

不同退火条件对磁控溅射 CdS 薄膜性能的影响

张传军^{1,2}, 邬云骅², 曹 鸿^{1,2}, 赵守仁², 王善力^{2*}, 褚君浩^{1,2}

(1. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

2. 上海太阳能电池研究与发展中心, 上海 201201)

摘要:采用磁控溅射法,在衬底温度 300 °C 制备 CdS 薄膜,并选取 370 °C、380 °C、390 °C 三个温度退火,获得在干燥空气和 CdCl₂ 源 + 干燥空气两种气氛下退火的 CdS 薄膜. 通过研究热处理前后 CdS 薄膜的形貌、结构和光学性能表明,CdS 薄膜在干燥空气中退火,晶粒度、表面粗糙度和可见光透过率变化不明显,光学带隙随退火温度的升高而增大;在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中退火,随退火温度的升高发生明显的再结晶和晶粒长大,表面粗糙度增大,可见光透过率和光学带隙随退火温度的升高而减小. 分析得出:上述性能的改变是由于不同的退火条件对 CdS 薄膜的再结晶温度和带尾态掺杂浓度改变的结果.

关键词:CdS 薄膜;磁控溅射;热退火;再结晶;带尾态

中图分类号:TN2 **文献标识码:**A

Effect of different annealing conditions on the properties of CdS thin films deposited by magnetron sputtering

ZHANG Chuan-Jun^{1,2}, WU Yun-Hua², CAO Hong^{1,2}, ZHAO Shou-Ren²,
WANG Shan-Li^{2*}, CHU Jun-Hao^{1,2}

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Shanghai Center for Photovoltaics, Shanghai 201201, China)

Abstract: CdS thin films were deposited on the substrate at temperature of 300 °C by magnetron sputtering. The deposited films were annealed at temperature of 370 °C, 380 °C and 390 °C, respectively, in either atmosphere of dry air or a mixture of CdCl₂ and dry air. The morphology, structure and optical properties before and after thermal annealing were investigated. The results show that for samples annealed in dry air, the variations of grain size, surface roughness and visible light transmittance with annealing temperature are not obvious, while the optical band gap increases with temperature increasing. Annealed in the mixture of CdCl₂ and dry air, recrystallization and grain growth in the samples are significant. Surface roughness increases with temperature increasing, on the contrary, visible light transmittance and optical band gap decreases. These phenomena are the results of changes in the temperature of recrystallization and doping concentration in the band tail states at different annealing atmosphere.

Key words: CdS thin film; magnetron sputtering; annealing; recrystallization; band tail states

PACS: 81.40. jm, 81.15. Cd, 68.55. A-

引言

硫化镉 (CdS) 薄膜是 II-VI 族 n-型直接带隙半导体材料,由于其宽带隙、高吸收系数、以及理想的

可见光和红外辐射透过率、稳定性好等原因受到广泛研究. CdS 薄膜的一个重要应用方向是作为 II-VI 族和 III-V 族化合物薄膜太阳能电池的窗口层材料^[1-2]. 传统的 CdS 薄膜制备技术包括化学水浴法

收稿日期:2013-01-23,修回日期:2013-04-15

Received date: 2013-01-23, revised date: 2013-04-15

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-384);上海市 2012 年度“科技创新行动计划”节能减排领域项目(12dz1201000)

Foundation items: Supported by the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (KGCX2-YW-384), 2012 Annual Energy-Saving and Emission Reduction Projects " Scientific and Technological Innovation Plan of Action " of Shanghai (12dz1201000)

作者简介 (Biography): 张传军 (1973-), 男, 山东肥城人, 博士研究生, 主要研究领域为太阳能电池和材料. E-mail: zhangchuanjun@mail.sitp.ac.cn

* 通讯作者 (Corresponding author); E-mail: wshanli@hotmail.com

(CBD)、近空间升华法(CSS)、磁控溅射法(SPUT)、分子束外延(MBE)等,其中磁控溅射法制备的 CdS 薄膜大面积均匀性好,工艺过程易于控制,制备温度低于 400 °C,是柔性 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的优选技术^[3-4]. 然而磁控溅射 CdS 薄膜的晶粒较小、载流子浓度低、光学带隙值小等,上述缺点需要不同的退火工艺加以改善. 已有的研究表明,不同的退火条件对 CdS 薄膜的形貌结构和光学性能产生不同的影响,而 CdS 薄膜的光谱透过率和光学带隙值直接关系到吸收层对太阳光强度和光谱域范围的利用率,从而影响 CdTe/CdS 薄膜太阳能电池的转换效率^[5-6].

参考高效 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的制备工艺^[7],选取干燥空气、CdCl₂ 源 + 干燥空气两种退火气氛,选取 CdCl₂ 源的原因是因为在含 Cl 气氛中退火是制备高效 CdTe 薄膜太阳能电池的关键工艺,本实验不同于参考文献[5]的蒸镀 CdCl₂ 源工艺,在试验中 CdCl₂ 源汽化和反应同时进行,工艺简单同时防止了 CdCl₂ 源的二次污染. 干燥空气中的氧元素对于 CdS 薄膜的电学性能有明显的优化作用. 退火温度选取 370 °C、380 °C、390 °C,目的是找出工艺温度在 370 ~ 390 °C 的范围内 CdS 薄膜性能变化的规律. 研究结果为 CdTe 薄膜太阳能电池上层配置和下层配置的不同工艺路线窗口层的制备提供参考.

1 试验方法

样品衬底选取康宁 7059 玻璃,使用前在光学玻璃清洗液中超声清洗、去离子水冲洗后干燥氮气吹干. CdS 薄膜由普通商用磁控溅射系统制备,CdS 靶的纯度为 99.999%,直径 2 in. 溅射参数为:靶基距 5 ~ 8cm;溅射功率 45 ~ 35 W;工作气体氩气(Ar)由质量流量计控制,工作气体压强 1.0 Pa,衬底温度 300 °C;样品制备前首先抽本底真空低于 4×10^{-4} Pa,在 1.0 Pa 压强下预溅射 10 min,然后在相同条件下溅射 CdS 薄膜 30 min. 热退火在快速退火炉中进行,分别采用干燥空气和 CdCl₂ 源 + 干燥空气两种退火气氛,在温度为 370 °C、380 °C、390 °C 和 0.75 标准大气压下退火 15 min. CdCl₂ 源采用干法过程,具体为:石英玻璃涂敷 CdCl₂ 作为源片,面朝上与 CdS 薄膜膜面相向放置于石墨舟中,保持 2 ~ 3 mm 的间距,CdCl₂ 的纯度为 99.999%. 退火后用稀盐酸(1:6)腐蚀 6 s 去除薄膜表面氧化层.

使用场发射扫描电镜(Siron 200 1615, FEI

Company, Hillsboro, OR)分析薄膜表面形貌, X 射线衍射图谱(BRUKER D8 DISCOVER)分析薄膜结构,测量条件为 Cu-K α 射线,扫描速度为 0.02°/s;使用探针式台阶仪(Veeco DekTak150)测试薄膜厚度和表面粗糙度;使用紫外可见红外光谱仪(Cary 5000)测量薄膜的透射光谱,双光束模式,入射光从玻璃面垂直于样品薄膜表面,并消除玻璃衬底的影响.

2 结果和讨论

2.1 形貌分析

图 1(a) 是 300 °C 原位溅射生长 CdS 薄膜的 SEM 形貌,图中显示膜面连续、质密,晶粒分布均匀,晶粒度在 40 ~ 50 nm. 图 1(b) 是 CdS 薄膜在干燥空气中 370 °C、380 °C、390 °C 退火 15 min 的典型 SEM 形貌,研究发现不同退火温度的晶粒形貌基本相同,膜面仍然连续、质密,晶粒分布均匀,退火后晶粒普遍长大,晶粒度在 80 ~ 100 nm 左右,晶粒形貌

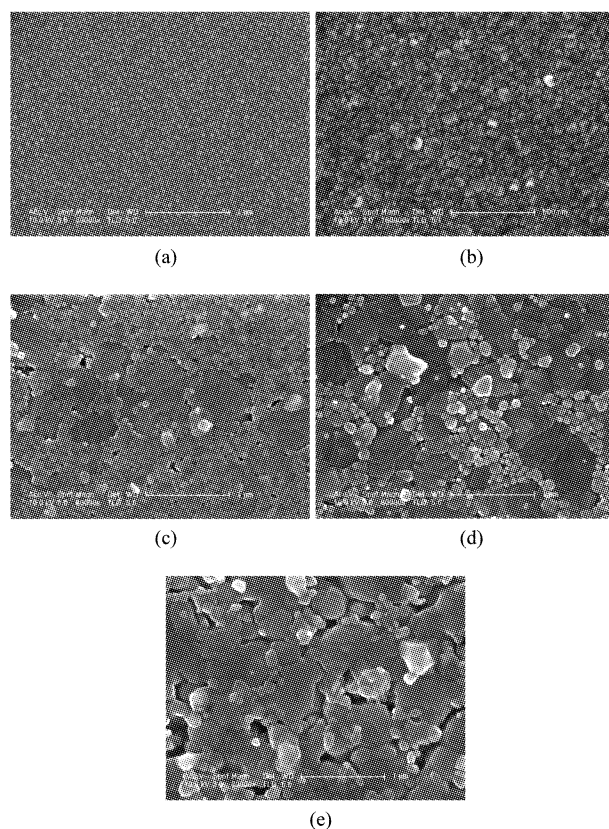


图 1 CdS 薄膜的 SEM 形貌:(a) 300 °C 原位生长,(b) 370 °C、380 °C、390 °C 在干燥空气退火,(c) 370 °C、(d) 380 °C、(e) 390 °C 在 CdCl₂ 源 + 干燥空气退火

Fig. 1 The SEM micrographs (a) 300 °C as-deposited, (b) annealed in dry air at 370 °C, 380 °C, 390 °C, and annealed in mixture of CdCl₂ and dry air at temperature of (c) 370 °C, (d) 380 °C, (e) 390 °C

清晰,发育完整.图 1(c)-(e)分别是 CdS 薄膜在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中 370 °C、380 °C、390 °C 退火的 SEM 形貌,研究发现 370 °C 退火的样品出现了明显的再结晶现象,晶粒普遍长大,同时薄膜中出现了大量随机分布的反常晶粒长大,粗大的再结晶晶粒四周有少量的孔洞.380 °C 退火的样品中粗大的再结晶晶粒互相连接,小晶粒所占比例明显减少,成片分布在粗大的再结晶晶粒四周.390 °C 退火的样品中粗大的再结晶晶粒占据主导地位,有明显的小晶面生长条纹,晶粒四周有大量的孔洞,小晶粒的数量明显减少,分布在粗大的再结晶晶粒晶界处;图 1(c)-(e)中小晶粒的晶粒度在 70 ~ 100 nm 之间,大晶粒的晶粒度在 600 ~ 800 nm 之间.上述分析表明 CdCl₂ 对于 CdS 多晶薄膜的再结晶和晶粒长大有明显的促进作用,原因在于 CdCl₂ 可以显著降低 CdS 的再结晶温度^[8].

图 2 是 CdS 薄膜退火前后的的表面粗糙度.分析表明 CdS 薄膜的表面粗糙度随着退火温度的升高而增大,而 CdCl₂ 源的存在显著增大了相同退火温度下的表面粗糙度,这与图 1 所示的形貌是一致的.

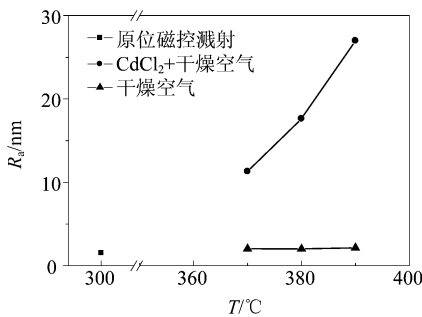


图 2 CdS 薄膜的表面粗糙度随退火温度的变化

Fig. 2 The roughness of the CdS film surface vs. annealing temperature

2.2 结构分析

图 3 是退火前后 CdS 薄膜的 XRD 衍射图谱,可以看到退火前后的 CdS 薄膜呈现出清晰、尖锐的多晶衍射峰,表明薄膜的结晶性较好.在 2θ 等于 26.48°、54.58° 处铅锌矿结构的六角相 H(002)、H(004) 和闪锌矿结构的立方相 C(111)、C(222) 晶面的衍射峰位相差很小,难以区分, 2θ 等于 26.48° 处 H(002)/C(111) 的衍射峰位相对强度较大,表明 CdS 薄膜择优取向明显.图 3(a) 中的曲线(3)、(4) 与图 3(b) 中的曲线(1)、(2)、(3) 在 2θ 等于 47.84° 和 75.48° 处出现了六角相 H(103) 和 H(105) 两个

衍射峰, 2θ 等于 54.58° 处出现了立方相 C(400) 衍射峰,表明上述退火样品为六角相和立方相的混晶结构,并且随退火温度的升高,H(002)/C(111) 晶面的择优取向降低.

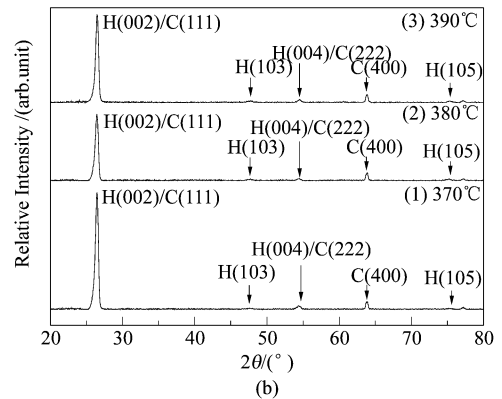
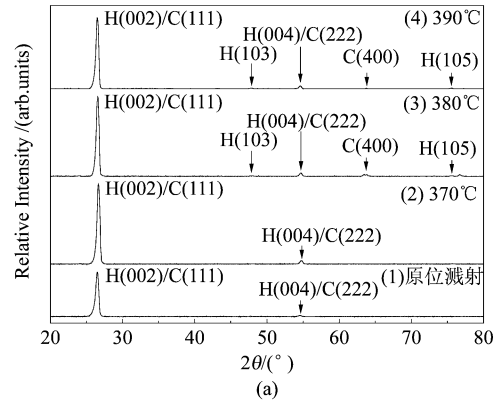


图 3 不同条件退火后样品的 XRD 衍射图谱 (a) (1) 为原位生长,(2)~(4) 为 CdCl₂ 源 + 干燥空气退火,(b) (1)~(3) 为干燥空气退火

Fig. 3 XRD patterns of CdS films annealed at different conditions (a) (1) as-deposited, (2)~(4) annealed in CdCl₂ source + dry air, and (b) (1)~(3) annealed in dry air

2.3 光学和电学性能分析

图 4 是原位溅射和退火后 CdS 薄膜的透射光谱,入射光的波长在 300 ~ 1500 nm. 分析发现,退火后 CdS 薄膜在低能吸收边附近透过率有陡峭的下降曲线,表明退火后晶粒质量有明显的改善.直接带隙半导体薄膜在低能吸收端的光学吸收系数可以由式(1)和式(2)得出.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式(1)中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为入射光子能量,试验中反射光是从玻璃面垂直入射,忽略玻璃表面光反射的影响,吸收系数可以由式(2)得出:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \approx \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

式(2)中 d 为薄膜的厚度,由台阶仪实测得到或者由透射光谱计算得出。

图 4(a)和图 4(b)右下角的插图是透射光谱的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系图,由 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线在光学吸收边直线段外推至 $h\nu = 0$ 处得到光学带隙 E_g ,表 1 给出了 CdS 薄膜退火前后的 E_g ,分析得出,退火后 CdS 薄膜的 E_g 均小于相应 CdS 单晶(2.45 eV)^[9],显示了退火对于原位溅射生长 CdS 薄膜光学带隙的改善.另外在干燥空气中退火, E_g 随退火温度的升高而增大,在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中的退火, E_g 随着退火温度的升高而减小.根据表 1 光学带隙 E_g 和相应带尾态分布参数 E_0 的比较认为,在干燥空气中退火, E_g 随退火温度升高而增大的原因是因为带尾态掺杂浓度减小所致;在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中退火, E_g 随温度升高而减小的原因是晶粒尺寸、带尾态掺杂浓度增大共同作用的结果。

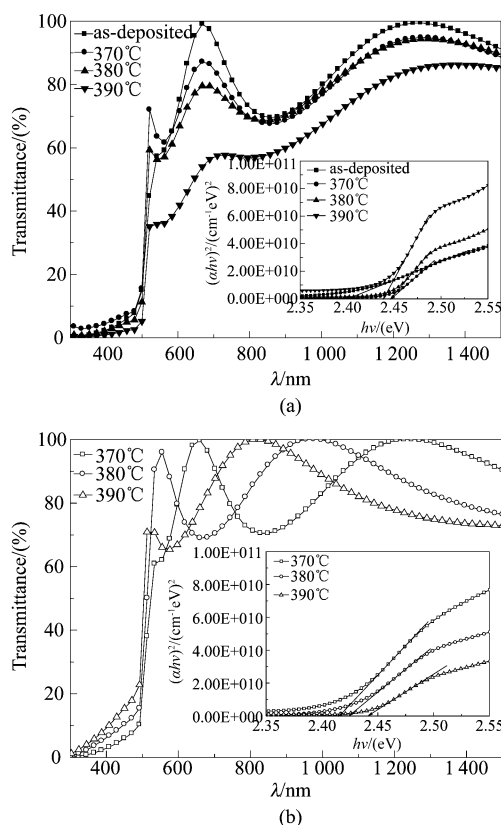


图 4 CdS 薄膜的 $T-\lambda$ 图 (a)原位生长和 CdCl₂ 源 + 干燥空气退火, (b)干燥空气退火

Fig. 4 Optical transmittance spectra of CdS films (a) as-deposited and annealed in CdCl₂ source + dry air; and (b) annealed in dry air

图 5 是图 4 透射光谱在可见光区的平均透过率,分析得出:在干燥空气中退火的光谱透过率没有

明显变化,在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中退火的光谱透过率随退火温度的升高明显降低,而且在相同温度下在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中退火的 CdS 薄膜的透过率明显低于在干燥空气中退火的 CdS 薄膜。

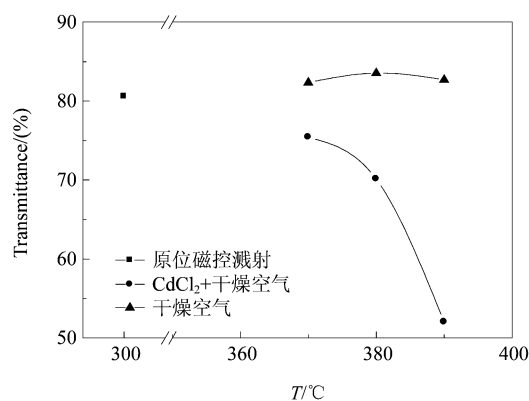


图 5 CdS 薄膜的光谱平均透过率

Fig. 5 The average transmittance spectra of CdS films

图 6 是原位溅射和退火后 CdS 薄膜的光吸收系数 (α) 与波长 (λ) 的关系,分析得出:在光学吸收边

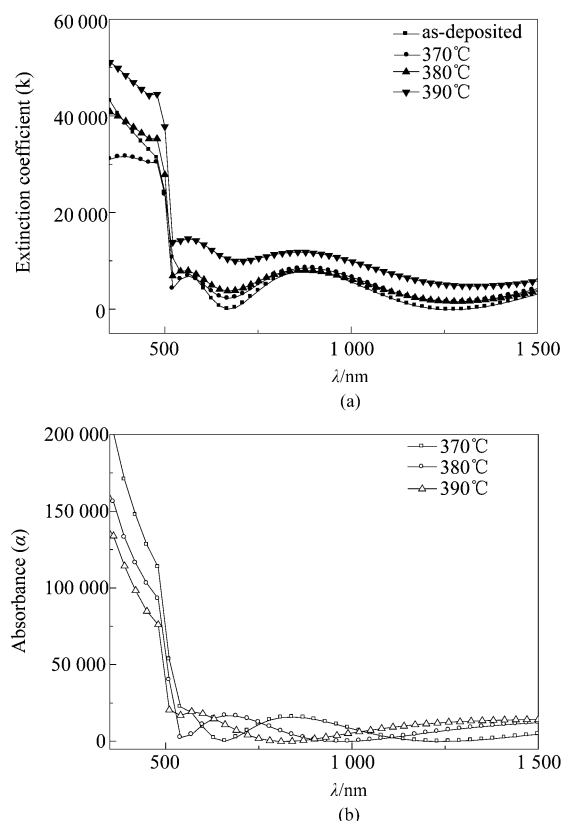


图 6 CdS 薄膜的 $\alpha-\lambda$ 图: (a)原位生长和 CdCl₂ 源 + 干燥空气退火, (b)干燥空气退火

Fig. 6 Optical absorbance of CdS films (a) as-deposited and annealed in CdCl₂ source + dry air, and (b) annealed in dry air

附近 CdS 薄膜的光学吸收系数显著下降,当波长大于光学吸收边,在干燥空气中退火的 CdS 薄膜的光学吸收系数退火温度的升高没有明显变化,在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中退火的 CdS 薄膜的光学吸收系数退火温度的升高略微增大. 结合图 1 薄膜的 SEM 形貌和图 2 薄膜的表面粗糙度分析认为,影响光谱透过率和光吸收的原因可能是薄膜的表面粗糙度增大引起入射光在薄膜表面反射的增加;薄膜内部的宏观缺陷,比如大的孔洞,薄膜结构的不均匀,比如晶粒度的不同,以及其它微观缺陷等造成的入射光在薄膜内部传输过程中,散射损失的增加.

图 7 是 CdS 薄膜在不同条件下退火前后的 $\ln(\alpha)-h\nu$ 图,通常认为带尾态大小是由掺杂浓度决定的,而在低能端吸收系数的规律可以表述为乌尔巴赫经验公式^[10],见式(3).

$$\alpha(h\nu) = AE_0^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

式中乌尔巴赫带尾宽度 E_0 是带尾态分布的参数,反映了掺杂浓度的大小. CdS 薄膜在退火前后的 E_0

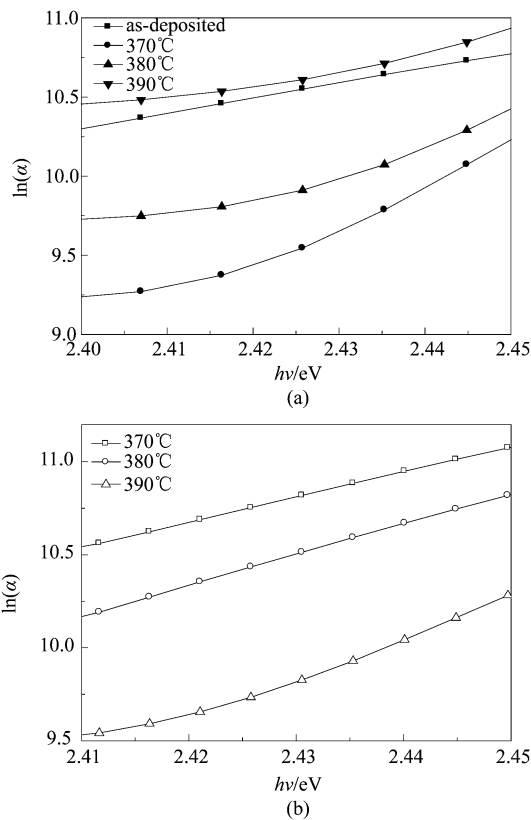


图 7 CdS 薄膜的 $\ln(\alpha)-h\nu$ 图 (a)原位溅射和在 CdCl₂ 源 + 干燥空气退火, (b)干燥空气退火
Fig. 7 The $(\ln\alpha)$ vs. $h\nu$ of CdS thin films (a) as-deposited and annealed in CdCl₂ source + dry air, and (b) annealed in dry air

由 $\ln(\alpha)-h\nu$ 曲线斜率的倒数计算得出,在表 1 中列出. 分析得出: CdS 薄膜退火后的 E_0 明显减小;在干燥空气中退火, E_0 随退火温度升高而减小;在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中退火, E_0 随退火温度升高而增大. 表明退火能显著减小 CdS 薄膜带尾态掺杂浓度,在干燥空气中退火,掺杂浓度退火温度的升高而减小,在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中退火,掺杂浓度随着退火温度的升高而增大. 图 8 是 CdS 薄膜在退火前后的光学带隙 E_g 和带尾参数 E_0 之间的关系. 分析得出 E_g 和 E_0 都是温度的函数, E_g 和 E_0 有着相关对应关系,随着 E_0 的增大 E_g 几乎线性减小. 上述结果证明了带尾态掺杂浓度是影响 CdS 薄膜光学带隙的重要参数,而退火工艺的选取,是以降低 CdS 薄膜带尾态掺杂浓度的大小,而增大光学带隙值,达到扩展对太阳光谱域の利用范围.

表 1 CdS 薄膜的光学带隙 (E_g) 和乌尔巴赫参数 (E_0)
Table 1 Band gap energy (E_g) and Urbach parameters (E_0) for CdS thin films

样品(退火条件)	光学带隙 (E_g /eV)	乌尔巴赫参数 (E_0 /meV)
CdS(原位溅射)	2.401	104.3
CdS(CdCl ₂ 源+干燥空气,370℃)	2.447	33.05
CdS(CdCl ₂ 源+干燥空气,380℃)	2.446	38.89
CdS(CdCl ₂ 源+干燥空气,390℃)	2.439	56.57
CdS(干燥空气,370℃)	2.416	72.68
CdS(干燥空气,380℃)	2.422	57.79
CdS(干燥空气,390℃)	2.441	41.08

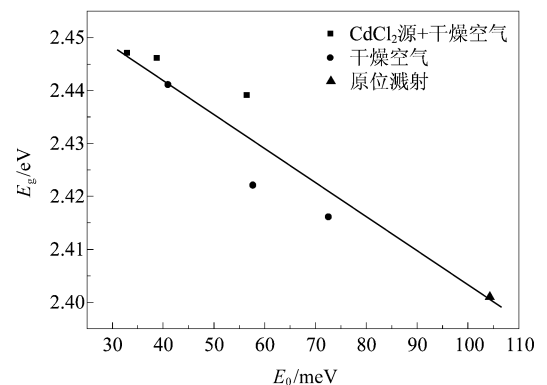


图 8 CdS 薄膜的光学带隙 (E_g) 和乌尔巴赫参数 (E_0) 之间的关系
Fig. 8 The E_g vs. E_0 of CdS thin films as-deposited and thermal annealed

3 结论

对比研究磁控溅射 CdS 薄膜在干燥空气和 CdCl₂ 源 + 干燥空气两种气氛,在 370℃、380℃、

390℃三种温度下退火的形貌、结构和光学性能,得出:在干燥空气中退火,CdS 薄膜晶体质量明显改善,同时晶粒度和表面粗糙度增大不明显,可见光透过率和吸收系数没有显著影响;在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中退火,CdCl₂ 显著降低了 CdS 薄膜的再结晶温度,促进再结晶和晶粒长大,随着退火温度的升高,晶粒大小分布不均匀性和表面粗糙度增大,390℃退火表面粗糙度最高为 34.83 nm,可见光透过率随退火温度的升高而下降。退火明显增大了溅射 CdS 薄膜的光学带隙 E_g ,在干燥空气中退火, E_g 随退火温度的升高而增大,在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中退火, E_g 随退火温度的升高而减小,是退火引起带尾态有效掺杂浓度变化的结果。

根据实验结果判断,对于上层配置的 CdTe 薄膜太阳能电池,在 CdCl₂ 源 + 干燥空气中退火,温度不宜超过 390℃。对于下层配置的 CdTe 薄膜太阳能电池,CdS 薄膜窗口层适宜在干燥空气中退火,对退火温度的选取除参考本文结果外,还需考虑退火引起 CdS/CdTe 界面层的元素扩散等因素进一步研究确定。

REFERENCES

- [1] Tsuji M, Aramoto T, Ohya H, *et al.* Characterization of CdS thin film in high efficient CdS/CdTe solar cells [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 214 - 215: 1142 - 1147.
- [2] Repins I, Glynn S, Duenow J, *et al.* Required materials properties for high-efficiency CIGS modules [R], NREL/CP-520-46235, presented at the Society of Photographic Instrumentation Engineers (SPIE) 2009 Solar Energy + Technology Conference. San Diego, California; August 2 - 6, 2009.
- [3] Vasko A C. All-sputtered CdS/CdTe solar cells on polyimide [C], 2009. proceeding of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Philadelphia, Pennsylvania USA, June 7-12, 2009, p: 001552 - 001555.
- [4] Hernández-Contreras J, Contreras-Puente G, Aguilar-Hernández J, *et al.* CdS and CdTe large area thin films processed by radio-frequency planarmagnetron sputtering [J], *Thin Solid Films*, 2002, 403 - 404: 148 - 152.
- [5] Lee J H, Lee D J. Effects of CdCl₂ treatment on the properties of CdS films prepared by r. f. magnetron sputtering [J], *Thin Solid Films*, 2007, 515: 6055 - 6059.
- [6] Moon B S, Lee J H, Jung H. Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by R. F. sputtering [J], *Thin Solid Films*, 2006, 511 - 512: 299 - 303.
- [7] Gupta A, Compaan A D. All-sputtered 14% CdS/CdTe thin-film solar cell with ZnO:Al transparent conducting oxide [J], *Applied Physics Letters*, 2004, 85(4): 684 - 686.
- [8] Roh J S, Im H B. Effects of CdCl₂ in CdTe on the properties of sintered CdS/CdTe solar cells [J], *Journal of Materials Science*, 1988, 23(6): 2267 - 2272.
- [9] Wang S. *Fundamentals of semiconductor theory and device physics* [M], Prentice-Hall, New York, 1989: 222.
- [10] Pankove J I. *Optical process in semiconductors, solid state physical electronic* [M], Prentice-Hall, NJ 1971: 422.
- [1] Tsuji M, Aramoto T, Ohya H, *et al.* Characterization of CdS thin film in high efficient CdS/CdTe solar cells [J].
- ~~~~~
- (上接 293 页)
- [4] Ge J, Wu Y H, Zhang C J, *et al.* Comparative study of the influence of two distinct sulfurization ramping rates on the properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258(19): 7250 - 7254.
- [5] Guo Q J, 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.
- [6] Scragg J J, Berg D M, Dale P J. A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, 646(1-2): 52 - 59.
- [7] Li J, Ma T T, Wei M, *et al.* The Cu₂ZnSnSe₄ thin films solar cells synthesized by electrodeposition route [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258(17): 6261 - 6265.
- [8] Araki H, Kubo Y, Jimbo K, *et al.* Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2009, 6(5): 1266 - 1268.
- [9] Pawar S M, Pawar B S, Moholkar A V, *et al.* Single step electrosynthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films for solar cell application [J]. *Electrochim. Acta*, 2010, 55(12): 4057 - 4061.
- [10] Pawar B S, Pawar S M, Shin S W, *et al.* Effect of complexing agent on the properties of electrochemically deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, 257(5): 1786 - 1791.
- [11] Ge J, Zuo S H, Jiang J C, *et al.* Investigation of Se supply for the growth of Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ (x ≈ 0.02 ~ 0.05) thin films for photovoltaics [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258(20): 7844 - 7848.
- [12] Babu G S, Kumar Y B K, Reddy Y B K, *et al.* Growth and characterization of Cu₂SnSe₃ thin films [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 96(2-3): 442 - 446.
- [13] Altosaar M, Raudoja J, Timmo K, *et al.* Cu₂Zn_{1-x}Cd_xSn(Se_{1-y}S_y)₄ solid solutions as absorber materials for solar cells [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2008, 205(1): 167 - 170.
- [14] Volobujeva O, Raudoja J, Mellikov E, *et al.* Cu₂ZnSnSe₄ films by selenization of Sn - Zn - Cu sequential films [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2009, 70(3-4): 567 - 570.
- [15] Chung C H, Li S H, Lei B, *et al.* Identification of the molecular precursors for hydrazine solution processed CuIn(Se,S)₂ films and their interactions [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(4): 964 - 969.
- [16] Devika M, Reddy N K, Ramesh K, *et al.* Weak rectifying behaviour of p-SnS/n-ITO heterojunctions [J]. *Solid-State Electron.*, 2009, 53(6): 630 - 634.