

硒化温度对 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ 薄膜结构和光学性质的影响

曹辉义¹, 邓红梅², 崔金玉^{1,3}, 孟宪宽¹, 张俊¹, 孙琳¹, 杨平雄^{1*}, 褚君浩¹

(1. 华东师范大学 电子工程系 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241;

2. 上海大学 微结构实验室, 上海 200444; 3. 绥化学院 电气工程学院, 黑龙江 绥化 152061)

摘要: 采用了磁控溅射制备 Cu-In-Al 金属前驱体薄膜, 后硒化快速退火得到铜铟铝硒 ($\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$, CIAS) 薄膜. 研究了硒化温度对 CIAS 薄膜晶体结构和光学性质的影响. 研究发现 CIAS 薄膜的晶体结构依赖于硒化温度, 其禁带宽度随硒化温度升高发生红移. 研究结果表明, CIAS 薄膜的最佳硒化温度为 540 °C, 其晶体结构为纯黄铜矿结构, 禁带宽度为 1.34 eV, 对应太阳能电池理论最大效率的吸收层材料禁带宽度.

关键词: $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$; 薄膜; 硒化温度

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A

The influence of selenization temperatures on the structural and optical properties of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ thin films

CAO Hui-Yi¹, DENG Hong-Mei², CUI Jin-Yu^{1,3}, MENG Xian-Kuan¹, ZHNAG Jun¹,
SUN Lin¹, YANG Ping-Xiong^{1*}, CHU Jun-Hao¹

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, Department of Electronic Engineering, East China Normal University, Shanghai 200241, China;

2. Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. Department of Electrical Engineering, Suihua University, Suihua 152061, China)

Abstract: $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ (CIAS) thin films have been obtained by rapid thermal processing selenization of magnetron sputtering Cu-In-Al precursor thin films. The influence of selenization temperatures on the structural and optical properties of CIAS thin films has been investigated. The result reveals that the crystal structure of CIAS thin films depends on selenization temperature and the band gap energy has a red shift with the increase of selenization temperature. It is noted that the optimum selenization temperature of the CIAS thin films is 540 °C, and it has a pure chalcopyrite structure with a band gap energy of 1.34 eV, which corresponding to the band gap energy of the theoretical maximum efficiency of solar cell absorber layer materials.

Key words: $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$, thin film, selenization temperature

PACS: 68. 55. -a, 81. 15. Cd, 84. 60. Jt

引言

黄铜矿结构的铜铟硒 (CuInSe_2 , CIS) 薄膜是直接带隙半导体材料, 具备在可见光范围内吸收系数

高达 10^5 cm^{-1} 和高量子效率等独特的光电性质, 是国内外薄膜太阳能电池的研究热点之一. 铜铟硒薄膜的禁带宽度在 1.04 eV 左右, 为了得到与太阳光谱更加匹配的理论禁带宽度 1.35 eV^[1], 人们研

收稿日期: 2014-11-10, 修回日期: 2015-09-23

Received date: 2014-11-10, revised date: 2015-09-23

基金项目: 国家自然科学基金 (61474045), 国家重点基础研究项目 (2013CB922300)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61474045), and National Key Basic Research Project (2013CB922300)
作者简介 (Biography): 曹辉义 (1990-), 男, 江西宜春人, 博士, 主要从事 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ 薄膜太阳能电池制备及其机理研究. E-mail: huiyicao1234@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: pxyang@ee.ecnu.edu.cn

究掺杂一定比例的 Ga 或 Al 形成铜铟镓硒 (CIGS) 或铜铝镓硒 (CIAS) [2-3]. 由于 In 和 Ga 元素均是稀有金属, 价格昂贵, 为了降低成本可选择 Al 元素掺杂 CIS 制备 CIAS 薄膜. 目前, 常用的薄膜制备方法分为真空法和非真空法. 真空法有真空共蒸发 [4] 和磁控溅射 [5] 等, 非真空法有电沉积 [6] 和化学水浴法 [7] 等. 在上述这些制备方法中, 磁控溅射法具有可重复性高, 高产出, 可获得大面积组分均匀的薄膜和适合大规模工业生产等优点, 被认为是一种非常有前景的制备方法.

磁控溅射法制备 CIAS 薄膜材料通常采用两步法, 其一溅射金属前驱体薄膜, 其二是退火硒化. 由于硒化氢是一种高毒性的气体, 实验采用硒粉替代进行硒化, 降低了实验成本并提高了安全性. 相对于传统退火技术的能源消耗大, 升温速率慢和温度不均等缺点, 快速热退火方法作为一种优势显著的技术被半导体工艺广泛地采用, 它具有循环周期短和升温速率快等优点. 在退火硒化过程中, 硒化温度是一个非常关键的因素, 对薄膜的微结构和光学性质等影响显著. 本文研究了硒化温度对磁控溅射金属前驱体后硒化快速退火制备 CIAS 薄膜结构和光学性质的影响, 并经过 XRD、拉曼、SEM 和透射光谱等表征, 获得了薄膜的结晶性, 组分比和禁带宽度等与硒化温度的关系.

1 实验方法

首先, 对钠钙玻璃衬底依次使用洗洁精、丙酮和酒精分别超声清洗 10 min, 洗净后氮气吹干. 然后, 依次采用射频磁控溅射 CuIn (Cu: In = 1:1) 合金靶、CuAl (Cu: Al = 1:1) 合金靶和 Cu 单质靶在衬底上室温沉积 Cu-In-Al 前驱体薄膜, 与它们相对应的溅射功率和气压分别为 40 ~ 80 W 和 0.4 ~ 1.6 Pa. 最后, 将 Cu-In-Al 前驱体放入真空硒化退火炉中进行硒化, 具体的硒化升温曲线如图 1 所示. 硒化温度设定为 500、520、540 和 560 °C, 硒化得到的 CIAS 薄膜样品编号分别为 S500、S520、S540 和 S560. 当硒化温度为 560 °C 时, 高温使玻璃软化导致薄膜发生了脱落现象.

使用 X 射线衍射 (XRD) 和拉曼散射光谱表征了薄膜的晶体微观结构; 扫描电子显微镜 (SEM) 观察了薄膜的表面形貌和厚度; SEM 附带的能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 测试了薄膜的组分; 紫外可见近红外光谱 (UV-VIS-NIR) 测试了薄膜的透过率. 通过这些测试分析硒化温度对薄膜结构和光学禁带宽

度产生的影响.

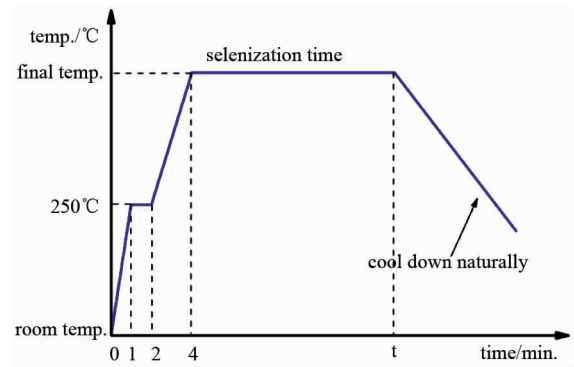


图 1 硒化 CIAS 薄膜的温度曲线

Fig. 1 Temperature profile of CIAS thin films during selenization

2 实验结果与讨论

图 2 为不同硒化温度下得到的 CIAS 薄膜 XRD 图谱. 如图所示, 薄膜的 (112) 主峰位置 ($2\theta = 26.8^\circ$) 大于黄铜矿结构 CIS 薄膜的 (112) 主峰位置 ($2\theta = 26.5^\circ$), 其原因是 Al 原子取代了部分 In 原子且 Al 原子半径比 In 小, 导致薄膜晶格常数减小, 从而使得主峰位置向高角度偏移, 表明成功制备了 CIAS (JCPDS 001-9810) 四元化合物薄膜 [8]. 表征 CIAS 薄膜结构的三个主峰 (112)、(204/220) 和 (116/312) 清晰可见, 说明 CIAS 薄膜仍然是黄铜矿结构 [8]. 然而, 薄膜 S500 和 S520 样品的 XRD 图谱出现微弱的二元杂相 CuSe (006) 峰, 这与 Olejník 等人的文献报导相一致 [9]. 当硒化温度提高到 540 °C 时, XRD 图谱中无其他杂相峰, 表明此时的 CIAS 薄膜是纯相的黄铜矿结构. 图 2 中的 CIAS 薄膜均显示出强烈的 (112) 择优取向, 为了获得它们的择优取向度, 定义 R_l 为薄膜 (112) 的择优取向值 [10]:

$$R_l = \frac{I_{(112)}}{\sum_{\text{all peaks}} I_{(hkl)}} \quad , \quad (1)$$

$I_{(hkl)}$ 是所有 (hkl) 峰的强度. 当 R_l 的数值是 1 时, 薄膜则完全表现出 (112) 的取向. 通过式 (1) 的计算, 得到 S500、S520 和 S540 的 R_l 分别为 0.63、0.65 和 0.69, 由此表明 CIAS 薄膜的 (112) 取向趋势伴随着硒化温度的升高而逐渐增强. 从图 2 可以看到, 薄膜 (112) 主峰的半峰宽值随着硒化温度的升高而减小, 进一步说明了提高温度可以改善 CIAS 薄膜的结晶性. 薄膜的晶粒大小可以用谢乐公式来计算 [11]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad , \quad (2)$$

其中 D 是指薄膜的晶粒大小, λ 是 X 射线波长, β 是 CIAS 薄膜 (112) 主峰的半峰宽值. 通过式 (2) 的计算得到薄膜 S500、S520 和 S540 的晶粒值均列在表 1 中. 如表 1 所示, 薄膜的晶粒大小随着硒化温度的增加而增大, 表明薄膜晶粒的生长依赖于硒化温度.

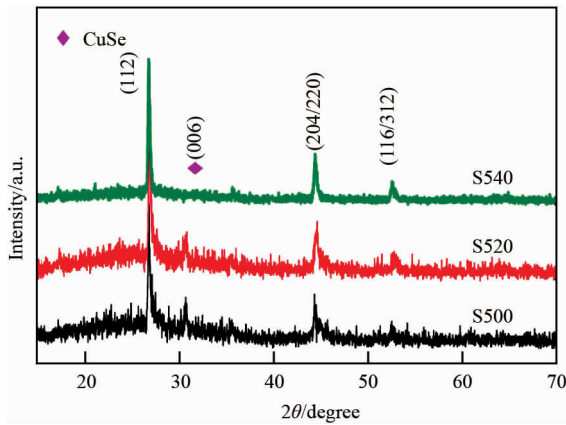


图2 不同温度下的 CIAS 薄膜 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of CIAS thin films with various selenization temperatures

对 CIAS 薄膜进行了拉曼散射测试, 图 3 是不同硒化温度下薄膜的拉曼光谱图. 如图 3 所示, 薄膜中最强的主峰在 174 cm^{-1} 对应的是 $A_1^{B^{III}C_2^{VI}}$ 黄铜矿结构下的 A_1 振动模式, 这个振动模式是由 A^I-C^{VI} 和 $B^{III}-C^{VI}$ 间的键长作用的结果^[9]. 根据 Keating 等人的扩展模型^[12], A_1 振动模式的偏移是可以表现为键长和质量的影响, 如下式所示:

$$v = \sqrt{\frac{2\alpha_{I-VI} + \alpha_{III-VI}}{M_{VI}}} \quad , \quad (3)$$

式 (3) 中 α_{X-VI} ($I = \text{Cu}, \text{III} = \text{In}$ 或 $\text{Al}, \text{VI} = \text{Se}$) 是两种元素的键强度力常数, M_{VI} 指的是硒原子的质量. 在文献报道中, CIS 薄膜的 A_1 振动模式峰位于 173 cm^{-1} , 然而 Al-Se 的键长大于 In-Se 的键长^[9], 因此在图 3 中 CIAS 薄膜的 A_1 振动模式峰 (174 cm^{-1}) 向高波数发生偏移, 这种结果表明 Al 取代了部分 In 形成了 CIAS 薄膜^[13]. 这个结果与 XRD 获得的结果一致. 此外, 图 3 中还观察到两个微弱的小峰 212 cm^{-1} 和 230 cm^{-1} , 其分别对应的是 CIAS 的 $B_2(\text{TO})$ 和 $B_2(\text{LO})$ 振动模式^[9]. 如图 3 所示, 当硒化温度为 500 和 520°C 时, 薄膜在波数 258 cm^{-1} 处出现了一个微弱峰, 与之相对应的是二元化合物 CuSe; 当温度升高到 540°C 时, 没有任何杂峰出现, 这就说明此时已经形成了纯相的 CIAS 薄膜. 另外, 从图 3 可以看到, 薄膜的 A_1 模式峰强度随着硒化温度的升高显著

增强, 进而表明薄膜的结晶性得到了明显改善. 上述这些结果表明硒化温度对薄膜的结晶性影响显著, 提升硒化温度可以减少薄膜缺陷的数量和杂相的产生, 大幅减少光生载流子的复合, 进而期望获得更好的光电性质. 对比图 2 和图 3, XRD 和拉曼测试的结果得到了相互印证.

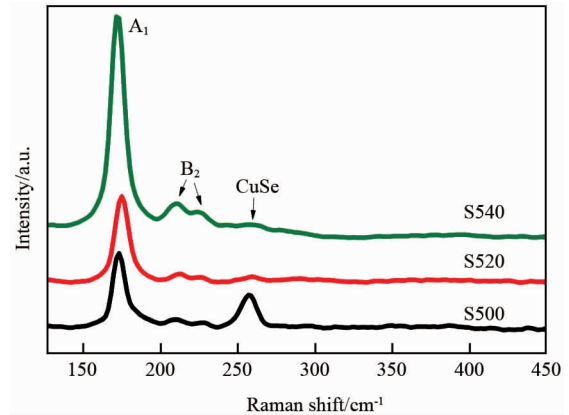


图3 不同温度下的 CIAS 薄膜拉曼光谱
Fig.3 Raman scattering spectra of CIAS thin films with various selenization temperatures

图 4(a-c) 为 SEM 观察到的不同温度下 CIAS 薄膜的表面形貌, 如图所示, 所有的薄膜表面无孔洞、平整并且致密. 当硒化温度为 500 和 520°C 时, 薄膜表面由较大的晶粒组成, 颗粒状明显, 表面较为平整. 当硒化温度升至 540°C 时, 薄膜表面晶粒继续增大, 颗粒状逐渐消失, 表面更加平整和致密, 显示其结晶性改善明显. 薄膜 S500、S520 和 S540 的平均颗粒尺寸在 $200 \sim 600 \text{ nm}$ 之间, 见表 1, 这与 XRD 计算得到的晶粒大小有一定的差异. 这是因为通过 XRD 计算得到的是单个晶粒的尺寸, 而 SEM 观察到的是很多个微晶生长在一起形成的一个颗粒, 这个结果与 J. C. González 等人用直流磁控溅射法制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜得到的结论相一致^[14]. 此外, 图 4(d) 为 S540 薄膜的截面图, 可以看出薄膜的厚度大约为 $1 \mu\text{m}$, 衬底和薄膜的界面处没有孔洞和裂缝, 接触紧密, 表明薄膜对玻璃衬底有着良好的粘附性. 因此, 通过对薄膜表面形貌和截面的分析, 说明了硒化温度对薄膜的表面形貌依然影响显著.

沿薄膜厚度方向的元素分布, 已经有文献报道, 发现较高温度下硒化得到的薄膜沿厚度方向的元素分布是比较均匀的^[15]. 因此, 我们采用 EDX 对金属前驱体薄膜和不同硒化温度的 CIAS 薄膜表面进行了组分测试, 各元素的组分比例均列在表 1 中. 有文献曾报导, 轻微的贫铜和硫族元素保持化学计量比

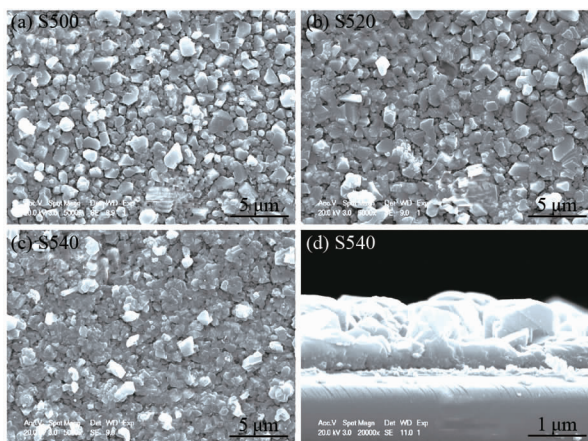


图4 不同温度钠钙玻璃衬底上的 CIAS 薄膜 SEM
Fig.4 SEM micrographs of CIAS thin films grown on SLG substrates at various selenization temperatures

的吸收层材料有利于制备高效率的太阳能电池^[16]。如表 1 所示,金属前驱体薄膜的铜含量是接近化学计量比的,硒化后的薄膜均是贫铜状态,其他金属元素组分与前驱体薄膜中的相比也有一定的减少,说明硒化温度对 CIAS 薄膜的组分影响也同样显著。如表 1 所示,硒化后的 CIAS 薄膜中的 Al 元素含量随硒化温度的升高而逐渐减小,原因是 Al 元素在硒化过程中逐渐地向衬底表面积累,这与 Liao K H 等人硒化制备 CIGS 薄膜中 Ga 元素随硒化温度的变化趋势一致^[17]。从表 1 中还可以看到,薄膜中的硒含量随硒化温度的升高而增加,其原因是当温度较低时,获得的能量较小,不足以充分扩散进入金属前驱体与之发生完全反应;随着温度逐渐升高,所获的能量增大,可以扩散更加深入使之充分反应,最后在 540 °C 时硒含量趋近于化学计量比,说明此时硒已经与金属前驱体反应完全。上述这些结果与 Tao J H 等人和 Ge J 等人报导硫化制备 Cu₂ZnSnS₄ 薄膜的各元素组分变化相一致^[18-19]。

作为薄膜太阳能电池的吸收层材料,主要体现在对可见光波段的吸收率,即薄膜的禁带宽度与太阳能光谱是否相匹配^[20]。因此,对薄膜在 200 ~ 2 500 nm 范围内进行了透射测试。CIAS 薄膜是直接

带隙材料,吸收系数 α 和禁带宽度 E_g 的关系可以用 Tauc 关系描述^[21]: $\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}$, 其中 hv 是光子能量, $(\alpha hv)^2$ 与 hv 的关系表现在图 5 中,通过线性拟合的方式,得到了不同硒化温度下的 CIAS 薄膜的禁带宽度。样品 S500、S520 和 S540 的禁带宽度分别为 1.49 eV、1.41 eV 和 1.34 eV。从图 5 的插图可以看出,CIAS 薄膜的禁带宽度随硒化温度的升高而减小,说明了硒化温度对薄膜的禁带宽度影响显著。这是因为 CIAS 薄膜体系的禁带宽度是从 1.04 eV (CuInSe₂) 到 2.67 eV (CuAlSe₂), 硒化温度升高,铝含量减少(如表 1),导致薄膜的禁带宽度向窄禁带偏移。根据第一性原理的带隙理论,多元半导体的禁带宽度是由价带顶和导带底的轨道杂化形成的^[22]。对于 CIS 薄膜来说,价带顶是 Cu 的 d 轨道和 Se 的 p 轨道杂化的结果,导带底是 In 的 s 轨道和 Se 的 p 轨道杂化的结果^[23]。对于 CIAS 薄膜,Al 原子部分取代 In 原子会影响导带底电子的重新分布,使得导带底的位置随着 Al 含量的增加逐渐向上移动,进而禁带宽度发生了变化,如图 5 所示。理论计算表明太阳能电池的最高效率匹配的禁带宽度为 1.35 eV^[1],当硒化温度为 540 °C 时,CIAS 薄膜不仅有较大的晶粒和较好的结晶性,且非常接近太阳能光谱的最佳禁带宽度,适合做薄膜太阳能电池的吸收层材料。

3 结论

报道了一种磁控溅射后硒化快速退火制备 CIAS 薄膜的方法。研究表明硒化温度对 CIAS 薄膜的结构和光学性质影响显著。XRD 和拉曼测试结果表明制备的 CIAS 薄膜具有黄铜矿结构,其结晶性对硒化温度依赖明显,硒化温度为 540 °C 时获得了纯相的 CIAS 薄膜。扫描电子显微镜观察发现 CIAS 薄膜的表面形貌随着硒化温度的上升而显著地改善,表现为大晶粒,薄膜更加平整和致密。薄膜组分分析表明 CIAS 薄膜在硒化温度为 540 °C 时得到了合适的组分比。透射光谱测试发现 CIAS 薄膜在最

表 1 CIAS 薄膜 EDAX 分析的组分比, (112) 半峰宽值,择优取向度 R_f , M 是铜、镉和铝金属元素百分比的总和

Table 1 Element composition of CIAS films estimated from EDAX spectra, the values of full width at half maximum (FWHM) of (112) peaks and R_f of CIAS thin films. Here the M is the total metal atomic percentage of Cu, In and Al

Samples	Compositions/%				Cu/(In + Al)	Al/(In + Al)	Se/M	Crystallite size (NM)	
	Cu	In	Al	Se				D (XRD)	D (SEM)
precursors	50.49	14.36	35.15	-	1.02	0.71	-	-	-
S500	27.27	10.56	20.72	41.45	0.87	0.66	0.71	34	200
S520	28.83	12.77	18.36	40.04	0.92	0.59	0.66	36	320
S540	22.11	13.92	14.86	49.01	0.76	0.52	0.96	45	600

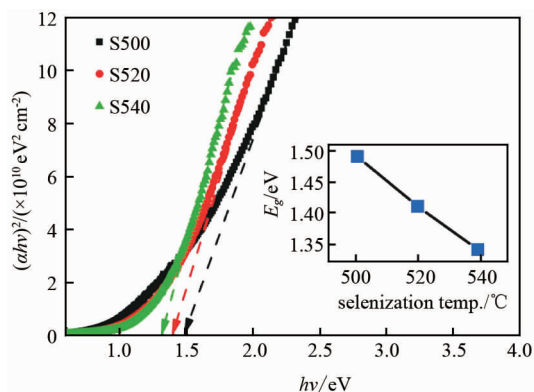


图5 不同温度下 CIAS 薄膜的 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 关系曲线图, 插图为禁带宽度与硒化温度的关系

Fig. 5 Plot of $(\alpha hv)^2$ vs. (hv) of CIAS thin films with various selenization temperatures. Inset: the band gap for CIAS thin films selenized at various selenization temperature

佳硒化温度为 540°C 时禁带宽度为 1.34 eV, 适合做薄膜太阳能电池的吸收层材料。

致谢

感谢光学组胡志高老师在透射测试方面的帮助和支持。本研究工作由国家自然科学基金项目(61474045)和国家重点基础研究项目(2013CB922300)共同资助。

References

[1] Siebentritt S. What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(6): 1471–1476.

[2] Paulson P D, Haimbodi M W, Marsillac S, et al. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ thin films and solar cells [J]. *Journal of applied physics*, 2002, **91**(12): 10153–10156.

[3] López-García J, Maffiotte C, Guillén C. Wide-bandgap $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ thin films deposited on transparent conducting oxides [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**(7): 1263–1269.

[4] Hayashi T, Minemoto T, Zoppi G, et al. Effect of composition gradient in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93**(6): 922–925.

[5] López-García J, Guillén C. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ thin films obtained by selenization of evaporated metallic precursor layers [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(7): 2240–2243.

[6] Prasher D, Rajaram P. Growth and characterization of electrodeposited $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(19): 6252–6257.

[7] Kavitha B, Dhanam M. Study of chemical bath deposited $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ thin films as an alternate candidate for solar cells [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2009, **10**(5): 652–656.

[8] López-García J, Placidi M, Fontané X, et al. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ thin film solar cells with depth gradient composition prepared by selenization of evaporated metallic precursors [J], *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, **132**: 245–251.

[9] Olejník ěek J, Kamler C A, Darveau S A, et al. Formation of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ thin films studied by Raman scattering [J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(16): 5329–5334.

[10] Fan P, Liang G X, Cai X M, et al. The influence of annealing temperature on the structural, electrical and optical properties of ion beam sputtered CuInSe_2 thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(16): 5348–5352.

[11] He J, Sun L, Zhang K, et al. Effect of post-sulfurization on the composition, structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sputtering from a single quaternary target [J]. *Applied Surface Science*, 2013, **264**: 133–138.

[12] Papadimitriou D, Esser N, Xue C. Structural properties of chalcopyrite thin films studied by Raman spectroscopy [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2005, **242**(13): 2633–2643.

[13] Huang K C, Liu C L, Hung P K, et al. Influence of copper concentration in solutions on the growth mechanism and performance of electrodeposited $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, **128**: 27–35.

[14] González J C, Fernandes P A, Ribeiro G M, et al. Influence of the sulphurization time on the morphological, chemical, structural and electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ polycrystalline thin films [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, **123**: 58–64.

[15] Dwyer D, Repins I, Efsthadiadis H, et al. Selenization of co-sputtered CuInAl precursor films [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**: 598–605.

[16] Lundberg O, Edoff M, Stolt L. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **480**: 520–525.

[17] Liao K H, Su C Y, Ding Y T. Effects of Ga accumulation on the microstructure of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ thin films during selenization [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **581**: 250–256.

[18] Tao J H, Sun L, Liu J, et al. Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by the sulfurization of co-electrodeposited Cu-Zn-Sn-S precursor layers for solar cell applications [J]. *RSC Advances*, 2014, **4**: 23977–23984.

[19] Ge J, Jiang 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]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*. 2013, **32**(4): 289–294.

[20] HUANG Zhi-Peng, ZHAO Shou-Ren, SUN-Lei, et al. Voltage depend quantum efficiency measurement in property study of thin film solar cells [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (黄志鹏, 赵守仁, 孙雷, 等. 偏压量子效率测试在薄膜太阳能电池特性分析中的应用, *红外与毫米波学报* 2014, **33**(4): 395–399.

[21] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. *Physica Status Solidi (b)*. 1966, **15**(2): 627–637.

[22] Khadka D B, Kim J H. Structural transition and band gap tuning of $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ chalcogenide for photovoltaic application [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(26): 14227–14237.

[23] Chen S Y, Gong X G, Walsh A, et al. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI2 compounds [J]. *Physical Review B*, 2009, **79**: 165211.