

CdS, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ 电子结构和光学特性的第一性原理研究

张海霞¹, 楚兴丽², 王天兴²

1. 河南师范大学数学与信息科学学院, 河南新乡 453007

2. 河南师范大学物理与信息工程学院; 河南省光伏材料重点实验室, 河南新乡 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,研究了闪锌矿型CdS和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)的电子结构和光学特性。计算并分析了闪锌矿型CdS和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ 的复介电函数、光电导率、吸收系数和损失函数。研究表明,闪锌矿型CdS和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)均为直接带隙半导体材料。 ZnO 中一定浓度的硫掺杂,导致带隙宽度变窄,而晶格常数随掺杂基本呈线性变化。就目前制备铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池普遍使用CdS缓冲层而言, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ 具有与CdS类似的电子结构,但光学特性上高频特性有明显改善。这些特性对于改善电池吸收层表面性能和光吸收特性、制备高效CIGS薄膜太阳能电池非常有利。

关键词 密度泛函; 铜铟镓硒; CdS; $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$

中图分类号 O472⁺.3, O472⁺.4

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.20.005

Electrical and Optical properties of CdS, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$: A First Principle Study

ZHANG Haixia¹, CHU Xingli², WANG Tianxing²

1. College of Mathematics & Information Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan Province, China

2. Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials; College of Physics & Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan Province, China

Abstract In this paper, the electronic structure and optical properties of zinc blend-type compounds CdS and $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) are numerically analyzed by means of the plane wave ultrasoft pseudo-potential method with the generalized gradient approximation (GGA) under the density functional theory (DFT). The lattice parameters, the band structure, the density of states and the optical conductivity are obtained. The optical properties including the dielectric function, the conductivity, the absorption spectrum and the energy-loss spectrum are discussed. It shows that the zinc blend-type compounds CdS and $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ are both direct band gap materials; the crystal constants increase with the quantity of S doping ZnO; the $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ has a wider band gap than CdS and can be expected to provide a high quality buffer layer for high efficiency Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (CIGSe) solar cells by improving the surface quality of absorption layer and decreasing the absorption loss.

Keywords density functional theory; CIGS; CdS; $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$

0 引言

铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池以其廉价、高效、稳定

性接近单晶硅太阳能电池以及较强的空间抗辐射性能等优点^[1]成为最具潜力的第三代太阳能电池。自从1974年Bell

收稿日期: 2011-02-16; 修回日期: 2011-06-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(60906044); 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2010B140008, 2011A140016); 河南师范大学青年科研基金项目(01026400017)

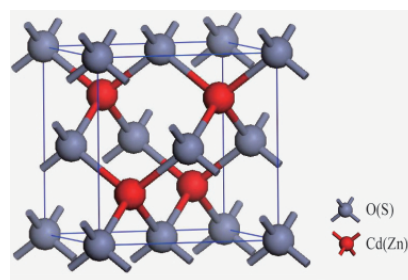
作者简介: 张海霞, 讲师, 研究方向为计算数学、功能材料模拟, 电子信箱: zhx@henannu.edu.cn; 王天兴(通信作者), 副教授, 研究方向为光伏材料、功能材料, 电子信箱: txwang@henannu.edu.cn

实验室^[2]采用提拉法制备出了第一块铜钢硫太阳能电池后,1975年,经过结构改进,该电池的光电转换效率达12.5%,便有了CIGS太阳能电池的雏形。1985年, Potter等^[3]研究出了目前普遍使用的改良型铜钢硒(CIS)电池基本结构,即CIS为吸收层,采用CdS为缓冲层,ZnO为窗口层,这种结构改善了电池的短波响应,进一步提高了效率。CdS是一种直接带隙半导体材料,室温下其禁带宽度约为2.4eV,是一种良好的太阳能电池窗口层材料和过渡层材料。异质结模型的能带图分析表明CdS非常适合做CIGS薄膜太阳能电池缓冲层材料^[4],因此被广泛应用于高效铜钢镓硒薄膜太阳能电池中,据报道,使用后的电池效率自2006年至今已由18.1%攀升至21.3%^[5-7]。但由于Cd有毒、能隙偏窄、制备工艺不匹配等因素制约,限制了电池的大规模应用。因此,目前对缓冲层的研究主要集中在薄膜的制备工艺和无镉缓冲层材料方面。2000年以来,缓冲层替代材料普遍得到研究,通过大量筛选,主要集中在ZnS,ZnSe,ZnO,(Zn,Mg)O,In(OH)₃,In₂S₃,In₂Se₃,InZnSe_x,SnO₂,SnS₂等钢、锌基化合物材料^[8]。

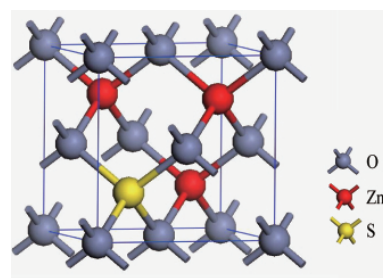
相比较而言,ZnS作为可能的候选材料,得到广泛关注^[9]。它具有与CIGS相近的晶格常数,对于实现良好的晶格匹配、减少界面应力与缺陷,进而提高电池效率具有一定优势,其带隙达3.7eV以上,可以提高短波光产生的电子的收集效率。化学水浴法(CBD)沉积ZnS缓冲层达到最高效率18.6%^[8]也证实了它作为缓冲层的优良特性,但相比较CdS而言,单纯使用ZnS作为缓冲层的器件效率仍略偏低。如果采用双缓冲层ZnS/CdS,器件效率得到提高^[9],但是问题并没有从本质上得到解决。因此,进一步从晶格和电子结构上对ZnS进行优化实现ZnS缓冲层晶格缓变,进而与顶层ZnO形成良好的界面,无疑是提高电池效率的有效途径。而目前,这方面的实验工作鲜见报道^[10],理论工作尚欠缺。楚合营等^[11-12]用第一性原理计算了S掺杂ZnO的晶体结构和电子性质,但并没有涉及S掺杂ZnO的光电性质的计算;而且关于S掺杂ZnO和CdS的对比研究目前还未见报道。本文要通过理论计算配合现有的实验数据对于不同成分ZnO_{1-x}S_x的电子结构和光电性质进行细致探讨,并与CdS进行对比分析。

1 计算方法

本文所有计算均采用CASTEP^[13]软件完成,所取闪锌矿晶格模型如图1所示。在对模型进行几何优化和性质计算时,采用BFGS优化算法,交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)^[14]下的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)梯度修正函数,采用超软赝势描述价电子和离子间的相互作用。平面波截断能经过收敛测试后取380eV,K点设置使用Monkhorst-Pack方案,K点网络取为5×5×5,保证了体系能量和构型在准完备平面波基组水平上的收敛。收敛标准设置:原子位移不大于0.0002nm,原子间作用力不大于0.05eV/nm,原子间的内应力不大于0.1GPa,体系总能量的变化不大于20μeV/atom,所有



(a) 闪锌矿 CdS,ZnS,ZnO 晶胞
(a) Unit cell of zinc blend CdS,ZnS,ZnO



(b) ZnO_{1-x}S_x晶胞(x=0.25)
(b) Unit cell of zinc blend ZnO_{1-x}S_x(x=0.25)

图1 闪锌矿晶格模型

Fig. 1 Unit cell of zinc blend

的计算均在倒易空间进行。参与计算的价态电子为S-3s²3p⁴、Zn-3p⁶3d¹⁰4s²、O-2s²2p⁴和Cd-4p⁶4d¹⁰5s²。

2 结果与讨论

2.1 晶格常数与带隙

基于闪锌矿结构进行计算。首先,对CdS和ZnO_{1-x}S_x原胞进行几何优化,然后,再对它的电子性质进行计算。表1给出了弛豫得到的晶格常数、带隙以及目前可得到的实验测量结果^[15-16]。实验和理论结果都表明,随着S掺杂量的增加,晶格常数基本呈线性变化,逐渐增大。通过计算得到晶格常数与实验值接近,误差仅在0.24%以内。带隙随S的掺杂先减小后增大,趋势和实验上呈现的抛物线形变化一致,但是计算值均小于实验值,ZnO的偏差最大。这个差异是由广义梯度近似或局域密度近似(LDA)的密度泛函理论(DFT)对电子与电子之间的交换关联作用处理不足引起的^[17],目前对于该偏差的修正可采用在密度泛函中加入一个HUBBARD模型中原子占据位(on site)库伦排斥项(LDA+U)或其他修正方法,但当前结果不影响对能带和电子结构的分析。对于光学性质的分析,均采用剪刀修正算符吻合到实验值。

为了进一步了解CdS的电子结构,图2(a)给出了计算得到的CdS能带结构。从图中可以发现闪锌矿型CdS具有直接带隙结构,直接带隙为2.42eV。CdS的导带底主要来自Cd5s

表 1 CdS,ZnO_{1-x}S_x (x=0,0.25,0.5,0.75,1)的晶格常数与带隙
Table 1 Lattice constant and energy gap of CdS and ZnO_{1-x}S_x (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)

参数		CdS	ZnO	ZnO _{0.75} S _{0.25}	ZnO _{0.5} S _{0.5}	ZnO _{0.25} S _{0.75}	ZnS
晶格常数/Å	实验值	5.8320	4.580	—	—	—	5.420
	计算值	5.964	4.623	4.830	5.074	5.249	5.446
带隙/eV	实验值	2.42	3.20	2.62	2.58	2.70	3.72
	计算值	2.093	0.639	0.453	0.595	1.122	2.093

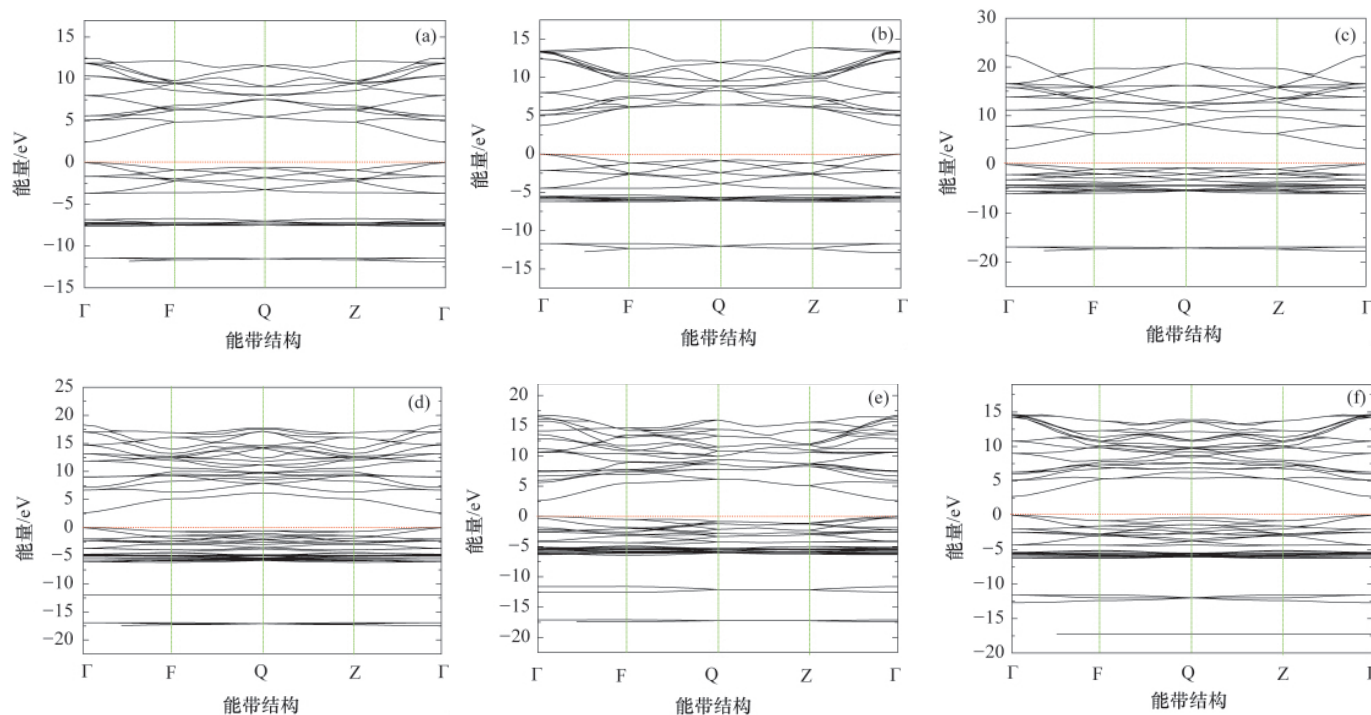


图 2 CdS(a),ZnS(b),ZnO(c),ZnO_{0.75}S_{0.25}(d),ZnO_{0.5}S_{0.5}(e),ZnO_{0.25}S_{0.75}(f)能带结构
Fig. 2 Band structures of CdS(a), ZnS(b), ZnO(c), ZnO_{0.75}S_{0.25}(d), ZnO_{0.5}S_{0.5}(e), ZnO_{0.25}S_{0.75}(f)

轨道,而价带主要有 3 个明显的区域,上价带主要来自 S3p 轨道,中间-6.0—-8.0eV 价带的能级较为平缓,这归因于 Cd4d 轨道的满占据,下价带主要来自 Cd4p 和 Cd5s 轨道杂化的贡献。价带底相对于导带而言,能级变化相对平缓,导带底要比价带顶发散,导致价带空穴具有相对较大的有效质量,电子和空穴之间有效质量的较大差异在于该类半导体容易具有 n 型导电特性,这一点也体现在态密度图中。

同样,ZnO_{1-x}S_x (x=0,0.25,0.5,0.75,1) 的价带极大值(VBM)和导带极小值(CBM)都位于高对称 G 点(Γ 点),均表现为直接带隙半导体。除细节外,它们的能带分布与 CdS 有很多相似性,整个价带分为 3 部分,相对于价带,导带的变化则稍平缓。比较而言,ZnS(图 2(b))主要来自于 Zn3d 轨道的中间价带向上移动,几乎与上价带相衔接;位于-11.7eV 附近的下价带由 S3s 轨道贡献,Zn3p 和 Zn4s 轨道也贡献了一部分;在中价带区域位于-5.9eV 的峰值主要由 Zn3d 轨道贡献,其次是 S3p 轨道贡献;上价带区域主要由 S3p 轨道组成,还有

一部分 Zn3p,Zn4s 的贡献;导带主要由 Zn4s、Zn3p 和 S3p 轨道共同组成。对于 ZnO(图 2(c)),由于 O 的 2s 轨道和 2p 轨道存在较大的排斥,能量差较大,分别对上下价带产生贡献。在上价带中位于-5.9eV 的峰值主要是 O2p 轨道的贡献,其次是 Zn3d 和 Zn4s 轨道的贡献,导带主要由 Zn4s、Zn3p 和 O2p 轨道共同组成。对于 ZnO_{1-x}S_x(x=0.25,0.5,0.75),由于硫能级的引入,它们的能带分布一定程度上类似于 CdS(图 2(e)—2(f))。

2.2 电子结构

图 3 给出了采用平面波赝势方法计算得到的 CdS,ZnS, ZnO 及 ZnO_{1-x}S_x(x=0.25,0.5,0.75)体系的总态密度和各个原子的分态密度(横坐标零点为费米能级)。由图 3(a)可以看出,价带中最高峰来自 Cd 的 4d 态电子,且明显比其他峰高,表明 Cd 的 4d 态具有较强的局域性,与其他价带内的能级间无显著相互作用。图 3(b)显示出 O 的 2s 电子主要分布在-11.85—-11.05eV,宽度约为 0.8eV,也表现出较强的局域性。通过对比总态密度和分态密度图可以发现,S 的 3p 态分

布的能量范围比较广并且构成了价带顶态密度的主要来源。另一方面,对于 CdS,导带显示出比较明显的 Cd5s 电子的性质,因此在 Cd5s 和 S3p 轨道间存在较多量的电荷转移,导致 S 原子的态密度峰向低能方向偏移。对于 ZnS,Zn3d 和 S3s 轨道表现出同样的局域性。但是,相对 CdS 而言,能级进入能量相对较高区域,Zn3d 轨道进入上价带区域,成为上价带底的主要来源。由图 3(c)可知 ZnO 与 ZnS 类似,但能级的能量分布范围更宽,分别向高、低能量区间扩展。

图 3(d)—3(f)为 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0.25,0.5,0.75$) 3 种掺杂情况的总体态密度和分波态密度图,图中的总体态密度图非常相似。从图中可以看出,掺杂后,能带分布与 CdS 极为相似,价带主要有 3 个明显的区域,上价带主要来自 O 的 2p 轨道,中间 -10—-15eV 价带的能级较为平缓,主要来源于 S3s 和 Zn3p 轨道;下价带则主要由 O2s,Zn4s 和 Zn3p 轨道构成,显示出强的局域性;对于不同的掺杂浓度,表现为随着 S 的掺入,Zn3d 和 O2p 轨道相互作用减弱,双峰结构逐渐变为单峰。

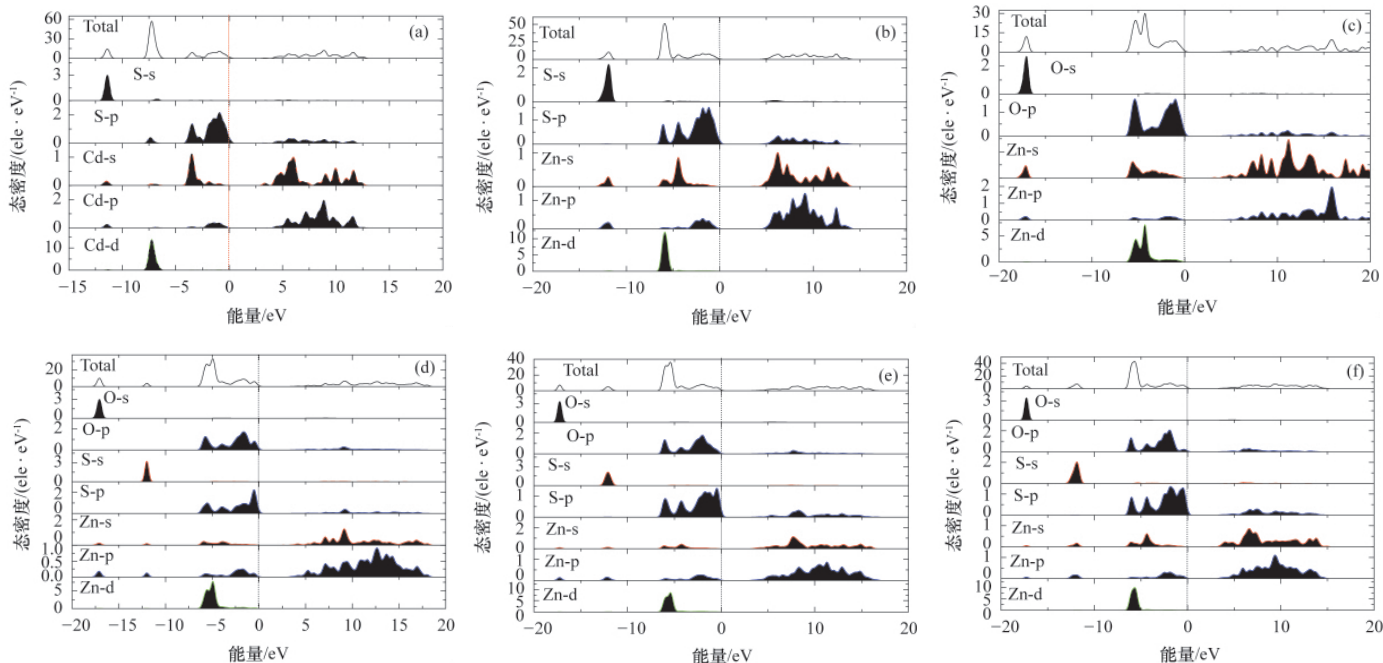


图 3 CdS(a),ZnS(b),ZnO(c), $\text{ZnO}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ (d), $\text{ZnO}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ (e), $\text{ZnO}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ (f) 总体态密度和分波态密度图

Fig. 3 Total and partial density of states of CdS(a), ZnS(b), ZnO(c), $\text{ZnO}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ (d), $\text{ZnO}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ (e), $\text{ZnO}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ (f)

2.3 光学性质理论描述

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 $N(\omega)=n(\omega)+ik(\omega)$ 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 Kramers-Kronig 色散关系可以推导出晶体介电函数的虚部和实部、复光电导率等,具体推导过程详见文献[18]—[19]。

下面给出与本文有关的理论公式

$$\varepsilon_2 = \frac{C_1}{\omega^2} \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{c}} \int_{BZ} d^3\mathbf{K} \frac{2}{2\pi} |e \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{cv}}(\mathbf{K})|^2 \delta(E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K}) - \hbar\omega) \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + C_2 \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{c}} \int_{BZ} d^3\mathbf{K} \frac{2}{2\pi} \frac{|e \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{cv}}(\mathbf{K})|^2}{[E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K})]^2 - \hbar^2\omega^2} \quad (2)$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = -i \frac{\omega}{4\pi} [\varepsilon(\omega) - 1] = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 + i \left(\frac{\omega}{4\pi} - \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_1 \right) \quad (3)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (4)$$

其中, C, V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, $\mathbf{K}$ 为倒格矢, $\hbar$ 为普朗克常数, $|e \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{cv}}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角频率, C_1 和 C_2 为常数, $E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K})$, $E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带上的本征能级, σ 为光电导率。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。

2.4 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,反映了固体能带结构及其他各种光谱信息。体系在较小波矢下对光场的线性响应由复介电常数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 决定,各个介电峰可以通过能带结构和态密度解释。图 4 为理论计算的 CdS 和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0,0.25,0.5,0.75,1$) 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。介电函数实部 ε_1 表示介质在外电场作用下的极化程度,介电函数虚部

ϵ_2 表示介质损耗,由分子的电极化过程跟不上外场变化而引起。由图 4 可以看出,计算得到的 ZnO 静态介电常数最小, $\epsilon_1(0)=4.2$ 。其次为 CdS 和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x(x=0.75,1)$, $\epsilon_1(0)=5.0$ 。而 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x(x=0.25,0.5)$ 最大, $\epsilon_1(0)=5.5$ 。以上结果表明,S 掺杂对极化的影响依赖于掺杂量造成的不同化学环境。由于 CdS 和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x(x=0,0.25,0.5,0.75,1)$ 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。 $\epsilon_2(\omega)$ 的第一峰值主要由最高价带到最低导带间的电子跃迁产生的,其主峰位置随带隙依次变化,对应于光吸收和光电导。从结果来看,ZnS 的峰值最高,CdS 次之,主要表现在低频区域;ZnO 峰值最低,但主要表现在高频区域。掺杂后, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x(x=0.25,0.5,0.75)$ 的对应峰值均低于 CdS,且向高频区域移动。

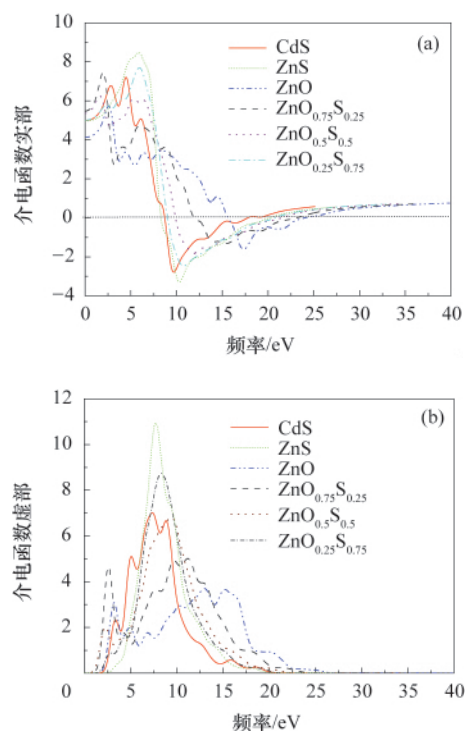


图 4 CdS, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x(x=0,0.25,0.5,0.75,1)$ 的介电函数实部(a)和虚部(b)

Fig. 4 Dielectric function of CdS, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x(x=0,0.25,0.5,0.75,1)$ real part (a) and imaginary part (b)

2.5 复电导率和吸收系数

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,所以说光电导率是光电子材料重要的参数。光电导效应是半导体各种光电子应用(如辐射的探测和测量,太阳能光电能量转化等)的物理基础。由图 5 可以看出,光电导率与介电函数的虚部是相对应的。在较低频率,ZnS 具有最高光电导,CdS 具有类似的频率效应,但是具有相对较低的光电导。ZnO 仍然主要表现为高频响应。S 掺杂后,可以得到相对于 CdS 改善的

高频特性。

光电导虚部与光吸收是直接相关的,图 5(c)给出了 CdS 和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ 光学吸收系数随能量的变化关系。图中可以看出 CdS 本征吸收区位于紫外区,对应于价带电子吸收光子跃迁至导带,产生电子-空穴对,其吸收系数高达 10^5cm^{-1} ,其吸收边为 0.68eV,位置与带隙宽度对应。通过比较可以发现:CdS 和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ 的本征吸收区均位于紫外区,在对应频率范围内,ZnS 的光学吸收系数比 CdS 的偏高,CdS 在 7.28eV 处存在一个强吸收峰,而 ZnO 轻度掺 S($x=0.25$)后则在 10—15eV 之间存在 2 个相互接近的吸收峰,这主要可以归结为 O2p, S3p 和 Zn3d 电子态分布在 -10eV—0 之间出现了较强的杂化现象;随着 S 掺杂量增加,可以看到双峰结构逐渐变为单峰结构,且主吸收峰红移。另外, $x=1$ 时,ZnS 的光学吸收能量范围比 CdS 稍宽,且光吸收能力要强得多。

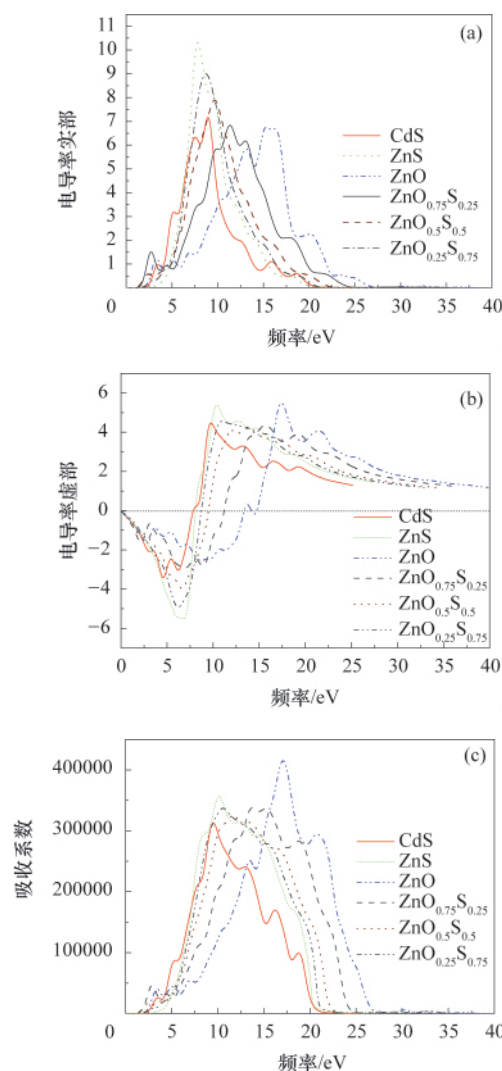


图 5 CdS, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x(x=0,0.25,0.5,0.75,1)$ 的电导率实部(a),虚部(b)和吸收系数(c)

Fig. 5 Conductivity of CdS, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x(x=0,0.25,0.5,0.75,1)$ real part (a), imaginary part (b) and absorption coefficient (c)

2.6 损失函数

从介电函数可以进一步得到材料电子的能量损失函数,它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,相应的振荡频率称为等离子体频率。图6给出了CdS和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)的电子能量损失函数。由图6可知,CdS最大的能量损失峰大约在19.5eV处,根据计算的S和Cd的分态密度可知:在15eV,18eV处的次能量损失峰值来源于S3p到Cd4d的能级跃迁,它对应于CdS体相等离子体边缘能量;在能量小于1.865eV时CdS的电子能量损失为0;同时,计算得到ZnS的损失峰的最大值在20eV处,ZnO的损失峰最大峰值在24eV处。总体而言,CdS和ZnO分别在低频和高频处都有较低的能量损失。ZnO掺杂后,能量损失增加,对应频率红移,当全掺杂时(ZnS)达到最高峰值,但是分布频率很窄,频谱范围高于CdS。

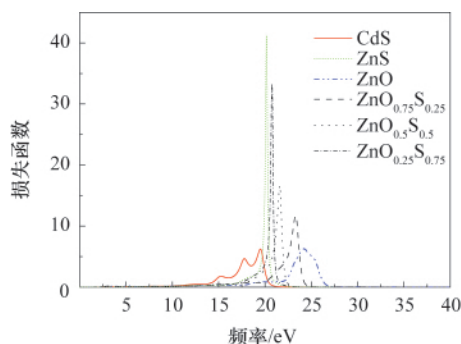


图6 CdS, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)的损失函数

Fig. 6 Loss function of CdS, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

3 结论

本文采用基于密度泛函理论框架下广义梯度近似的PBE平面波超软赝势方法,研究了闪锌矿型CdS和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)的电子结构和光学特性。研究结果表明,相对于目前普遍使用的CdS而言, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ 具有类似的电子结构。而且,通过S掺杂,可以灵活调整 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ 的晶格常数以及带隙,明显提高了电导率和介电函数。对于改善吸收层表面特性和光吸收特性,制备高效铜铟镓硒薄膜太阳能电池具有重要的应用前景。

参考文献 (References)

[1] Böhne T, Edoff M. Copper indium gallium diselenide thin films for sun angle detectors in space applications [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(6): 2063-2068.
[2] Wanger S, Shay J L, Migliomto P, et al. CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors[J]. *Applied Physics Letters*, 1974, 25(8): 434-435.
[3] Potter R R, Eberspacher C, Fabick L B. Device analysis of CuInSe₂/(Cd, Zn)S/ZnO solar cells[C]. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, October 21-25, 1985: 1659-1664.

[4] 薛玉明, 孙云, 李凤岩, 等. CIGS 薄膜太阳能电池异质结的结构初析[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(5): 841-844.
Xue Yuming, Sun Yun, Li Fengyan, et al. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, 33(5): 841-844.
[5] Bhattacharya R N, Contreras M C, Egaas B, et al. High efficiency thin-film CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ photovoltaic cells using a Cd_{1-x}Zn_xS buffer layer [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(25): 253503-253504.
[6] Repins I, Contreras M A, Egaas B, et al. 19.9% efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor [J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2008, 16(3): 235-239.
[7] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung. Press releases, stuttgart [EB/OL]. [2011-01-30]. <http://www.zsw-bw.de/index.php?id=109&L=1>.
[8] Hariskos D, Spiering S, Powalla M. Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 480-481: 99-109.
[9] Islam M M, Ishizuka S, Yamada A, et al. CIGS solar cell with MBE-grown ZnS buffer layer[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93(6-7): 970-972.
[10] Akira O, Takashi M and Hideyuki T. Application of sputtered ZnO_{1-x}S_x buffer layer for Cu(In, Ga)Se₂ solar cells[C]. 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, September 22-24, 2010.
[11] 楚合营. 硫化镉团簇与S掺杂纤锌矿ZnO的第一性原理研究[D]. 开封: 河南大学, 2007.
Chu Heying. First-principles study of cadmium sulfide clusters and S doped wurtzite ZnO[D]. Kaifeng: Henan University, 2007.
[12] 楚合营, 刘朝霞, 邱雨, 等. S掺杂纤锌矿ZnO晶体结构及电子性质的第一性原理研究[J]. 塔里木大学学报, 2009, 21(2): 48-52.
Chu Heying, Liu Zhaoxia, Qiu Yu, et al. *Journal of Tarim University*, 2009, 21(2): 48-52.
[13] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the castep code [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14(11): 2717. doi: 10.1088/0953-8984/14/11/301.
[14] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems[J]. *Phys Rev B*, 1981, 23(10): 5048-5079.
[15] SiliconFarEast. Semiconductor Lattice constant[EB/OL]. [2011-01-30]. http://www.siliconfareast.com/lattice_constants.htm.
[16] Meyer B K, Angelika P. Zinc Oxide compounds: Optical and electrical functionality by doping and alloying [R]. Germany: University of Giessen, 2006.
[17] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method [J]. *J Phys: Condens Matter*, 1997, 9(4): 767. doi: 10.1088/0953-8984/9/4/002.
[18] 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 Xuechu. The spectrum and optical property of semiconductor [M]. Beijing: Science Press, 2002: 1-32.
[19] 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 Rongchuan. Solid state spectroscopy [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001: 1-18.

(责任编辑 刘志远)