

Cu₂ZnSnS₄类四元硫族半导体的理论研究^{*}

——以二元、三元、四元半导体的演化为思路

陈时友^{1,2} 龚新高^{1,†} Aron Walsh³ 魏苏淮⁴

(1 复旦大学物质计算科学教育部重点实验室 上海 200433)

(2 华东师范大学极化材料与器件教育部重点实验室 上海 200241)

(3 University College London, Department of Chemistry, UK)

(4 National Renewable Energy Laboratory, USA)

摘 要 在过去 60 多年中,人们对半导体的研究集中在一元、二元和三元半导体,最近,出于寻找新型廉价、环保、高效光伏转换材料的需要,Cu₂ZnSnS₄类 I₂-II-IV-VI₄ 型四元硫族半导体吸引了越来越多人的关注,其在光催化和热电等多方面的应用也不断被发掘。然而,对于这类四元半导体的基本性质,如晶体结构和电子结构,人们知之甚少,很多研究停留在经验阶段。在文章中,我们将首先简要回顾这类半导体的由来和在应用方面的最新进展,然后详细介绍我们对这类四元半导体的第一性原理计算研究进展,其中包括:系统研究了这类硫族半导体在从二元向三元再向四元的演化过程中晶体结构和电子能带结构变化的规律,总结了元素成分变化对其影响的化学趋势,并结合实验结果分析了这类四元半导体晶格结构表征和带隙测量中易于出现的混淆;以 Cu₂ZnSnS₄为例,我们考察了这类四元化合物相对二元、三元化合物的相稳定性和本征缺陷性质。文章介绍的研究结果将为一系列 I₂-II-IV-VI₄ 型四元半导体的深入研究提供基础。

关键词 Cu₂ZnSnS₄, 四元硫族半导体, 晶体结构, 电子结构, 缺陷, 第一性原理计算

Recent Progress in the theoretical Study of Cu₂ZnSnS₄ Semiconductor alloys

CHEN Shi-You GONG Xing-Gao Aron Walsh WEI Su-Huai

(1 Key Laboratory of Computational Physical Sciences, Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(2 Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(3 University College London, Department of Chemistry, UK)

(4 National Renewable Energy Laboratory, USA)

Abstract In the past sixty years, most of the studies about semiconductors focused on the elementary, binary and ternary semiconductors. Recently in searching for cheap, environmentally-friendly and high-efficiency solar cell absorbers, quaternary chalcogenides I₂-II-IV-VI₄, such as Cu₂ZnSnS₄, have drawn more and more attention, and their potential application as different functional materials are being explored. However, their fundamental material properties have not been well studied. In this paper, after giving a simple introduction to the history and application of I₂-II-IV-VI₄ semiconductors, we will review our first-principles calculation study on these semiconductors, which includes, (i) revealed the general rules in the change of crystal and electronic structure as the number of elements increases from 2 to 4, and found clear chemical trends in their dependence on the composition elements, (ii) discussed the possible confusion in the previous structure characterization and band gap measurement, (iii) studied the phase stability of the representative compound Cu₂ZnSnS₄ relative to the competitive binary and ternary compounds, as well as the properties of its intrinsic defects. We believe the results presented in this paper will offer the some hints for the future study of the series of I₂-II-IV-VI₄ semiconductors.

Keywords Cu₂ZnSnS₄, Quaternary chalcogenide semiconductors, Crystal and electronic structure, defects, and first-principles calculation

1 Cu₂ZnSnS₄ 半导体的由来

半导体材料是过去 60 年中最受关注的材料之一. 按照所含元素的多少, 常见半导体可以分为: 一元的元素半导体, 如 IV 族的 C, Si 和 Ge, 二元的化合物半导体, 如 III-V 族的 GaN, GaAs, InSb 和 II-VI 族的 ZnO, ZnS, CdTe, HgTe 等.

然而, 不同应用对半导体性质提出的特定要求越来越多, 这些常见半导体数量有限, 性质参数都是固定的, 往往不能满足器件设计的要求. 例如, 常见一元和二元半导体的带边位置是确定的, 如图 1 所示, 相互间存在带阶, 未必能满足器件设计对带边位置(如价带顶和导带底)的要求. 一个自然的思路是, 将现有的两种半导体混合形成合金半导体, 通过调节其成分, 连续地调控其性质参数, 如 In_xGa_{1-x}N, Al_xGa_{1-x}N, Hg_xCd_{1-x}Te 等^[1]. 但是, 对于合金半导体, 如何生长成分均匀、缺陷密度低的样品在实验上有着一定的难度.

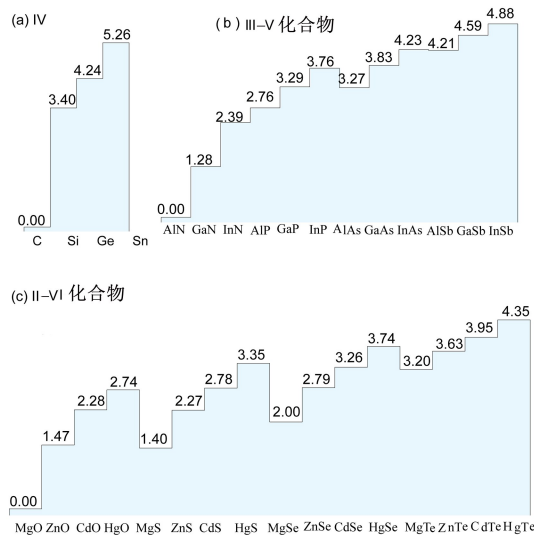


图 1 第一性原理计算的 IV 族、III-V 族和 II-VI 族半导体的价带顶相对排布图. 引自参考文献[2]

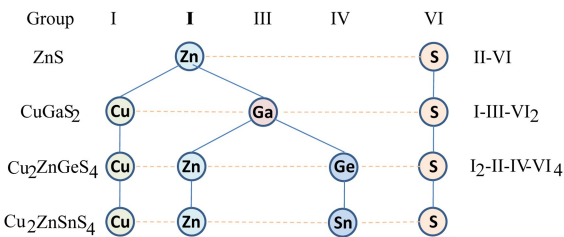


图 2 二元、三元、四元硫族半导体的演化示意图

另外一个思路是, 设计三元的化合物半导体. 在二元 II-VI 族半导体中, 将 +2 价的 II 族阳离子

(II=Zn, Cd) 替换为 +1 价的 I 族(I=Ag, Cu) 和 +3 价的 III 族(III=Al, Ga, In) 阳离子, 就得到 I-III-VI₂ 型三元半导体^[3]. 如将 ZnS 中的 Zn 替换为 Cu 和 Ga, 就得到 CuGaS₂ (如图 2 所示). 由于 II-VI 族半导体一般具有四配位的闪锌矿(zincblende) 和纤锌矿(wurtzite) 结构, 其中 VI 族阴离子总是被 4 个 II 族阳离子围绕, 而在上述替换后每个 VI 族阴离子将被 2 个 +1 价的 I 族阳离子和 2 个 +3 价的 III 族阳离子围绕, 阴离子仍处于八电子满壳层状态(满足局域的电中性, 简称八电子规则), 因此其性质与“父辈”的 II-VI 保持一定的继承关系, 如结构相似, 电子结构保持半导体特征.

这种通过阳离子替换的思路演化出新型半导体的思想有着悠久的历史, 1950 年代, Goodman 等就以八电子规则作为标准推演可能的化合物半导体, 如从 II-VI 出发得到 I-III-VI₂ 类三元半导体 CuGaS₂ 和 AgInSe₂ 等, 从 III-V 出发得到 II-IV-V₂ 类半导体^[4,5]. 1970 年代以来, 这些三元半导体被广泛用于非线性光学和光电器件中. 特别是 CuInSe₂ (带隙 1.04 eV) 和 CuGaSe₂ (带隙 1.68 eV), 由于其带隙接近单 p-n 结太阳能电池吸收层的最优带隙(1.4—1.5 eV), 受到特别关注, 通过形成 Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ 合金(简称 CIGS), 还可以进一步调节带隙, 以此合金为吸收层的薄膜太阳能电池的效率在实验室内已接近 20%^[6], 产品也已经市场化, 被认为是新一代太阳能电池.

既然二元半导体可以通过阳离子替换演化为三元半导体, 我们也可以期盼从三元半导体演化为四元半导体^[4,5]. 如图 2 所示, 在 I-III-VI₂ 型三元半导体中, 将 III 族阳离子进一步替换为 II 族和 IV 族(IV=Si, Ge, Sn) 离子, 就可以得到 I₂-II-IV-VI₄ 型四元半导体, 例如 CuGaS₂ 中 2 个 Ga 替换为 Zn 和 Ge 就得到 Cu₂ZnGeS₄, 2 个 Ga 替换为 Zn 和 Sn 就得到 Cu₂ZnSnS₄^[7-9]. 通过改变 I, II, IV, VI 族阳离子, 如 I=Cu, Ag; II=Zn, Cd; IV=Si, Ge, Sn; VI=S, Se, Te 等, 我们可以得到一大类 I₂-II-IV-VI₄ 型四元半导体^[10], 由于其阴离子总是 VI 族的, 我们称这类半导体为硫族半导体.

* 国家自然科学基金(批准号: 10934002; 1095011032; 10950110324)、国家重点基础研究计划、教育部专项基金、上海市自然科学基金(批准号: 10ZR1408800)、美国能源部基金(批准号: DE-AC36-08GO28308)资助项目

2011-03-16 收到

† 通讯联系人. Email: xggong@fudan. edu. cn

2 I₂-II-IV-VI₄型半导体的应用

2.1 在薄膜太阳能电池方面的应用

目前,两种主流的薄膜太阳能电池吸收层半导体,CIGS合金和CdTe,在面向大规模生产时受到原材料稀缺、昂贵、组成元素的毒性的约束,如CIGS中In金属非常昂贵,CdTe中的Te产量也有限,在电池发电量达到GW量级时都会出现原材料瓶颈,另外Cd还有毒性,进一步增加了生产的难度,因此,需要寻找更优的吸收层半导体。

最近15年来,出于寻找廉价、环保、高效的太阳能电池吸收层半导体的需要,人们对I₂-II-IV-VI₄类四元半导体的关注显著增多^[11-23]。其中,Cu₂ZnSnS₄(简称CZTS)和Cu₂ZnSnSe₄(简称CZTSe)半导体受到最多关注,因为其可能成为理想的吸收层半导体。这种四元材料仅包含自然界储量丰富、廉价、对环境无害的元素,例如在地壳中这些元素的丰度如下:Cu:50ppm,Zn:75 ppm,Sn:2.2 ppm,S:260 ppm,而In则仅为0.05ppm甚至更低,因此原材料成本上有很大优势^[12];另外,实验测量发现,其带隙接近1.5eV,是单结太阳能电池的最优带隙,并且,其光吸收系数很高($>10^4\text{ cm}^{-1}$)^[12-15],因而可能具有很高的光电转换效率。

1996年,日本H. Katagiri 研究组制作了第一个Cu₂ZnSnS₄太阳能电池,当时效率仅有0.66%。随后效率的上升很缓慢,相关研究也没有受到重视,直到2005年以后,关于Cu₂ZnSnS₄和Cu₂ZnSnSe₄的研究论文快速增多,电池效率也不断刷新,2006年达到5.74%,2007年达到6.77%^[13]。在表1中,我们列出了多个研究组使用不同生长方法制作的Cu₂ZnSnS₄和Cu₂ZnSnSe₄相关太阳能电池的器件参数。可以看出,材料生长合成的方法不同,得到的器件效率等性能参数有显著差别,其中,IBM的一个研究组制作的基于Cu₂ZnSn(S,Se)₄合金的太阳能电池效率达到9.66%^[22],接近可以应用的标准,极大地鼓舞了该领域的研究。另外,最近2个非常重要的突破是,IBM的研究组成功的用热蒸发的方法制作出了效率达到6.8%的Cu₂ZnSnS₄电池,并且将沉积后的退火时间由以前的3个小时减少到只要几分钟^[28];Purdue大学的研究组用hot injection方法,制作出了效率达到7.2%、基于Cu₂ZnSn(S,Se)₄合金的电池,其中合金是通过硒化Cu₂ZnSnS₄纳米晶体得到,而在一年前,基于Cu₂ZnSnS₄纳米晶体的电池效率仅为0.73%^[18,31]。随

着越来越多研究组的加入,Cu₂ZnSnS₄和Cu₂ZnSnSe₄相关太阳能电池的效率提升可能会越来越快,一个期望是其电池效率接近或超过CIGS电池。

由于Cu₂ZnSnS₄和Cu₂ZnSnSe₄在晶体结构和电子结构等性质上继承了CuInSe₂和CuGaSe₂的特征,其电池器件往往也采用与CIGS电池类似的结构,如图3所示的ZnO/CdS/Cu₂ZnSnS₄/Mo/SLG结构。材料性质和器件结构上的相似有利于较为成熟的CIGS电池工艺方便地过渡到CZTS电池上。

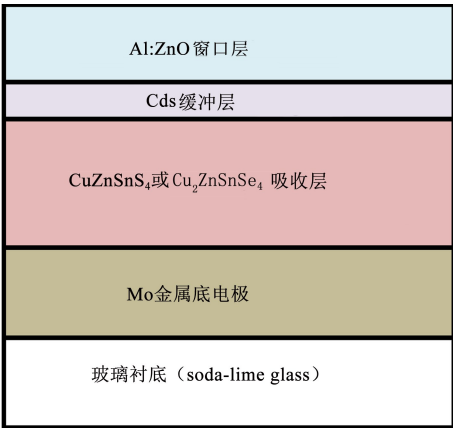


图3 Cu₂ZnSnS₄和Cu₂ZnSnSe₄薄膜太阳能电池典型器件结构示意图

作为四元半导体材料,Cu₂ZnSnS₄和Cu₂ZnSnSe₄类电池的研究也面临着许多问题和困难。比如说,合成的样品往往质量较差,成分偏离理想化学配比、不均匀以及缺陷浓度高,这些对器件性能参数的影响目前还不清楚;又比如,Cu₂ZnSnS₄的带隙1.5 eV十分接近单结电池的最优带隙,然而,实验发现,引入Se后的Cu₂ZnSn(S,Se)₄合金作为吸收层的电池效率更高(见表1)^[22],这之中的原因目前也还没有被理解。回顾Cu₂ZnSnS₄类电池近15年来的发展,大多数的研究停留在“改变合成方法或者成分、温度等条件合成材料—制作器件—测量性能参数”的层次,尽管观察到器件性能的变化,却缺乏对微观物理机制的深层理解,对器件性能的优化基于经验。正如H. Katagiri等所指出,要想进一步提高Cu₂ZnSnS₄类电池的效率,面临很多问题,其中一个非常重要的方面是需要对其基本的物理性质有清晰完整的认识^[13]。相对于四元的Cu₂ZnSnS₄,人们对CuInSe₂和CuGaSe₂等三元半导体基本物理性质的认识要透彻得多,比如其电子能带结构、本征缺陷性质、表面和界面性质等等。前期的研究表明,CIGS电池之所以能够表现出较高的效率以及优良的电学特性和稳定性,比如多晶薄膜电池效率甚至

表 1 使用不同方法制作的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 类太阳能电池的器件参数

成分	合成方法	V_{oc}/mV	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$\text{FF}/\%$	$\eta/\%$	参考文献
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	非真空电镀	563	14.8	41	3.4	[24]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	射频磁控溅射+硫化	610	17.9	62	6.77	[22]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	溶胶凝胶法沉积前驱物+硫化	575	9.69	36.4	2.03	[25]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	脉冲激光沉积	546	6.78	48	1.74	[26]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	快速共蒸发	541	13.0	59.8	4.1	[27]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	热蒸发	587	17.8	65	6.81	[28]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	hot injection 法合成纳米晶体	188	10.5	37.2	0.73	[18]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	磁控溅射法制作前驱体+硒化	35.9	20.7	43	3.2	[29]
$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_4$	等温结晶	622	15.87	60	5.9	[30]
$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$	hydrazine based solution deposition	516	28.6	65	9.66	[22]
$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$	hot injection 法合成纳米晶体	420	30.4	52.7	7.2	[31]

高于单晶的,是因为其有着独特的缺陷和界面等性质.要进一步优化 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 类电池效率或者预测其发展前景是否优于 CIGS 电池,也需要对这些基本物理性质有更多的了解.研究这样一种四元材料的基本物理性质,既要克服合成优质晶体样品的困难,也要面对四元半导体成分和结构自由度增多带来的复杂,因此,在这个领域下一步的发展中,深入探索材料基本物理性质将是一个重要的方面.

2.2 在光催化、热电方面的应用

除了在太阳能电池中的应用,这类四元硫族半导体还在光催化、热电、磁光等方面表现出了很好的应用前景.例如 $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ 和 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 在可见光的照射下可以从 Na_2S 、 K_2SO_3 溶液中产氢,有着较高的活性^[32,33]; $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 和 $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ 等被作为新型热电材料,其热电优值 ZT 在 700 K 下达到 0.65,高于大多数现有热电材料^[34-37]. 四元半导体元素种类的增多对于热电材料的设计有着独特的优势,为了获得高热电优值 ZT,需要提高材料的电导率,并降低热导率,在 $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ 四元半导体中,晶格中的 Cu_2Se_2 结构子单元控制着电导,而 CdSnSe_2 子单元不参与电导,因而可能在提高其电导的同时保持热导不变. F. Liu 等的实验发现^[35],通过增加 Cu 的化学配比,将部分的 Cd 替换为 Cu,可以引增加空穴载流子浓度,使电导率增加,同时 CdSnSe_2 子单元的有序性被破坏,使得热导率降低,综合起来该类四元半导体

可以表现出很高的热电优值 ZT. 除此之外, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{MnGeSe}_4$ 还被作为稀磁半导体、磁光乃至多铁性材料加以研究^[38-42].

2.3 制约研究和应用的问题

$\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 型四元半导体虽然具有丰富的性质,有广泛的应用前景,但是从 1960 年左右被提出并合成以来,研究进展缓慢^[4,5,10],直到最近 5 年才有了突破性的进展.这一方面是由于在一元、二元、三元半导体研究得还不透彻,应用前景发掘还不充分的情况下,人们不会在四元半导体上投入太多的精力;另一方面,四元材料生长合成和性质的复杂性使得相关的研究有较大的难度,还有很多问题没有回答.

元素的增多使得化学成分和结构自由度增多,对四元半导体的研究相对于一元、二元简单半导体而言要复杂很多.首先是如何合成出特定成分的四元半导体,如何避免二元、三元杂相的产生^[21],其成分是否满足理想配比,是否均匀,其晶体结构如何,其中阳离子如何分布、排列,这些都是没有回答清楚的问题.事实上,即使到现在, $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 晶体结构的许多独特性质也还没有被完全理解^[9,43]. 基本成分和晶体结构的不清楚也导致电学、光学等性质研究的困难.对于最为基本的半导体能带带隙的测量,虽然光学吸收、反射谱的测量能给出带隙大小,但由于样品成分偏差、缺陷多等问题,不同组测量结果差别很大,某些结果表现出反常特征.例如,以前很多

吸收谱测量显示 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 的带隙为 1.5 eV 左右^[44-46],直到 2009 年理论和进一步仔细的实验研究才揭示其带隙应在 1.0 eV 左右^[8,20].

这些基本性质研究的欠缺和研究的困难是过去四元半导体研究进展缓慢的原因,也是制约 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 在不同方面应用的普遍问题. 在过去 5 年中,我们以硫族半导体从二元向三元再向四元演化为思路,通过理论计算研究了 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 类半导体晶体结构、电子结构等基本性质变化的规律,并以 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 为例,探讨了该类四元半导体相对于二元、三元相的相稳定性和缺陷性质. 这是本文讨论的主要内容,其中,我们具体给出了几种光电和光催化相关半导体的计算结果,同时我们着重讨论理论分析得到的性质变化的化学趋势和规律,这对于所有 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 四元半导体都是普遍适用的,可以为不同方面的应用提供指导.

3 晶体结构的演化

3.1 二元、三元、四元半导体结构

对于二元 II-VI 族半导体, ZnS 结构(闪锌矿, zinc-blende)是代表性晶体结构,当 II 族阳离子被 I 族和 III 族阳离子替换变成三元 I-III-VI_2 型半导体时,其晶体结构也可以通过在闪锌矿结构中进行阳离子替换得到. 如图 4 所示, ZnS 中每个 S 周围围绕着 4 个 Zn,当 ZnS 演化为 CuGaS_2 ,每个 S 周围变为围绕着 2 个 Cu 和 2 个 Ga,这样阴阳离子附近总是保持局域电中性(即八电子规则),满足这个条件的 Cu 和 Ga 的排列有 2 种,即黄铜矿结构(chalcopyrite,简称 CH,见图 4(b),空间群 $\bar{I}42d$)和铜金合金结构(CuAu ,简称 CA,见图 4(c)). 大量的实验和理论研究表明^[3],这类 I-III-VI_2 半导体往往以黄铜矿结构为基态,这是由于 CH 结构易于容忍 I-VI 和 III-VI 键长的差别,应变能较低^[47];另一方面,这类极性半导体还存在部分的离子性,而 CH 结构也具有较 CA 结构低的静电库仑能^[48].

当 I-III-VI_2 中 2 个 III 族离子进一步被 II 和 IV 替换,形成 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 类四元半导体时,黄铜矿结构就演化为锌黄锡矿结构(kesterite,简称 KS,见图 4(d),空间群为 $\bar{I}4$);而三元时亚稳的铜金合金结构,依赖于阳离子替换方式不同可以演化为两种结构:一种是黄锡矿结构 stannite,简称 ST,见图 4(e),空间群为 $\bar{I}42m$,另一种是原胞混合的铜金合

金结构(primitive-mixed CuAu structure,简称 PMCA,见图 4(f),空间群 $\bar{I}42m$)^[9]. 这三种结构的原胞都只有 8 个原子,除这 3 种结构外, I, II, IV 族阳离子的不同排列还可以产生很多其他结构,有些也满足局域电中性条件(即八电子规则),但原胞都更大,因此,可以将锌黄锡矿、黄锡矿和 PMCA 结构看作 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 类四元半导体的三种基本结构.

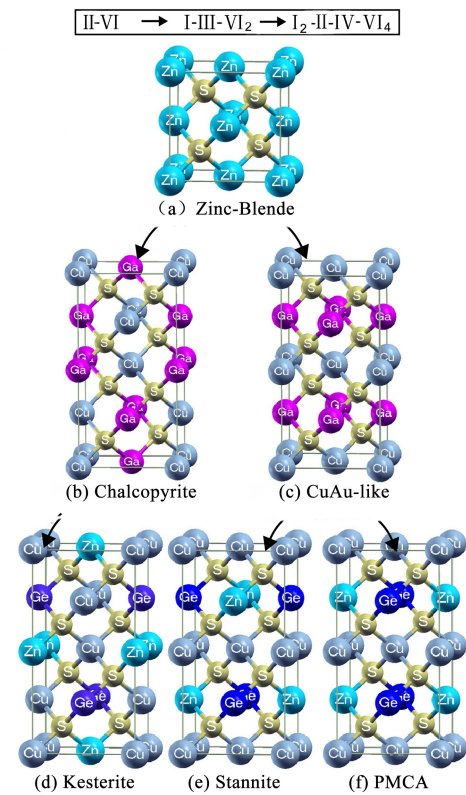


图 4 二元、三元、四元硫族半导体晶体结构演化示意图 (a) 闪锌矿结构(zinc-blende) ZnS ; (b) 黄铜矿结构(chalcopyrite) CuGaS_2 ; (c) 铜金合金结构(CuAu like) CuGaS_2 ; (d) 锌黄锡矿结构(kesterite) $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$; (e) 黄锡矿结构(stannite) $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$; (f) 混合铜金合金结构(PMCA) $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$. 引自参考文献[9]

前期的实验研究中,大多将 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 半导体表征为黄锡矿结构,对 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 有较多实验宣称是锌黄锡矿结构,也有很多宣称是黄锡矿结构,其中包括最近 3 年的实验^[8,9]. 可以说,对于 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 类四元半导体的晶体结构构型,目前还没有定论,下面我们将对三种基本结构的相对能量稳定性进行讨论.

3.2 结构的相对能量稳定性

三种基本结构在能量上的差别源自不同阳离子之间的化学价态和大小不同引起的静电库仑能和弹性应变能的差别. 如果阳离子的替换限制在元素周期表中的同行元素,如 $\text{Zn} \rightarrow \text{CuGa} \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnGe}$ 和

Cd→AgIn→Ag₂CdGe,这时 I₂-II-IV-VI₄ 中同行阳离子大小差别很小,因而结构内的离子位置弛豫较小,弹性应变能的影响可以忽略,不同结构构型的静电库仑能差别是决定相对能量稳定性的主要因素.的确,对三种结构的 Cu₂ZnGeS₄ 和 Ag₂CdSnS₄ 进行的总能计算表明^[9],从锌黄锡矿(KS)结构到黄锡矿(ST)结构再到 PMCA 结构总能依次上升,这个次序与静电库仑能的次序一致.考虑到 KS 结构由三元的 CH 结构演化而来,可以说,此时 KS 结构继承了 CH 的总能优势.这一继承关系不受阴离子的改变影响,对硫化物(S)、硒化物(Se)、碲化物(Te)普遍适用.

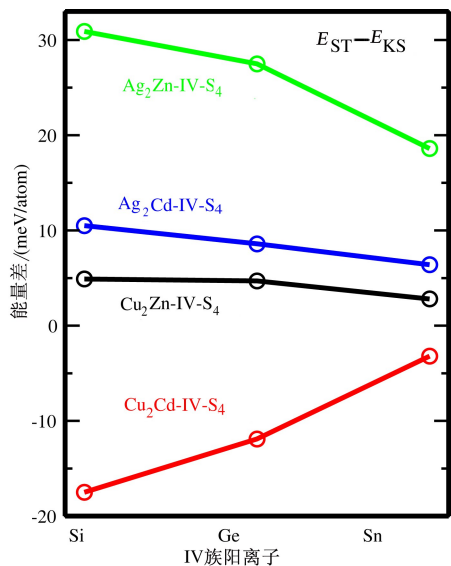


图5 黄锡矿(ST)结构和锌黄锡矿(KS)结构的能量差随 IV 族阳离子的变化. 引自参考文献[43]

当阳离子的替换拓宽到周期表的不同行时,由于阳离子大小差别引起的应变弹性能也将影响不同结构的稳定性.依赖于 I,II 和 IV 族阳离子的不同,这些半导体的基态晶体结构既可能是 KS 也可能是 ST 结构,例如 Cu₂CdGeS₄, Cu₂CdSnS₄ 以 ST 结构为基态,而 Cu₂ZnSnS₄, Ag₂CdGeS₄ 等以 KS 结构为基态^[9,43]. PMCA 结构在能量上总是较高.在图 5 中,我们绘出了 KS 和 ST 结构的相对能量差随 IV 阳离子增大的变化,可以发现能量差的绝对值随着 IV 阳离子的增大而减小.

值得指出的是,这些能量的相对稳定性次序由阳离子决定,不受硫族阴离子的改变影响,阴离子的改变只会引起相对数值的变化,不会带来次序的改变,当硫化物的 KS 结构比 ST 结构能量低时,则相应的硒(Se) 化物和碲(Te) 化物的 KS 结构能量也更低,反之亦然.

3.3 结构混淆的原因

如前所述,很多 I₂-II-IV-VI₄ 相关实验文献和数据手册中,往往宣称这类半导体呈 ST(黄锡矿)结构^[10,40-42],仅有部分实验将 Cu₂ZnSnS₄ 表征为 KS 结构.而我们的计算结果表明,多数体系以 KS 结构作为基态,仅有 Cu₂CdGeS₄ 和 Cu₂CdSnS₄ 以 ST 结构为基态.为寻找理论和实验不相符的原因,我们先看看实验上表征晶体结构的方法:首先,不同的 I₂-II-IV-VI₄ 样品被合成^[20,40-42],然后,测量这些样品的 X 射线衍射谱,并采用可能的结构模型对其进行拟合,根据拟合的符合程度判定此结构是否是样品的结构.对于这一表征方法,我们发现两方面的原因可能导致结构的混淆:

(1)ST 和 KS 结构的不同仅在于阳离子在子晶格中的不同排布,当 I 族、II 族和 IV 族阳离子在周期表同行,如 Cu,Zn 和 Ge,以及 Ag,Cd 和 Sn,其原子序数和离子大小都相近,形状因子差别不大,使得两种离子的不同排列表现出相同的衍射特征,因此常用的 X 射线衍射难以区分这些体系的 ST 和 KS 结构.图 6 中,我们给出了理论计算出的 KS 和 ST 两种结构的 Cu₂ZnSnS₄ 的 X 射线衍射谱,可以看出,两种结构的图谱十分相似.事实上,Parasyuk 及其合作者在实验中已经注意到:空间群为 I $\bar{4}2m$ 的 ST 结构和空间群为 I $\bar{4}2m$ 的 KS 结构都可以在 Cu₂ZnGeSe₄ 样品的 X 射线衍射谱拟合中给出可接受的 R- 因子^[42].

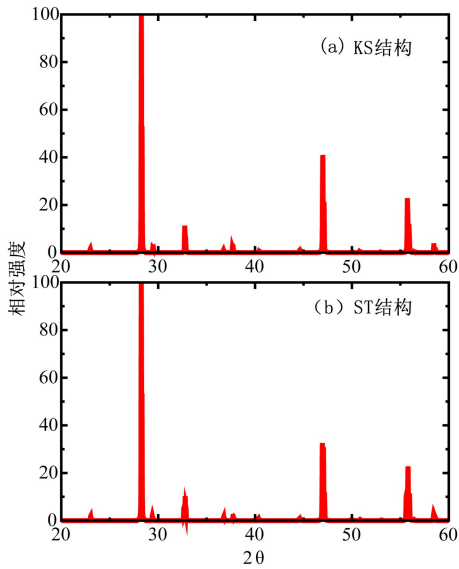


图6 对 Cu₂ZnSnS₄ 的 KS 和 ST 结构计算的 X 射线衍射谱,结构参数通过第一性原理优化得到,X 射线源采用 CuK 线(波长 0.15406 nm)

(2)除了上述实验手段方面的原因, $I_2-II-IV-VI_4$ 本身易于出现的阳离子部分无序化现象也是结构混淆的重要原因. 在 Cu_2ZnSnS_4 和 $Cu_2ZnSnSe_4$ 中, 由于 Cu 和 Zn 的相似性, KS 结构中的 (001) Cu + Zn 层内易于产生无序化. Cu + Zn 层的部分无序化使得 KS 结构表现出与 ST 一样的空间群, X 射线衍射谱难以区分. 对于 Cu_2ZnSnS_4 , 中子散射的测量显示^[49], KS 结构的确易于出现 Cu + Zn 层的部分无序化.

综合以上两方面的原因, 我们指出, 在 $I_2-II-IV-VI_4$ 类四元半导体的结构表征中, 如 X 射线衍射图谱的拟合中, 需要考察不同的结构模型; 当不同的结构模型通过衍射图谱不能区分时, 还需要结合其他的实验手段, 如中子散射、非弹性 X 射线散射等, 和理论计算结果, 以准确确定相似阳离子的占位情况.

至此, 我们对 II-VI, I-III-VI₂, $I_2-II-IV-VI_4$ 晶体结构的讨论都是围绕由立方闪锌矿结构演化而来的各种结构展开的, 如三元的 CH, CA 结构和四元的 KS, ST 及 PMCA 结构. 众所周知, II-VI 半导体还有另外一种主流结构, 即六角纤锌矿结构, 以二元纤锌矿结构为出发点, 我们也可以演化出三元的六角 CH 结构、六角 CA 结构, 以及六角 KS 结构和六角 ST 结构^[43]. 实验上多个 $I_2-II-IV-VI_4$ 半导体被发现呈六角 ST 结构, 或者高温相呈六角 ST 结构^[50-52]. 根据理论计算, 我们发现, 与上述四方结构的混淆原因类似, 六角 KS 结构也易于被混淆为六角 ST 结构; 六角 KS 结构和立方 KS 结构之间、六角 ST 结构和立方 ST 结构之间在性质上有清楚的对应关系; 对某些离子性强, IV 族阳离子小的半导体, 六角 KS 或 ST 结构较立方结构能量上更为稳定, 是体系的基态结构.

4 电子结构的演化

4.1 带隙的变化规律

在二元向三元再向四元的演化过程中, 如 ZnS, CuGaS₂ 与 Cu_2ZnGeS_4 , CdS, AgInS₂ 与 Ag₂CdSnS₄, 带隙依次显著下降, 幅度达到 1.5 eV. 这一单调下降的过程可以从图 7 中的价带顶和导带底排布图中清晰看出, 从 ZnS 到 CuGaS₂ 价带顶大幅上升, 而导带底小幅下降, 使得带隙大幅减小; 从 CuGaS₂ 到 Cu_2ZnGeS_4 价带顶保持不变, 导带底进一步小幅下降, 带隙也小幅减小. 比较不同结构的带隙, 三元 CH 结构的带隙大于 CA 结构的带隙, 这是

由于对称性的不同^[9]; 相应的, 由 CH 结构演化来的 KS 结构带隙也大于由 CA 结构演化而来的 ST 和 PMCA 结构带隙.

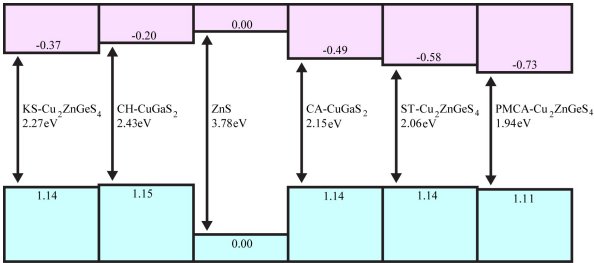


图 7 ZnS, CuGaS₂ 和 Cu_2ZnGeS_4 价带顶和导带底的排布图 (自旋轨道耦合作用未考虑). 引自参考文献[9]

闪锌矿结构 II-VI 族半导体具有直接带隙, 演化为三元 I-III-VI₂ 后, CH 和 CA 结构仍然保持直接带隙的特征; 进一步演化为 $I_2-II-IV-VI_4$ 后, KS 结构继承了 CH 结构的直接带隙特征, ST 结构也保持了 CA 结构的直接带隙, 然而, PMCA 结构的带隙变为间接带隙^[9], 如图 8 所示. PMCA 结构由于在能量上显著高于 KS 和 ST 结构, 难以稳定, 合成的 $I_2-II-IV-VI_4$ 半导体样品往往表现出直接带隙.

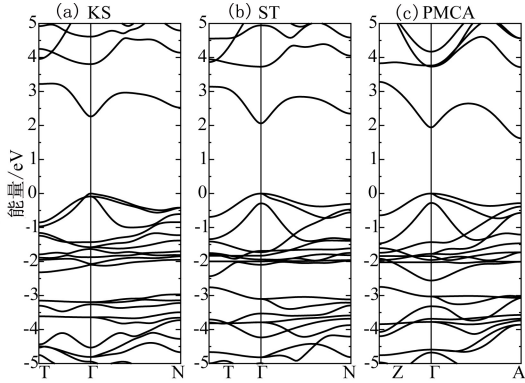


图 8 Cu_2ZnGeS_4 的电子能带结构, 沿第一 Brillouin 区内的 $T(Z): \frac{2\pi}{a}(000, 5) \rightarrow \Gamma: (000) \rightarrow N(A): \frac{2\pi}{a}(0, 50, 50, 5)$ (a) KS 结构; (b) ST 结构; (c) PMCA 结构 (其中导带已被上移, 以修正广义梯度近似(GGA)的交换关联势引起的带隙偏小误差). 引自参考文献[9]

进一步比较不同 $I_2-II-IV-VI_4$ 半导体带隙的大小, 我们发现, 带隙随不同族元素的变化有如下规律:

- I: Cu \rightarrow Ag 带隙 \uparrow
- II: Zn \rightarrow Cd 带隙 \downarrow
- IV: Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn 带隙 \downarrow
- VI: S \rightarrow Se \rightarrow Te 带隙 \downarrow

即在结构相同、其他元素不变的条件下, I 族阳离子由 Cu 变成 Ag 时带隙增大, 而当 II 族阳离子由 Zn 到 Cd, IV 族由 Si 到 Ge 到 Sn, 或者 VI 阴离子由 S

到 Se 再到 Te,带隙减小.图 9 给出了 $\text{Cu}_2\text{Zn-IV-S}_4$ 类半导体随 IV 族元素由 Si 到 Ge 再到 Sn 时带隙的变化,可以发现,不论是哪种交换关联势,计算的带隙变化趋势一致,满足上述规律.混合了 25% 的 Hartree-Fock 交换作用的杂化交换关联势 HSE 能够较为准确地计算带隙,其计算的 KS 结构 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的带隙为 1.5eV,与实验相符.

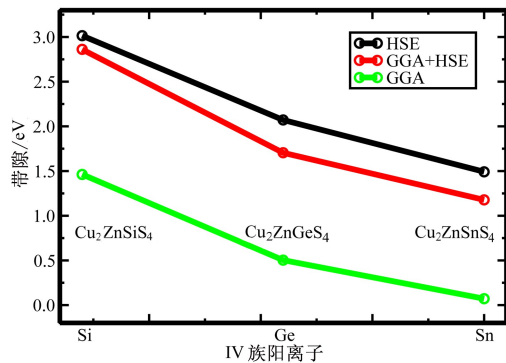


图9 采用不同交换关联势计算的 KS 结构 $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 带隙随 IV 族阳离子的变化(GGA 表示结构优化和电子结构计算均采用广义梯度近似(GGA)的交换关联势,GGA+HSE 表示结构优化采用 GGA,电子结构计算采用 HSE,交换关联势(HSE 是一种杂化交换关联势),HSE 表示二者均采用 HSE).引自参考文献[43]

根据上述规律, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 的带隙应比其相应的硫化物 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的带隙小,即小于 1.5eV,然而,在前期通过吸收谱、反射谱测量带隙的报道中,给出的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 带隙也在 1.5eV 左右^[13,44-46].为理解这一反常现象,我们对 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 进行了基于不同交换关联势的带隙计算,发现 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 的带隙应在 1.0eV 左右,这与一些光致发光谱中的峰位相符^[53].我们指出:通过拟合吸收谱、反射谱曲线来确定带隙,受样品质量和杂相共存等问题的干扰,在选择拟合范围时存在一定的随意性,会得到过高的带隙.这一预测今年已由 S. Ahn 等在实验上证实^[20], $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 的带隙在 1eV 左右.

上述规律为调控 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 类半导体的带隙提供了清晰的理论指导,通过改变 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 半导体的组成元素,如 I=Cu,Ag;II=Zn,Cd;IV=Si,Ge,Sn;VI=S,Se,Te;其带隙可以覆盖 0 到 3.4eV,基本可覆盖整个可见光区域.然而,这些化学趋势的机理目前还没有讨论,下一节我们将根据能带成分的分析给出解释.

4.2 电子能带成分分析

根据计算的电子态密度(见图 10)、价带顶和导

带底波函数的分析,我们发现,不同的 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 类四元半导体在电子能带成分上表现出类似的特征:

(1)价带顶主要是 VI 族阴离子的 p 轨道和 I 族阳离子(Cu 或 Ag)的 d 轨道 p-d 杂化的反键态成分.以 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 为例,如图 10 所示,价带顶部有明显的 Cu 和 S 的 p-d 杂化,杂化推高反键态能级,从而使得价带顶上移.根据这一价带的移动,我们可以解释 I-III-VI_2 和 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 半导体的价带顶显著高于相应的 II-VI 半导体,比如 CuGaS_2 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的都高于 ZnS (见图 7);另外,也可以解释 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 半导体在 I 族阳离子由 Cu 变 Ag 时带隙增大的现象^[7,9].

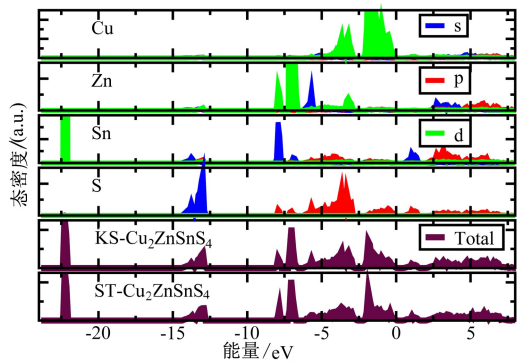


图10 KS 和 ST 结构 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的分波和总电子态密度.引自参考文献[8]

(2)导带底主要是 IV 族阳离子的 s 轨道与 VI 族阴离子 s, p 轨道杂化的反键态成分.如图 10 所示,在 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的导带底部,Sn 的 s 轨道和 S 的 p 轨道之间有明显的杂化.事实上,I 族、II 族、III 族和 IV 族阳离子的 s 轨道与阴离子的 s, p 轨道之间都有杂化,然而,由于 s 轨道能级随 $\text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{Ge}$ 和 $\text{Ag} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Sn}$ 依次下降,I 族和 II 族阳离子对应的态能级较高,对导带底部态波函数的贡献较小,而 III 族和 IV 族阳离子的态能级较低,贡献较大.

根据上述能带成分分析,我们也可以解释图 6 中导带的移动,和 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 带隙随 II,IV 阳离子和 VI 阴离子增大而变小的趋势^[7,9].借助类似的能带成分分析,我们也可以理解该类四元半导体化学成分(如增加某一元素比例)和晶格常数变化时,带边位置移动和带隙的变化规律.

5 缺陷性质

虽然多元半导体在性质上更加丰富,但是其生

长合成也更加困难,包含的缺陷往往较多,这是影响其研究和应用的重要原因.在本节,我们将以 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 为例,分析 I₂-II-IV-VI₄ 四元半导体合成过程中杂相出现的可能性和缺陷性质^[54,55].

5.1 化学势空间稳定区域

由于 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 包含 4 种元素,这些元素组合还可以形成很多其他的二元、三元、四元化合物,例如 CuS , Cu_2S , ZnS , SnS , SnS_2 和 Cu_2SnS_3 等,在 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的合成过程中,当某些元素的成分比例偏高时,就会发生反应生成这些杂相化合物.我们引入元素的化学势 μ_x 来描述合成气氛中元素的含量高低, $\mu_x=0$ 表示该元素含量很高,足以形成单质材料; μ_x 越低,则表示该元素成分越少,因此,为避免合成的样品中不残留组成元素的单质,我们要求 $\mu_x<0$. 同理,为使合成的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 样品中没有杂相化合物,比如说没有 ZnS ,要求 Zn 和 S 的化学势之和小于 ZnS 的形成能,要避免上述杂相,这 4 种元素的化学势就有了一系列限制^[54,55]. 为使 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 能够形成,4 种组成元素的化学势按比例累加之和必须等于其形成能.这意味着 4 种组成元素的化学势中只有 3 种是独立的,我们选 3 种阳离子的化学势,即 μ_{Cu} , μ_{Zn} , μ_{Sn} . 由于上述限制, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 只在三维(μ_{Cu} , μ_{Zn} , μ_{Sn}) 化学势空间中的一定区域能够稳定,如图 11(b) 所示.

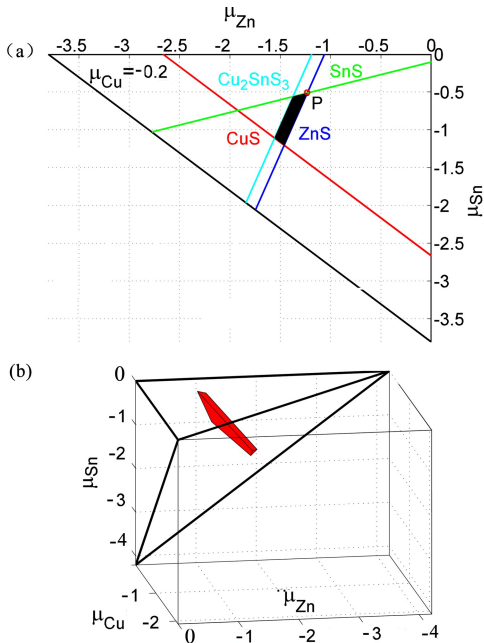


图 11 计算的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 在化学势空间的稳定区域:(a)在 $\mu_{\text{Cu}}=-0.2\text{eV}$ 平面内的截面;(b)三维视图.引自参考文献[54]

为清晰起见,我们在图 11(a)中也给出了在 $\mu_{\text{Cu}}=-0.2\text{eV}$ 平面内的稳定区域,可见,有利于

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 四元半导体单相合成的化学势范围非常窄,化学势条件稍微的改变就会导致杂相的产生,尤其是 CuS , ZnS , SnS 和 Cu_2SnS_3 . 这表明在 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 四元半导体的合成过程中,对其成分偏压的控制要非常小心,样品中很容易残留杂相.由于 ZnS 等杂相的晶体结构与 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 相似,常用的 X 射线衍射等实验手段还很难判别杂相是否存在^[20,21].

5.2 缺陷形成能

作为四元半导体, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 中可能出现的本征缺陷种类很多,比如说不同元素的空位、相互替位、间隙占位等,我们计算了其中的 13 种,发现在前述化学势稳定区域内,有些缺陷的缺陷形成能可能为负,比如说 Cu 在 Zn 上的替位 Cu_{Zn} . 若要求所有缺陷的形成能都为正,则化学势的稳定区域将进一步减小,实际上只在三维空间的一条线上^[54,55]. 这进一步表明,要合成低缺陷密度的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 晶体,需要对化学元素成分进行精确控制.

在图 12 中,我们给出了在化学势空间的稳定点 P 点,从 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的低能本征缺陷形成能随 Fermi 能级位置的变化可以看出,即使在这一稳定点, Cu_{Zn} 替位的形成能也非常小,接近零.带负电的受主缺陷形成能随 Fermi 能级位置上升而下降,而带正电的施主形成能则上升,如图 12 所示.比较施主和受主的形成能可以发现,受主缺陷的形成能要显著低于施主缺陷的形成能,表明体系中受主缺陷更易自发形成,使得样品自掺杂,表现出 p 型导电性.的确,在实验上,多个研究组观察到 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 样品有 p 型导电性^[11,56],与计算的结果相符.

比较不同的 p 型缺陷,如 Cu 空位 V_{Cu} 、 Zn 空位 V_{Zn} 、 Cu_{Zn} 和 Zn_{Sn} 替位,可以发现, Cu_{Zn} 替位的形成能是最低的,低于 V_{Cu} 的.这与三元的硫族半导体(如 CuGaSe_2 和 CuInSe_2) 中最低能的本征缺陷是 Cu 空位的情况不同,显示替位缺陷对于四元半导体更为重要.

5.3 缺陷能级

对于不同的本征缺陷,在图 13 中我们画出了计算的缺陷态能级(transition energy level). 可以看出, V_{Cu} 的离化能级较浅,而 Cu_{Zn} 的较深.由于 Cu_{Zn} 是 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 半导体最低能的缺陷,其离化能级较深对太阳能电池效率来说是不利因素.从图 13 中还可以看出,高价态缺陷的转变能级往往很深,接近带隙的中间,考虑到这些缺陷的形成能往往较高,因此在实际的样品中很难产生.

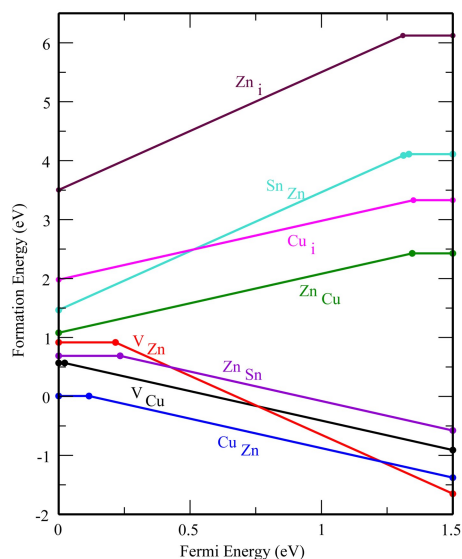


图 12 在化学势空间的 P 点(见图 11),计算的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的低能本征缺陷形成能随 Fermi 能级位置的变化(其中,变化的转折点表示缺陷带电状态的变化). 引自参考文献[54]

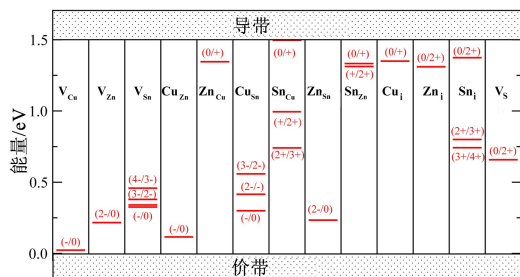


图 13 计算的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 本征缺陷的受主能级或施主能级位置. 引自参考文献[55]

除了单个缺陷,施主缺陷和受主缺陷还易于相互结合,形成缺陷对.这种结合将使得施主和受主相互补偿,施主电子从高能级的施主能级上转移到低能量的受主能级上,并且带正电的施主和带负电的受主还会相互吸引,降低静电库仑能,因此缺陷对的形成能显著低于施主和受主缺陷形成能之和.缺陷对包含与外界环境更多的元素交换,其形成能随元素化学势的改变更显著,因此,在一定的化学势条件下,样品中可能以缺陷对或缺陷簇(defect complex)为主要的缺陷形式^[55].

相互补偿的缺陷对会引起能带带边的移动,往往导致带隙减小.然而, $V_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+$ 则比较独特,它不仅使导带底下移,而且使价带顶下移.当 $V_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+$ 缺陷对在样品中大量产生时,表现为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的一个衍生相,它与纯的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 之间的能带排布呈 II 型,能带在两相的界面区弯曲,这有利于光生电子—空穴对的分离,因此有利于太阳能电池效率的提高.为使浅能级的 Cu 空位和带来良性能带弯

曲的 $V_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+$ 缺陷对成为样品的主流缺陷,以提高光电转换效率,我们可以通过调控元素的化学势来调控其形成能,例如调控合成氛围,使其富 Zn 贫 Cu,以利于这两种缺陷的产生.在实验中,人们也有这一经验,富 Zn 贫 Cu 环境下制作出来的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太阳能电池往往性能更好,效率更高^[13,16,57].

上述关于化学势稳定区域和缺陷性质的讨论都是针对 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 体系的,需要指出的是,由于晶体结构和电子能带结构成分的相似,上述趋势和结论在其他 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 半导体中也适用.

6 总结

本文讨论了硫族半导体由二元向三元再向四元,即从 II-VI 到 I-III-VI₂ 再到 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 演化过程中,晶体结构和电子能带结构变化的规律,并研究了四元半导体的相稳定性和缺陷性质.对晶体结构,我们给出了从二元闪锌矿结构到三元黄铜矿结构和铜金合金结构、再到四元锌黄锡矿结构、黄锡矿结构和混合合金结构的演化关系,并分析了不同结构能量稳定性的影响因素;对电子能带结构,我们根据能带成分分析总结了元素成分变化对带隙的影响规律.以 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 为例,我们计算了其在元素化学势空间的稳定区域和本征缺陷的性质,指出这类四元半导体易于 p 型自掺杂,元素成分控制对其合成十分重要.这些性质规律及对其机理的分析将为未来 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 类半导体作为光伏材料、光催化材料、热电材料、磁性材料等多方面的应用提供理论支持.

参考文献

[1] 何杰,夏建白. 半导体科学与技术. 北京: 科学出版社. 2007

[2] Li Y H, Walsh A, Chen S *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2009, 94: 212109

[3] Madelung O. Semiconductors: Data Handbook, Berlin: Springer, 3rd ed. , 2004

[4] Goodman C H L. J. Phys. Chem. Solids, 1958, 6: 305

[5] Pamplin B R. Nature, 1960, 188: 136

[6] Contreras M A *et al.* Prog. Photovolt: Res. Appl. , 2005, 13: 209

[7] Chen S, Gong X G, Wei S H. Phys. Rev. B, 2007, 75: 205209

[8] Chen S, Gong X G, Walsh A *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2009, 94: 041903

[9] Chen S, Gong X G, Walsh A *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 165211

- [10] Bohm M, Huber G, MacKinnon A *et al.* Physics of Ternary Compounds. New York:Springer,1985
- [11] Nakayama N,Ito K. Appl. Surf. Sci. ,1996,92:171
- [12] Scragg J J,Dale P J,Peter L M *et al.* Phys. Status Solidi B, 2008,245:1772
- [13] Katagiri H,Jimbo K,Maw W S *et al.* Thin Solid Films, 2009, 517:2455
- [14] Kishore Kumar Y B,Babu G S,Bhaskar P U *et al.* Sol. Cells, 2009,93:1230
- [15] Weber A, Krauth H,Perlt S *et al.* Thin Solid Films,2009, 517:2524
- [16] Tanaka K,Oonuki M, Moritake N *et al.* Sol. Cells,2009. 93: 583
- [17] Weber A, Schmidt S, Abou-Ras D *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2009,95:041904
- [18] Guo Q, Hillhouse H W, Agrawal R *et al.* Soc. ,2009, 131: 11672
- [19] Shavel Arbiol J,Cabot A *et al.* Soc. ,2010, 132:4514.
- [20] Ahn S,Jung S,Gwak J *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2010, 97: 021905
- [21] Redinger A, Siebentritt S. Appl. Phys. Lett. , 2010, 97: 092111
- [22] Todorov T K, Reuter K B, Mitzi D B. Adv. Mater. , 2010, 22:E156
- [23] Dai P, Shen X, Lin Z *et al.* Chem. Commun. , 2010, 46:5749
- [24] Ennaoui A *et al.* Thin Solid Films,2009, 517:2511
- [25] Tanaka K, Fukui Y, Moritake N *et al.* Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95:838
- [26] Moriya K, Tanaka K, Uchiki H. Japanese Journal of Applied Physics, 2007, 46:5780
- [27] Schubert B *et al.* Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19:93
- [28] Wang K *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2010,97:143508
- [29] Zoppi G *et al.* Prog. Photovolt: Res. Appl. 2009; 17:315
- [30] Timmo K *et al.* Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94:1889
- [31] Guo Q *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2010,132:17384
- [32] Tsuji I, Shimodaira Y, Kato H *et al.* 2010, 22:1402
- [33] Ikeda S, Nakamura T, Harada T *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. , 2010, 12:13943
- [34] Shi X Y, Huang F Q, Liu M L *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2009, 94:122103
- [35] Liu M L, Chen I W, Huang F Q *et al.* Adv. Mater. , 2009, 21:3808
- [36] Sevik C,Cagin T. Appl. Phys. Lett. , 2009,95:112105
- [37] Sevik C,Cagin T. Phys. Rev. B, 2010, 82:045202
- [38] Fries T, Shapira Y, Palacio F *et al.* Phys. Rev. B, 1997, 56:5424
- [39] Nenert G,Palstra T T M. Journal of Physics:Condensed Matter, 2009, 21:176002
- [40] Sachanyuk V P, Olekseyuk I D, Parasyuk O V. Parasyuk Phys. Status Solidi A, 2006, 203:459
- [41] Parasyuk V, Gulay L D, Romanyuk Y E *et al.* J. Alloys Compd. ,2001,329:202
- [42] Parasyuk V, Piskach L V, Romanyuk Y E *et al.* J. Alloys Compd. , 2005,397:85
- [43] Chen S, Walsh A, Luo Ye *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 82: 195203
- [44] Matsushita H, Maeda T, Katsui A *et al.* J. Cryst. Growth, 2000, 208:416
- [45] Adhi Wibowo R, Lee E S, Munir B *et al.* Phys. Status Solidi A, 2007, 204, 3373
- [46] Babu G S, Kumar Y K, Bhaskar P U *et al.* Semicond. Sci. Technol. , 2008, 23, 085023
- [47] Bernard J E, Ferreira L G , Wei S H *et al.* Phys. Rev. B, 1988, 38:6338
- [48] Magri R, Wei S H, Zunger A. Phys. Rev. B,1990,42:11388
- [49] Schorr S, Hoebler H J, Tovar M. Eur. J. Mineral. ,2007, 19: 65
- [50] Levenco S, Dumcenco D, Huang Y S *et al.* J. Appl. Phys. , 2010,108:073508
- [51] Doverspike K, Dwight K, Wold A. Chem. Mater. ,1990, 2: 194
- [52] Lu X, Zhuang Z, Peng Q *et al.* Chem. Commun. ,2011, 10: 1039
- [53] Altosaar M, Raudoja J, Timmo K *et al.* Phys. Status Solidi A, 2008,205:167
- [54] Chen S, Gong X G, Walsh A *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2010, 96:021902
- [55] Chen S, Yang J H, Gong X G *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 81: 245204
- [56] Tanaka K, Nagatomo T, Kawasaki D *et al.* J. Phys. Chem. Solids, 2005,66:1978
- [57] Ennaoui A *et al.* Thin Solid Films,2009,517:2511