异质结界面调控，实现高性能柔性黄锡矿太阳能电池

Xiao Xu†、Jiazheng Zhou†、Kang Yin、Jinlin Wang、Licheng Lou、Dongmei Li、Jiangjian Shi*、Huijue Wu、Yanhong Luo* 和 Qingbo Meng*

* 通讯作者。
† 这些作者贡献相同。

X. Xu, J. Zhou, K. Yin, J. Wang, L. Lou, D. Li, J. Shi, H. Wu, Y. Luo, Q. Meng 北京凝聚态物理国家实验室，中国科学院物理研究所（CAS），中国北京市 100190 电子邮箱：qbmeng@iphy.ac.cn；yhluo@iphy.ac.cn；shijj@iphy.ac.cn

Q. Meng 中国科学院大学材料科学与光电工程中心，中国北京市 100049

X. Xu、J. Zhou、K. Yin、J. Wang、L. Lou、D. Li、Y. Luo，中国科学院大学物理科学学院，中国北京 100049，中华人民共和国。

D. Li, Y. Luo, Q. Meng 松山湖材料实验室，中国广东省东莞市 523808。

摘要

柔性$Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ (CZTSSe)太阳能电池具有环境友好、成本低廉和多场景应用等优势，近年来受到了广泛关注。与刚性器件相比，柔性基底中缺乏碱金属元素是限制柔性CZTSSe太阳能电池性能的主要因素。本研究提出了一种铷离子添加剂策略，以同时调控CZTSSe薄膜的表面性质和硫化镉化学浴沉积（CBD）过程。材料与化学表征结果表明，铷离子能够钝化有害的Se^0 团簇缺陷，并进一步提供更具活性的表面，促进硫化镉外延生长。此外，铷还能够与CBD溶液中的硫脲（TU）配位，从而改善CdS层的逐离子沉积。最终，采用该策略制备的柔性CZTSSe电池实现了12.63%的高总面积效率（有效面积效率为13.2%），其V_{OC}和填充因子分别达到538毫伏和0.70。本研究丰富了碱金属钝化策略，并为未来进一步提升柔性CZTSSe太阳能电池的性能提供了新思路。

Introduction

柔性薄膜太阳能电池凭借其轻质、可弯曲的优势，在建筑一体化、可穿戴设备和便携式光伏等领域具有重要的应用前景。[1] 目前，柔性太阳能电池已在一系列光伏材料中得以实现，包括有机-无机杂化钙钛矿、有机分子或聚合物，以及无机材料砷化镓、铜铟镓硒（CIGS）和碲化镉。[2-6] 然而，柔性太阳能电池仍未实现大规模商业化，这主要归因于制造成本高、组分具有毒性以及稳定性相对较低等问题。由地球丰产元素组成的锌黄锡矿 $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ （CZTSSe）是一种新兴的无机材料，被开发为传统 CIGS 和碲化镉的潜在替代材料，具有成本低、材料稳定性高、带隙可调以及工业兼容性高等优势。[7,8] CZTSSe 的这些优势将有助于克服柔性太阳能电池目前面临的问题，从而推动其实现更大规模的商业化。

过去十年来，柔性CZTSSe太阳能电池的研究取得了相当大的进展，光电转换效率已从2.4%提高到约11.2%。[9-16] 然而，这一效率与目前其他柔性太阳能电池相比仍存在较大差距，并且明显低于以SLG/Mo（SLG：钠钙玻璃）为基底制备的刚性CZTSSe太阳能电池。柔性基底（如钼箔或不锈钢箔）中缺乏碱金属元素（例如钠），可能是导致柔性与刚性CZTSSe太阳能电池性能差异的主要原因。这是因为碱金属元素通常被认为是促进CZTSSe结晶、引入载流子掺杂以及钝化缺陷的重要因素。[17-22] 为了补偿柔性器件中的碱金属元素，研究人员通过预沉积、后处理或

设计含钠的钼衬底。[23-25] 这些策略有效改善了CZTSSe薄膜的晶体形貌，从而提高了器件效率。然而，与SLG衬底提供的稳定供应相比，人工引入碱金属元素通常难以精确控制其含量和分布，尤其是在硒化过程中，CZTSSe薄膜与周围环境之间会发生显著的元素交换。[26-28] 此外，挥发损失通常会导致CZTSSe薄膜表面区域的碱金属元素缺乏。这可能使CZTSSe表面缺陷的碱金属钝化无法得到充分实现。因此，尽管面临挑战，利用碱金属策略改善电池性能仍具有相当大的潜力。

在本研究中，我们探索了一种铷离子添加剂策略，以同时调控CZTSSe薄膜的表面性质和硫化镉化学浴沉积（CBD）过程，从而在柔性CZTSSe太阳能电池中实现了12.63%的高总面积效率（有效面积效率为13.2%）以及优异的弯曲性能。研究发现，铷离子能够通过Rb-Se相互作用打破CZTSSe薄膜表面的Se-Se键，从而钝化有害的Se^0团簇缺陷，并为硫化镉外延生长提供更具活性的表面。此外，研究发现，铷能够与溶液中的硫脲（TU）配位，从而改善CdS层的逐离子沉积过程，使CdS层更加均匀、致密。这些优势有效降低了缺陷响应，改善了电池的电荷动力学性质，从而助力我们在高效柔性CZTSSe太阳能电池领域取得了令人瞩目的进展。

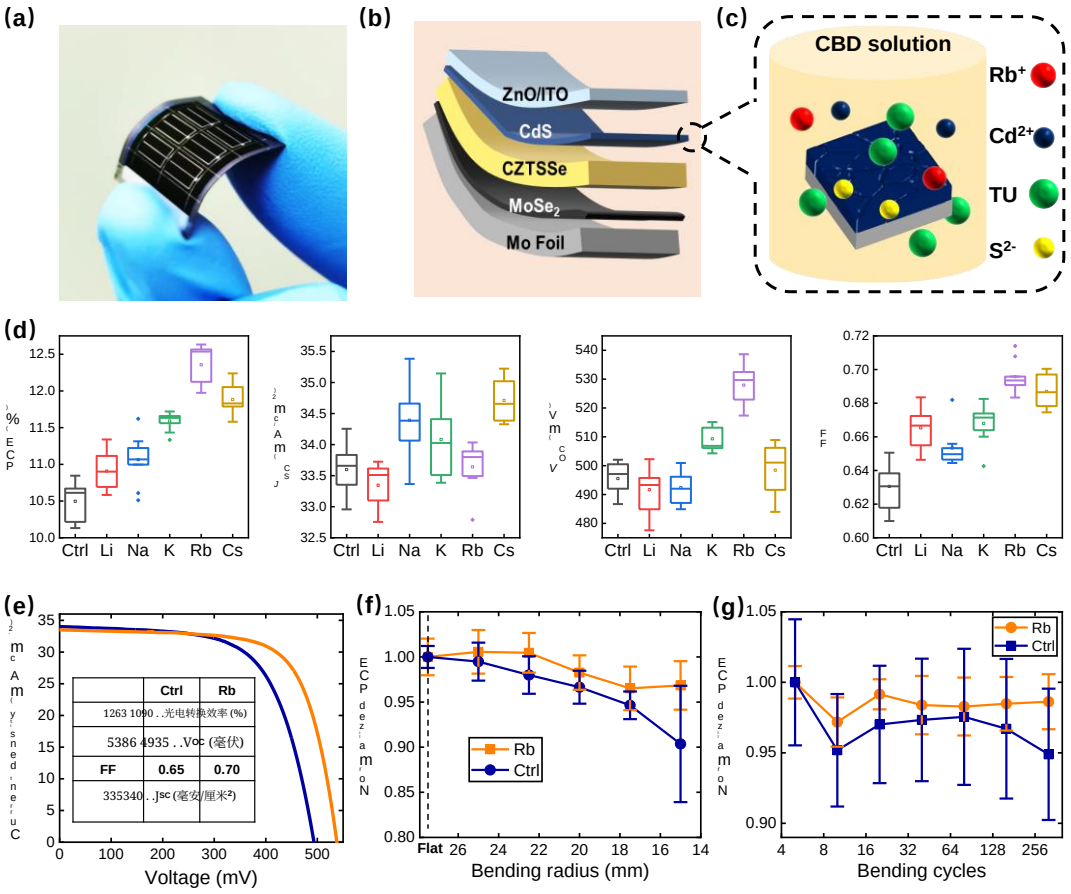

图1 柔性CZTSSe太阳能电池的（a）实物照片和（b）器件结构。（c）添加碱金属离子（如铷⁺）的 CdS 化学浴沉积示意图。(d) 经不同碱金属离子修饰的电池的性能参数统计。(e) 最高性能电池的电流-电压特性。(f-g) 电池在不同弯曲半径和不同弯曲循环次数下的性能演变。

Results and discussions

图1(a)展示了我们制备的柔性CZTSSe太阳能电池的照片，该电池制备于钼箔上，其结构与刚性器件相似，如图1(b)所示。除了通过前驱体溶液在CZTSSe体相中进行锂掺杂外（锂掺杂对器件性能的影响如图S1所示），我们还在CBD溶液中添加了碱金属离子，以实现CZTSSe表面调控，如图1(c)所示。我们

我们系统地优化了碱金属种类（包括锂、钠、钾、铷和铯）及其浓度，其对电池性能的影响如图1(d)所示。可以发现，所有碱金属离子均能提高电池的光电转换效率（PCE），其中使用铷时可获得最高性能（为便于区分，将其标记为Rb电池）。经铷改性的电池平均PCE达到12.3%，显著优于对照电池（10.5%）。这种PCE提升主要得益于开路电压（V_{OC}）和填充因子（FF）的改善。Rb电池实现了12.63%的最高总面积PCE（有效面积效率为13.2%），其短路电流密度（J_{SC}）为33.5 mA cm^{-2}，V_{OC} 为538.6 mV，FF为0.70。相比之下，对照电池的V_{OC}（493.5 mV）和FF（0.65）均明显较低。与此前报道的电池的更详细参数对比见表1。与DGIST报道的柔性电池相比，我们的Rb电池具有相近的V_{OC}，但FF显著更高。[9] 我们柔性电池的FF甚至略高于此前在基于SLG的电池中获得的记录结果。[29] 外量子效率光谱如图S2所示。

表1. 我们的电池及此前报道的电池的性能参数。

Device		Substrate	PCE (%)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF (%)	E_g (eV)	E_g/q-V_{OC} (mV)
This work	Control	Mo foil	10.9	493.5	34.0	64.7	1.09	596.5
	Rb-cell	Mo foil	12.6	538.6	33.5	70.0	1.09	551.4
[9]	DGIST cell	Mo foil	11.2	539.0	33.1	62.8	1.10	561.0
[29]	IOP cell	SLG	13.6	537.5	36.2	69.8	1.09	552.5

我们还对柔性电池进行了弯曲测试，结果如图1（f-g）和图S3-4所示。对于对照电池，在单次弯曲过程中，随着弯曲半径从无穷大（原始状态电池）减小至15 mm，其光电转换效率持续下降。在15 mm时，仅

能保持其初始平均光电转换效率的90%。对于Rb电池，当弯曲半径为24 mm和22 mm时，电池的平均光电转换效率甚至略有提高。弯曲半径更小时，光电转换效率也持续下降，但仍能保持初始值的97%，显著优于对照电池。在22 mm弯曲半径下，我们进一步进行了弯曲循环测试。经过320次弯曲循环后，Rb电池仍保持其初始平均光电转换效率的98.6%，同样优于对照电池。这些结果表明，Rb调控不仅提升了光电转换性能，还提高了器件微观结构的稳定性，尤其增强了CZTSSe/CdS/ZnO异质界面的结合稳健性。[23,24]

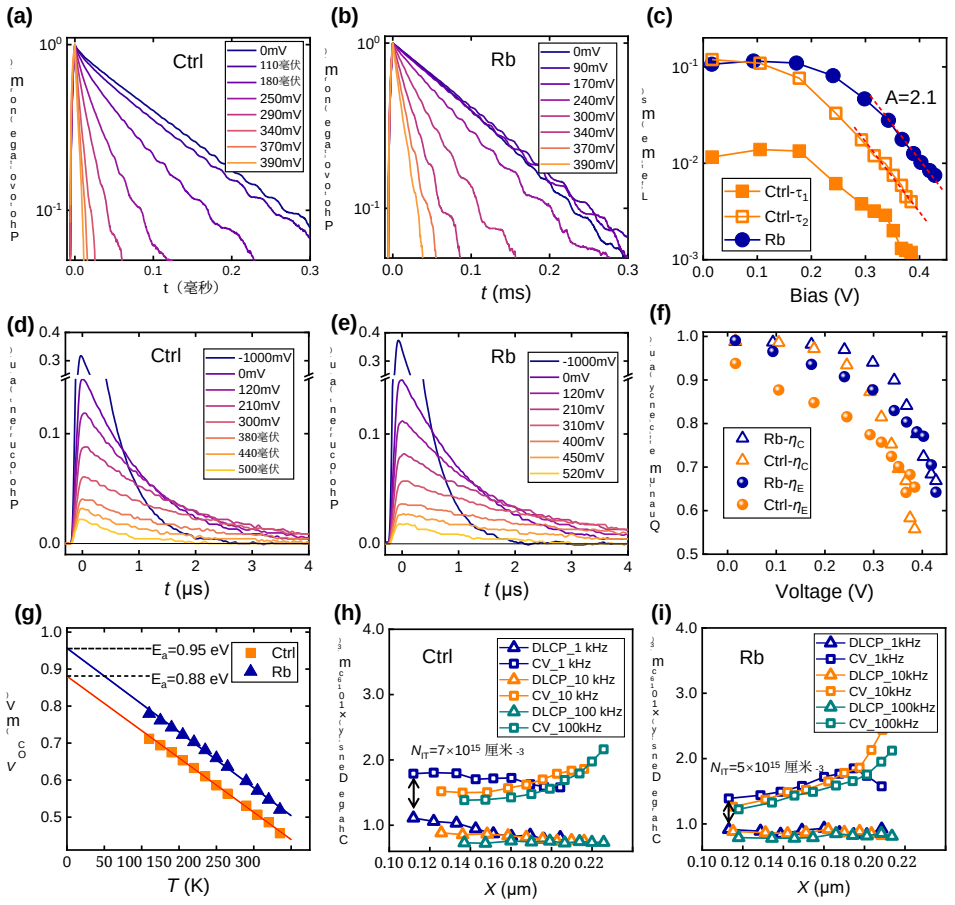

图 2. (a-c) 电池的调制瞬态光电压特性及其推导得到的电荷复合寿命。(d-f) 电池的调制瞬态光电流特性及其推导得到的电荷提取和收集效率。(g) 电池 V_{OC} 与温度之间的关系。(h-i) 电池的 C-V 和 DLCP 电荷分布曲线，测量得到

under different AC frequencies.

首先研究电池的电荷动力学和缺陷特性，以揭示Rb调控所带来的电池性能提升背后的器件物理机制。通过调制瞬态光电压测试，我们发现Rb电池的光电压动力学与对照电池略有不同。具体而言，对照电池表现出双指数光电压衰减行为，在最初几十微秒内出现快速衰减（图2(a)），而Rb电池的光电压衰减则呈现单指数特征（图2(b)）。这意味着，除了由体相吸收层中的电荷扩散或复合引起的普遍存在的反向电荷转移外，对照电池中还存在严重的界面电荷复合。相比之下，Rb调控有效消除了电池中的界面电荷复合。为清晰起见，提取了这两种电池在不同偏置电压下的光电压衰减寿命，并将其展示于图2(c)中。对这两种电池中与反向电荷转移相对应的衰减寿命进行拟合，得到相近的理想因子（A），约为2.1。[30]这一结果表明，这两种电池具有相同的反向电荷转移机制，即耗尽区内的体相电荷复合。因此，这两种电池的主要区别在于前界面，这与弯曲测试所得的推测一致。进一步利用调制瞬态光电流来反映电池的电荷传输特性。如图2(d)所示，在-1 V偏压下，Rb电池表现出更快的光电流衰减动力学，表明CZTSSe/CdS/ZnO界面区域具有更好的电荷传输能力。当电压升高至约0.5 V时，情况则发生逆转，与对照电池相比，Rb电池表现出更慢的光电流衰减动力学。这是因为此时电荷复合也参与了这一过程。

在该高偏压下的光电流衰减过程中。因此，Rb电池较慢的光电流衰减也表明，该电池的界面和体相电荷复合速率均有所降低，这与光电压测试结果高度一致。基于这些调制后的电学瞬态测量结果，分别推导出与体相和界面传输过程中电荷损失相对应的电荷提取（η_E）和收集（η_C）效率，如图2(f)所示。[31,32] 由于界面电荷复合，对照电池的 η_C 下降速度远快于Rb电池，最终导致其V_{OC}明显更低。

还测量了温度依赖的V_{OC} ，以反映界面电荷损失特性。[33] 如图2(g)所示，Rb电池的活化能（E_a）经评估为0.95电子伏特，比对照电池高70 meV。该差异也表明，Rb电池的界面电荷复合明显较少。进一步采用深能级驱动剖面分析（微分电容轮廓分析，DLCP）和电容-电压（C-V）方法测量电池中的缺陷分布，具体所得数据列于表S1-2。[34] 如图2(h-i)所示，这两种电池在体相CZTSSe中的缺陷电荷分布相似，而对照电池在界面区域表现出更明显的频率响应。具体而言，当频率从100降至1 kHz时，测得的界面区域缺陷电荷浓度明显增加，耗尽宽度也随之减小。相比之下，Rb电池中的缺陷电荷分布受测量频率影响很小。进一步利用C-V与DLCP结果之差对界面缺陷浓度（N_{IT}）进行定量，得到这两种电池分别为7×10^{15} 和5×10^{15} cm^{-3} 。基于上述光电表征，可以确认Rb电池的性能提升主要源于异质结界面质量的改善。

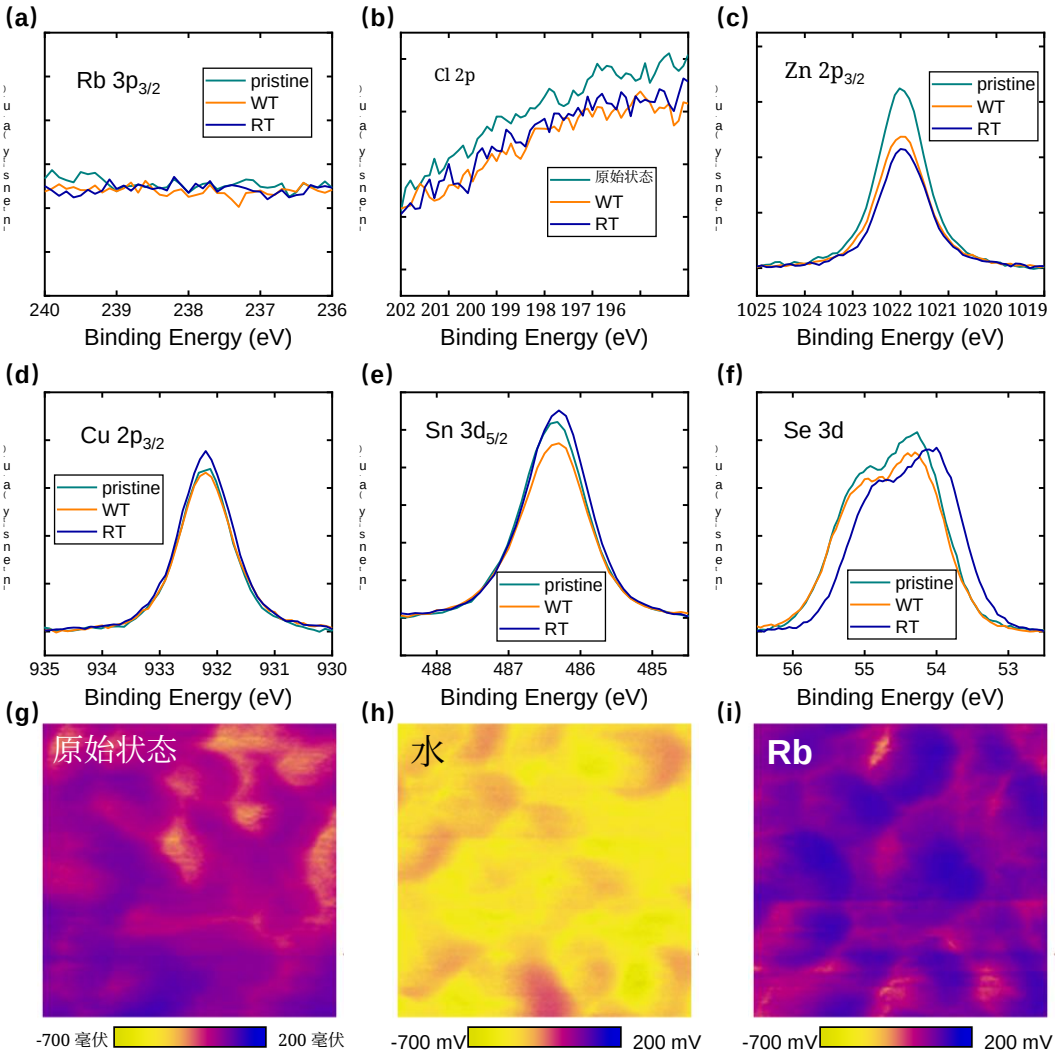

图3. (a-f) 经水或RbCl水溶液处理前后CZTSSe薄膜的X射线光电子能谱（Rb 3p、Cl 2p、Zn 2p、Cu 2p、Sn 3d和Se 3d）以及(g-i)开尔文探针力显微镜图像。

随后，我们研究了Rb调控异质结界面的材料与化学机制。如图2(a-f)所示，利用X射线光电子能谱（XPS）分析了所添加的RbCl对CZTSSe薄膜表面的影响。在本研究中，CZTSSe薄膜经水（80 °C，标记为WT）或RbCl水溶液（标记为RT）处理。值得注意的是，在薄膜表面未检测到Rb，这表明Rb并未进入CZTSSe晶格，也未沉积在薄膜表面。[35]尽管如此，研究发现薄膜中其他元素的XPS强度明显

处理后发生了变化。具体而言，经过水处理后，Zn、Sn和Se元素的XPS强度均有所降低。[36] 这与先前的报道一致，即表面固体物质可能部分溶解于水中。[37] 尽管这在一定程度上有助于去除薄膜表面区域的次生相，但过度溶解也会破坏CZTSSe的表面结构，尤其会引入Sn空位深能级缺陷。有趣的是，当薄膜经过RbCl溶液处理时，Sn的损失得到了有效抑制，而Zn的损失则更加明显。Zn的损失有助于去除ZnSe次生相，并在薄膜表面区域诱导形成更多Zn空位。在CdS沉积过程中，这些Zn空位将为Cd^{2+} 的吸附和扩散提供更多位点，从而可能促进异质外延生长。[38] 更有趣的是，研究发现，Rb处理使Se 3d的XPS峰向低能量方向移动了约0.3 eV，表明Se元素的阴离子化程度更加明显。[39] 也就是说，在原始状态和WT薄膜中，CZTSSe晶格末端存在一定量的单质Se（Se^0），并通过表面重构形成Se-Se键。[22,40] 已有研究指出，这种表面原子结构可能在薄膜表面引入深能级缺陷。因此，Rb处理有助于消除这些有害的Se^0 结构。这与先前的理论计算结果高度一致，即碱金属离子能够通过碱金属-Se相互作用打破Se-Se键。[22] 采用开尔文探针力显微镜（KPFM）进一步表征了表面电学性质的变化。原始薄膜和处理后薄膜的接触电势差（CPD）分布图如图3(g-i)所示。可以看出，水处理明显降低了薄膜表面的CPD，表明表面区域的能带发生了向上弯曲。[41] 这可能源于Sn空位，因为Sn空位通常表现为深能级受主缺陷。[42-44] 相比之下，由于Sn损失受到抑制，Rb处理后的薄膜中并未观察到这一现象。与原始样品相比，RT薄膜的CPD略有增加，而这一现象……

这可能源于表面Se原子结构的变化。根据稳态光致发光（PL）结果（图S5），这两种处理均不会影响体相性质。

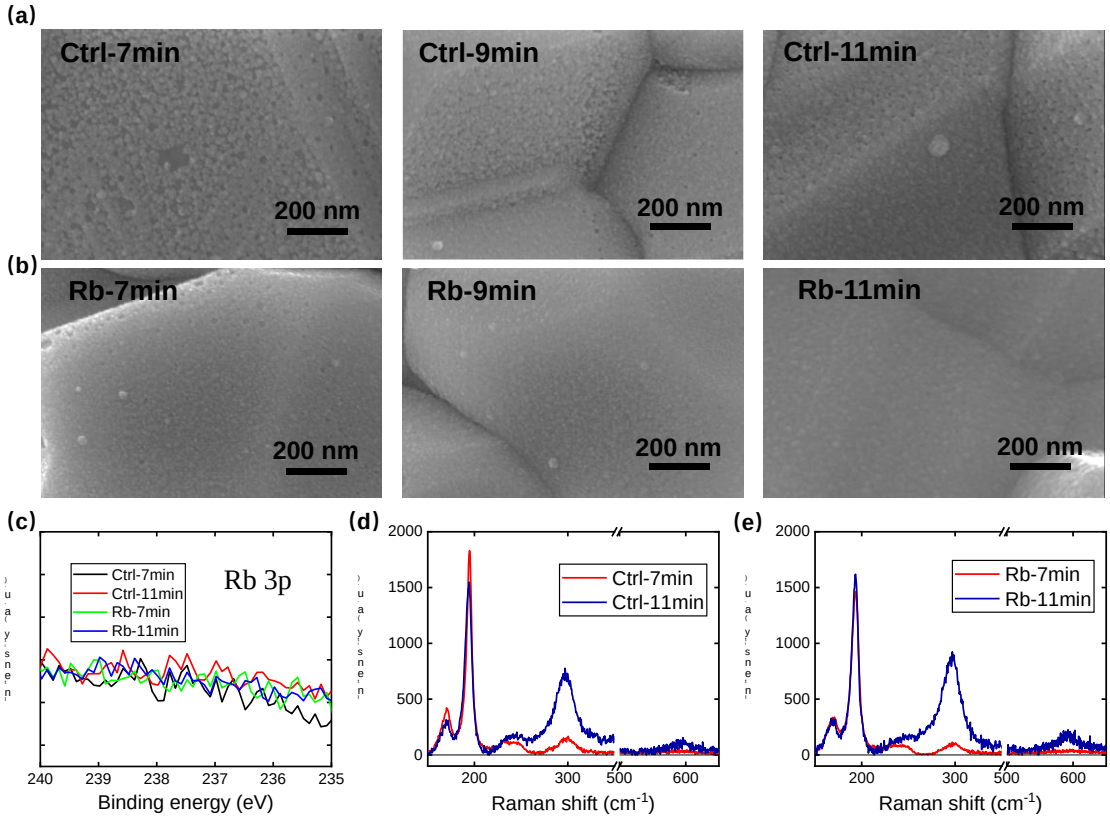

Figure 4. (a-b) Top-view SEM morphology evolution of the CdS films on CZTSSe films at different deposition time. (c) XPS spectra of the deposited CdS films in the energy range of the Rb 3p orbit. (d-e) Raman spectra of the CZTSSe/CdS films.

进一步研究了铷诱导的CZTSSe薄膜表面改性对硫化镉沉积过程的影响。如图4(a-b)所示的俯视扫描电子显微镜（SEM）图像显示，在CBD溶液中添加铷明显改变了沉积硫化镉的形貌。在对照样品中，CdS薄膜由小型纳米颗粒组成，薄膜中可以清晰看到较大的针孔。硫化镉的过度积累

在晶界区域也可以观察到固体颗粒。即使在最终样品（Ctrl-11min）中，硫化镉薄膜仍表现出粗糙的表面形貌。这表明，该样品中的硫化镉沉积并未实现良好的异质外延生长，而主要采用逐簇沉积模式（反应过程如图S6所示）。[45,46] 这主要是因为镉离子在CZTSSe表面的吸附活性较低，且化学浴沉积溶液中的均相成核速度过快。在这种沉积模式下，硫化镉与CZTSSe表面之间的结合较弱，这可以解释对照柔性电池弯曲性能较差的原因。相比之下，在Rb样品中，硫化镉薄膜更加致密、平滑，且表现出明显更强的形貌保持能力。这意味着异质外延沉积得到了显著改善。我们认为，Rb样品中的硫化镉通过充分的离子吸附和逐层反应沉积，实现了逐离子沉积模式（反应过程如图S6所示）。更多的表面Zn空位为镉离子提供了充足的原子吸附位点，而Se-Se键的断裂也通过Cd-Se相互作用促进了镉的吸附。在这种模式下，可以形成结合更加紧密的界面和微观结构更加有序的硫化镉薄膜，这解释了柔性电池具有更优异弯曲性能的原因。

与简单的水溶液处理类似，在硫化镉沉积过程之后，通过X射线光电子能谱也无法检测到薄膜中的铷，如图4(c)所示。这进一步证实，CZTSSe表面的Rb调控和硫化镉沉积发生在溶液中以及溶液/固体界面处，而并非通过Rb插入或掺杂实现。拉曼光谱已被用于表征CZTSSe/CdS薄膜。如图4(d-e)所示，Rb样品在约300 cm^{-1}处表现出更强且更窄的CdS拉曼信号。[47] 此外，当CBD时长从7 min增加至11 min时，约196 cm^{-1} 处CZTSSe相的拉曼峰强度几乎保持不变，这与对照样品的情况明显不同。[48]

这意味着，由于硫化镉沉积模式得到改善，Rb样品能够更快地实现对CZTSSe表面的覆盖。进一步的光致发光表征（图S7）也证明，CZTSSe/CdS异质结的质量得到了显著提升，其强度明显更高。这些结果与扫描电子显微镜的表征结果一致，表明Rb调控显著改善了沉积的CdS薄膜的致密性、平整度和覆盖率。

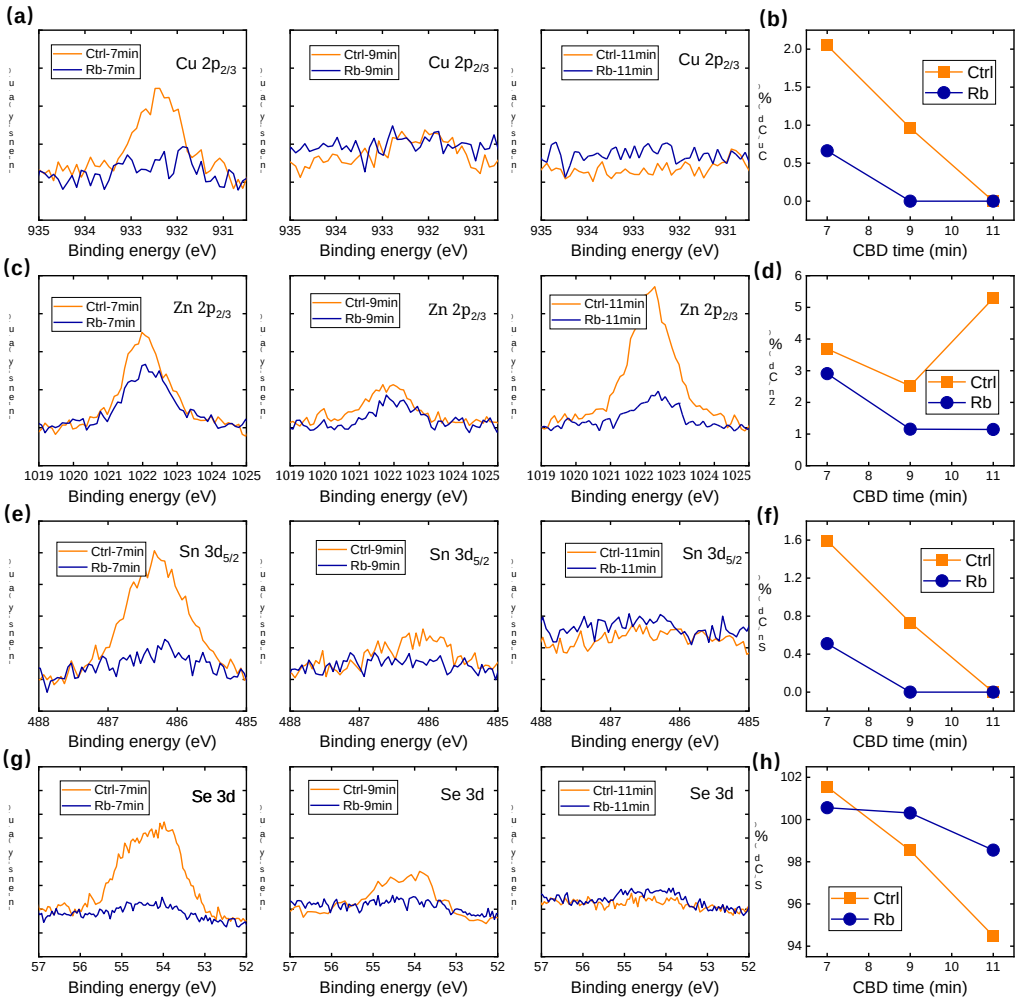

图5. 不同条件下CZTSSe/CdS薄膜的X射线光电子能谱（Cu 2p、Zn 2p、Sn 3d和Se 3d）CBD 时间点及由此推导的元素含量演变。

从X射线光电子能谱测量中也可以观察到 Rb调控对 CdS 沉积的影响。如图5所示，Cu、Zn、Sn 和 Se 元素的 X射线光电子能谱强度逐渐

随着CBD时长的增加，相关比例逐渐降低，这也反映了硫化镉的覆盖过程。对于Rb样品，当CBD时间达到9 min时，铜和锡相对于镉的比例迅速降至0，证实硫化镉已完全覆盖CZTSSe薄膜。在整个过程中始终可以检测到锌元素，并且在9 min后，其相对于镉的原子比保持相对恒定（1%）。这表明锌通过共沉淀掺入硫化镉薄膜中，从而可能形成锌/镉取代。对于对照样品，铜和锡相对于镉的比例下降得要慢得多，如图5(h)和补充图S8所示。此外，在硫化镉沉积过程中，锌含量表现出明显的波动，这表明其溶解和沉淀行为不如Rb样品稳定。硫与镉之间的原子比同样表明，Rb样品具有更稳定的沉积行为，而对照样品在较长的沉积时间下则表现出硫缺乏。[49] 稳定的沉积过程也是硫化镉薄膜质量更好的原因之一。

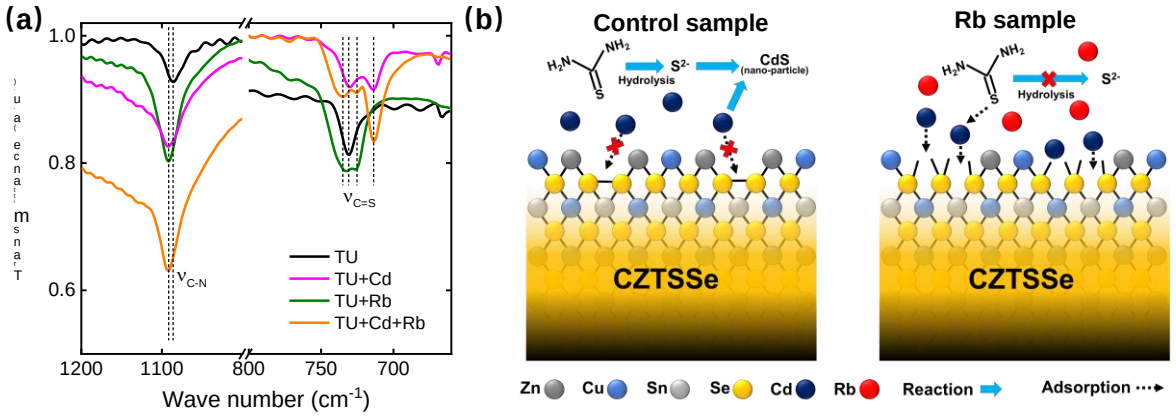

图6. (a) 硫脲（TU）、TU/Cd 和硫脲/铷混合物的水溶液所得傅里叶变换红外光谱。(b) CdS化学浴沉积过程及铷离子影响的示意图。

为更好地理解上述现象，我们进一步研究了铷离子与硫脲（TU）之间的相互作用。如图6(a)所示，硫脲中 C-N（ν_{C-N}）和 C=S（$\nu_{C=S}$）的伸缩振动

可在傅里叶变换红外光谱（FTIR）中清晰观察到。[50] 当铷或镉与硫脲结合时， ν_{C-N} 峰从 1086 cm^{-1}略微移动至 1092 cm，表明 C-N 键的振动增强。对于$\nu_{C=S}$，原始状态硫脲中的峰位于约 731 cm^{-1} 。镉与硫脲结合后，在约 713 cm^{-1} 处出现新的振动峰，而原有峰仍然存在，但强度明显减弱。[51] 这一新的低频振动应是硫脲与镉之间配位相互作用的特征。有趣的是，当铷与硫脲结合时，硫脲原有的$\nu_{C=S}$ 峰分裂成两个新峰并消失，这两个新峰分别位于 734 和 725 cm^{-1}。这表明硫脲已与铷离子充分配位。当镉和铷同时与硫脲结合时，这三个新振动峰均出现，且与硫脲-镉样品相比，713 cm^{-1} 峰的强度明显增强。这一结果表明，铷离子的存在有助于通过配位消除游离硫脲，也能促进镉-硫脲配位。硫脲-M（M：镉或铷）配合物中的离子交换可能是这一现象的机制。[52]

结合CdS沉积过程示意图和上述实验结果，下面我们将讨论CdS沉积及异质结界面质量改善的可能机制。如图6(b)所示，对照CZTSSe晶格表面的Se原子倾向于与另一个Se原子成键，形成Se^0 深层表面缺陷。Se^0 结构与CBD溶液中的Cd离子配位的活性也较低，从而影响离子吸附和CdS异质外延沉积。此外，碱性CBD溶液中的游离TU可水解生成S^{2-}，其将与Cd^{2+} 共沉淀形成CdS颗粒，进而诱导逐簇CdS沉积模式。显然，Se^0 表面缺陷和逐簇沉积形成的CdS层不利于获得高质量的异质结界面。相比之下，在Rb

样品中，碱金属-Se相互作用有助于打破Se^0结构中的共价键，从而使表面Se原子具有活性，能够与Cd离子发生相互作用。CZTSSe表面Cd-Se键的形成一方面能够促进硫化镉异质外延沉积，从而获得较高的界面稳健性；另一方面能够消除表面缺陷态。此外，Rb与硫脲之间的配位相互作用还能够稳定碱性CBD溶液中硫脲的分子结构，从而有助于抑制硫化镉的均相成核，并避免逐簇薄膜生长。

Conclusion

在本研究中，我们在硫化镉沉积过程中引入了碱金属离子，以提高柔性CZTSSe太阳能电池的异质结界面质量。在铷离子调控电池中，实现了12.63%的高总面积光电转换效率（有效面积效率），同时表现出优异的弯曲性能。该电池的性能参数处于迄今报道的最高水平之列，甚至可与传统刚性太阳能电池相媲美。光电性质表征表明，这种优异性能主要归因于更好的界面电荷传输和更低的界面电荷复合。材料与化学表征发现，铷离子调控能够打断CZTSSe晶格表面上的Se-Se键，这一方面可以钝化Se^0表面深能级缺陷，另一方面能够促进Cd-Se相互作用和硫化镉异质外延沉积。此外，还发现铷离子能够与CBD溶液中的硫脲配位，稳定硫脲的分子结构，从而促进CdS层的逐离子沉积。这些优势的协同效应最终实现了高效的光电转换和稳定可靠的电池界面。总而言之，本研究在柔性CZTSSe太阳能电池领域取得了令人瞩目的进展，并为CZTSSe的表面与界面调控提供了宝贵的见解。

solar cells.

Methods

试剂与材料：硫脲（99%，Alfa）、2-甲氧基乙醇（EGME）（99.8%，Aladdin）、AgCl（99.5%，Innochem）、CuCl（99.99%，Alfa）、$SnCl_4$（99.998%，Macklin）、$Zn(Ac)_2$（99.99%，Aladdin）、钼箔（≥99.95%，厚度为0.1 mm，清河县昊轩金属材料有限公司）

CZTSSe 前驱体薄膜制备：首先，将 7.311 g 硫脲加入装有 15 ml EGME 的小瓶 1 中，搅拌直至完全溶解。随后，依次向小瓶 1 中加入 0.345 g AgCl 和 2.16 g CuCl，搅拌至完全溶解。其次，在搅拌条件下，将 15 ml EGME 注入装有 3.963 g $SnCl_4$ 的小瓶 2 中。第三，将 3.126 g $Zn(Ac)_2$ 加入 $SnCl_4$-EGME 悬浮液中，直至充分溶解。第四，将小瓶 2 和小瓶 1 中的溶液混合，得到澄清的前驱体溶液。以上所有操作均在手套箱中进行。

将过滤后的前驱体溶液以 2000 rpm 的转速旋涂至预先清洁的钼衬底上，持续 30s，随后在热板上于 280°C 退火 2 min。该涂覆-退火过程重复进行 4 次。随后，将前驱体薄膜置于装有 Se 颗粒的石墨盒中，并在快速升温管式炉中进行硒化处理。具体硒化条件如下：在 1 min 内将温度升至 535 °C，并保持 20 min。整个硒化过程均在一个大气压下进行，N_2 流量为 80 sccm。

CZTSSe器件制备：采用化学浴沉积（CBD）法在CZTSSe薄膜表面沉积厚度为40~50 nm的硫化镉缓冲层，随后通过溅射沉积50 nm的本征氧化锌（i-ZnO）层和200 nm的氧化铟锡（ITO）层。在ITO层上蒸镀50 nm的镍（Ni）和2 μm的铝（Al）。采用110nm的MgF_2 层覆盖整个器件，作为抗-

减反射涂层（ARC）。最后，每个电池的总面积为 0.28 cm^2, ，该面积通过光学显微镜测量。

薄膜表征：使用拉曼光谱仪（Lab-RAM HR Evolution，HORIBA），以532 nm激光二极管作为激发光源，测量拉曼光谱。使用傅里叶变换红外（FTIR）光谱仪（TENSOR27，Bruker）进行FTIR表征。使用Hitachi S4800扫描电子显微镜，在10 kV加速电压下获取扫描电子显微镜（SEM）图像。使用原子力显微镜（Multimode 9，Bruker）获取开尔文探针力显微镜（KPFM）图像。使用X射线光电子能谱仪（Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250Xi）进行X射线光电子能谱表征。使用金相显微镜（OLYMPUS，BX61）测量样品的光学图像。使用光致发光光谱仪（Edinburgh Instruments，FLS 900）获取稳态光致发光（PL）光谱，采用波长为638.2 nm的皮秒脉冲二极管激光器（EPL-640）进行激发，并使用液氦进行冷却。

器件表征：调制瞬态光电流和光电压（调制瞬态光电流/光电压）测量采用本实验室自制装置完成。电池由一台以 532 nm 激发的可调谐纳秒激光器激发，并使用亚纳秒分辨率数字示波器（Tektronix，DPO 7104）记录，采样电阻为 50 Ω 或 1 MΩ。在模拟 AM 1.5太阳光下，使用 Keithley 2400源表记录电流密度-电压曲线（电流-电压数据），光强为 100 mW cm^{-2}，并通过硅参考电池（由中国计量科学研究院校准）进行校准。电流-电压测试在空气中 25 °C 条件下进行。扫描速度为 130 毫伏/s，每个采样电压的停留时间为 0.1 s。本文中每个器件性能统计箱线图包含 9 个电池的数据。使用 Enlitech QE-R测试系统，以校准过的硅和锗二极管为参考，测量外量子效率。驱动电平

电容剖面分析（微分电容轮廓分析）采用电化学工作站（Versa STAT3，普林斯顿）测量，使用 11 kHz 和 100 kHz 的交流激励，振幅为 10 至 100 毫伏，直流偏压范围为 0 至 -0.4 V。温度相关的电流-电压数据由电化学工作站（Versa STAT3，普林斯顿）在 LED光源（S3000，南京禾测科技有限公司）下采集，温度由温度控制器（336型，Lake Shore Cryotronics, Inc.）控制。

弯曲测试：通过弯曲柔性器件，使其贴合木圆柱的表面来进行弯曲测试。

弯曲半径由圆柱的尺寸决定。在弯曲半径测试中，所有器件均保持弯曲状态 10 s。在耐久性测试中，每个弯曲周期内的保持时间为 1s。

Reference

1 Cheng, Y.-B. 印刷柔性太阳能电池。《自然》539, 24 (2016)。2 Jung, H. S., Han, G. S., Park, N.-G. & Ko, M. J. 柔性钙钛矿太阳能电池。《焦耳》3, 1850-1880 (2019)。3 Mahabaduge, H. P. et al. 超薄玻璃基板上的高效柔性碲化镉太阳能电池。《应用物理快报》106, 133501 (2015)。4 Yang, S.-C. et al. 采用银辅助低温工艺提升双面铜铟镓硒薄膜太阳能电池的效率，适用于柔性和叠层应用。《自然·能源》8, 40-51 (2022)。5 Fukuda, K., Yu, K. & Someya, T. 柔性有机太阳能电池的未来。《先进能源材料》10, 2000765 (2020)。6 Dutta, P. et al. 在金属箔上的卷对卷加工外延锗薄膜上制备柔性砷化镓太阳能电池：实现低成本、高性能III–V族光伏器件的途径。《能源与环境科学》12, 756-766 (2019)。7 Li, J. et al. 柔性锌黄锡矿太阳能电池的兴起：进展与展望。npj Flexible Electronics 7, 16 (2023)。8 Xie, W. et al. 柔性 $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ 太阳能电池的挑战与策略进展综述。《太阳能RRL》7, 2201036 (2023)。9 Yang, K. J. et al. 钠对

锌黄锡矿太阳能电池以及效率超过11%的柔性 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 电池中扩散、相态和缺陷特性的影响。Advanced Functional Materials 31, 2102238 (2021)。Zhang, Y. et al. 柔性钼箔上的地球丰度元素制备的低成本 CZTS 太阳能电池。RSC Adv. 4, 23666-23669 (2014)。Sun, K. et al. 基于连续离子层吸附与反应法制备的柔性 Cu_2ZnSnS_4 太阳能电池。RSC Advances 4, 17703-17708 (2014)。Yu, X. et al. 采用 In 掺杂技术制备高效柔性钼箔基 $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ 太阳能电池。Solar Energy Materials and Solar Cells 209, 110434 (2020)。Deng, H. et al. 用于室内光伏应用的新型对称双面柔性 CZTSSe 薄膜太阳能电池。Nature Communication 12, 3107 (2021)。Yang, K.-J. et al. 锌黄锡矿太阳能电池中载流子分离的变化。Nano Energy 52, 38-53 (2018)。Xie, W. et al. 采用预蒸发硒化技术制备效率达10.24%的柔性 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 太阳能电池。Small 18, 2201347 (2022)。Ahn, K. et al. 不锈钢基底上的高效柔性 CZTSSe 太阳能电池。Journal of Materials Chemistry A 7, 24891-24899 (2019)。He, M. et al. 通过溶液法 Li 后沉积处理引入浅能级 Li_{Zn} 受主缺陷，实现高效 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 太阳能电池。《先进能源材料》11, 2003783 (2021)。Cabas-Vidani, A. et al. 采用锂合金化的高效 $(Li_xCu_{1-x})_2ZnSn(S,Se)_4$ 锌黄锡矿太阳能电池。《先进能源材料》8, 1801191 (2018)。Duan, B. et al. 基于便捷钠掺入后处理法的高效溶液法制备 CZTSSe 太阳能电池。J Energy Chem. 40, 196-203 (2020)。Haass, S. G. et al. 高效锌黄锡矿太阳能电池中吸收层组成与碱金属掺杂之间的复杂相互作用。《先进能源材料》8, 1701760 (2018)。Hsieh, Y.-T. et al. 通过碱金属掺杂提升 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 太阳能电池的效率。《先进能源材料》6, 1502386 (2016)。Liu, C.-Y. et al. 对 $CuInSe_2$ 和 Cu_2ZnSnS_4 晶界进行钠钝化，实现高效太阳能电池。《先进能源材料》7, 1601457 (2017)。Jeong, W. L. et al. 钠掺杂对多晶柔性 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 太阳能电池载流子传输路径的影响。Advanced Science 7, 1903085 (2020)。Park, H. K. et al. 应力作用下的柔性锌黄锡矿薄膜太阳能电池。npj Flexible Electronics 6, 91 (2022)。López-Marino, S. et al. 面向柔性轻质

Cu2ZnSnSe4太阳能电池。《材料化学》A辑 4, 1895-1907 (2016)。26 Sutter-Fella, C. M. 等。钠辅助硫族化物烧结及其在溶液法制备$Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 薄膜太阳能电池中的应用。《材料化学》26, 1420-1425 (2014)。27 Colombara, D. 等。钠促进铜铟镓二硒光伏吸收层中的铟镓互扩散。《自然-通讯》9, 826 (2018)。28 Colombara, D. 等。硫族化物半导体中有意及意外的气相碱金属掺杂：Cu(In,Ga)Se(2)。《科学报告》7, 43266 (2017)。29 Green, M. A. 等。太阳能电池效率表（第61版）。《光伏进展：研究与应用》31, 3-16 (2022)。30 Lin, X. 等。通过采用嵌入式介观结构平衡电荷提取，实现高效背接触钙钛矿太阳能电池。《先进能源材料》11, 2100053 (2021)。31 Shi, J., Li, D., Luo, Y., Wu, H. 和 Meng, Q. 用于研究太阳能电池中电荷传输与复合的光电调制瞬态光电压和光电流系统。《科学仪器评论》87, 123107 (2016)。32 Li, Y. 等。利用电瞬态量化太阳能电池中的电荷损失。《焦耳》4, 472-489 (2020)。33 Taskesen, T. 等。采用溅射前驱体制备的11.4%效率CZTSe太阳能电池的器件特性。《先进能源材料》8, 1703295 (2018)。34 Heath, J. T., Cohen, J. D. 和 Shafarman, W. N. 利用驱动电平电容谱研究$CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ 薄膜中的体缺陷和亚稳态缺陷。《应用物理学杂志》95, 1000 (2004)。35 Avancini, E. 等。氟化铷和氟化钾沉积后处理对$Cu(In,Ga)Se_2$ 薄膜及太阳能电池性能的影响。《材料化学》29, 9695-9704 (2017)。36 Guo, H. 等。通过Se与LiF共硒化工艺实现高效Li^+掺杂策略，以优化$Cu_2ZnSn(S,Se)_4$/CdS界面的能带排列。Journal of Materials Chemistry A 8, 22065-22074 (2020)。37 Gong, Y. 等。元素偏析诱导形成外延生长的kesterite/CdS界面，实现13%效率的kesterite太阳能电池。《自然·能源》7, 966–977 (2022)。38 Bär, M. 等。$CdS/Cu_2ZnSnSe_4$ 薄膜太阳能电池界面处Zn–Se–Cd–S中间层的形成。《ACS能源快报》2, 1632-1640 (2017)。39 Platzer-Björkman, C., Zabierowski, P., Pettersson, J., Törndahl, T. 和 Edoff, M. 通过在薄膜太阳能电池的$Cu(In,Ga)Se_2$/缓冲层界面引入晶态硒，提高填充因子和开路电压。《光伏进展：

Research and Applications 18, 249-256 (2010). 40 Yin, W.-J. 等. 通过工程调控铜$_2$锌锡硒$_4$ 中的晶界以提升电池性能：一项第一性原理研究。《先进能源材料》4, 1300712 (2014). 41 Vishwakarma, M. 等. 利用 KPFM 技术直接测量 CdS/CZTSe太阳能电池中晶界处较高的光电压。Solar Energy Materials and Solar Cells 183, 34-40 (2018). 42 Larramona, G. 等. 精细调控 CZTSSe 薄膜中的锡含量，通过喷雾沉积的水-乙醇基胶体墨水实现 10.8% 的太阳能电池效率。《先进能源材料》5, 1501404 (2015). 43 Chen, S., Walsh, A., Gong, X.-G. 和 Wei, S.-H. 锌黄锡矿铜$_2$锌锡硫$_4$ 和铜$_2$锌锡硒$_4$ 地球丰产太阳能电池吸收层中晶格缺陷的分类。Advanced Materials 25, 1522-1539 (2013). 44 Scragg, J. J., Ericson, T., Kubart, T., Edoff, M. 和 Platzer-Björkman, C. 对铜$_2$锌锡硫$_4$ 薄膜退火过程中不稳定性的化学见解。《材料化学》23, 4625-4633 (2011). 45 O’Brien, P. 和 McAleese, J. 深入理解控制 ZnS 和 CdS 化学浴沉积过程的机制。Journal of Materials Chemistry 8, 2309-2314 (1998). 46 Cho, A. 等. 通过在连续化学浴沉积反应的不同阶段进行沉积，采用基于机制的方法调控 CIGS 太阳能电池中的 CdS/Cu(In,Ga)Se$_2$ (铜铟镓硒)界面：实现高光伏性能的关键。《太阳能RRL》5, 2100485 (2021). 47 Nisika, Kaur, K. 和 Kumar, M. CZTSSe/CdS 界面工程在克服锌黄锡矿光伏器件高开路电压损失方面的进展与前景：一篇批判性综述。Journal of Materials Chemistry A 8, 21547-21584 (2020). 48 Khare, A. 等. 铜锌锡硫族化物晶格动力学和拉曼光谱的计算及与实验结果的比较。J. Appl. Phys. 111, 083707 (2012). 49 Sun, Q.-Z. 等. 通过改进 CdS 缓冲层和异质结界面，实现基于柔性钼箔的铜锌锡硫硒太阳能电池 9% 的转换效率。Chinese Physics B 29, 128801 (2020). 50 Yeom, K. W., Lee, D. K. 和 Park, N. G. 采用软硬酸碱（HSAB）工程实现高效稳定的锡铅钙钛矿太阳能电池。《先进能源材料》12, 2202496 (2022). 51 Parker, G. K. 和 Hope, G. A. 硫脲介质中金浸出的光谱电化学研究。Mineral Engineering 21, 489-500 (2008). 52 Charalampopoulos, V. G., Kariuki, B. M. 和 Harris, K. D. M. 硫脲的配合物 23

碱金属溴化物和碘化物：结构性质、混合卤化物与混合金属材料，以及卤化物交换过程。《Crystal Growth Design》17，786–793（2017）。