

铜锌锡硫带边电子结构及缺陷态的光学表征

马骥驭¹, 马传贺¹, 卢小双¹, 李国帅¹, 孙琳¹, 陈晔^{1*}, 越方禹^{1*}, 褚君浩^{1,2}

(1. 华东师范大学 物理与电子科学学院 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241;
2. 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)

摘要: 利用吸收、光电流和光致发光等光谱表征并结合理论报道, 分析了缺陷态丰富的铜锌锡硫半导体材料的光学带隙、带尾态和深浅杂质能级, 揭示了 Sn_{Zn} 相关的缺陷态是影响铜锌锡硫带边电子结构的关键因素, 其中高浓度的中性缺陷簇 $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ 能导致带隙明显窄化, 而离子性缺陷簇 $[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ 是主要的深施主缺陷态, 同时存在的大量带尾态引起带边相关的光致发光峰明显红移。贫铜富锌条件下, 适当减少锡含量, 可有效抑制与 Sn_{Zn} 相关的缺陷簇, 并避免带隙的窄化。

关键词: 禁带宽度; 半导体缺陷; 光谱表征; 铜锌锡硫
中图分类号: O474 **文献标识码:** A

Optical characterization of bandedge electronic structure and defect states in Cu_2ZnSnS_4

MA Su-Yu¹, MA Chuan-He¹, LU Xiao-Shuang¹, LI Guo-Shuai¹, SUN Lin¹, CHEN Ye^{1*}, YUE Fang-Yu^{1*}, CHU Jun-Hao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China;
2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The bandedge electronic structure including the optical bandgap, band-tail states, and deep/shallow donor and acceptor levels in Cu_2ZnSnS_4 semiconductor was analyzed by absorption, photocurrent and photoluminescence spectroscopy, and the theoretical reports. It is revealed that the Sn_{Zn} -related defect in Cu_2ZnSnS_4 with abundant defect states is one of the key factors affecting the band-edge electronic structure. High concentration of the neutral defect cluster $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ can narrow the band gap substantially, while the partially-passivated (ionic) defect cluster $[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ is the main deep donor defect. A large number of band-tail states are responsible for the obvious red-shift of the bandedge-related photoluminescence transition energy. These detrimental defects related to Sn_{Zn} can be effectively suppressed by properly reducing the Sn content in the copper-poor and zinc-rich growth condition, which also avoids the narrowing of the optical bandgap of the Cu_2ZnSnS_4 absorption layer.

Key words: bandgap, semiconductor defects, spectroscopy characterization, Cu_2ZnSnS_4
PACS: 71. 20. Nr, 71. 55. -i, 78. 20. -e, 78. 55. -m

收稿日期: 2019-09-16, 修回日期: 2019-12-10

Received date: 2019-09-16, Revised date: 2019-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(61790583, 61874043, 61874045, 61574057; 61574059); 航空科学基金(201824X8001); 国家重点研发计划(2016YFB0501604)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61790583, 61874043, 61874045, 61574057, 61574059); Aeronautical Science Foundation of China (201824X8001); National Key R&D Program of China (2016YFB0501604)

作者简介(Biography): 马骥驭(1993-), 男, 安徽合肥人, 硕士生, 主要研究领域为半导体光谱学, E-mail: 51161213022@stu.ecnu.edu.cn

*通讯作者(Corresponding author): ychen@ee.ecnu.edu.cn; fyue@ee.ecnu.edu.cn

引言

四元合金化合物铜锌锡硫($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS)属于直接带隙半导体,禁带宽度约 1.50 eV,吸收系数很高($>10^4 \text{ cm}^{-1}$),作为太阳能电池吸收层厚度仅需 1~2 μm ,相比于硅太阳能电池,制备所需原材料少,成本低;同时,相比于铜钢镓硒和碲化镉等薄膜太阳能电池,铜锌锡硫半导体组成元素环保无毒、地球储量丰富,是理想的太阳能电池吸收层材料^[1]。制备 CZTS 太阳能电池的工艺方法主要有真空镀膜法和非真空镀膜法,前者包括溅射法和共蒸发法,制备的薄膜致密性好,环境污染小,但是成本较高;后者如溶胶凝胶、电化学沉积等,制备成本低,但薄膜质量较差且易对环境造成污染^[2]。到目前为止,铜锌锡硫系太阳能电池的最高转换效率仅 12.6%^[3],远低于 32% 的理论转换效率^[4-5]。除了材料生长工艺、器件制造限制因素外,Chen 等人通过第一性原理计算表明铜锌锡硫半导体存在大量的本征点缺陷态和缺陷簇^[6],会形成大量乌尔巴赫(Urbach)带尾态和浅/深缺陷能级,使得带边电子结构变得复杂,一方面会影响光生载流子的输运,同时加速光生载流子的复合,另一方面也会导致铜锌锡硫的带隙窄化,吸收边红移,这些都限制了铜锌锡硫太阳能电池光电转换效率的提高。Rey 等人认为铜-锌的无序化不是造成铜锌锡硫半导体带尾态的主要原因,而减少与 Sn_{Zn} 替位缺陷相关的 $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ 缺陷簇将会减少带尾态浓度,优化铜锌锡硫能带结构^[7]。大量文献报道铜锌锡硫半导体的光致发光谱主峰位分布在 1.15~1.30 eV 之间,远低于铜锌锡硫禁带宽度且认为辐射复合是来自于缺陷态的施主-受主对复合,或者是势能起伏引起的带尾态辐射复合^[8-10]。而对于铜锌锡硫光学带隙的测量也出现了许多不同的值,分布在 1.15~1.50 eV 之间^[8,11]。因此,系统地研究铜锌锡硫半导体的光学带隙及其窄化的原因、以及准确地分析其中的缺陷态能级及其物理来源,对于研制高效率的铜锌锡硫基薄膜太阳能电池十分关键。

利用磁控溅射金属前驱体后硫化的方法制备 CZTS 太阳能电池,工艺可控性好,薄膜质量高。基于傅里叶变换红外光谱仪,利用吸收谱、光电流谱和光致发光谱等光学表征手段对铜锌锡硫薄膜/器件进行了带边电子结构的研究。结果表明:i)高浓度的缺陷簇 $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ 会使得铜锌锡硫半导体禁带宽度减小,导致其吸收边发生明显红移,从而

使得其电池输出电压减小;ii)常规测试条件下(如稳态激发、室温环境)难以直接观测到带边电子相关的跃迁辐射,深低温下可获得源于带尾态的辐射复合,而室温下仅能观测到与缺陷态、特别是深能级缺陷态相关的发光信号;iii)在贫铜富锌组分范围内,适当降低锡组分,可以有效抑制与锡相关的缺陷簇,优化带边电子结构,提高光电转换效率。上述结果在完善铜锌锡硫半导体能带结构图的同时,有望为制备高效率的铜锌锡硫太阳能电池材料提供实验指导。

1 实验及样品

实验样品采用成熟的磁控溅射工艺制备,选用钠钙玻璃(SLG)作为衬底,磁控溅射钼(Mo)背电极,再使用纯度为 4N 的金属靶材,按照锡/锌/铜的顺序自下至上依次溅射,其溅射气压分别为 1.20 Pa、1.60 Pa、1.60 Pa,溅射时间分别为 750 s、450 s 和 240 s。选用硫粉作为硫源对分层金属前驱体进行快速热退火处理,硫化气压为 10 Torr,加热速率为 16 $^\circ\text{C}/\text{min}$,加热到 570 $^\circ\text{C}$,硫化 20 分钟后形成铜锌锡硫薄膜。再通过化学水浴法制备硫化镉(CdS)缓冲层,然后磁控溅射本征氧化锌(i-ZnO)和掺铝低阻氧化锌(AZO)作为前窗口层,最后热蒸发 Ag-Cr 上电极,得到 Ag/AZO/i-ZnO/CdS/CZTS/Mo/SLG 结构的铜锌锡硫太阳能电池。

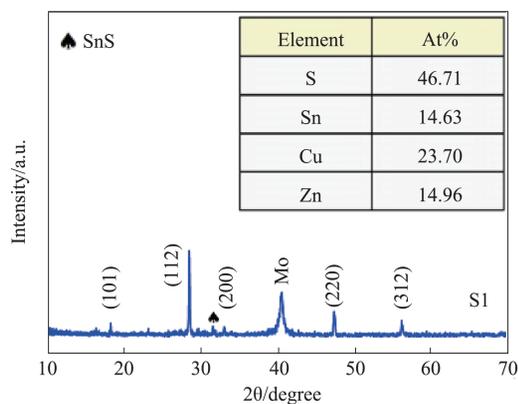


图1 CZTS 薄膜(S1)X射线衍射谱,插图为EDX确定的样品中元素比例

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of a CZTS thin film (S1). The inset gives the proportion of elements in the sample by energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy

采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪对实验样品进行结构表征。图 1 为 S1 薄膜样品的 X 射线衍射谱,样品的 (101)、(112)、(200)、(220) 以及 (312)

衍射峰均与锌黄锡矿结构的 CZTS 标准卡片 (JCPDS 26-0575) 匹配良好, 且 (112) 衍射峰峰强最大, 说明实验样品沿 (112) 晶面方向择优生长, 精细的谱峰结构说明样品结晶度良好, 且在 S1 样品中出现了微小浓度的 SnS (JCPDS 39-0354) 杂相。插图为能量色散 X 射线光谱 (EDX) 测出的 S1 样品元素的原子数比例 (At), 可计算出 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \approx 0.80$, $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1.00$ 。对于锡含量相对较少的样品 S2, 其元素组分为 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \approx 0.80$, $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1.25$ 。

所有光谱实验均基于真空型傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker 80v), 内置近红外和中红外光源, 配备了液氮冷却的锗和硅探测器, 波长覆盖范围从 $\sim 500 \text{ nm}$ 到 1700 nm 。低噪声前置放大器 (Stanford-SR560) 用于对光电流信号进行放大。光致发光谱激发源为氩离子激光器, 输出波长 514.50 nm , 最大输出功率 $\sim 2 \text{ W}$ 。测试过程中, 样品置于低温制冷系统 (Sumitomo HC-4E2), 温度可在 $4 \sim 300 \text{ K}$ 范围内连续可调。

2 结果与讨论

图 2 为 S1 薄膜样品在不同温度下的吸收谱, 可以看到温度变化对铜锌锡硫薄膜吸收谱的影响较小, 其吸收可分为三个部分, 其中 A 区对应于铜锌锡硫半导体价带到导带的吸收, 本征吸收边以下的 B 区对应于价带尾到导带尾的吸收, C 区吸收较弱, 可能与薄膜中存在的深能级缺陷有关。Tauc, Davis 和 Mott 等人提出公式^[12]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中, α 为吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为频率, A 为常数, E_g 为半导体禁带宽度, 铜锌锡硫半导体为直接带隙半导体, n 取 2^[12]。利用 $(\alpha h\nu)^2$ 对能量 $h\nu$ 作图, 将高吸收区域的直线段外推到横坐标, 如图 2 插图所示, 可获得其光学带隙约为 1.33 eV 。

图 3 是基于 S1 薄膜制备条件获得的电池结构在不同温度下的光电流谱。对各温度下的光电流谱求一阶导数谱, 其最大值约位于 1.33 eV , 与温度的依赖关系不明显。该值对应器件的光电响应截止能量, 可认为是器件结构中 CZTS 吸收层的禁带宽度, 其几乎独立于温度的依赖关系与吸收谱受温度影响较小的结果一致。需要指出的是, 该值明显低于 CZTS 在室温下的理论禁带宽度 $\sim 1.50 \text{ eV}$ (0 K 下为 1.64 eV)^[13]; 同时, 在 1.20 eV 以下的低能侧, 可以看到器件仍然存在强光电流信号, 其可能由

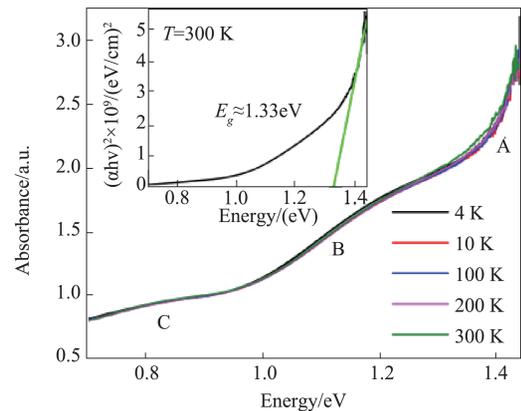


图 2 CZTS 薄膜 (S1) 在不同温度下的吸收谱, 插图为基于吸收谱获得的 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线

Fig. 2 Absorption spectra of CZTS thin film (S1) at different temperatures. The inset plots the curve of $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$

CZTS 吸收层中的深浅能级缺陷引起, 这也与图 2 中吸收谱在低能侧所观测到的结果一致。随着温度升高, 处于深浅缺陷态的局域态载流子得到热激发, 使得与缺陷态相关的低能侧 PC 信号增强。

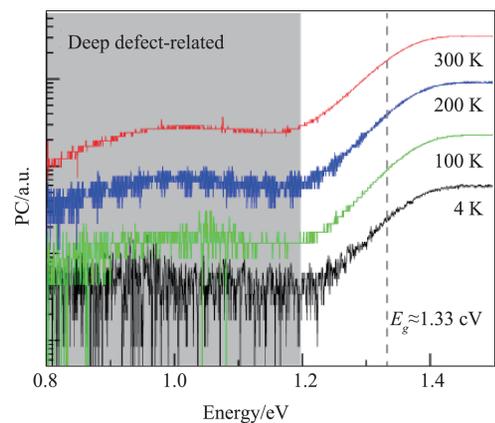


图 3 S1 器件在不同温度下的光电流谱, 阴影部分 (灰色) 表示深缺陷相关的信号

Fig. 3 Photocurrent spectra of the device S1 at different temperatures. The grey area represents the signal related to the deep defects

图 4 是 S1 薄膜在 4 K 温度下的变激发功率光致发光谱, 连续的宽光谱是多个发光信号叠加而成, 基于高斯线型拟合可见 A、B 和 C 三个发光峰, 图中阴影给出了 30 mW 激发功率下的光致发光谱拟合结果, 其中 A 峰峰位约为 1.25 eV , B 峰峰位约为 1.17 eV , C 峰峰位约为 0.84 eV 。

对各个激发功率下的光致发光谱进行拟合, 得到发光峰峰位和积分强度与激发功率的关系, 如图 5 所示。由图 5(a) 可以看到, 当激发功率小于 50

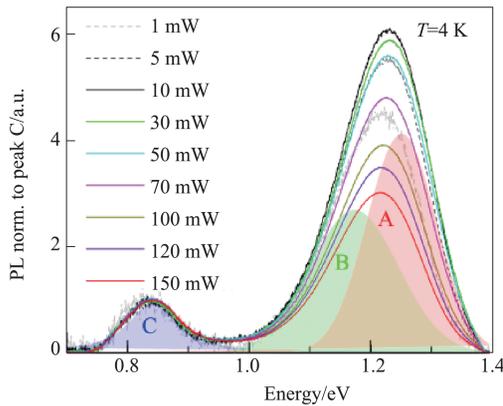


图4 S1 薄膜样品在不同激发功率下的光致发光谱(温度为 4 K)

Fig. 4 Photoluminescence spectra of S1 thin film at different excitation powers ($T=4$ K)

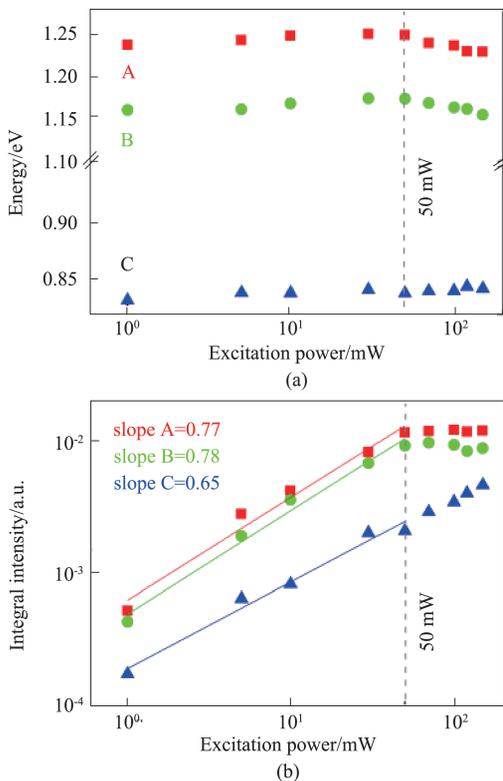


图5 4 K 温度下 S1 薄膜(a)发光峰峰位和(b)积分强度与激发功率的关系

Fig. 5 The relationship between (a) peak position and (b) integral intensity of luminescence and excitation power of S1 thin film at 4 K

mW 时,发光峰 A、B 的峰位随激发功率增加分别呈现出约 8 meV/decade 和 9 meV/decade 的蓝移,当激发功率超过 50 mW 时,发光峰 A、B 的峰位呈现出明显红移,我们认为这是温度效应所致。发光峰 C 的峰位基本不随激发功率的增加而移动,表现出深能

级发光峰的特点。由图 5(b) 可以看到,当激发功率超过 50 mW 时,发光峰 A、B 的积分强度出现饱和。对 50 mW 激发功率以下的发光峰积分强度与激发功率进行幂函数拟合:

$$I \propto P^m \quad (2)$$

其中: I 为积分强度, P 为激发功率,得到发光峰 A、B 和 C 的 m 值分别为 0.77、0.78 和 0.65,均小于 1,结合其峰位随激光功率变化的关系,说明这些发光峰都与缺陷态相关^[14]。

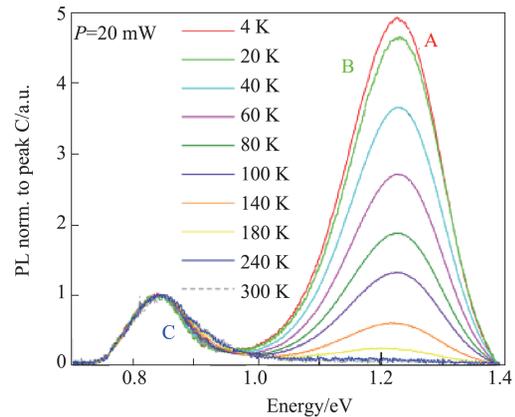


图6 20 mW 激发功率下 S1 薄膜样品在不同温度下的光致发光谱

Fig. 6 Photoluminescence spectra of S1 thin film at different temperatures at the excitation power of 20 mW

为了进一步确定发光峰的发光类型,我们研究了光致发光的温度特性,为避免因激发功率过高而导致的温度效应,激发功率设置在 20 mW (远小于图 5 中的 50 mW 临界值)。图 6 是 S1 薄膜样品在激发功率为 20 mW 时不同温度下的光致发光谱。可以看到,在不同温度下,光致发光谱依然存在很宽的三个发光峰,其中发光峰 A、B 峰位随温度上升出现红移,而发光峰 C 的峰位随温度的升高变化不明显。发光峰 A、B 在低温下随激发功率的增大出现蓝移,随温度的上升出现红移,这与文献报道的势能起伏引起的带尾辐射复合发光特点相符合^[15],而发光峰 C 的峰位几乎不随激发功率和温度的变化而变化,呈现出深能级发光峰的特点。稳态光激发下,半导体产生恒定密度的非平衡载流子,会被半导体中的各种缺陷态所俘获,当温度升高时,被缺陷态俘获的局域态载流子会热激发,借助于复合中心,发生非辐射复合,使得与缺陷态相关的辐射复合的积分强度随温度升高而降低。发光峰的积分强度与温度的关系通过阿伦尼乌斯公式拟合^[16],

$$I(T) = \frac{I_0}{\left[1 + C_1 \exp\left(-E_1/k_B T\right) + C_2 \exp\left(-E_2/k_B T\right)\right]} \quad (3)$$

式(3)中 I_0 是 0 K 下的积分强度, k_B 是玻尔兹曼常数, E_1 对应低温过程中非辐射复合通道的激活能, E_2 对应高温过程中非辐射复合通道的激活能。对不同温度下的发光谱进行拟合, 得到不同温度下各发光峰的积分强度, 并通过阿伦尼乌斯公式拟合, 如图 7 所示。拟合得到的发光峰 A 激活能为 11 meV 和 68 meV, 发光峰 B 激活能为 4 meV 和 36 meV, 而发光峰 C 只在高温过程中存在一个较高激活能的非辐射复合通道, 激活能为 66 meV。从图 6 也可以看到, 发光峰 A、B 在整个温度范围内都存在不同程度的积分强度淬灭, 而发光峰 C 属于深能级缺陷发光峰, 俘获的电子很难热激发, 所以在低温过程中积分强度淬灭不明显, 在高温过程下, 被俘获的载流子获得能量, 发生非辐射复合几率增大, 使得积分强度发生淬灭。

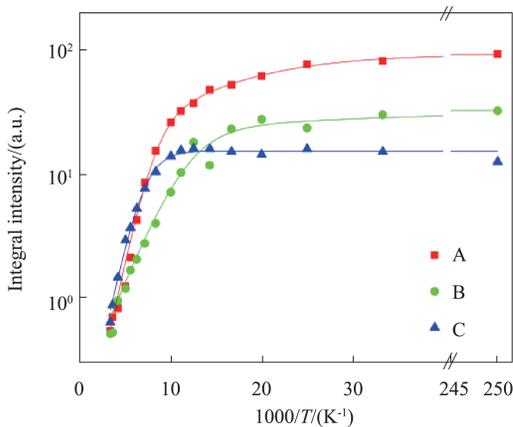


图 7 20 mW 激发功率下 S1 薄膜样品发光峰积分强度与温度的依赖关系及拟合结果

Fig. 7 Temperature dependence of the photoluminescence integral intensity of S1 thin film at the excitation power of 20 mW. The curves are fit results from equation (3)

结合 Chen 等人的第一性原理计算结果^[6]和光谱表征结果, 我们分析出较完整的铜锌锡硫半导体的带边电子结构如图 8 所示, 其中 CB 代表导带, CB tail 为导带尾, VB 代表价带, VB tail 为价带尾。四元化合物半导体存在大量空位、替位和间隙原子点缺陷, 电离能较小的点缺陷会在接近导带边和价带边的地方形成浅施主能级和浅受主能级, 当缺陷浓度较大时, 这些浅缺陷能级会与主能带边交叠形成带尾, 而电离能较大的缺陷会在禁带中央形成深能

级。库仑相互作用会使电离的点缺陷相互吸引形成缺陷簇, 同时其形成能大大降低。理论计算表明中性 $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ 缺陷簇会使导带下降 0.20 eV, 价带上升 0.15 eV, 使得铜锌锡硫半导体的禁带宽度减小^[17], 这解释了通过吸收谱和光电流谱发现铜锌锡硫半导体带隙约在 1.33 eV 左右, 而不是理论带隙 1.50 eV。靠近带边的高浓度缺陷态会形成带尾态, 使得铜锌锡硫半导体带边电子结构变得复杂。考虑到多种光谱手段获得的铜锌锡硫带隙 (~1.33 eV) 明显高于光致发光谱的最高能发光峰 A (~1.25 eV), 可以推断, 发光峰 A 应该与带尾态跃迁发光相关, 进而获得带尾态深度约 80 meV (包括导带带尾态和价带带尾态的综合贡献)。同时, 理论计算表明^[6,18], 铜锌锡硫半导体内存在相较于 V_{Cu} 而言浓度高得多的 Cu_{Zn} 点缺陷, 其充当受主而使得铜锌锡硫半导体表现为 P 型自掺杂。基于此, 我们认为上述发光峰 B 来自于导带尾到 Cu_{Zn} 受主缺陷带的辐射复合, 其相对于高能发光峰 A 的能量差约为 80 meV, 与文献报道结果 (50 ~ 120 meV^[18-19]) 比较接近。计算表明离子性的 $[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ 缺陷簇会在导带下方 0.63 eV 处形成深施主缺陷能级^[17], 而发光峰 C 的峰位为 0.84 eV, 铜锌锡硫理论禁带宽度约为 1.50 eV, 所以我们认为发光峰 C 来自于此深施主缺陷能级到价带尾的辐射复合。受探测器限制, $[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ 深施主缺陷到 Cu_{Zn} 受主缺陷带之间可能存在的辐射复合未能被有效探测到。

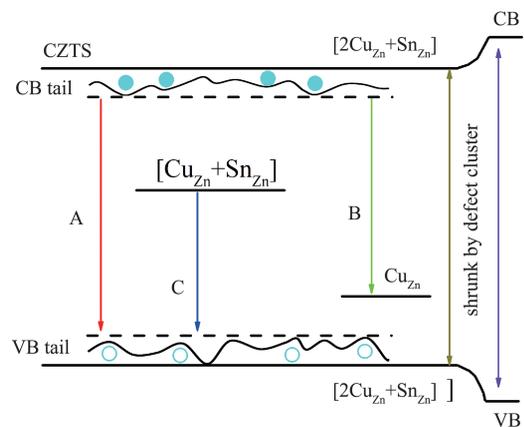


图 8 铜锌锡硫半导体带边电子结构示意图

Fig. 8 Scheme of the bandedge electronic structure of Cu_2ZnSnS_4 semiconductor

上述实验观测到的铜锌锡硫吸收层光学带隙窄化、以及带隙中存在的大量带尾态和缺陷态, 会俘获光生载流子, 同时破坏了晶格的三维周期性势

场,使得载流子的迁移率下降,特别是其中的深能级缺陷,作为有效的载流子捕获中心,大大降低了带边光生载流子的寿命,从而对电池的光电转换效率产生不利影响。考虑到上述缺陷态均与点缺陷 Sn_{Zn} 有关,在贫铜富锌的生长条件下,不难理解,改变锡含量有望调控 Sn_{Zn} 缺陷态的浓度,从而抑制与 Sn_{Zn} 有关的缺陷簇。图9(a)为贫铜富锌少锡条件下制备的电池结构(S2)光致发光谱,与S1样品结果相比较,可以看到锡相对较少的S2器件中,在光致发光最高峰出现了少许蓝移的情况下,与深能级缺陷相关的低能侧发光峰明显减小,说明 $[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ 深施主缺陷簇浓度得到了很好控制。图9(b)给出了S2的光电流谱,其一阶导数谱的最大值约位于 1.50 eV 处,这一数值对应于器件的响应截止波长(或光学带隙)。其相比于多锡的S1器件而言,该值出现了明显蓝移,而更接近铜锌锡硫理论禁带宽度,表明 $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ 缺陷簇浓度也得到了较好地抑制,进而避免了其带隙的收缩。同时需要说明的

是,在 1.20 eV 以下、与深缺陷簇有关的极弱光电流信号与光致发光谱中几乎未见相应的深能级发光基本一致,这也进一步证实了减少锡含量有效降低了与 Sn_{Zn} 相关的缺陷簇(包括离子性和中性的团簇)。

3 结论

根据吸收谱、光致发光谱以及光电流谱测试结果,并对理论计算报道,实验上观测并确定了标准锡组分制备条件下,磁控溅射铜锌锡硫半导体材料的大量带尾态、浅受主缺陷和 $[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ 深施主缺陷,其中,带尾态深度接近 80 meV、 Cu_{Zn} 受主缺陷位于价带尾上约 80 meV 处、 $[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ 深施主缺陷位于导带尾下约 410 meV。同时,高浓度的 $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ 中性团簇会使铜锌锡硫半导体带隙窄化,而导致所测样品光学带隙约为 1.33 eV。在合理组分范围内,适当的减小锡组分,能够有效抑制与 Sn_{Zn} 有关的缺陷簇,同时避免缺陷簇引起的带隙窄化,从而优化铜锌锡硫半导体带边电子结构,为研制高效率的铜锌锡硫太阳能电池提供研究基础。

References

- [1] Ravindiran M, Praveenkumar C. Status review and the future prospects of CZTS based solar cell - A novel approach on the device structure and material modeling for CZTS based photovoltaic device [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **94**: 317-329.
- [2] Kumar M, Dubey A, Adhikari N, et al. Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(11): 3134-3159.
- [3] Wang W, Winkler M T, Gunawan O, et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4** (7) : 1301465.
- [4] Guo Q J, Hillhouse H W, Agrawal R. Synthesis of Cu_2ZnSnS_4 nanocrystal ink and its use for solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(33): 11672-11673.
- [5] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32**(3): 510-519.
- [6] Chen S, Walsh A, Gong X G, et al. Classification of lattice defects in the kesterite Cu_2ZnSnS_4 and $Cu_2ZnSnSe_4$ earth-abundant solar cell absorbers [J]. *Advanced Materials*, 2013, **25**(11): 1522-1539.
- [7] Rey G, Larramona G, Bourdais S, et al. On the origin of band-tails in kesterite [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, **179**: 142-151.
- [8] Lim K S, Yu S M, Seo S, et al. Incorporation of Ge in

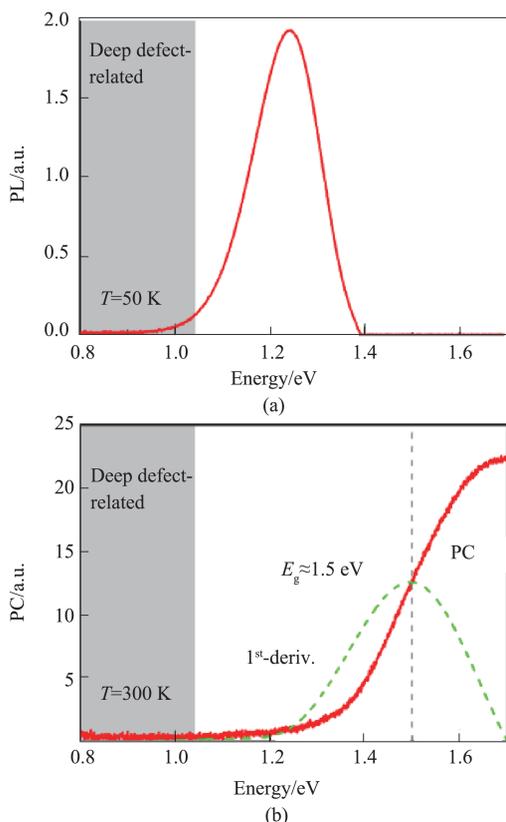


图9 (a)50 K下S2器件的光致发光谱(b)室温下S2器件的光电流谱及其一阶导数谱

Fig. 9 (a)Photoluminescence spectrum of S2 device at 50 K (b)Photocurrent spectrum and its first derivative result of S2 device at room temperature

- Cu₂ZnSnS₄ thin film in a Zn-poor composition range [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, **89**: 194–200.
- [9] Tanaka K, Miyamoto Y, Uchiki H, *et al.* Donor-acceptor pair recombination luminescence from Cu₂ZnSnS₄ bulk single crystals [J]. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2006, **203**(11): 2891–2896.
- [10] Halliday D P, Claridge R, Goodman M C J, *et al.* Luminescence of Cu₂ZnSnS₄ polycrystals described by the fluctuating potential model [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(22): 223503.
- [11] Kim C, Hong S. Band gap shift of Cu₂ZnSnS₄ thin film by residual stress [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **799**: 247–255.
- [12] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 1966, **15**(2): 627–637.
- [13] Sarswat P K, Free M L. A study of energy band gap versus temperature for Cu₂ZnSnS₄ thin films [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, **407**(1): 108–111.
- [14] Schmidt T, Lischka K, Zulehner W. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors [J]. *Physical Review B*, 1992, **45**(16): 8989–8994.
- [15] Dirnstorfer I, Wagner M, Hofmann D M, *et al.* Characterization of CuIn(Ga)Se₂ thin films – II. In-rich layers [J]. *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 1998, **168**(1): 163–175.
- [16] Davies G. The optical properties of luminescence centres in silicon [J]. *Physics Reports*, 1989, **176**(3–4): 83–188.
- [17] Chen S, Wang L-W, Walsh A, *et al.* Abundance of Cu_{zn} + Sn_{zn} and 2Cu_{zn} + Sn_{zn} defect clusters in kesterite solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(22): 223901.
- [18] Chen S, Yang J-H, Gong X G, *et al.* Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄ [J]. *Physical Review B*, 2010, **81**(24): 245204.
- [19] Lisunov K G, Guk M, Nateprov A, *et al.* Features of the acceptor band and properties of localized carriers from studies of the variable-range hopping conduction in single crystals of p-Cu₂ZnSnS₄ [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, **112**: 127–133.