

doi: 10.3969/j.issn.1007-2861.2012.03.011

铜铟硒与铜铟硫太阳能电池中有序缺陷化合物的性质及对能带偏移的影响

余斌, 徐飞, 马忠权, 周平华, 石建伟,
郑玲玲, 李拥华, 洪峰

(上海大学理学院, 上海 200444)

摘要: 利用第一性原理模拟计算铜铟硒(CIS)太阳能电池 CIS 吸收层, 及 CIS 中普遍存在的有序缺陷化合物(ordered defect compound, ODC) CuIn_5Se_8 的性质. 依据 CuIn_5Se_8 形成的方式, 结合对称性越高、能量越低的原则, 建立 CuInS_2 中的 ODC- CuIn_5S_8 结构, 并从态密度角度讨论 CuInS_2 与 CuIn_5S_8 的差异. 分别选用 ZnSe 和 CuI 半导体作为 CIS 和 CuInS_2 电池的缓冲层, 利用第一性原理计算得到价带偏移(valence band offset, VBO). 在 ZnSe/CIS 界面处, CIS 的价带顶(valence band maximum, VBM)比 ZnSe 高 0.52 eV; 在 CuI/ CuInS_2 界面处, CuI 的价带顶比 CuInS_2 低 0.37 eV, 表明 CuI 非常适合应用于 CuInS_2 电池缓冲层. ODC 中由于 Cu 的缺失, 其 d 轨道电子和阴离子 p 轨道电子的 p-d 排斥力减小, 使 ODC 材料的价带顶相对于自身本征材料有所下降.

关键词: 第一性原理计算; 太阳能电池; 有序缺陷化合物; 价带偏移; p-d 耦合

中图分类号: O 474

文献标志码: A

文章编号: 1007-2861(2012)03-0271-06

Ordered Defect Compound Properties and Influence on Band Offset in CuInSe_2 and CuInS_2 Solar Cells

YU Bin, XU Fei, MA Zhong-quan, ZHOU Ping-hua, SHI Jian-wei,
ZHENG Ling-ling, LI Yong-hua, HONG Feng

(College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The crystal structure of the ordered defect compound (ODC) CuIn_5S_8 was established and its properties were studied and compared with CuInS_2 . Further, ZnSe and CuI were chosen as the buffer layers of CuInSe_2 and CuInS_2 solar cells respectively. The valence band offset (VBO) was calculated based on the first principle calculation. On the ZnSe/CIS interface, the valence band maximum (VBM) of CIS was higher than that of ZnS with a VBO by about 0.52 eV due to a larger p-d repulsion in CIS. On the CuI/ CuInS_2 interface, VBM of CuI was lower than that of CuInS_2 with a VBO of about 0.37 eV. The p-d repulsion was much weaker in ODC compared with CuInSe_2 and CuInS_2 , resulting in a lower VBM.

Key words: first-principle calculation; solar cells; ordered defect compound (ODC); valence band offset (VBO); p-d repulsion

薄膜太阳能电池因其廉价、柔性等特点,被认为是现阶段最有发展前景的太阳能电池,其中铜铟镓硒($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, CIGS)电池是薄膜电池中性能最好的. CIGS 通过调节 Ga/In 比例来匹配太阳光谱,现今实验室中利用硫化镉缓冲层的器件效率接近 20%^[1]. 由于硫化镉中的 Cd 离子会对环境造成污染,因此,寻找环境友好型的缓冲层已成为 CIGS 电池实验与量产的热点之一. 此外,由于 Ga 质量分数过高会影响 CIGS 结晶度,因此实验中 Ga/In 比例约为 0.3/0.7^[2],禁带宽度仅为 1.1 eV 左右,和最佳的 1.5 eV 还有较大差距. 从禁带宽度角度而言,1.5 eV 的铜铟硫(CuInS_2)材料是最适合应用于光伏技术的材料.

在众多沉积 CuInS_2 方法^[3-4]的电池中, CISCuT (CuInS_2 on Cu tape) 电池以其制作简单、效率高等特点备受青睐. 该电池采用德国太阳能技术研究所^[5]开发的薄膜太阳能电池技术,采用连续电沉积工艺和非真空硫化方法,在铜箔上形成 CuInS_2 薄膜太阳能电池,通过一定的封装工艺组装成各种尺寸和形状的柔性电池组件. 目前实验室中的最高效率约为 9%, 组件效率接近 7%^[6], 同时开展了很多优化电池性能的研究^[7].

CISCuT 电池的结构^[5]和 CIGS 非常相似,自下而上依次为 Cu 衬底/ CuInS_2 吸收层/ CuI 缓冲层/TCO. 器件的制备过程都在非真空条件下进行,其区别在于:① CuInS_2 为 N 型材料,需要 P 型宽禁带的半导体作为缓冲层,当电子空穴对在 CuInS_2 中产生后,空穴在内建电场的作用下漂移到缓冲层,通过外接材料收集载流子,因此,导带偏移决定了器件的性能;② CIGS 为 P 型材料,缓冲层为 N 型半导体材料,电子空穴对在 CIGS 中产生后,电子在内建电场的作用下漂移到缓冲层.

对于异质结太阳能电池,不论吸收层是 N 型还是 P 型,能带偏移决定了短路电流. 在 CIGS 电池中, Takashi 等^[8-9]分别从理论模拟和实验上得出如下结论:当异质结能带偏移为 I 型且值为 0~0.4 eV,即缓冲层的导带底高于吸收层 0~0.4 eV 时,器件的各项参数较好. 对于 CuInS_2 电池, Konovalov^[10]指出:当缓冲层的价带顶低于 CuInS_2 吸收层 0~0.4 eV 时,才能做出高性能的器件.

本研究主要从铜铟硒(CIS)和 CuInS_2 电池出发,计算了电池吸收层材料的一些物理性质,并分别选用 ZnSe 和 CuI 半导体作为两种器件的缓冲层,利

用第一性原理计算了器件中异质界面处的能带偏移. 计算得到:在 ZnSe/CIS 界面处, CIS 的价带顶比 ZnSe 高约 0.52 eV;在 $\text{CuI}/\text{CuInS}_2$ 界面处, CuI 的价带顶比 CuInS_2 低 0.37 eV. 另外,选取 $(\text{In}_{\text{Cu}} + 2V_{\text{Cu}})$ ^[11] 本征缺陷对引起的 ODC 中的 CuIn_3Se_8 作为研究对象,并将其扩展至 CuInS_2 材料,讨论了缺陷化合物对吸收层材料性质的影响,进一步研究了它们对器件价带偏移以及对电池性能的影响. 结果表明,在 ODC 中,由于 Cu 的缺失, Cu 和阴离子的 p-d 耦合下降,使吸收层材料的 CIS 和 CuInS_2 材料的价带顶都有所下降.

1 能带偏移计算方法

能带偏移的计算方法有很多种,包括电子亲和势能、 Tersoff 中间带有效态密度的方法等. 但是这两种方法只从分离的材料出发,没有考虑材料形成异质界面的信息,因此都不能准确估计能带偏移量.

第一性原理方法通过建立超元胞模型,并对超元胞进行模拟弛豫,充分考虑了异质结的形成,是目前最有效的确定能带偏移的方法. 在价带偏移中,它将该参数分成两个部分:第一部分是两种材料在未形成异质结时价带顶的差值;第二部分则是参考能级在形成异质结前后的偏移值.

对于参考能级的选择有很多方法,一般是选择某种元素的芯能级或者平均静电势作为参考能级. 利用芯能级作为参考能级可以准确计算出能带偏移量,但需要全电子计算模型,如线性缀加平面波(linearized augmented plane wave, LAPW)^[12],在计算上也要花费大量的 CPU 和弛豫时间. 利用平均静电势也可以很好地观察异质界面的能带偏移量. Komsa 等^[13]选取离子芯区域的平均静电势作为参考能级,解决了 GaAs/GaN 界面处的能带偏移问题,计算结果和实验值吻合得相当好,并且因其只用到密度泛函理论,在计算上也更加简便.

本研究选取 Komsa 等^[13]的计算方法,将价带偏移分为两部分:首先确定两种材料的平衡结构,以及在此状态下价带顶和离子芯区域的平均静电势(平均静电势是一个相对值,所以不能直接比较);然后建立两种材料组成的方向为(001)晶向的超元胞,以确定界面平均静电势相对化合物平衡状态下的改变,获得异质结的模拟计算结果. 价带偏移的值^[13]可以表示为

$$\Delta E_v = (E_v[x] - V_c[x])^b - (E_v[y] - V_c[y])^b +$$

$$(V_c[x] - V_c[y])^i, \quad (1)$$

式中, E_v 表示价带顶的值, V_c 表示芯能级区域平均静电势, b 和 i 分别为体材料和界面处的模拟计算结果.

需要说明的是,在超元胞界面处一般都考虑应变的影响,即两种半导体材料紧紧黏合在一起的情况,并选择吸收层体材料的晶格参数作为超元胞的晶格参数.模拟弛豫时晶格参数固定不变,只考虑了原子位置的变动.如果不考虑应力,两种材料都处于自身平衡状态,也能给出如原子移动趋势的信息.

在计算中,本研究采用投影缀加平面波(projector augmented wave, PAW)势,选取Perdew等^[14]参数化的Ceperly-Alder^[15]交换关联能,利用平面波的VASP(Vienna Ab-initio simulation package)软件计算.在超元胞的模拟弛豫中, K 点的设定选择Monkhorst等^[16]的模式.

2 计算结果

2.1 铜铟硫与 ODC 的性质

$CuInS_2$ 属于黄铜矿结构,性质与 CIS 非常相似. ODC 是 CIS 中最为常见的缺陷,它由一系列的 $(In_{Cu} + 2V_{Cu})$ 缺陷对有序排列形成. $(In_{Cu} + 2V_{Cu})$ 的形成能非常低,在富 In 情况下计算得出的形成能小于 $0^{[11]}$,说明它们是自发形成的.在制备 $CuInS_2$ 的实验中,很容易形成 $CuIn_5S_8$ 相^[6]的物质.我们假定 $CuIn_5S_8$ 的性质和 $CuIn_5Se_8$ 很相似,即它的形成是由一系列的 $(In_{Cu} + 2V_{Cu})$ 缺陷对的存在.根据对称性高、总能量低的原则,建立了四方结构 $CuIn_5S_8$.

图1为 $CuIn_5S_8$ 的晶格结构,属于 P-4 空间对称群,计算的晶格参数从 $CuInS_2$ 的 0.5455 nm 扩大到了 0.5548 nm .这主要是由 Cu 原子数减小,以及阴离子的总吸引力下降所引起的.

$CuIn_5S_8$ 与 $CuInS_2$ 材料结合能的差值远大于 $CuIn_5Se_8$ 与 CIS 材料.虽然没有定量分析 $CuInS_2$ 和 CIS 中缺陷的形成能,但是我们可以推断,如果 $CuIn_5S_8$ 是由 $(In_{Cu} + 2V_{Cu})$ 缺陷对排列形成,那么在 $CuInS_2$ 材料中, $(In_{Cu} + 2V_{Cu})$ 缺陷对的形成能远小于 $CuInSe_2$ 中缺陷对的形成能.

图2为 $CuInS_2$ 和 $CuIn_5S_8$ 材料的态密度图.可以看出, $CuIn_5S_8$ 态密度总体与 $CuInS_2$ 比较相似,但是在 $-17 \sim -16 \text{ eV}$ 范围中态密度的相对强度有所增强.这主要是由于 In 的比例增加,In 的 d 电子填充所引起的.而 Cu 的比例下降则导致了 Cu 的 d 轨道

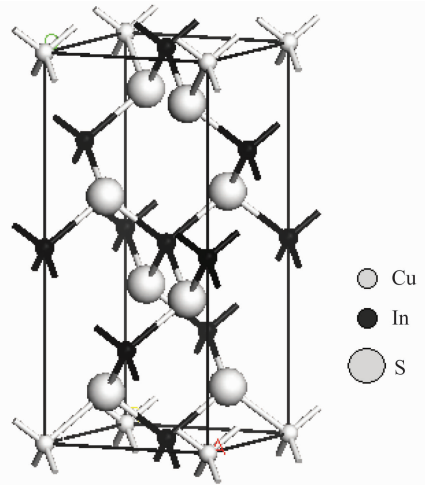


图1 $CuIn_5S_8$ 的晶格结构

Fig. 1 Crystal structure of $CuIn_5S_8$

和 Se 的 p 轨道耦合的总排斥力下降,使得 $CuInS_2$ 材料中因 p-d 耦合形成的 -3 eV 处未被电子占据的态消失,扩展成了一个更宽的峰,并且峰值也有所下降,峰的位置向低能量方向移动,即相对于 $CuInS_2$, $CuIn_5S_8$ 的价带顶向下移动.

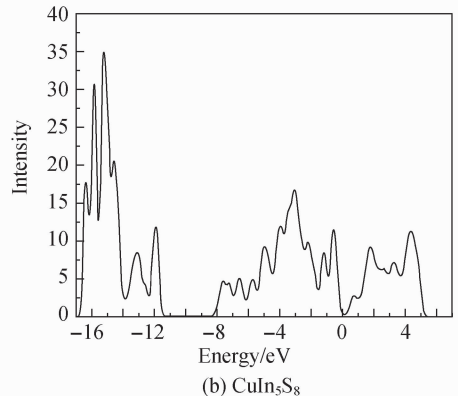
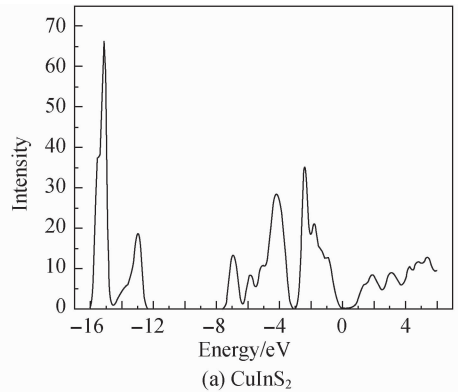


图2 $CuInS_2$ 和 $CuIn_5S_8$ 材料的态密度

Fig. 2 Density of state of $CuInS_2$ and $CuIn_5S_8$

2.2 界面处的价带偏移

在计算价带偏移时,我们首先沿(001)方向建立 $(X)_{2n}/(Y)_n$ 超元胞,以获取异质界面处的模拟计算体系,其中 n 的值根据参考能级的收敛性来确定。

在 $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{CIS})_n$ 超元胞体系弛豫过程中, n 取2可以使平均静电势的误差小于0.02 eV。按式(1)由模拟计算结果可以得到:在黏合情况下,CIS价带顶高于ZnSe价带顶 (0.52 ± 0.02) eV,而平衡状态下的价带偏移为 (0.57 ± 0.02) eV,与文献报道的计算和实验的结果^[17-18]非常吻合(见表1,其中PAW为本研究计算值)。

表1 价带偏移计算值和实验值的比较

Table 1 Comparison of experimental and theoretic VBO values

	Experiment/eV	LAPW/eV	PAW/eV
ZnSe/CuInSe ₂	0.70 ^[14] , 0.50 ^[15]	0.60 ^[14]	0.52
CuI/CuInS ₂	0.10 ^[17-18]	—	0.15~0.37

同阴离子规则(common-anion-rule)指出,对于相同阴离子的半导体化合物,它们形成异质结时的价带偏移量接近0^[19],因此,CIS和ZnSe异质界面处的价带偏移值比较小。

半导体化合物价带顶的位置被阴离子的p轨道占据,因此,异质结的价带偏移由材料阴离子的p轨道能量决定。但是,对于异质结的价带偏移,价带中阳离子的d轨道和阴离子的p轨道也可能有很大的贡献。

Wei等^[12]发现,对于相同阳离子的半导体化合物,II~VI族的价带偏移要大于黄铜矿结构的半导体化合物,这主要是由闪锌矿和黄铜矿结构材料中,阴离子的p轨道和阳离子的d轨道之间耦合作用不同所引起的。一般d轨道的能级在p轨道下方,p轨道将d轨道向下排斥的同时,d轨道也将p轨道向上排斥。黄铜矿结构材料中p轨道和d轨道的间隔小于闪锌矿结构,而耦合作用与p轨道和d轨道间的差值成反比,所以黄铜矿结构的耦合作用强于闪锌矿结构,从而抵消了p轨道的不同所引起的能带偏移。

为了更清楚地了解p-d耦合的作用,图3给出了CIS和ZnSe价带顶的电荷密度图。可以看出,CIS材料价带顶附近的Cu轨道能级和Se轨道能级有着强烈的排斥作用,形成反键;而在ZnSe/CIS界面,Zn的d轨道能级与Se的p轨道能级之间的排斥力要小得多。因此,p-d耦合作用是引起大的价带偏移的

主要原因。

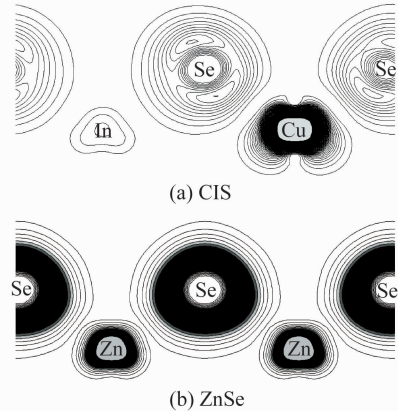


图3 CIS和ZnSe半导体价带顶电荷密度等高线

Fig. 3 Charge density of CIS and ZnSe

CuI为闪锌矿结构,依此我们在计算中建立了(001)方向的 $(\text{CuI})_{2n}/(\text{CuInS}_2)_n$ 超晶胞结构。利用上述方法计算了CuI/CuInS₂界面的价带偏移。在超元胞弛豫过程中,当 $n=4$ 时,平均静电势的误差约为0.02 eV。这主要是由于CuI和CuInS₂材料的晶格参数相差较大的缘故。

利用CuInS₂晶格参数作为超元胞的晶格参数时,CuInS₂价带顶高于CuI约0.37 eV。这与实验测量值有一定的差别,但能说明CuI适合应用于CuInS₂电池缓冲层。当超元胞的参数取材料各自平衡状态时的晶格参数时,价带偏移量约为0.15 eV,和实验值吻合得很好^[20-21]。这说明在CuI/CuInS₂界面,材料的晶格畸变对价带偏移的影响很大,建立和实验相符的模型非常必要。

如果只从两种分立材料考虑,我们同样可以得到CuI/CuInS₂界面的价带偏移值。通过对单个原子各个轨道能级的计算,得到了各种元素的p轨道和d轨道的能级(见表2)。由表2可见,I的p轨道能级比S的p轨道能级低约0.1 eV,因此,如果不考虑应变、p-d耦合排斥等因素,碘化物的价带顶要低于硫化物的价带顶。

表2 各种元素p轨道和d轨道的能级

Table 2 p and d orbital energies in atoms

Atom	ε_p/eV	ε_d/eV	ε_s/eV
Cu	-4.81	—	-5.29
In	-8.36	-2.60	-18.65
I	-17.50	-7.14	—
S	-17.20	-7.05	—
Se	-17.38	-6.18	—

对于 p-d 耦合作用,图 4 给出了两种材料价带顶的电荷密度图. 在 CuI 和 CuInS₂ 材料中,二者的 p-d 耦合排斥都非常强,Cu 离子和阴离子间形成反键. 在二者的能带图中(未给出),我们也可以看出两种材料的 p 轨道和 d 轨道差值几乎相同,二者间 p-d 耦合的差值不是很大,因此,p-d 耦合对于价带偏移不起关键作用.

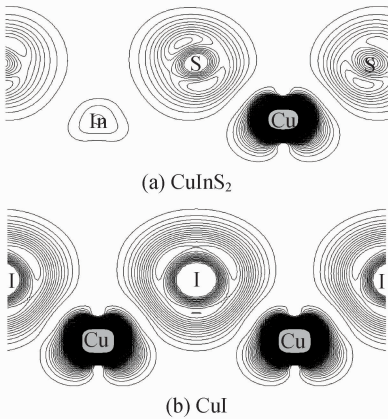


图 4 CuInS₂ 和 CuI 价带顶的电荷密度

Fig. 4 VBM Charge density of CuInS₂ and CuI

2.3 ODC 对价带偏移的影响

由 2.1 节中的态密度,我们已经知道 ODC 的价带顶比自身本征材料的价带顶低. 为了更直观地看出它们的不同,我们给出了 CuIn₅S₈ 材料各个平面的电荷密度图,如图 5 所示.

由图 5 可见,在 Cu 所在的平面中,它的电荷密度与本征材料并没有太大的区别;而在 Cu 空位与 Cu 替位的平面中,电荷密度明显下降. 相对于 CuInS₂,在 CuIn₅S₈ 材料中 Cu 的 d 轨道与阴离子 p 轨道的排斥力减小. 由于 In 的 d 轨道距离阴离子的 p 轨道较远,因此,因 In 原子数增加而引入的 p-d 耦合排斥力很小.

综上所述,ODC 价带顶因为 p-d 排斥力的减小,相对于自身材料的价带顶有所下降. 对于 CuIn₅S₈ 材料,Cu 的原子数目是 CuInS₂ 的 1/4,因此,它的 p-d 排斥力也下降为 CuInS₂ 的 1/4 左右.

3 结束语

本研究依据 CuIn₅Se₈ 的形成及对称性越高、能量越低的原则建立了 CuIn₅S₈ 的晶体结构,讨论了缺陷化合物与吸收层材料性质的差别. 选择 ZnSe 和 CuI 半导体作为两种器件的缓冲层,利用第一性原

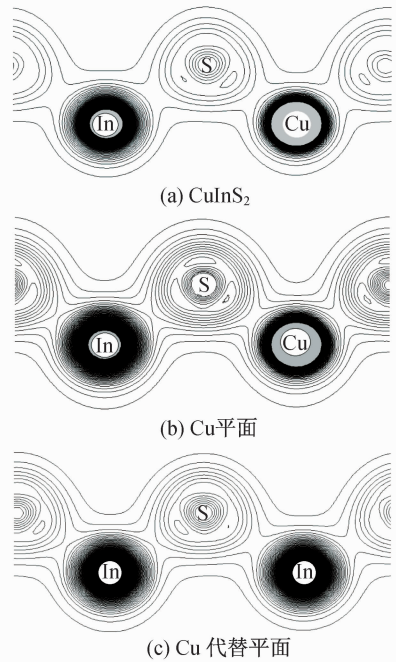


图 5 CuInS₂ 和 CuIn₅S₈ 中 Cu 与 Cu 替位平面的电荷密度

Fig. 5 Charge density of CuInS₂, Cu and InCu plane in CuIn₅S₈

理模拟计算了器件中异质界面处的能带偏移,并考虑了 ODC 对价带偏移中的影响:① 在 ODC 中,由于 Cu 的缺失,Cu 和阴离子的 p-d 耦合下降,使吸收层材料的 CIS 和 CuInS₂ 材料的价带顶都有所下降;② 从能带偏移的角度考虑,CuI 非常适合应用于 CISCuT 技术,它和 CuInS₂ 形成的异质界面处的价带偏移值不会引入界面处很大的载流子复合;③ ODC 材料的价带顶比本征黄铜矿结构材料的价带顶低,使 ODC 和缓冲层形成的异质结以及本征材料和缓冲层形成的异质界面处的价带偏移改变.

致谢:感谢上海大学延长校区自强 3000 提供的计算平台以及老师们的热情服务.

参考文献:

[1] REPINS I, CONTRERAS M A, EGAAS B, et al. 19.9% - efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2008, 16:235-239.

[2] HANNA A, JASENEK U, RAU U, et al. Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se₂ [J]. Thin Solid Films, 2001, 387:71-73.

- [3] BENJAMIN D W, STEPHEN T C, CUI Y. CuInS₂ solar cells by air-stable ink rolling [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(19):6642-6643.
- [4] VALDÉS M H, BERRUET M, GOOSSENS A, et al. Spray deposition of CuInS₂ on electrodeposited ZnO for low-cost solar cells [J]. Surface and Coating Technology, 2010, 204(24):3995-4000.
- [5] PENNDORF J, WINKLER M, TOBER O, et al. CuInS₂ thin film formation on a Cu tape substrate for photovoltaic application [J]. Solar Energy Material & Solar Cells, 1998, 53:285-298.
- [6] WINKLER M, GRIESCHE J, KONOVALOV I, et al. CISCuT-solar cells and modules on the basis of CuInS₂ on Cu-tape [J]. Solar Energy, 2004, 77:705-716.
- [7] ANATOLY V, YAROSLAV V, PETR L, et al. Properties of CuInS₂ free surface and the effect of conductive polymer layers on these properties [J]. Proc Estonian Acad Sci Chem, 2006, 55(2):111-119.
- [8] TAKASHI M, YASUHIRO H, TAKUYA S, et al. Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with controlled conduction band offset of window/Cu(In, Ga)Se₂ layers [J]. J Appl Phys, 2001, 89:8327-8330.
- [9] TAKASHI M, YASUHIRO H, WAHID S K, et al. Control of conduction band offset in wide-gap Cu(In, Ga)Se₂ solar cells [J]. Solar Energy Material & Solar Cells, 2003, 75:121-126.
- [10] KONOVALOV I. Material requirements for CIS solar cells [J]. Thin Solid Films, 2004, 413:451-452.
- [11] ZHANG S B, WEI S H, ALEX Z. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor [J]. Phys Rev B, 1998, 57:9642-9656.
- [12] WEI S H, ALEX Z. Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys [J]. J Appl Phys, 1995, 78:3846-3856.
- [13] KOMSA H P, AROLA E, LARKINS E, et al. Band offset determination of the GaAs/GaAsN interface using the density functional theory method [J]. J Phys: Condens Matter, 2008, 20:315004-315012.
- [14] PERDEW J P, ALEX Z. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. Physics Review B, 1981, 23:5048-5079.
- [15] CEPERLY D M, ALDER B. Ground state of the electron gas by a stochastic method [J]. J Phys Rev Lett, 1980, 45:566-569.
- [16] MONKHORST H J, PACK J D. On special points for brillouin zone integrations [J]. Phys Rev B, 1976, 13:5188-5192.
- [17] ART J N, SCHWERDTFEGER C R, WEI S H, et al. Theoretical and experimental studies of the ZnSe/CuInSe₂ heterojunction band offset [J]. Appl Phys Lett, 1993, 62:2557-2560.
- [18] WÖRZ M, PSCHORR S, FLIERL E, et al. Photoelectron spectroscopy of chalcopyrites and Zn based II-VI semiconductor heterostructures [J]. J Appl Phys, 1998, 84:2871-2875.
- [19] MCCALDIN J O, MCGILL T C, MEAD C A. Correlation for III-V and II-VI semiconductors of the Au schottky barrier energy with anion electronegativity [J]. Phys Rev Lett, 1976, 36:56-58.
- [20] KONOVALOV I, SZARGAN R. Valence band alignment with a small spike at the CuI/CuInS₂ interface [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82:2088-2090.
- [21] KONOVALOV I, MAKHOVA L. Valence band offset at interfaces between CuI and indium sulfides [J]. J Appl Phys, 2008, 103:093721.