

四元硫化物  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$ : 一类新颖光伏材料

范巍 曾维

Quaternary sulphides  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$ , the new type of photovoltaic materials

Fan Wei Zeng Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 068801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.068801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.068801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

溅射后硒化法制备的 CIGS 薄膜中 Ga 元素扩散研究

Gallium diffusion in CIGS thin films prepared by sequential sputtering/selenization technique

物理学报.2014, 63(11): 118802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118802>

电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层的硒硫化研究

Studies on sulpho-selenization of electrodeposited Cu-In-Ga metallic precursor

物理学报.2013, 62(23): 238801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.238801>

等离子体活化硒对电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层硒化的影响

Influences of plasma activation Se source on selenization of electrodeposited Cu-In-Ga metallic precursors

物理学报.2013, 62(7): 078801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.078801>

蓝宝石衬底上生长的  $\text{Ga}_{2+x}\text{O}_{3-x}$  薄膜的结构分析

Structrual analyses of  $\text{Ga}_{2+x}\text{O}_{3-x}$  thin films grown on sapphire substrates

物理学报.2013, 62(4): 048801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.048801>

Stage2 沉积速率对低温生长 CIGS 薄膜特性及器件的影响

Influences of deposition rate in second stage on the  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  thin film and device prepared by low-temperature process

物理学报.2013, 62(3): 038803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.038803>

# 四元硫化物 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$ : 一类新颖光伏材料\*

范巍<sup>1)†</sup> 曾雉<sup>1)2)</sup>

1) (中国科学院固体物理研究所, 中国科学院材料物理重点实验室, 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031)

2) (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2015年12月8日收到; 2016年1月3日收到修改稿)

采用第一性原理电子结构方法研究了四价过渡金属 Ti, Zr 和 Hf 替代  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 中 Sn 原子以及 Se 替代 S 原子所得到的四元硫族化合物的电子结构、光学性质和晶体结构的稳定性. 实验上用 Se 替代 CZTS 中部分 S 得到的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-x}\text{Se}_x$  (CZTSSe) 作为光吸收材料, 可以进一步提高光伏效率. 我们计算表明用 Se 替代 S 后, CZTSSe 的价带顶明显下移, 并接近 Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 价带顶位置. 与 CZTSSe 的电子结构特征一样,  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$  四元硫化物的价带顶与母体材料 CZTS 相比也向低能移动, 并接近 CIGS 价带顶位置. 由于高光伏效率要求窗口材料 ZnO、缓冲层材料和光吸收材料的价带顶和带隙满足一定的渐进的变化关系, 因此可以预见用  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$  作光吸收材料可以有效地提高甚至接近 CIGS 的光伏效率. 通过计算弹性常数和声子谱, 以及有限温度下第一性原理分子动力学模拟, 发现  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$  的结构稳定性与 CZTS 相近. 进一步计算  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$  与不同缓冲层间和窗口材料与缓冲层间的反射系数, 并讨论了 ZnSe,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , ZnS 作为缓冲层材料和  $\text{TiO}_2$  作为窗口材料对光伏效率可能的影响.

**关键词:** 四元硫化物  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$ , 元素替代效应, 太阳能电池, 第一性原理分子动力学

**PACS:** 88.40.fh, 88.40.jn, 81.05.Zx, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.65.068801

## 1 引言

自从锌黄锡矿  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 的光伏效应发现以来<sup>[1]</sup>, 以 CZTS 作为光吸收材料的太阳能电池的光伏转换效率已经达到了 8.5%<sup>[2]</sup>, 而以 Se 部分替代 S 的 CZTS(Se) 作为光吸收材料的太阳能电池的光伏转换效率由 7.2%<sup>[3,4]</sup> 提高到 12.6%<sup>[5]</sup>. 锌黄锡矿 CZTS 太阳能电池的不足之处是其开路电压小于或接近 0.6 eV, 限制其转换效率的继续提高. 作为 CIGS 的替代材料, CZTS 主要成分是地球上储量丰富的元素, 由于其光伏效率还没有达到 CIGS 的标准, 对 CZTS 的基本结构和性质进行深入研究十分重要. 一些理论计算表明, ZnO/CdS/CZTS 结构的太阳能电池的效率可以达

到 27%<sup>[6]</sup>, 其中一个很重要问题是为什么用 Se 取代部分 S, 光伏效率会有很大提高; 另外一个问题是为什么基于 CZTS 的太阳能电池的开路电压比较小. 由于光伏效率、开路电压和短路电流不但与光吸收材料有关, 还与缓冲层材料和窗口材料有关, 因此, 高效的太阳能电池设计应该考虑窗口材料、缓冲层材料和光吸收材料间的电子结构、光学性质、晶体结构和化学组分的相互匹配.

目前太阳能电池材料的密度泛函理论研究主要关注光吸收材料的带隙和光吸收系数以及不同点缺陷构型和组合对带隙等电子结构性质的影响<sup>[7-10]</sup>, 对其他晶体缺陷比如晶界<sup>[11-16]</sup>、表面<sup>[17]</sup>和异质结<sup>[18,19]</sup>的第一性原理计算也有比较广泛的研究, 主要关注这些缺陷对光伏材料局部静电势、

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB933702) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fan@theory.issp.ac.cn

能带弯曲和对电子空穴复合和分离的影响. 我们最近对 CZTS 的晶界结构和表面结构的计算表明, Sn 原子的角色比较活跃, 对结构弛豫很敏感<sup>[20]</sup>. 在 CZTS 晶体内 Sn 有四个硫原子配位而显正四价, 而在晶界和表面处 Sn 原子可以有三个配位硫原子而显正二价. 由于 CZTS 的导带底主要是 Sn 的 s 电子与 S 的 p 电子杂化而形成的, 所以 Sn 原子状态的结构敏感性直接导致 CZTS 的导带底的位置和带隙大小的结构敏感性, 从而对光伏效应不利.

本文应用密度泛函理论, 计算了用四价过渡金属 Ti, Zr, Hf 取代 CZTS 的 Sn 原子得到三种光伏材料  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  (CZTiS),  $\text{Cu}_2\text{ZnZrS}_4$  (CZZrS) 和  $\text{Cu}_2\text{ZnHfS}_4$  (CZHfS) 的电子结构和光学性质, 发现它们的价带顶与 CZTS 相比更接近于 CIGS. 由于高效太阳能电池需要价带顶和带隙从窗口材料到光吸收材料的平稳过渡, 这使得 CZTiS, CZZrS 和 CZHfS 的性质更接近 CIGS, 从而可能获得与 CIGS 接近的光伏转换效率. 作为对比, 我们计算了用 Se 取代 S 后 CZTSe 的电子结构, 计算结果表明 CZTSe 的价带顶明显降低, 并接近 CIGS 价带顶, 因此解释了为什么 Se 取代 CZTS 中部分 S 以后 CZTS(Se) 太阳能电池的效率会明显提高. CZ(Ti, Zr, Hf) 的结果与 CZTSe 的相似性表明, 用 Ti, Zr, Hf 取代 Sn 与用 Se 取代 S 一样可以提高太阳能电池的光伏效率. 我们进一步研究了选择不同缓冲层材料和不同窗口材料的情况下 CZTS 与 CZ(Ti, Zr, Hf) S 的光学性质. 最后研究了 CZ(Ti, Zr, Hf) S 的结构稳定性, 主要包括弹性常数和声子谱的计算以及有限温度分子动力学的模拟.

## 2 计算和理论方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理分子动力学方法计算四元硫化物半导体光伏材料的晶体结构和电子结构, 其中自洽求解 Kohn-Sham 方程采用平面波基组<sup>[21]</sup>, 价电子与原子实相互作用通过投影缀加波方法描述<sup>[21,22]</sup>, 交换关联泛函使用基于推广梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函<sup>[23]</sup>. 作为对比我们也进行了杂化泛函 (HSE06)<sup>[24]</sup> 的电子结构和光学性质的计算. HSE06 杂化泛函的主要效应是: 增强的交换作用使得占据态向低能移动, 而非占据态的移动相对比较小, 从而导致带隙的增大. 采用线性响应理

论计算光学性质, 特别是频率相关的复介电常数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ <sup>[25]</sup>. 实际计算中我们得到的是介电常数的矩阵  $\hat{\epsilon}(\omega)$ , 忽略各向异性可以定义其对角元素的平均为  $\epsilon(\omega)$ . 根据复介电常数可以计算复折射率  $N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$ , 其中  $n(\omega)$  是折射率,  $\kappa(\omega)$  是消光系数. 与频率  $\omega$  有关的光吸收系数为  $\alpha(\omega) = 2\omega\kappa(\omega)/c$ , 正入射时的不同材料间的反射系数则用 Fresnel 方程计算:  $R(\omega) = |N_1(\omega) - N_2(\omega)|^2 / |N_1(\omega) + N_2(\omega)|^2$ , 其中  $N_1(\omega)$  和  $N_2(\omega)$  是两种材料的复折射率. 母体材料 CZTS 的结构是锌黄锡矿 (Kesterite) 结构, 空间群  $I\bar{4}$ , 晶格常数  $a = 5.427 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.871 \text{ \AA}$ . Sn 原子在晶胞中 Wyckoff 位置为  $2b(0, 0, 1/2)$ . 我们计算 Sn 原子被 Ti, Zr, Hf 取代所得到的  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnZrS}_4$  和  $\text{Cu}_2\text{ZnHfS}_4$  的结构稳定性和电子结构, 其中 Cu, Zn, Sn, S 的价电子组态分别为  $3d^{10}4s^1$ ,  $3d^{10}4s^2$ ,  $5s^25p^2$  和  $3s^23p^4$ , 而 Ti, Zr 和 Hf 的价电子构型分别是  $3p^63d^24s^2$ ,  $4s^24p^64d^25s^2$  和  $5p^65d^26s^2$ . 所有研究的晶体结构都进行晶胞和原子位置的结构优化. 作为对比和参考, 我们也平行地进行了 CIGS 和 CZTSe 的相应计算. 我们采用密度泛函微扰论计算 Hessian 矩阵然后计算动力学矩阵和声子谱 (Phonopy<sup>[26]</sup>). 为了研究结构的稳定性, 进行了在有限温度下等温 Langevin 动力学结合等压 Parrinello-Rahman 动力学的第一性原理的分子动力学模拟, 并计算和分析结构、对分布函数和角分布函数.

## 3 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$ 的电子结构

太阳能电池的设计要求从窗口材料到吸收层的价带顶逐渐抬高, 并且带隙逐渐减小. 我们采用 PBE 交换关联势和 HSE06 杂化泛函计算了 CZTS, CIGS, CdS 和 ZnO 的电子结构. 根据图 1 和表 1, ZnO/CdS/CIGS 价带顶的变化趋势比 ZnO/CdS/CZTS 更平稳, 主要是因为 CIGS 的价带顶比 CZTS 低大约 1 eV. PBE 和 HSE06 的计算给出了相近的结果. 杂化泛函的效应是价带顶向低能方向移动, 而导带底的变化比较小, 导致杂化泛函的带隙比 PBE 的大. CZTS 的价带顶太高所导致的它与 ZnO 和 CdS 电子结构的不匹配是其光伏效率比 CIGS 低的主要原因. 实验发现, 如果用 Se 取代部分 S 原子光伏效率可以提高到 12.6%<sup>[5]</sup>. 我们理

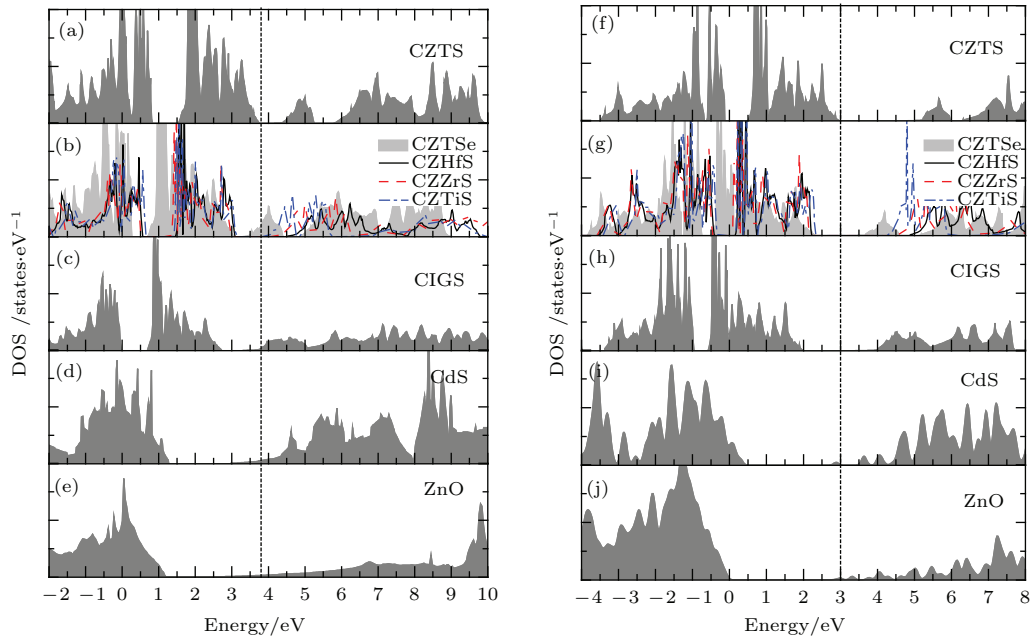


图1 (网刊彩色) ZnO, CdS, CZTS 以及 CZTiS, CZZrS, CZHfS 和 CIGS 晶体的态密度 (a)–(e) PBE 和 (f)–(j) HSE06 CZTS(CIGS), CdS, ZnO 的态密度用灰色填充, 它们是 ZnO/CdS/CZTS(CIGS) 异质结构的组成部分; 垂直虚线是 CZTS 费米能位置, 也用来作为比较不同材料价带顶位置的参考线

Fig. 1. (color online) The density of states (DOS) in the crystals of ZnO, CdS, CZTS, CZTiS, CZZrS, CZHfS and CIGS with (a)–(e) PBE and (f)–(j) HSE06. The DOS of CZTS(CIGS), CdS and ZnO are filled with gray color, which are the compounds in ZnO/CdS/CZTS(CIGS) heterogeneous junction. The vertical dash-line is the position of Fermi energy and also the reference line for the comparison of the valence-band tops of different materials.

表1 不同四元硫化物半导体光伏材料、缓冲层材料(CdS)和窗口材料(ZnO)的价带顶、导带底和带隙(单位: eV)  
Table 1. The valence-band tops, the conducting-band bottoms and the band gaps (with unit eV) of the different photovoltaics materials of quaternary sulphides and the buffer and window materials CdS and ZnO.

	PBE			HSE06		
	$E_v$	$E_c$	$E_g$	$E_v$	$E_c$	$E_g$
CIGS	2.75	3.33	0.57	2.03	2.94	0.91
CZTSe	3.05	3.26	0.21	2.39	3.12	0.73
CZTiS	3.14	3.86	0.72	2.39	4.26	1.87
CZZrS	3.00	4.07	1.08	2.16	4.50	2.34
CZHfS	3.08	4.40	1.32	2.29	4.73	2.44
CZTS	3.74	4.12	0.38	3.03	4.53	1.50
CMgTS	4.16	5.00	0.84	3.42	4.92	1.50
CZGeS	3.73	4.24	0.51	2.93	4.61	1.68
CdS	1.27	2.97	1.70	0.29	2.88	2.59
ZnO	1.20	2.00	0.80	-0.07	2.45	2.52

论计算结果(图1(b), (g))表明, 用Se取代S后价带顶明显减小并接近CIGS的价带顶, 这表明用Se取代S有利于提高光伏效率, 另外一方面由于CZTSe

的带隙比CZTS小, Se完全替代S光伏效率提高不明显. 因此, 我们可以通过部分替代或掺杂等方法改进CZTS母体材料, 一方面使其带隙大小合适, 同时其价带顶降低并接近CIGS价带顶, 由此得到的新电池材料的效率有可能达到甚至超过CIGS的转换效率.

采用PBE广义梯度近似计算, CZTS电子结构的主要特点是在价带顶大约0.6—1.5 eV处有一个孤立的Sn(p)-S(s)杂化形成的类似于中间带的能级, 这与其荧光光谱对应的发光峰一致[27,28]. 而采用杂化泛函计算, 这个中间带能级向上移动, 使得计算的带隙与CZTS的光吸收带隙一致, 那么实验上0.6—1.5 eV的荧光峰只能解释为与特殊的点缺陷构型有关[28,29]. 最近的实验表明, 用Sn部分取代CuInS<sub>2</sub>中的In, 除了在1.2—1.6 eV的主要荧光峰以外, 在0.7—0.9 eV处发现了新的荧光发射, 显然其与Sn原子的电子态与S原子的电子态杂化有关[30]. 如果CZTS在0.6—1.5 eV的荧光峰与Cu(InSn)S<sub>2</sub>在0.7—0.9 eV处荧光峰起源相同的话, 则PBE泛函比较正确地计算了CZTS的电子态. 在后面的光学性质的研究中, 我们同时进行了

PBE和HSE06的计算,通过比较它们的结果来获得更加可靠的有关光伏材料的电子结构和光学性质特征.

在导论中我们介绍了与Sn原子有关的结构不稳定性,因此我们研究Sn原子的替代效应.自然的锡石(SnO<sub>2</sub>)中的锡原子(四价)容易被Zr, Hf, Nb, Ta等原子取代,其中Zr, Hf是四价过渡金属.我们用Ti, Zr, Hf, Ge, Pb等四价元素,以及Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W取代Sn原子,发现只有Ti, Zr, Hf, Ge取代Sn后得到的是半导体,其他均为磁性金属. CZTiS, CZZrS, CZHfS和Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub>(CZGeS)价带顶、导带底、带隙值和态密度分别总结在表1和图1(b), (g)中.从中可以发现CZTiS, CZZrS和CZHfS的价带顶比母体材料CZTS降低并接近CIGS的价带顶,同时它们的带隙(PBE)大小比较接近理想值(实际有效带隙值位于PBE值和HSE06值之间).图1(b), (g)显示CZTiS, CZZrS, CZHfS, CZTSe的价带顶偏移十分接近,因此我们预言:与Se部分取代S可以增加光伏效率一样,用Ti, Zr, Hf取代Sn作为光吸收材料,也可以进一步增加光伏效率.

根据Bader分析<sup>[31]</sup>,替代前CZTS中原子的带电荷数分别为Cu(+0.5), Zn(+1.0), Sn(+4.0), S(-1.5),其中Sn为+4价.分别进行Ti, Zr, Hf替代后,Cu, Zn的带电荷数目没有变化,而S带电荷数目变为-1.0, Ti, Zr, Hf的带电荷数目均接近+2.0,因此用通常是+4价的Ti, Zr, Hf替代Sn后的价态变为+2价.对于CZTS,价带顶附近的电子态主要是由Cu的d电子和S的p电子贡献的,它们间的杂化决定了其价带顶的位置.分波态密度显示在CZTiS, CZZrS和CZHfS中, Ti, Zr和Hf的3d, 4d和5d电子态分别对价带顶附近的电子态有比较大的贡献,他们与S的p电子的杂化是导致替代以后价带顶降低的原因.另外CZGeS的价带顶没有显著降低,仍然接近CZTS价带顶,而用二价Mg取代Zn, Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub>(CMgTS),价带顶没有降低反而抬高.从表1可知, PBE和杂化泛函HSE06给出价带顶的变化趋势相似,另外由于前面提到的原因, HSE06给出了比较大的带隙.能带结构计算表明CZTiS, CZZrS和CZHfS是间接带隙半导体(图2),而CMgTS和CZGeS是直接带隙半导体.

图1和表1所反映的价带顶偏移是分别单独计算ZnO, CdS和不同的光吸收材料的电子结构而

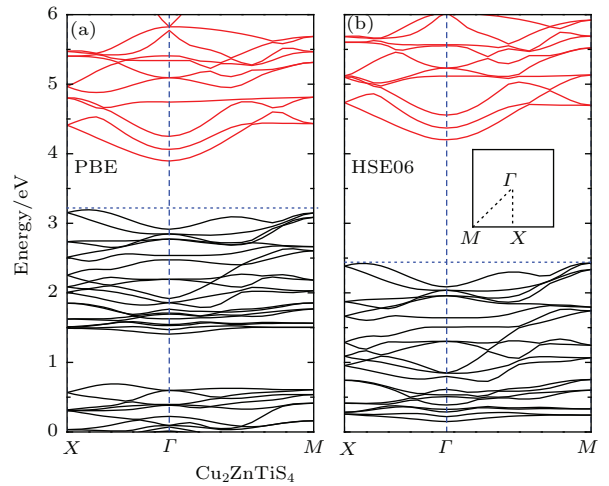


图2 (网刊彩色) CZTiS的能带结构 (a) PBE; (b) HSE06  
Fig. 2. (color online) The structure of energy band of CZTiS with (a) PBE and (b) HSE06.

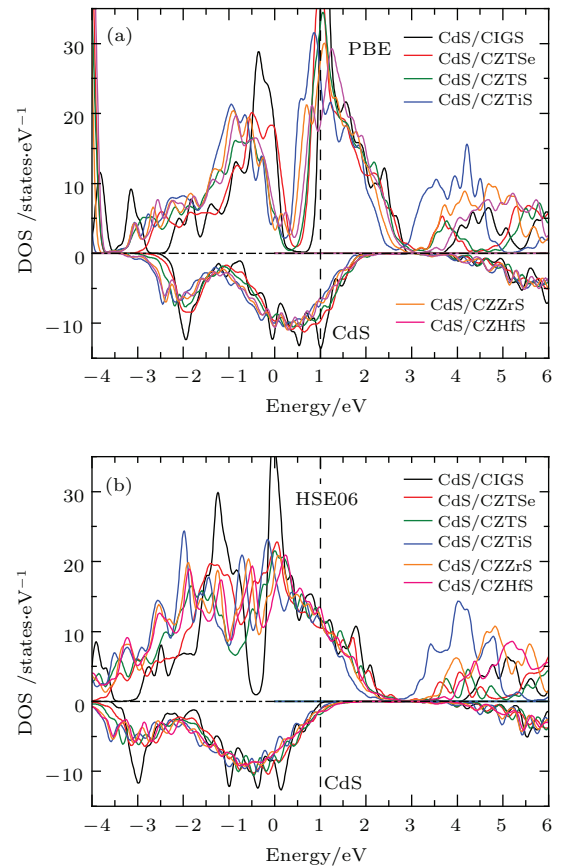


图3 (网刊彩色) CdS/PVM多层膜的分解态密度 每个图上半部分是光吸收材料PVM(CIGS, CZTSe, CZTS, CZTiS, CZZrS, CZHfS)的态密度,下半部分是不同多层膜的CdS层的态密度;垂直虚线是作为比较的参考线  
Fig. 3. (color online) (a) The decomposed DOS (PBE) of multi-layers CdS/PVM with PVM (CIGS, CZTSe, CZTS, CZTiS, CZZrS and CZHfS), the up-part is for PVM and the low-part is for CdS in different CdS/PVM multi-layers, the vertical line is the reference line; (b) the corresponding results of the HSE06 functional.

得到的. 实际的太阳能电池中它们是以 ZnO/CdS/CIGS (CZTS) 形式设计的. 为此我们设计了 CdS/CIGS, CdS/CZTS, CdS/CZTSe, CdS/CZTiS, CdS/CZZrS, CdS/CZHfS) 的超晶格结构, 它们以 [001] 方向堆垛起来, 并保持闪锌矿结构. 通过分离出 CdS 和相应光吸收材料的电子态密度, 我们得到了与图 1 相似的结果, 即 CdS/CIGS, CdS/CZTSe 的对应的价带偏移十分接近, CdS/CZTiS, CdS/CZZrS, CdS/CZHfS 的价带偏移介于 CdS/CZTS 和 CdS/CIGS 价带偏移之间. 进一步把所有不同多层膜的 CdS 的态密度对齐 (图 3), 然后比较光吸收材料的态密度, 发现所有光吸收材料的价带顶十分接近, 这说明用 Se 替代 S, 和用 Ti, Zr, Hf 替代 Sn 的价带偏移十分接近. 图 3 不能说明用 Se 替代 S 光吸收效率会提高, 以及 CZTS 效率远低于 CIGS 的光吸收效率. 在电子结构计算中, 能量的绝对比较标准是无穷远处能量为零, 不同的多层膜中 CdS 价带顶位置应该是不同的.

#### 4 Cu<sub>2</sub>Zn(Ti, Zr, Hf)S<sub>4</sub> 的光学性质

我们首先计算了 CZTS 的光吸收系数, 发现用 PBE 泛函计算出来的光吸收系数在同一能量值要

比 HSE06 的计算结果大 5—10 倍 (图 4 (a), (b)). 根据 HSE06 计算出的光吸收系数的量级与实验一致  $10^4$ — $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ . 实验上 CZTS 的光吸收主要是在可见光区域 [32], 这一点和 PBE 结果相似, 但是与 HSE06 的计算结果不同. 通过进一步比较光从真空入射到 CZTS 再反射到真空的反射系数的波长依赖关系, 我们发现根据 PBE 泛函计算出来 CZTS 的反射系数与波长的依赖关系 (图 4 (c)) 与实验有可比性, 但是反射系数的数值比实验值大 [32—34]. HSE06 泛函计算出的反射系数数值接近实验值, 但是与波长的变化关系与实验不一致. 我们进一步比较复介电常数与能量的关系  $\epsilon(\omega)$ , 发现 HSE06 杂化泛函给出的介电常数的实部  $\epsilon_1(\omega)$  和虚部  $\epsilon_2(\omega)$  的低能部分 (小于 3 eV) 与实验符合得比较好, 高能部分 (大于 3 eV) 与实验不符合, 另一方面根据 PBE 计算的  $\epsilon_2(\omega)$  的高能部分与实验符合 [35]. 作为比较, 我们计算了立方 ZnS (闪锌矿) 的介电常数, 得到了与 CZTS 类似的结果. 由此可见, 单独的 PBE 或 HSE06 泛函都不能很好地描述 CZTS 的光吸收过程. 因此, 通过同步地计算基于 PBE 和 HSE06 的光学性质 (介电常数、光吸收系数和反射系数), 比较它们的共同点来反映我们所研究的光吸收材料的光学性质的特点. 图 4 (c), (d) 给出了本

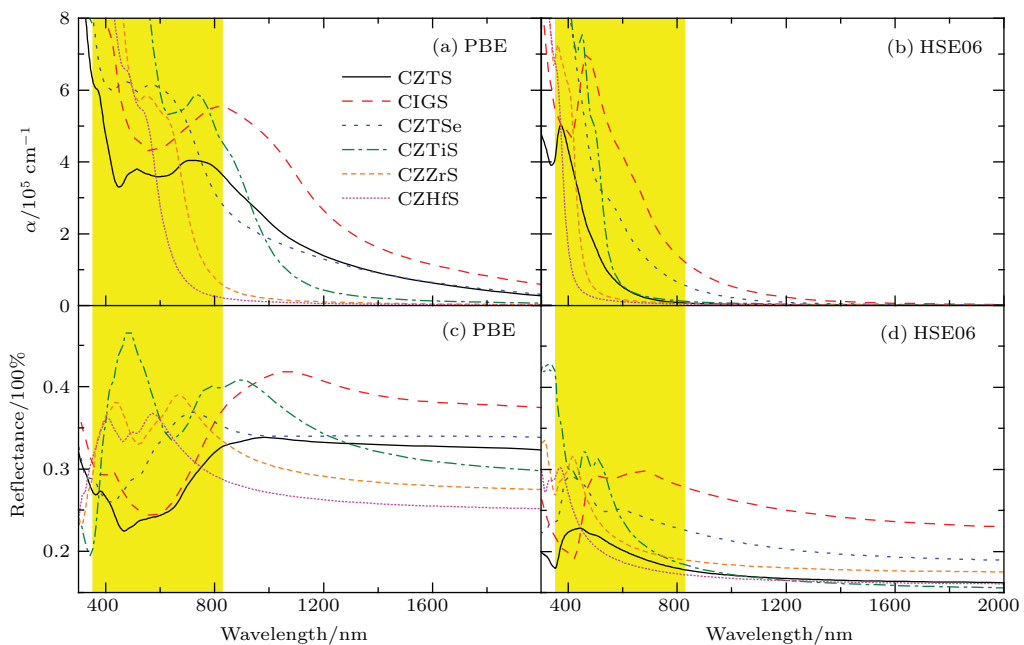


图 4 (网刊彩色) 不同光伏材料的光吸收系数 (a), (b) 和与真空间反射系数 (c), (d), 其中 (a), (c) 是 PBE 的结果, 而 (b), (d) 是 HSE06 结果, 黄色区域是可见光的波长区间

Fig. 4. (color online) (a), (b) The absorption and (c), (d) the reflectance (with vacuum) of different photovoltaics materials. The (a), (c) is the results of PBE functional and (b), (d) the results of HSE06 functional. The yellow region is the wave-length range of visible light.

文关注的光伏材料在真空中的反射系数. 由于实验上介电常数和光吸收系数是根据反射系数的数据计算出来的, 因此反射系数更适合与实验数据直接比较.

从表 1 可以看出, 本文所研究的材料可分为两类: 第一类价带顶与 CIGS 接近, 包括 CZTSe, CZTiS, CZZrS, CZHfS, 它们理论上可以采用类似于 ZnO/CdS/CIGS 的结构设计; 第二类价带顶与 CZTS 接近, 包括 CMgTS, CZGeS. 对于 CZTS, 目前普遍采用的是 ZnO/CdS/CZTS 结构设计, 我们的计算结果表明可以采用其他窗口材料和缓冲层材料来提高效率. 对于不同的光吸收材料可以考虑使用不同的缓冲层, 同为 n-型半导体的  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 视为 CdS 的替代材料 [36,37], 另外 ZnS 和 ZnSe 适当掺杂也可以成为 n-型半导体而替代 CdS. 太阳能电池设计上应该考虑不同异质界面间的反射系数, 如果反射系数低, 将会有更多的光会透过窗口材料和缓冲层材料到达吸收层. 因此我们选择了 CdS, ZnS,  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnSe, GaSe, GaS 作为可能的缓冲层

材料. 我们又进一步计算了光从不同缓冲层入射到这些光伏材料时的反射系数, 结果显示在图 5 中. PBE 泛函和 HSE06 泛函计算结果不同之处在于: 对于 PBE 泛函主要光反射集中在可见光区域, 而对于 HSE06 泛函主要反射波长区域在紫外和深紫外区域. 对于可见光特别是蓝光和紫光, 从不同缓冲层入射到 CZTiS 均有比较大的反射系数, 从而限制了光伏效率的提高. 对于 CZTiS 可以通过其他减反射方法来弥补其反射系数大的问题. 从图 5 可以看出, ZnSe 和 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 对除了 CZTiS 外的其他材料均有比较低的反射系数, 因此可以取代 CdS 作为缓冲层材料. TiO<sub>2</sub> 也可以选择作为窗口材料, 图 6 显示了光从 ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 入射到不同缓冲层材料的反射系数. 根据图 6, PBE 泛函和 HSE06 泛函都给出了 ZnO(TiO<sub>2</sub>)/CdS 和 ZnO(TiO<sub>2</sub>)/ZnS 的反射系数接近. 通过进一步比较可以看出, PBE 给出的 ZnO/CdS(ZnS) 的反射系数小于 ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ZnSe), 与之相反, TiO<sub>2</sub>/Cd(ZnS) 的反射系数大于 TiO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (ZnSe). 对于 HSE06 泛函,

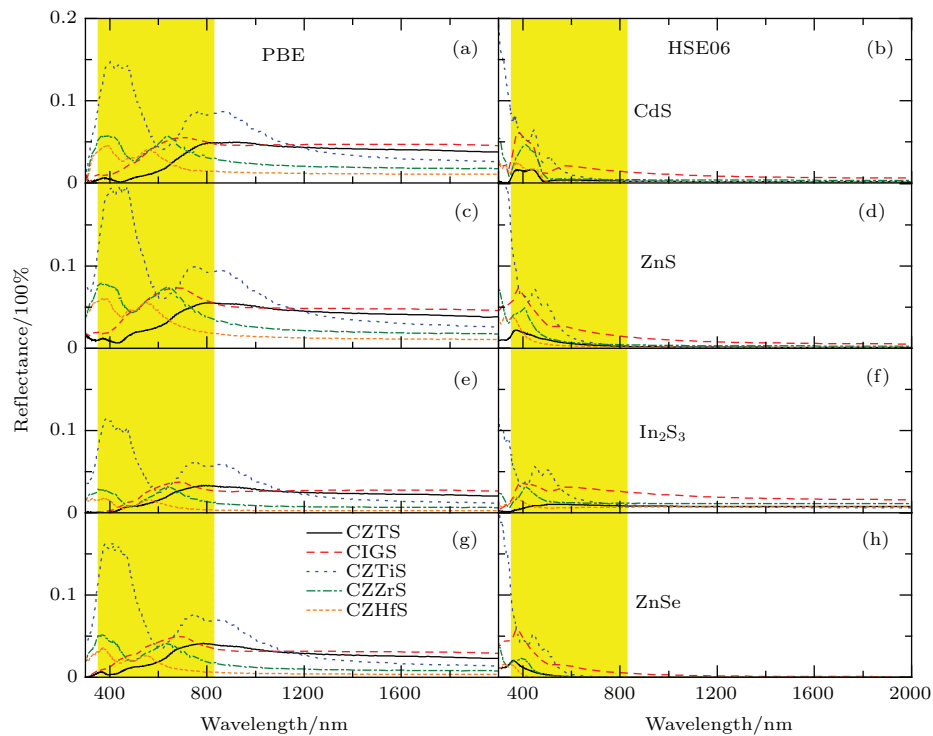


图 5 (网刊彩色) 光从不同缓冲层材料 (a), (b) CdS, (c), (d) ZnS, (e), (f) In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, (g), (h) ZnSe 入射到不同四元硫化物半导体材料的反射系数, 黄色区域是可见光波长范围, (a), (c), (e), (g) 是 PBE 的结果, (b), (d), (f), (h) 是 HSE06 结果

Fig. 5. (color online) The reflectance from the different photovoltaics materials of quaternary sulphides when light incident to these photovoltaics materials in different buffers layers: CdS (a), (b), ZnS (c), (d), In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (e), (f) and ZnSe (g), (h) respectively. Especially (a), (c), (e), (g) are the results of PBE and (b), (d), (f), (h) the results of HSE06. The yellow regions are the wave-length range of visible light.

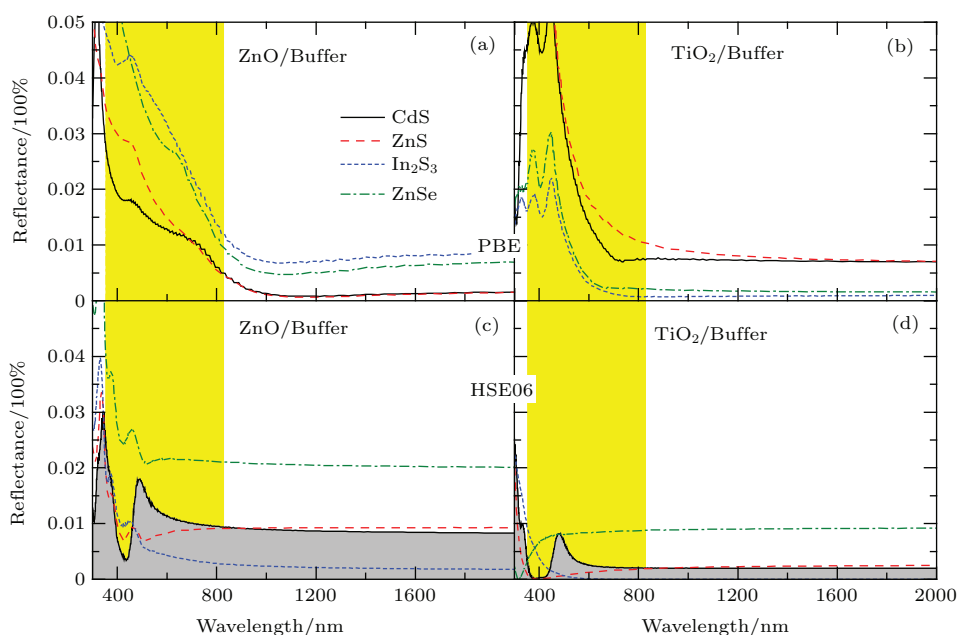


图6 (网刊彩色) 光从 ZnO (a), (c) 和 TiO<sub>2</sub> (b), (d) 入射到不同缓冲层材料的反射系数, 黄色区域是可见光波长区域, (a), (b) 是 PBE 计算结果, (c), (d) 是 HSE06 的计算结果

Fig. 6. (color online) The reflectance of different buffer layers (CdS, ZnS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnSe) when light incident to these buffers layer in window layers ZnO (a), (c) and TiO<sub>2</sub> (b), (d) respectively. Especially (a), (b) are the results of PBE functional and (c), (d) HSE06 functional. The yellow regions are the wavelength range of visible light.

ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 性质相同, 均给出 ZnO(TiO<sub>2</sub>)/CdS (ZnS) 的反射系数大于 ZnO(TiO<sub>2</sub>)/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 而小于 ZnO(TiO<sub>2</sub>)/ZnSe, 但是用 TiO<sub>2</sub> 作为窗口材料的反射系数均小于对应 ZnO 的值. PBE 泛函和 HSE06 泛函给出的一致结果是: 如果用 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 作为缓冲层材料, 同时选择 TiO<sub>2</sub> 作为窗口材料可以有效地减小界面反射. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的不利因素是其复杂的类尖晶石的晶体结构. 目前实验上 TiO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CZTS 的光伏效率不高<sup>[36]</sup>, 但 ZnO/In<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/CIGS 的效率仍可以达到 14.8%<sup>[37]</sup>.

## 5 Cu<sub>2</sub>Zn(Ti,Zr,Hf)S<sub>4</sub> 的弹性和稳定性

从薄膜制备和太阳能电池应用角度来看, 要求柔性太阳能电池的光伏材料应该有良好的力学性质. 为此, 我们计算了常用太阳能材料和我们预测的几种太阳能材料的弹性常数. 与 CdTe, CIGS 和 CZTS 一样, CZTiS, CZZrS 和 CZHfS 均有比较高的泊松比, 可以作为柔性太阳能电池的光吸收材料. 根据表 2 的弹性常数和四方结构的稳定性标准  $C_{11} - C_{12} > 0$  和  $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$ , 我们可以初步断定它们都是稳定的结构. 声子谱的计算表明它们在  $\Gamma$  点附近略微有点虚频. 图 7 给出了

相应的声子态密度, 通过态密度分析我们发现从 0—6 THz 是与 Cu, Zn, Sn, Ti, Zr, Hf 重金属的振动相关, 而 6—13 THz 与 S 原子的振动相关. 每种材料最高的振动频率分别与 S—Sn, S—Ti, S—Zr, S—Hf 键振动相关. 总体上从声子态密度(图 7)来看, CZTiS, CZZrS, CZHfS 的稳定性与 CZTS 接近.

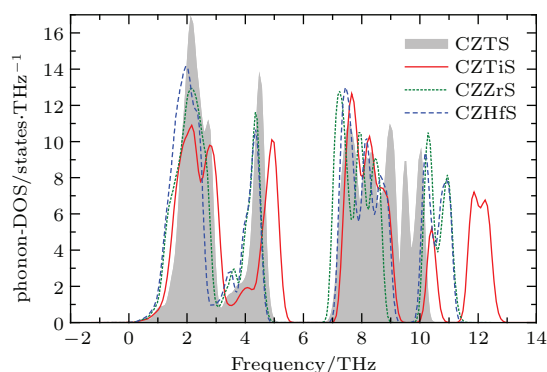


图7 (网刊彩色) 不同光伏材料的声子谱, 灰色阴影是 CZTS 的声子谱

Fig. 7. (color online) The phonon spectrum of CZTS, CZTiS, CZZrS and CZHfS, especially that of CZTS is the curve filled with gray color.

我们进一步应用第一性原理分子动力学模拟来研究它们在高温下的稳定性, 同时作为对比也进行了 CZTS 和闪锌矿 ZnS 的分子动力学模拟. 实验



表2 一些光伏材料的弹性常数的密度泛函计算值 (PBE) 和部分实验值, 单位是 GPa, 泊松比无量纲  
 Table 2. The elastic constants (GPa) and the Poisson-ratio of the photovoltaics materials studied in this work and some of conventional photovoltaics materials based on the DFT calculations with PBE functional. Some of experimental values are presented as comparisons.

	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$B$	$E_{11}$	$E_{33}$	$\nu_{12}$	$\nu_{31}$
CZTS	105.2	106.0	58.4	59.1	47.2	46.4	74.2	63.2	63.9	0.357	0.361
	109.7(a)	112.5(a)	71.3(a)	69.2(a)	45.9(a)	42.6(a)				0.394(b)	
CIGS	82.0	84.3	45.4	46.6	36.5	36.8	58.4	49.3	50.2	0.348	0.359
CdTe	70.0		40.5		25.2		50.3	40.2		0.367	
	61.5(c)		43.0(c)		19.6(c)				0.413(c)		
CZTiS	113.4	114.7	71.1	72.0	34.0	35.4	85.9	58.7	58.2	0.372	0.389
CZZrS	107.1	112.2	69.7	71.4	28.2	29.5	83.5	51.1	54.5	0.392	0.404
CZHfS	110.3	115.0	68.5	71.6	31.6	32.4	84.0	56.7	58.1	0.374	0.401
CZGeS	120.3	120.8	65.0	65.9	53.4	53.9	83.9	74.4	73.9	0.343	0.355
CMgTS	147.0	109.1	90.9	91.6	38.9	37.8	97.4	55.6	46.9	0.491	0.431
GaAs	101.9		44.4		51.1		63.6	75.0		0.303	
	119.0(d)		54.0(d)		59.6(d)				0.312(d)		
Si	154.4		56.8		75.3		89.3	123.8		0.269	
	165.7(e)		63.9(e)		79.6(e)				0.279(e)		

(a) Ref. [38], (b) Ref. [39], (c) Ref. [40] (at  $-196^\circ\text{C}$ ), (d) Ref. [41], (e) Ref. [42]

上 CZTS<sup>[42,43]</sup> 和 ZnS 的熔点分别为 1263 K 和 1600—2190 K, 其中 ZnS 在常压下熔化前, 于 1458 K 时升华<sup>[44,45]</sup>. 因此我们分别进行了 100, 800 和 1200 K 的零压下有限温度的第一性原理分子动力学模拟. 图 8 给出了 CZTS 和 CZHfS 在 100, 800 和 1200 K 时结构演化 10 ps 后的瞬时结构. 计算结果表明, 在 10 ps 的时间演化过程中, CZTiS, CZZrS 和 CZHfS 的结构在温度升高到 800 K 时一直保持稳定, 它们在高温时的结构稳定性与 CZTS 接近. 图 9 给出了它们在低温 100, 800 和高温 1200 K 时的对分布函数 (图 9(a)—(e)) 和角分布函数 (图 9(f)—(j)). 在 800 K 时热涨落导致对分布函数和角分布函数的特征峰宽度增加, 对应的 TiS<sub>4</sub>, ZrS<sub>4</sub>, HfS<sub>4</sub> 的四面体和 CZTS 中的 SnS<sub>4</sub> 四面体均发生形变, 但是晶体结构仍然保持稳定 (图 8). 对分布函数的第一峰是硫原子与最近邻金属离子的键长 (图 9(k)), CZTiS 的对分布函数与 ZnS 接近主要是因为 CZTiS 的金属离子均是 3d 过渡族金属, 有相近的原子半径. CZTS, CZZrS, CZHfS 对分布函数的第一峰均劈裂为两个, 主要原因是 Sn, Zr, Hf 的原子半径比 Cu 和 Zn 大, 使得对应键长大. 键角分布变化最大的是 60° 附近的 A2 和 A3 峰 (图 9(l)), 随着温度增加两个峰展宽并且基本融合

为一个峰. A2 峰是对应 S-M-S 和 M-S-M 角的分布函数, M 是金属 (Cu, Zn, Sn, Ti, Zr, Hf). S-M-S 和 M-S-M 角分布函数实际上分成两个峰, 其中一个 A2 峰 51°, 而另一个在 58° 与 S-S-S 和 M-M-M 对应的在 60° 的峰组成了不对称的 A3 峰. 最近的第一性原理电子结构计算表明, CZTiS, CZZrS 和 CZHfS 在低温下可能存在相分离<sup>[46]</sup>, 但室温下是否存在相分离还不是很清楚. 由于第二相所对应的晶体结构对称性比较低, 在高温下高对称性结构更加有利. 室温可以看作中等温度相, 如果对其高温相进行退火, 在晶界处可以析出的第二相可使得高温稳定相在室温下保持稳定. 但第二相的存在有可能降低光伏转换效率. 我们也可以采用 (Ti, Zr, Hf) 部分取代 Sn 的方式来稳定结构, 实际上 CZTS(Se) 就是采用 Se 部分取代 S 而得到的. Ti, Zr, Hf 与铜的硫化物组成的具有高晶体对称性的合金中: CuTi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CuZr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 和 CuHf<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 是尖晶石结构的非磁金属<sup>[47]</sup>; Cu<sub>4</sub>TiS<sub>4</sub> ( $I\bar{4}2m$ ) 是结构与 CZTS ( $I\bar{4}$ ) 相似的半导体<sup>[48]</sup>, 其中 Cu, S 原子占据 Kesterite 结构的格点, 而 Ti 原子占据八面体间隙位置. 我们用 PBE 泛函计算出 Cu<sub>4</sub>TiS<sub>4</sub> 的带隙为 1.47 eV, 进一步的声子谱、弹性常数和有限温度第一性原理分子动力学计算都表明 Cu<sub>4</sub>TiS<sub>4</sub> 的结构是稳定的.

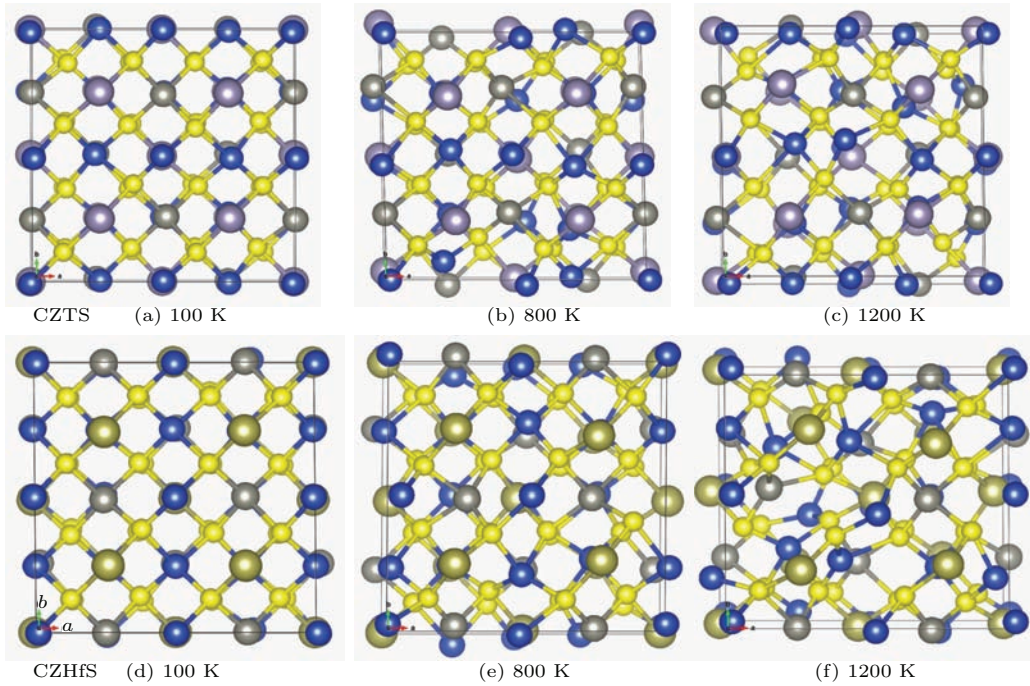


图8 (网刊彩色) CZTS (a), (b), (c) 和 CZHfS (d), (e), (f) 分别在 100, 800 和 1200 K 演化 10 ps 后的瞬时结构  
 Fig. 8. (color online) The instantaneous structures of CZTS (a), (b), (c) and CZHfS (d), (e), (f) at 100, 800 and 1200 K after 10 ps MD-evolution respectively.

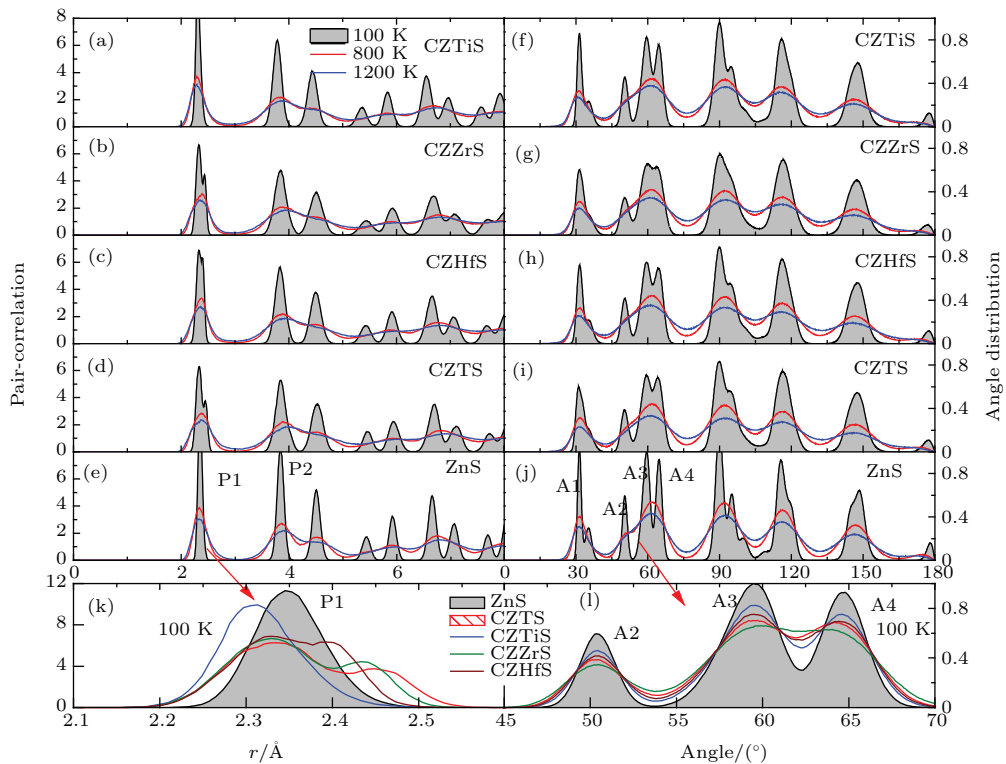


图9 (网刊彩色) CZTiS, CZZrS, CZHfS, CZTS, ZnS 在 100, 800 和 1200 K 时的对分布函数 (a)—(e) 和角分布函数 (f)—(j), 灰色填充是温度为 100 K 时的结果, (k) 是不同光伏材料在 100 K 下对分布函数的第一峰放大图, (l) 是对应角分布函数在  $45^\circ-70^\circ$  区间的放大图, (k) 和 (l) 的灰色填充是 ZnS 结果, 斜线填充是 CZTS 结果  
 Fig. 9. (color online) The pair-distribution functions (a)—(e) and the angle distribution functions (f)—(j) of CZTiS, CZZrS, CZHfS, CZTS, ZnS at 100, 800 and 1200 K, especially the gray filled curves are results at 100 K. The (k) is the enlarged figure of the first peak of pair-distribution function of the different photovoltaics materials at 100 K. The (l) is the enlarged figure of the angle-distribution function within region  $45^\circ-70^\circ$ . In the (k) and (l), the gray filled curves are the results of ZnS and the hatch filled curves are the results of CZTS.

## 6 讨论和总结

开路电压  $V_{OC}$ 、短路电流密度  $J_{SC}$ 、填充因子  $FF$  是表征太阳能电池的重要参数。由于开路和短路是不可能同时实现的两种极端工作状态,因此定义填充因子  $FF$  为实际达到的单位面积最大功率  $P_M$  与开路电压和短路电流密度乘积之比  $FF = P_M/J_{SC}V_{OC}$ 。理想状态下太阳光到达地球后的单位面积的辐射功率为  $1000 \text{ W/m}^2$  或  $100 \text{ mW/cm}^2$ 。中国科学院深圳先进技术研究院研制的 CZTS 太阳能电池的效率达到了 8.58%,其开路电压  $V_{OC}$  达到 0.625 eV, 短路电流密度  $J_{SC}$  达到  $21.1 \text{ mA/cm}^2$ 。可以计算出单位面积有效吸收功率  $P_M$  为  $8.58 \text{ mW/cm}^2$ , 填充因子  $FF = P_M/J_{SC}V_{OC}$  约为 0.65。开路电压的大小与吸光材料的带隙  $E_g$  是正关联,但是由于结构上和其他的耗散因素,开路电压一般小于带隙  $E_g$ 。另一方面由于光吸收的功率是一定的,那么短路电流一般反比于带隙  $E_g$ 。限制 CZTS 效率提高的主要因素是开路电压小,约为 0.6 eV 左右,其原因可能是其实际带隙小于光吸收曲线给出的光吸收带隙 1.54 eV。CZTS 的荧光光谱在 0.6—1.5 eV 给出了明显的发光带<sup>[27,28]</sup>,与带隙附近的电子空穴复合有关。因此 CZTS 的实际带隙位于 0.6—1.5 eV 之间。最新发现的系列有机钙钛矿太阳能电池,在光吸收带隙附近也发现了对应的荧光带<sup>[49,50]</sup>。根据我们的计算,如果 S 原子完全被 Se 替代后带隙会减小,也不利于光伏效率的提高。Se 部分替代 S 可以降低价带顶,同时保持 CZTSSe 的带隙不至于过小而减小开路电压。我们计算表明 Ti, Zr 或 Hf 分别取代 Sn 后一方面价带顶降低并接近 CIGS 的价带顶,同时带隙明显增加,有利于提高开路电压和填充因子。但是带隙太大会增加内部电阻而不利于提高输出电流,也会一定程度上限制太阳能电池效率的提高。

太阳能电池设计要求从窗口材料 (ZnO)、缓冲层材料 (CdS) 到光吸收材料 CZTS (CIGS) 的价带顶逐渐升高,而带隙逐渐减小。通过计算 ZnO, CdS 和 CZTS (CIGS) 的电子结构发现, CZTS 的价带顶比 CIGS 价带顶高 1 eV, ZnO/CdS/CIGS 的价带顶过渡比 ZnO/CdS/CZTS 过渡要平缓,这是 ZnO/CdS/CIGS 比 ZnO/CdS/CZTS 达到更高光伏转换效率的原因。计算揭示了用 Se 替代

部分 S 原子光伏效率提高的原因是: 掺杂 Se 后 CZTSSe 价带顶降低并接近 CIGS 的价带顶,从而其效率比 CZTS 更接近 CIGS 的光伏效率。根据上面的原理,我们设计了三种光伏材料: 即用四价过渡金属 Ti, Zr 和 Hf 取代 CZTS 中的 Sn 原子而得到的 CZTiS, CZZrS 和 CZHfS。由于它们的价带顶比 CZTS 更接近 CIGS 价带顶,预示使用 ZnO/CdS/CZ(Ti, Zr, Hf) S 结构设计可以获得接近 ZnO/CdS/CIGS 的高光伏效率。通过计算窗口材料、缓冲层材料和光吸收材料的反射系数,我们得到了不同于 ZnO/CdS/PVM 的材料组合: ZnO(TiO<sub>2</sub>)/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ZnSe)/PVM, 其中光吸收材料 PVM 可以是 CIGS, CZTS, CZTiS, CZZrS 和 CZHfS。我们的计算结果表明这一类材料组合有利于增强光伏效应。通过计算弹性常数、声子谱和有限温度分子动力学模拟,我们发现 CZTiS, CZZrS 和 CZHfS 的结构稳定性与 CZTS 接近,有可能成为优质的光伏材料。

本文计算是在中国科学院合肥物质科学研究院超级计算中心完成; 结构分析和结构图绘制应用了 VESTA<sup>[51]</sup> 和 Materials Studio 软件。

## 参考文献

- [1] Ito K, Nakazawa T 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 2094
- [2] Shin B, Gunawan O, Zhu Y, Bojarczuk N A, Chey S J, Guha S 2013 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **21** 72
- [3] Guo Q J, Ford G M, Yang W C, Walker B C, Stach E A, Hillhouse H W, Agrawal R 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 17384
- [4] Guo L, Zhu Y, Gunawan O, Gokmen T, Deline V R, Ahmed S, Romankiw L T, Deligianni H 2014 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **22** 58
- [5] Wang W, Winkler M T, Gunawan O, Gokmen T, Todorov T K, Zhu Y, Mitzi D B 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1301465
- [6] Xu J X, Yao R H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187304 (in Chinese) [许佳雄, 姚若河 2012 物理学报 **61** 187304]
- [7] Chen S Y, Walsh A, Gong X G, Wei S H 2013 *Adv. Mater.* **25** 1522
- [8] Yuan Z K, Xu P, Chen S Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 186102 (in Chinese) [袁振坤, 许鹏, 陈时友 2015 物理学报 **64** 186102]
- [9] Shu Q, Yang J H, Chen S Y, Huang B, Xiang X J, Gong X G, Wei S H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 115208
- [10] Zhao H Y, Kumar M, Persson C 2012 *Phys. Status Solidi C* **9** 1600
- [11] Persson C, Zunger A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 266401
- [12] Persson C, Zunger A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 211904

- [13] Schmidt S S, Abou-Ras D, Sadewasser S, Yin W J, Feng C B, Yan Y F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 095506
- [14] Yan Y F, Jiang C S, Noufi R, Wei S H, Moutinho H R, Al-Jassim M M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 235504
- [15] Li J W, Mitzi D B, Shenoy V B 2011 *ACS Nano* **5** 8613
- [16] Medvedeva N I, Shalaeva E V, Kuznetsov M V, Yakushev M V 2006 *Phys. Rev. B* **73** 035207
- [17] Xu P, Chen S Y, Huang B, Xiang H J, Gong X G, Wei S H 2013 *Phys. Rev. B* **88** 045427
- [18] Dong Z Y, Li Y F, Yao B, Ding Z H, Yang G, Deng R, Fang X, Wei Z P, Liu L 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 075304
- [19] Bao W, Ichimura M 2012 *Int. J. Photoenergy* ArticleID 619812
- [20] Fan W, Zeng Z 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 238801 (in Chinese) [范巍, 曾雉 2015 物理学报 **64** 238801]
- [21] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [22] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [25] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [26] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [27] Romero M J, Du H, Teeter G, Yan Y F, Al-Jassim M M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 165324
- [28] Grossberg M, Raadik T, Raudoja J, Krustok J 2014 *Current Appl. Phys.* **14** 447
- [29] Chen S Y, Yang J H, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245204
- [30] Yang C Y, Qin M S, Wang Y M, Wan D Y, Huang F Q, Lin J H 2013 *Sci. Rep.* **3** 1286
- [31] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [32] Wang W, Shen H L, Jin J L, Li J Z, Ma Y 2015 *Chin. Phys. B* **24** 056805
- [33] Gordillo G, Calderón C, Bartolo-Pérez P 2014 *Appl. Surf. Sci.* **305** 506
- [34] Chalapathi U, Uthanna S, Sundara R V 2015 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **132** 476
- [35] Levchenko S, Gurieva G, Guc M, Nateprov A 2009 *Moldav. J. Phys. Sci.* **8** 173
- [36] Chen Q M, Li Z Q, Ni Y, Cheng S Y, Dou X M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 038401
- [37] Strohm A, Eisenmann L, Gebhardt R K, Harding A, Schlötzer T, Abou-Ras D, Schock H W 2005 *Thin Solid Film* **480–481** 162
- [38] Camps I, Coutinho J, Mir M, da Cunha A F, Rayson M J, Briddon P R 2012 *Semicond. Sci. Technol.* **27** 115001
- [39] Berlincourt D, Jaffe H, Shiozawa L R 1963 *Phys. Rev.* **129** 1009
- [40] Krieger M, Sigg H, Herres N, Bachem K, Kohler K 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 682
- [41] Wortman J J, Evans R A 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 153
- [42] Matsushita H, Ichikawa T, Katsui A 2005 *J. Mater. Sci.* **40** 2003
- [43] Schorr S, Gonzalez-Aviles G 2009 *Phys. Status Solidi A* **206** 1054
- [44] Madelung O 2004 *Semiconductors: Data Handbook* (Berlin: Springer-Verlag) p205
- [45] [https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc\\_sulfide](https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_sulfide)
- [46] Wang C C, Chen S Y, Yang J H, Lang L, Xiang H J, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2014 *Chem. Mater.* **26** 3411
- [47] DiSalvo F J, Waszczak J V 1982 *Phys. Rev. B* **26** 2501
- [48] Klepp K O, Gurtner D 1996 *Journal of Alloys and Compounds* **243** 19
- [49] Liu Y C, Yang Z, Cui D, Ren X D, Sun J K, Liu X J, Zhang J R, Wei Q B, Fan H B, Yu F Y, Zhang X, Zhao C M, Liu S Z 2015 *Adv. Mater.* **27** 5176
- [50] Saidaminov M I, Adinolfi V, Comin R, Abdelhady A L, Peng W, Dursun I, Yuan M J, Hoogland S, Sargent E H, Bakr Q M 2015 *Nat. Commun.* **6** 8724
- [51] Momma K, Izumi F 2008 *J. Appl. Crystallogr.* **41** 653

# Quaternary sulphides $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$ , the new type of photovoltaic materials\*

Fan Wei<sup>1)†</sup> Zeng Zhi<sup>1)2)</sup>

1) (Key Laboratory of Material Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Institutes of Hefei Physical Sciences of Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

( Received 8 December 2015; revised manuscript received 3 January 2016 )

## Abstract

Based on the first-principles electronic-structure method, we study the electronic structures, optical properties, and the structural stabilities of the quaternary sulphides  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$ , which are obtained via substituting Ti, Zr, and Hf elements for Sn elements in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CTZS). It is well known that the photovoltaic efficiency of CZTS(Se) will be improved if the Se atoms partially substitute S atoms in CZTS. Our results show that the valence-band top of CZTSe shifts to lower energy and accesses to the valence-band top of  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  (CIGS). Similar to CZTSe, the valence-band tops of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$  also shift to lower energies and access to the top of valence-band of CIGS. The high photovoltaic efficiency requires the smooth changes of the valence-band top and energy gap from the window material and the buffer layer to the light-absorption layer. Thus we predict that the photovoltaic efficiency will be improved if Sn atoms are substituted, even partially, by Ti, Zr, Hf atoms in CZTS, just like Se atoms substituting S atoms in CZTS. To obtain some reliable results, we perform the calculations both of PBE functional and HSE06 functional. The changes of valence-band tops from window materials to the light-absorbed materials are similar for PBE functional and HSE06 functional. The absolute values of the valence-band tops with HSE06 are lower in energies compared with PBE functional and the gaps obtained from HSE06 are larger than the gaps from PBE. We also calculate the optical properties of different light-absorbed materials including CZTiS, CZZrS, CZHfS, CZTS and CIGS, in which we mainly focus on the reflectance of different layers from the vacuum to the light-absorbed materials, from the window layers to the buffer layers and from the buffer layers to the light-absorbed layers. For the window layers we consider the ZnO and  $\text{TiO}_2$ , and for the buffer layer we consider the CdS,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , ZnSe and ZnS, etc. respectively. The high-performance solar cell requires low reflectance between the window layer and the buffer layer, the buffer layer and the light-absorbed layer so as to ensure more light transmit to the light-absorbed layer. Our results of reflectance show that  $\text{ZnO}(\text{TiO}_2)/\text{In}_2\text{S}_3(\text{ZnSe})/\text{PVM}$  are possible multilayer structures, with PVM (photovoltaic materials) = CZTS, CIGS, CZTiS, CZZrS, CZHfS. If we replace CdS buffer layer with other n-type semiconductors, the material of the window layer must be replaced accordingly with new materials to reach the lower reflectance. The structural stability of photovoltaics is an important topic in the application of photovoltaics. Our results show that CZTiS, CZZrS and CZHfS are structure-stable at zero temperature in terms of the calculated elastic properties and phonon vibration spectrum. Based on the elastic constants and Poisson-ratio, similar to CdTe, CIGS and CZTS, the CZTiS, CZZrS and CZHfS are ductile materials suitable to be used as the flexible solar cell. Additionally, we have performed the molecular-dynamics simulations at some finite temperatures (100, 800 and 1200 K respectively), calculated the pair-distribution functions and angle-distribution functions. As comparison, we also perform the corresponding molecular dynamics simulations of CZTS and ZnS. Our results show that the structural

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant No. 2012CB933702).

† Corresponding author. E-mail: fan@theory.issp.ac.cn

stabilities of CZTiS, CZZrS, and CZHfS are close to those of CZTS and ZnS. This means that once CZTiS, CZZrS and CZHfS are obtained experimentally, they will be stable. In summary, the novel photovoltaic materials CZTiS, CZZrS and CZHfS studied in detail in this work are potentially the high-performance photovoltaic materials for the solar cell application in the near future.

**Keywords:** quaternary sulphide  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{S}_4$ , element substitution effects, solar cell, *ab-initio* molecular dynamics

**PACS:** 88.40.fh, 88.40.jn, 81.05.Zx, 71.15.Mb

**DOI:** [10.7498/aps.65.068801](https://doi.org/10.7498/aps.65.068801)