

Cu₂ZnSnS₄/Cu₂ZnSnSe₄ 电子结构与光学特性的第一性原理计算

李苗苗^{1,2}, 王天兴^{1,2}, 夏存军^{1,2}, 宋桂林^{1,2}, 常方高^{1,2}

(1. 河南师范大学 物理与信息工程学院, 新乡 453007; 2. 河南省光伏材料重点实验室, 新乡 453007)

摘要: 采用基于密度泛函理论(DFT)框架下广义梯度近似(GGA)的 PBE 平面波超软赝势方法, 计算 Cu₂ZnSnS₄(CZTS)和 Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe)的电子结构和光学特性。计算并系统对比分析 CZTS 和 CZTSe 的态密度、吸收系数、复介电函数、复折射率、反射率、复电导率和能量损失函数随光子能量的变化关系。结果表明, 锌黄锡矿型 CZTS 和 CZTSe 都是直接带隙半导体材料。CZTS 和 CZTSe 的态密度和光学特性的曲线非常相似, 但 CZTS 的禁带宽度比 CZTSe 的偏大, 导致 CZTS 的各个光学特性曲线相对于 CZTSe 的略微向高能方向移动。

关键词: CZTS; CZTSe; 第一性原理; 能态密度; 光学特性

中图分类号: O471

文献标志码: A

First-principles calculation of electronic structure and optical properties of Cu₂ZnSnS₄/Cu₂ZnSnSe₄

LI Miao-miao^{1,2}, WANG Tian-xing^{1,2}, XIA Cun-jun^{1,2}, SONG Gui-lin^{1,2}, CHANG Fang-gao^{1,2}

(1. College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

2. Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Xinxiang 453007, China)

Abstract: The electronic structure and optical properties of Cu₂ZnSnS₄(CZTS) and Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe) were computed by means of plane wave ultrasoft pseudo-potential method with generalized gradient approximation (GGA) under the density functional theory (DFT). The density of states, adsorption coefficient, dielectric function, refractive index, reflectivity, conductivity and loss function were also calculated and compared. The results show that both the kesterite CZTS and the kesterite CZTSe are direct band gap semiconductors. The density of states and optical characteristic curves of CZTS and CZTSe are very similar. But all optical characteristic curves of CZTS slightly shift to high energy compared with that of CZTSe from its wider band gap.

Key words: CZTS; CZTSe; first-principles; density of states; optical properties

理想太阳能电池吸收层材料应该是带隙在 1.4~1.6 eV 的直接带隙半导体材料, 而且组成吸收层材料的元素资源丰富, 价格低廉, 并且无毒无污染^[1]。Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)作为最有前途的吸收层材料, 最近由德国太阳能和氢能研究机构(ZSW)制备的小面积薄膜太阳能电池的最高效率已经达到 20.3%^[2]。但 In 和 Ga 属于稀有金属, 不能保证以低价格稳定供应。

而且, 高效率的 CIGS 薄膜太阳能电池的禁带宽度不能达到太阳能吸收的最佳禁带宽度^[3-4]。作为这一问题的解决方案, Cu₂ZnSnS₄(CZTS)和 Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe)目前被认为是很有前景的替代性材料^[5]。这是因为 Cu、Zn、Sn、S、Se 元素在地壳中的含量丰富(Cu: 50×10⁻⁶, Zn: 75×10⁻⁶, Sn: 2.2×10⁻⁶, S: 260×10⁻⁶, Se: 0.05×10⁻⁶), 而且是无毒无污染的。到目前为止, 以

基金项目: 河南省重大科技攻关项目(092102210018); 河南省教育厅自然科学研究计划资助项目(2010B140008, 2011A140016); 河南师范大学青年科研基金资助项目(2010qk02)

收稿日期: 2011-02-21; 修订日期: 2011-09-09

通信作者: 常方高, 教授, 博士; 电话: 0373-3326331; E-mail: fanggaochang@hotmail.com

CZTS 和 CZTSe 作为吸收层材料的薄膜太阳能电池最高转换效率已达到 9.6%^[6]。

作为 CZTS 和 CZTSe 薄膜太阳能电池的吸收层 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ，它们直接影响着薄膜太阳能电池性能的改善和效率的提高。因此，国内外有不少研究者以实验或理论计算的方法进行研究^[7-14]。PERSSON^[12]用相对论的全电势线性缀加平面波法(FPLAPW)计算了锌黄锡矿(KS)，黄锡矿(ST)的 CZTS 和 CZTSe 能带结构、态密度、介电函数和吸收系数。CHEN 等^[13]用软件包 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)计算了 CZTS 和 CZTSe 的电子结构，其中交换关联势采用 PW91 的广义梯度近似。PAIER 等^[14]用 VASP 计算了 CZTS 的电子结构和光学特性，其中采用了交换关联泛函 PBE 和杂化泛函 HSE。但是对于 CZTS 和 CZTSe 光电特性系统的对比研究尚欠缺。

本文作者使用量子化学计算机程序 CASTEP(基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法)，对 CZTS 和 CZTSe 的能带结构、态密度、吸收系数、复介电函数、复折射率、反射率、复电导率和能量损失函数进行全面的计算，并对其机理进行详细分析。

1 计算方法与理论描述

1.1 物理模型与方法

本研究的计算采用 Material Studio 软件中的 CASTEP 软件包，它是一个基于密度泛函理论(DFT)结合平面波赝势方法的从头量子力学计算程序^[15]。计算中采用广义梯度近似(GGA)的 PBE 来处理电子间的交换关联能，电子波函数则通过平面波基矢组展开，并采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用势，选取 Cu、Zn、Sn、S、Se 各原子价电子组态分别为 $\text{Cu-}3\text{p}^63\text{d}^{10}4\text{s}^1$ 、 $\text{Zn-}3\text{p}^63\text{d}^{10}4\text{s}^2$ 、 $\text{Sn-}5\text{s}^25\text{p}^2$ 、 $\text{S-}3\text{s}^23\text{p}^4$ 、 $\text{Se-}4\text{s}^24\text{p}^4$ (平面波截断能设为 380 eV)，总能量和电荷密度在对布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 的 $4\times 4\times 4$ 进行分割，自洽收敛精度为 5×10^{-7} eV/atom，所使用的晶体结构进行了充分的弛豫。晶体内部力的收敛标准为 10^{-2} GPa。

CZTS 和 CZTSe 属于 I₂-II-IV-VI₄ 族四元化合物半导体材料，主要有锌黄锡矿(KS)和黄锡矿(ST)两种结构。锌黄锡矿(KS)结构的空群为 S_4^2 ($I\bar{4}$; No.82)，黄锡矿(ST)结构的空群为 D_{2d}^{11} ($I\bar{4}2m$; No.121)。理论计算^[13]表明，KS 结构的 CZTS 和 CZTSe 相更稳定。因此，本研究选用锌黄锡矿结构进行计算，CZTS 和 CZTSe 的晶胞结构如图 1 所示。优化得到的锌黄锡矿结构 CZTS 的晶格常数为 $a=0.5482$ nm, $c=1.0945$ nm; CZTSe 的晶格常数为 $a=0.5791$ nm, $c=1.1467$ nm。优化的晶格参数结果与实验值和其他计算模型得出的结果非常相近，表明该计算方法合理。计算所采用的晶格参数和文献对照如表 1 所列。

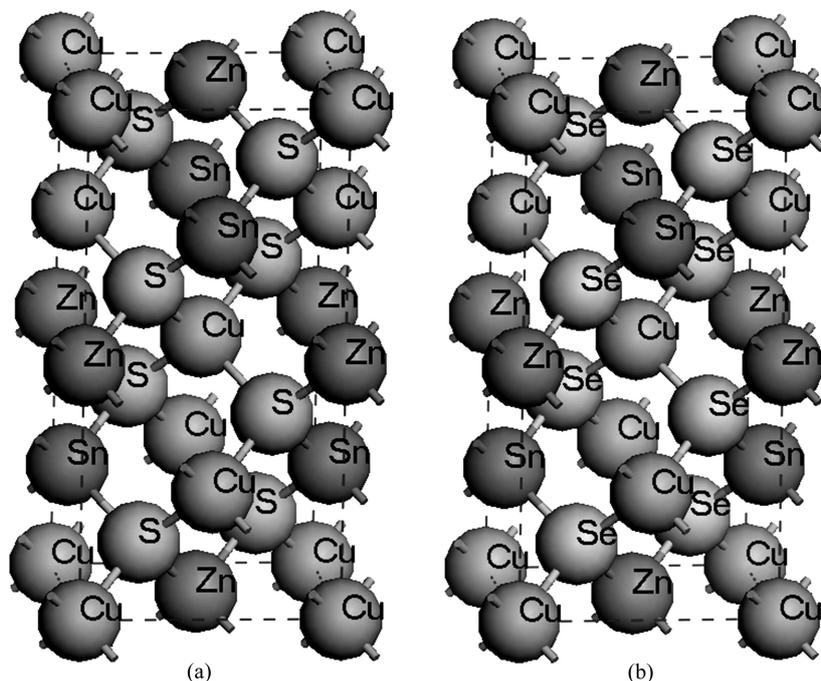


图 1 锌黄锡矿结构的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Fig. 1 Kesterite structures of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

表 1 实验和计算得到的 CZTS 和 CZTSe 晶格常数

Table 1 Experimental and calculated lattice constant of CZTS and CZTSe

Material	Structure	a/nm	c/nm	References
CZTS	KS	0.542 7	1.087 1	[16]
CZTS	KS	0.532 6	1.066 3	[12]
CZTS	KS	0.542 8	1.086 4	[17]
CZTS	KS	0.546 7	1.092 3	[13]
CZTS	KS	0.548 2	1.094 5	Calculated
CZTSe	KS	0.568 0	1.136 0	[18]
CZTSe	KS	0.560 5	1.120 0	[12]
CZTSe	KS	0.576 3	1.150 3	[13]
CZTSe	KS	0.579 1	1.146 7	Calculated

1.2 光学性质的理论描述

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电常量 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 或复折射率 $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ 来描述。其中: $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$ 。

根据直接跃迁几率的定义和克拉默斯-克勒尼希 (Kramers-Kronig) 色散关系可以推导出晶体介电函数的虚部和实部、吸收系数、反射率、复光电导率、能量损失函数等, 具体推导过程^[19-20]这里不再赘述。

下面给出计算所依据的理论公式:

$$\varepsilon_2 = \frac{C_1}{\omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3K \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \cdot \delta[E_C(K) - E_V(K) - \hbar\omega] \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + C_2 \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3K \frac{2}{2\pi} \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]^2 + \hbar^2\omega^2} \quad (2)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1]^{1/2} \quad (3)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1]^{1/2} \quad (4)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda_0} \quad (5)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{n+1^2 + k^2} \quad (6)$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = -i \frac{\omega}{4\pi} [\varepsilon(\omega) - 1] = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 + i \left(\frac{\omega}{4\pi} - \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_1 \right) \quad (7)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (8)$$

式中: C 和 V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, K 为倒格矢, \hbar 为普朗克常数, $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角频率, C_1 和 C_2 为常数, $E_C(K)$ 和 $E_V(K)$ 分别为导带和价带上的本征能级, n 是折射率, k 是消光系数, α 是吸收系数, c 是光在真空中的传播速度, λ_0 是光在真空中的波长, R 是反射率, σ 是光电导率, L 是能量损失函数。这些关系是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据, 它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理。而且从某种意义上说, 复介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 比宏观光学常数更能表征材料的物理特性, 更易于与物理过程的微观模型及固体的微观电子结构联系起来。

2 结果与讨论

2.1 能带结构与态密度

铟黄锡矿相 CZTS 和 CZTSe 晶体沿布里渊区高对称点方向的能带结构如图 2 所示, 费米能级被选在能量零点。从图 2 可以看出, 铟黄锡矿结构的 CZTS 和 CZTSe 皆属于直接带隙半导体, 最小带隙在 Γ 点处。计算得到 CZTS 的带隙采用剪刀算符修正到 1.5 eV, 与用 FPLAPW 方法计算的结果 1.5 eV^[12] 和最近实验结果 1.4~1.6 eV^[7-9] 一致, CZTSe 的带隙采用剪刀算符修正到 0.96 eV, 也与用 FPLAPW 方法计算的结果 1.0 eV^[12] 和最近实验结果 0.95~1.05 eV^[21-23] 一致。

图 3 所示分别为铟黄锡矿型 CZTS 和 CZTSe 的总态密度和各原子分波态密度图。影响固体物理性质的主要因素是费米能级附近的电子结构, 所以本研究计算的电子态密度能量范围为 -20~10 eV。从图 3(a) 中的态密度分布曲线可以看出, CZTS 的价带部分分为 3 个区域, 即 -14.5~-12 eV 的下价带区域, -8~-6 eV 的中价带区域, -6~0 eV 的上价带区域, 而导带部分位于 0~8 eV。主要由 S3s 态贡献的下价带区域与其他两个价带之间的相互作用较弱, 在此不作讨论。在 CZTS 的中价带区域主要由 Zn 3d 态组成, 同时也有 Sn 5s 态的贡献; 在 CZTS 的上价带区域主要由 Cu 3d 态组成, 同时也有 Sn 5p 态和 S 4p 态的贡献; 导带部分区域主要由 Sn 5s 和 Sn 5p 态组成, 同时 Zn 3p 和 Cu 3p 态也有较小贡献。费米能级附近的直接跃迁主要来自价带 Cu 3d 态向导带 Sn 5s 态的跃迁。比较图 3(a) 和 (b)

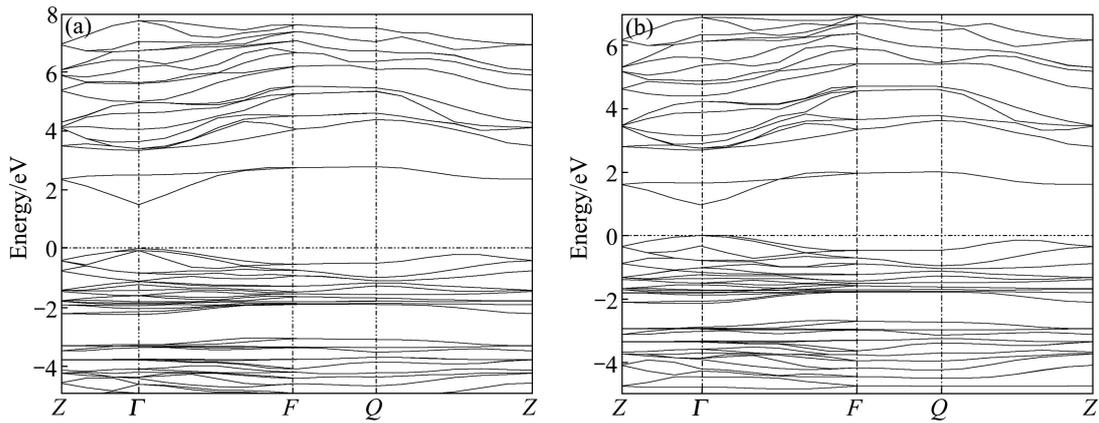


图2 CZTS 能带结构和 CZTSe 能带结构

Fig. 2 Band structure of CZTS (a) and band structure of CZTSe (b)

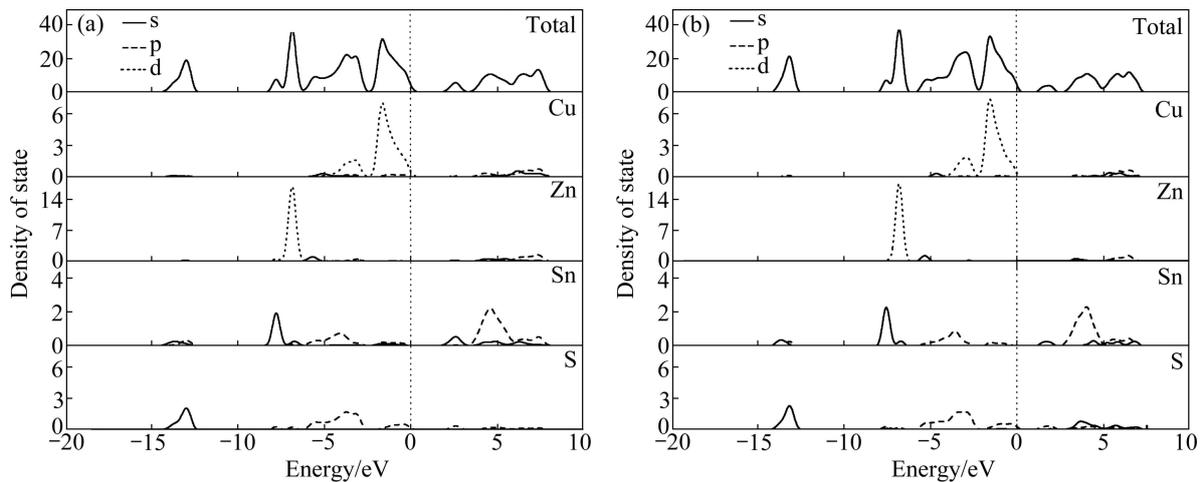


图3 CZTS 态密度 (b) CZTSe 态密度

Fig. 3 DOS of CZTS (a) and CZTSe (b)

可以发现两者非常相似,不同的是 CZTSe 的导带位置向低能方向移动约 0.5 eV。

2.2 光学特性

2.2.1 CZTS 和 CZTSe 吸收系数

图 4 所示为 CZTS 和 CZTSe 吸收光谱的曲线。该吸收谱大致分为 3 部分: 0.6~5.3 eV 的可见光吸收区域, 5.3~14.2 eV 的紫外光强吸收区域, 大于 14.2 eV 的高能量吸收区域。从图 4 可以看出, CZTS 的吸收边为 1.5 eV, 对应着 CZTS 的带隙, 在能量低于 1.5 eV 时是透明的, 随着光子能量的增加, 吸收系数逐渐上升, 在光子能量为 11 eV 时, 达到最大吸收峰值 $3.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; CZTSe 的吸收边为 0.96 eV, 对应着 CZTSe 的带隙, 在能量低于 0.96 eV 时是透明的, 随着光子能量的增加, 吸收系数也逐渐上升, 在光子能量为 9.8 eV 时达到最大吸收峰值 $2.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。可见 CZTS 和

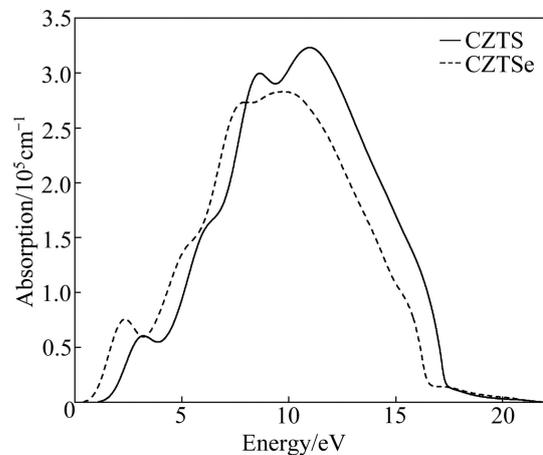


图4 理论计算的 CZTS 和 CZTSe 吸收系数

Fig. 4 Calculated absorption coefficient of CZTS and CZTSe

CZTSe 的最强吸收峰都在紫外光区, 在可见光区域, 它们的吸收系数平均值都要高于 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 这与文

献中的实验结果 10^4 cm^{-1} 是一致的^[8, 24-26]。从图中还可以看出, 在可见光区域, CZTSe 的吸收系数略高于 CZTS 的。较高的吸收系数是 CZTS 和 CZTSe 成为薄膜太阳能电池中最有前途吸收层材料的优势之一。比较 CZTS 和 CZTSe 的吸收谱可以看出, 在紫外区和高能量吸收区域, CZTS 的吸收系数都要高于 CZTSe, 但是在可见光吸收区域, CZTS 的吸收系数略微低于 CZTSe 的。这是因为 CZTS 和 CZTSe 不同的禁带宽度导致的。CZTS 的禁带宽度要大于 CZTSe 的, 电子从价带被激发跃迁到导带上所需的能量也就要增大, 激发所需的光的波长也就要减少, 那么 CZTS 的吸收光谱峰值也就要往高能方向移动。可见, CZTS 相对于 CZTSe 而言, 其吸收光谱发生了蓝移现象, 能被波长较短的光所激发。

2.2.2 CZTS 和 CZTSe 复介电函数

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁, 它反映出固体能带结构及其它各种光谱信息^[19]。CZTS 和 CZTSe 都为直接带隙半导体材料, 其光谱是由能级间电子跃迁所产生的, 各个介电峰可以通过能带结构和态密度来解释。图 5 所示为理论计算的 CZTS 和 CZTSe 的介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 随光子能量变化的曲线图。从图 5 可以看出, 当频率为零或很低时, 介电函数随能量缓慢变化, 这时介电函数的虚部为 0, 其中 CZTS 的静态介电常数 $\epsilon(0)=8$, 与文献[14]中计算的结果 6~10 接近, CZTSe 的静态介电常数 $\epsilon(0)=15.8$ 。随着频率的增加, 介电函数取复数形式(虚部不为 0), $\epsilon(\omega)=\epsilon_1(\omega)+i\epsilon_2(\omega)$ 。虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 代表介质损耗, 它是由于分子的电极化过程跟不上外场变化引起的。从图 5 可以看出, CZTS 的虚部有 4 个明显的特征峰, $\epsilon_2(\omega)$ 分别在 2.7、5.7、7.8 和 10 eV 处出现峰值。根据态密度图分析(见图 3), 在光子能量为 2.7 eV 处的介电峰对应于直接跃迁, 与价带顶到导带底跃迁有关, 但它的值比较小, 这可以根据 CZTS 的能带结构(见图 2(a))给出定性解释。本文作者认为是由于导带底附近被能级占据的每单位能量间隔所对应的 K 空间体积不大而引起的, 发生跃迁主要来源于 Cu 3d 到 Sn 5s 轨道能级之间的电子跃迁; 在光子能量为 5.7 eV 处的介电峰主要来源于 Cu 3d 到 Sn 5p 轨道或 Sn 5s 到 Cu 3d 轨道能级之间的电子跃迁; 在 7.8 eV 处的介电峰主要来源于 Cu 3d 到 Sn 5p 轨道能级之间的电子跃迁; 在 10 eV 处的介电峰, 对应 Zn 3d 到 Sn 5s 轨道能级之间的电子跃迁。CZTSe 的虚部有 3 个明显的特征峰, $\epsilon_2(\omega)$ 分别在 1.8、4.7 和 6.8 eV 处出现峰值。比较图 5 中 CZTS 和 CZTSe 介电函数的实部和虚部可以看出, CZTS 的介电函数实部

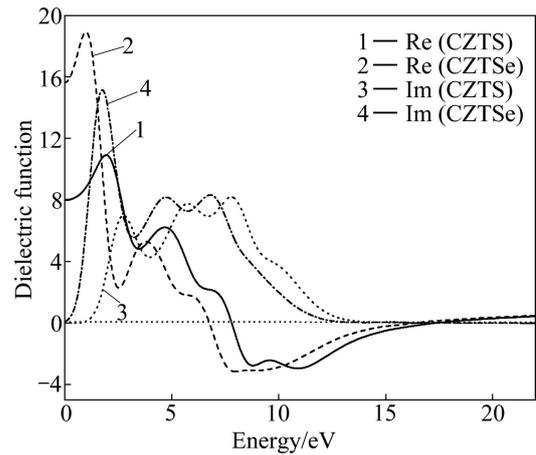


图 5 理论计算的 CZTS 和 CZTSe 复介电函数
Fig. 5 Calculated dielectric functions of CZTS and CZTSe

和虚部的变化趋势和 CZTSe 的一样, 但整体来说, 由于 CZTS 的光学带隙比 CZTSe 的大, CZTS 的介电函数实部和虚部曲线向高能方向移动。

2.2.3 CZTS 和 CZTSe 复折射率

由复折射率和复介电函数之间的关系式(3)和(4)可以得到 CZTS 和 CZTSe 的复折射率。图 6 所示为 CZTS 和 CZTSe 的折射率 n 和消光系数 k 。从图 6 可知, CZTS 的 $n_0=2.8$, 与实验值 2.07 接近^[9], CZTSe 的 $n_0=3.95$ 。对于 CZTS, 在低能区(光子能量小于 1.5 eV)虚部几乎为 0, 而实部为常数; 在高能区(光子能量大于 17 eV)虚部的值接近 0, 实部的值变化比较小, 这表明 CZTS 对高频的电磁波吸收较弱, 在高频区它们的折射率几乎为常数。比较 CZTS 和 CZTSe, 二者图形形状基本一样, 只是 CZTS 各个峰值略微向高能方向偏移, 这是由于能带的偏移而引起的 CZTS 的折射率大约在 2、5、7.2 和 10 eV 处出现峰值, CZTSe

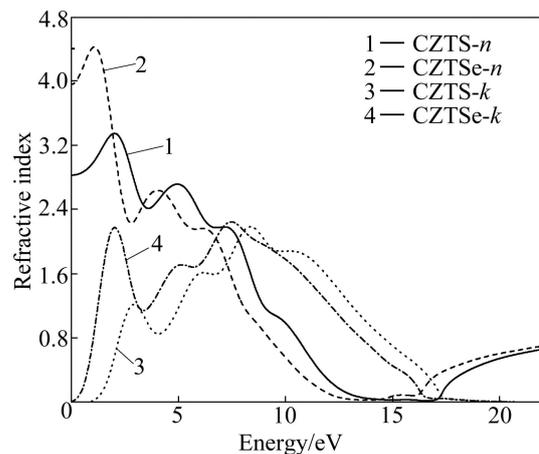


图 6 理论计算的 CZTS 和 CZTSe 复折射率
Fig. 6 Calculated refractive indexes of CZTS and CZTSe

的折射率大约在 1、4 和 6.5 eV 处出现峰值位置，它们与介电函数的虚部的峰值位置相关联。

2.2.4 CZTS 和 CZTSe 反射率

光由空气直接垂直入射到具有复折射率的介质中，即 $n_1=1$, $n_2=n+ik$ ，可得到反射率与复折射率的关系式(6)。图 7 所示为 CZTS 和 CZTSe 的反射谱。由图 7 可以看出，反射谱带间跃迁主要发生在 12~17 eV 的能量区域，反射率平均可达 80%。CZTS 的反射峰在 15 和 16.5 eV 处达到最大值 90%，CZTSe 的反射峰在 13.5 eV 处达到最大值 90%。因此，CZTS 和 CZTSe 的高反射率主要集中在紫外光和高能量区域，而在可见光区域，CZTS 和 CZTSe 的反射率平均可达 30%，较低的反射率也为它们成为良好的吸收层材料提供了有利条件。

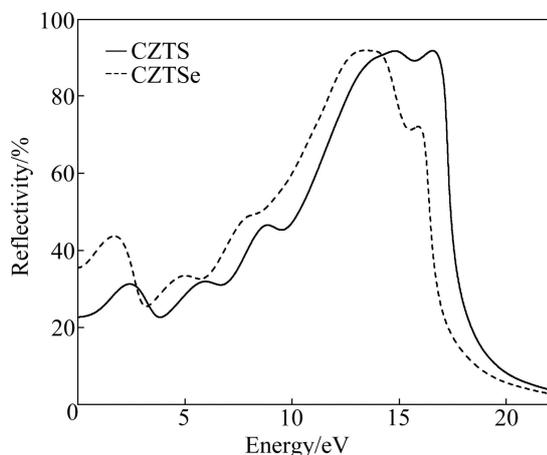


图 7 理论计算的 CZTS 和 CZTSe 反射率

Fig. 7 Calculated reflectivities of CZTS and CZTSe

2.2.5 CZTS 和 CZTSe 复电导率

半导体的光电导是指光照引起半导体电导率改变的现象，这种改变可以是电导率的增加，也可以是电导率的下降。导致光电现象的第一个基本物理过程是光激发在半导体中产生自由载流子。最简单的情况下，吸收光子使电子从价带激发到导带，因而在导带产生可以自由移动的电子，并在价带留下可以自由移动的空穴，从而引起光电信号。因此，光电导率是光电子材料重要的参数。图 8 所示为理论计算的 CZTS 和 CZTSe 的光电导率。从图 8 可以看出，CZTS 的光电导率实部在能量低于 1 eV 和能量大于 16 eV 的范围内为零，主要峰值出现在 2~12 eV 的能量范围内；CZTSe 的光电导率实部在能量低于 0.4 eV 和能量大于 16 eV 的范围内为零，主要峰值出现在 1~10 eV 的能量范围内，分别与前面的吸收系数和消光系数的峰值出现的位置完全对应。CZTS 和 CZTSe 的光电导率实部分别

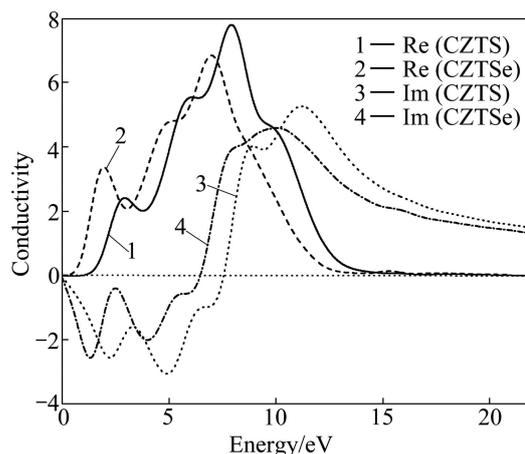


图 8 理论计算的 CZTS 和 CZTSe 复电导率

Fig. 8 Calculated conductivities of CZTS and CZTSe

在 7.9 和 7 eV 处达到最大值，这属于带间激发跃迁结果，根据能带和态密度的结果可以判断，这些带间跃迁主要来源于 Cu 3d 态电子向 Sn 5p 态电子的带间跃迁。

2.2.6 CZTS 和 CZTSe 能量损失函数

图 9 所示为理论计算的 CZTS 和 CZTSe 能量损失谱 $\text{Im}(-1/\epsilon)$ 。电子能量损失函数描述了电子通过均匀的电介质时能量的损失情况。损失函数的峰值代表与等离子体振荡相关联的特性，此时介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)=0$ ，即 CZTS 和 CZTSe 分别在 17.2 和 16.3 eV 时能量损耗最大，这对应于 CZTS 和 CZTSe 体相等离子体边缘能量。从图 9 还可以看出，CZTS 的能量损失函数相对于 CZTSe 发生了蓝移现象，且其能量损失峰值要大于 CZTSe 的，这是由于 CZTS 的光学带隙相对较宽。

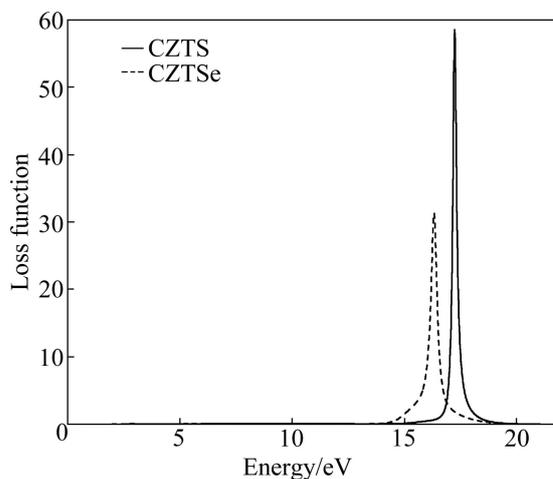


图 9 理论计算的 CZTS 和 CZTSe 能量损失函数

Fig. 9 Calculated loss functions of CZTS and CZTSe

3 结论

1) CZTS 和 CZTSe 都为直接带隙半导体材料, 理论计算的 CZTS 带隙要比 CZTSe 带隙大 0.5 eV 左右, CZTS 带隙更接近于太阳能吸收材料的最佳带隙。

2) 理论上 CZTS 和 CZTSe 的最强吸收峰都在紫外光区, 达到 10^5 cm^{-1} 数量级。在可见光区域, CZTSe 的吸收系数略高于 CZTS 的, 且它们的吸收系数平均值都高于 10^4 cm^{-1} 。较高的吸收系数是它们作为薄膜太阳能电池吸收层材料的一个有利条件。

3) CZTS 和 CZTSe 的复介电函数曲线和文献中的结果基本上是一致的。CZTS 的禁带宽度比 CZTSe 偏大, 导致 CZTS 的复介电函数实部和虚部曲线相对于 CZTSe 略微向高能方向移动, 曲线的各个峰值与电子态的直接或间接跃迁密切相关。

4) CZTS 和 CZTSe 的折射率 n_0 与实验值(2.07)接近, 它们在可见光区域较低的反射率、电导率和接近于 0 的能量损耗为 CZTS 和 CZTSe 成为良好的吸收层材料提供了有利条件。

REFERENCES

- [1] 张治安, 刘芳洋, 吕莹, 赖延清, 李劼, 刘业翔. 电沉积法制备 CuInSe_2 薄膜的组成与形貌[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(4): 560–566.
ZHANG Zhi-an, LIU Fang-yang, LÜ Ying, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Composition and morphology of CuInSe_2 thin films by electrodeposition [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(4): 560–566.
- [2] JACKSON P, HARISKOS D, LOTTER E, PAETEL S, WUERZ R, MENNER R, WISCHMANN W, POWALLA M. New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20% [J]. Prog Photovolt: Res Appl, 2011, 19(7): 894–897.
- [3] CONTRERAS M A, RAMANATHAN K, ABUSHAMA J, HASOON F, YOUNG D L, EGAAS B, NOUFI R. Diode characteristics in state-of-the-art $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells [J]. Prog Photovolt: Res Appl, 2005, 13: 209–216.
- [4] CONTRERAS M A, EGAAS B, RAMANATHAN K, HILTNER J, SWARTZLANDER A, HASOON F, NOUFI R. Progress toward 20% efficiency in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ polycrystalline thin-film solar cells [J]. Prog Photovolt: Res Appl, 1999, 7: 311–316.
- [5] KATAGIRI H, JIMBO K, MAW W S, OISHI K, YAMAZAKI M, ARAKI H, TAKEUCHI A. Development of CZTS-based thin film solar cells [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 2455–2460.
- [6] TODOROV T K, REUTER K B, MITZI D B. High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber [J]. Adv Mater, 2010, 22(20): E156–E159.
- [7] JIMBO K, KIMURA R, KAMIMURA T, YAMADA S, MAW W S, ARAKI H, OISHI K, KATAGIRI H. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials [J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 5997–5999.
- [8] KATAGIRI H, SAITOH K, WASHIO T, SHINOHARA H, KURUMADANI T, MIYAJIMA S. Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 65: 141–148.
- [9] SEOL J S, LEE S Y, LEE J C, NAM H D, KIM K H. Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 75: 155–162.
- [10] WEBER A, KRAUTH H, PERLT S, SCHUBERT B, KÖTSCHAU I, SCHORR S, SCHOCK H W. Multi-stage evaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 2524–2526.
- [11] SCHURR R, HÖLZING A, JOST S, HOCK R, VOB T, SCHULZE J, KIRBS A, ENNAOUI A, LUX-STEINER M, WEBER A, KÖTSCHAU I, SCHOCK H W. The crystallization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 2465–2468.
- [12] PERSSON C. Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [J]. J Appl Phys, 2010, 107: 053710.
- [13] CHEN S Y, GONG X G, WALSH A, WEI S H. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($X=\text{S}$ and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights [J]. Appl Phys Lett, 2009, 94: 041903.
- [14] PAIER J, ASAHI R, NAGOYA A, KRESSE G. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study [J]. Phys Rev B, 2009, 79: 115126.
- [15] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, PICKARD C J, HASNIP P J, CLARK S J, PAYNE M C. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2717–2744.
- [16] HALL S R, SZYMANSKI J T, STEWART J M. Kesterite $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ and stannite $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$ structurally similar but distinct minerals [J]. Can Mineral, 1978, 16: 131–137.
- [17] SCHORR S, HOEBLER H J, TOVAR M. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series [J]. Eur J Mineral, 2007, 19(1): 65–73.
- [18] BABU G S, KUMAR Y K, BHASKAR P U, RAJA V S. Effect of post-deposition annealing on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for a solar cell absorber layer [J]. Semicond Sci Technol,

- 2008, 23: 085023.
- [19] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 1-32.
SHEN Xue-chu. The spectrum and optical property of semiconductor [M]. Beijing: Science Press, 2002: 1-32.
- [20] 方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001: 1-18.
FANG Rong-chuan. Solid state spectroscopy [M]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2001: 1-18.
- [21] KRUSTOK J, JOSEPHSON R, RAADIK T, DANILSON M. Potential fluctuations in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells studied by temperature dependence of quantum efficiency curves [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(15): 3186-3189.
- [22] GROSSBERG M, KRUSTOK J, TIMMO K, ALTOSAAR M. Radiative recombination in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ monograins studied by photoluminescence spectroscopy [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7): 2489-2492.
- [23] AHN S J, JUNG S, GWAK J, CHO A, SHIN K, YOON K, PARK D, CHEONG H, YUN J H. Determination of band gap energy (E_g) of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films: On the discrepancies of reported band gap values [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 021905.
- [24] ITO K, NAKAZAWA T. Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27(11): 2094-2097.
- [25] TANAKA T, NAGATOMO T, KAWASAKI D, NISHIO M, GUO Q, WAKAHARA A, YOSHIDA A, OGAWA H. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering [J]. *J Phys Chem Solids*, 2005, 66: 1978-1981.
- [26] WIBOWO R A, KIM W S, LEE E S, MUNIR B, KIM K H. Single step preparation of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets [J]. *J Phys Chem Solids*, 2007, 68: 1908-1913.

(编辑 何学锋)