALTAMURA G, WANG M Q, CHOY K L. Influence of alkali metals (Na, Li, Rb) on the performance of electrostatic spray-assisted vapor deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1):22109-1-9.
- [62] DUAN B W, 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, 40:196-203.
- [63] 周家正, 徐啸, 段碧雯, 等. 铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池一价金属替位的研究进展 [J]. *化学学报*, 2021, 79(3):303-318.
- ZHOU J Z, XU X, DUAN B W, *et al.* Research progress of metal(I) substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin film solar cells [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2021, 79(3):303-318. (in Chinese)

- [64] GERSHON T, LEE Y S, ANTUNEZ P, *et al.* Photovoltaic materials and devices based on the alloyed kesterite absorber ($\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}$)₂ZnSnSe₄ [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6(10):1502468-1-7.
- [65] XIN H, VORPAHL S M, COLLORD A D, *et al.* Lithium-doping inverts the nanoscale electric field at the grain boundaries in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ and increases photovoltaic efficiency [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(37):23859-23866.
- [66] ZHAO X Y, KOU D X, ZHOU W H, *et al.* Nanoscale electrical property enhancement through antimony incorporation to pave the way for the development of low-temperature processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(7):3135-3142.
- [67] DONG X F, ZHENG T T, YANG F X, *et al.* An effective Li-containing interfacial-treating strategy for performance enhancement of air-processed CZTSSe solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2021, 227:111102-1-9.
- [68] ZHAO X Y, CHANG X H, KOU D X, *et al.* Lithium-assisted synergistic engineering of charge transport both in GBs and GI for Ag-substituted $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells [J]. *J. Energy Chem.*, 2020, 50:9-15.
- [69] YANG Y C, HUANG L J, PAN D C. New insight of Li-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ 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.
- [70] QI Y F, LIU Y, KOU D X, *et al.* Enhancing grain growth for efficient solution-processed (Cu, Ag)₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells based on acetate precursor [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(12):14213-14223.
- [71] YU X, CHENG S Y, YAN Q, *et al.* Efficient ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$)₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells on flexible Mo foils [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(49):27686-27694.
- [72] ZHAO Y, HAN X X, XU B, *et al.* Enhancing open-circuit voltage of solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells with Ag substitution [J]. *IEEE J. Photovolt.*, 2017, 7(3):874-881.
- [73] QI Y F, TIAN Q W, MENG Y N, *et al.* Elemental precursor solution processed ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$)₂ZnSn(S, Se)₄ photovoltaic devices with over 10% efficiency [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(25):21243-21250.
- [74] 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 (Cu, Ag)₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10(11):2401-2410.
- [75] CHEN R Z, PERSSON C. Electronic and optical properties of Cu_2XSnS_4 ($X = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}$, and Ni) and the impact of native defect pairs [J]. *J. Appl. Phys.*, 2017, 121(20):203104-1-9.
- [76] TONG Z F, YUAN J Y, CHEN J R, *et al.* Optical and photoelectrochemical properties of $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ thin film fabricated by a facial ball-milling method [J]. *Mater. Lett.*, 2019, 237:130-133.
- [77] CROVETTO A, NIELSEN R, STAMATE E, *et al.* Wide band gap $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ solar cells from oxide precursors [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, 2(10):7340-7344.
- [78] SURESH K M, MADHUSUDANAN S P, RAJAMANI A R, *et al.* Barium substitution in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Ba}_x\text{-SnS}_4$ quinary alloy thin films for efficient solar energy harvesting [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20(7):4387-4394.
- [79] SUI Y R, ZHANG Y, JIANG D Y, *et al.* Investigation of optimum Mg doping content and annealing parameters of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{-Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ thin films for solar cells [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(7):955-1-13.
- [80] HUSSEIN H, YAZDANI A. Investigation the influence of Fe (III) doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ semiconductor; structural, optical and magnetic properties [J]. *Optik*, 2019, 179:505-513.
- [81] KAUR K, NISIKA, CHOWDHURY A H, *et al.* Nanoscale charge transport and local surface potential distribution to probe the defect passivation in Cr-substituted earth abundant CZTS absorber layer [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 854:157160-1-10.
- [82] DIGRASKAR R V, SAPNER V S, NARWADE S S, *et al.* Enhanced electrocatalytic hydrogen generation from water *via* cobalt-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(36):20341-20346.
- [83] 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]. *Mater. Chem. Phys.*, 2021, 262:124318.
- [84] CHIHI A, BOUJMI M F, BESSAIS B. Synthesis and characterization of photoactive material $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2019, 30(4):3338-3348.
- [85] WEI M, DU Q Y, WANG R, *et al.* Synthesis of new earth-abundant kesterite $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ nanoparticles by hot-injection method [J]. *Chem. Lett.*, 2014, 43(7):1149-1151.
- [86] LIE S, LEOW S W, BISHOP D M, *et al.* Improving carrier-transport properties of CZTS by Mg incorporation with spray pyrolysis [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(29):25824-25832.

- [87] SHIN D, NGABOYAMAHINA E, ZHOU Y H, *et al.* Synthesis and characterization of an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{BaSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ chalcogenide for photoelectrochemical cell application [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(22):4554-4561.
- [88] GUO H F, MA C H, CHEN Z W, *et al.* The fabrication of $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin film solar cells utilizing a maskant layer [J]. *Sol. Energy*, 2019, 181:301-307.
- [89] HE W J, SUI Y R, ZENG F C, *et al.* Enhancing the performance of aqueous solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ photovoltaic materials by Mn^{2+} substitution [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(7):1250-1-13.
- [90] 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. A*, 2018, 6(4):1540-1550.
- [91] LIE S, SANDI M I, TAY Y F, *et al.* Improving the charge separation and collection at the buffer/absorber interface by double-layered Mn-substituted CZTS [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2018, 185:351-358.
- [92] MAEDA T, NAKAMURA S, WADA T. First-principles study on Cd doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2012, 51(10S):10NC11-1-6.
- [93] ZHANG Q, DENG H M, CHEN L L, *et al.* 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 [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 695:482-488.
- [94] HADKE S, CHEN W, TAN J M R, *et al.* Effect of Cd on cation redistribution and order-disorder transition in $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Cd})\text{SnS}_4$ [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(47):26927-26933.
- [95] 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 Lett.*, 2017, 2(4):930-936.
- [96] XIAO Z Y, LI Y F, YAO B, *et al.* Bandgap 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 [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 114(18):183506-1-7.
- [97] GUO H F, LI Y, GUO X H, *et al.* Effect of silicon doping on electrical and optical properties of stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells [J]. *Phys. B: Condens. Matter*, 2018, 531:9-15.
- [98] DENG Y Q, ZHOU Z J, ZHANG X, *et al.* Adjusting the Sn_{zn} defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ absorber layer via Ge^{4+} implanting for efficient kesterite solar cells [J]. *J. Energy Chem.*, 2021, 61:1-7.
- [99] ZHANG Z J, GAO Q, GUO J J, *et al.* Over 10% efficient pure CZTSe solar cell fabricated by electrodeposition with Ge doping [J]. *Sol. RRL*, 2020, 4(5):2000059-1-9.
- [100] ZONG K, LU S H, WANG H, *et al.* The synthesis of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{Se}_4$ nanocrystals with tunable band gaps [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(35):6942-6947.
- [101] BAG S, GUNAWAN O, GOKMEN T, *et al.* Hydrazine-processed Ge-substituted CZTSe solar cells [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24(23):4588-4593.
- [102] TIAN Q W, LIU S Z. Defect suppression in multinary $\text{M}_2^{\text{I}}\text{-M}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{IV}}\text{-Ch}_4$ chalcogenide photovoltaic materials derived from kesterite: progress and outlook [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(47):24920-24942.
- [103] DU Y C, TIAN Q W, HUANG J, *et al.* Heterovalent Ga^{3+} doping in solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells for better optoelectronic performance [J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4(4):1621-1629.
- [104] YU X, CHENG S Y, YAN Q, *et al.* Efficient flexible Mo foil-based $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells from In-doping technique [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2020, 209:110434-1-7.
- [105] ZENG F C, SUI Y R, WU Y J, *et al.* Structural, optical and electrical properties of indium doped $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin films synthesized by the DC and RF reactive magnetron cosputtering [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(13):18376-18384.



米亚金(1998 -),男,内蒙古二连浩特人,硕士研究生,2020年于内蒙古师范大学获得学士学位,主要从事阳离子掺杂优化铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池性能的研究。

E-mail: 1787938204@qq.com



杨艳春(1989 -),女,山西应县人,博士,副教授、硕士生导师,2017年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事溶液法制备铜基薄膜太阳能电池及其性能优化的研究。

E-mail: 20170020@imnu.edu.cn