

Cu₂ZnSnS₄ 晶界性质与光伏效应的第一性原理研究

范巍 曾维

First-principles studies on the properties of Cu₂ZnSnS₄ grain-boundaries due to photovoltaic effect

Fan Wei Zeng Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 238801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.238801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.238801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于粒子群优化支持向量机的太阳能电池温度预测

Solar cell temperature prediction model of support vector machine optimized by particle swarm optimization algorithm

物理学报.2015, 64(8): 088801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088801>

三结太阳能电池在非均匀光照下光斑强度和覆盖比率的优化研究

Optimization of light spot intensity and coverage to a triple-junction solar cell under non-uniform illumination

物理学报.2014, 63(16): 168801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.168801>

与太阳能电池研究相适配的双原点坐标系

Dual-origin coordinate system for solar cells

物理学报.2014, 63(11): 118801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118801>

平板集热太阳热电器件建模及结构优化

Modelling and structure optimization of flat-panel thermal concentrated solar thermoelectric device

物理学报.2013, 62(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.038802>

Cu₂ZnSnS₄晶界性质与光伏效应的 第一性原理研究*

范巍[†] 曾雉

(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)

(2015年5月13日收到; 2015年8月16日收到修改稿)

本文应用第一性原理电子结构计算方法研究了锌黄锡矿 Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) 晶界的性质: 包括微结构和电子结构及其对光伏效应的影响. 计算结果表明: 从 p-n 结区扩散过来空穴可以翻越一定势垒后被晶界俘获, 晶界进一步提供载流子扩散的快速通道, 使得这些空穴可以快速运动到阳极. 少数载流子电子在晶界中心区附近感受到很高的静电势垒, 但其高势垒两侧存在的势阱可以束缚少量电子. 对多数载流子空穴, 晶界中心则是势阱, 势阱两边有阻止空穴扩散到晶界中心的势垒. 由于 CZTS 晶体的易解理面是 (112), 晶界面与 (112) 面平行的扭转晶界 $\Sigma 3^*[221]$ 和 $\Sigma 6^*[221]$ 等不破坏原有晶体的基本结构, 它们的晶界能很小, 而且其电子结构与晶体内部基本相同, 因此尽管它们大量存在于 CZTS 材料中, 但是对材料性质仅有很小的影响. 通过比较晶体、晶界、空腔的表面和纳米棒的电子结构和光吸收系数, 我们可以看出: 这些微结构会在带隙内引入新的能级 (复合中心), 同时高的孔隙率会降低 (大于 1.3 eV) 光的吸收系数, 因此提高 CZTS 薄膜的致密度是提高 CZTS 太阳能电池效率关键.

关键词: 锌黄锡矿 Cu₂ZnSnS₄, 太阳能电池, 晶界微结构, 密度泛函理论

PACS: 88.40.fc, 68.35.Ct, 68.35.bg, 61.72.Mm

DOI: 10.7498/aps.64.238801

1 引言

基于 Cu(InGa) Se₂(CIGS) 的薄膜太阳能电池取得了很大成功, 人们试图寻找无毒的, 自然界储存丰富的材料替代 CIGS, 其中锌黄锡矿是有开发前景的替代材料. 由于 CIGS 高的光伏效率是在多晶薄膜中实现的, 研究者认为晶界对提高 CIGS 薄膜太阳能电池的效率起到了正面效应. CZTS 的光伏效应是在 1988 年发现的^[1], 其光吸收系数大与 10^4cm^{-1} , 光吸收带隙为 1.45 eV, 目前实验上获得的 CZTS 的最高光伏效率是 8.4%—8.5%^[2], 理论计算和模拟表明 CZTS 的光伏可以达到 27%^[3]. 如果用 Se 原子替代部分硫原子, 其 CZTSSe 的光伏效率可以达到 7%^[4], 目前最高可达到 12%^[5]. CZTS(Se) 太阳能电池主要特点是, 具有大短路

电流, 但小的开路电压. 与 CIGS 太阳能电池类似, CZTS(Se) 一般采用 ZnO/CdS/CZTS(Se) 多层膜结构, 其中缓冲层材料也可以选择 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 或 ZnS 替代 CdS^[6,7].

由于 CIGS 晶界对增强光伏效率可能有正面效应, 人们采用多种实验技术来研究 CIGS 薄膜中晶界的物理性质^[8-10]. 采用 SKPM (Scanning Kelvin Probe Microscopy) 技术, 文献^[8]作者测量了 Cu(InGa) Se₂ 薄膜表面的静电势, 发现晶界附近的表面势高, 逸出功小, 这意味着晶界区域有局域的固有的静电的势垒. 文献^[9]同样应用 SKPM 进行局域电输运测量, 发现偏压小于 1.0 V 时, 光电流和暗电流主要在 Cu(InGa) Se₂ 晶界区域流动, 而更加高的光偏流主要在晶粒内流动, 其实验结果表明, 高晶界活性导致了载流子高迁移率并且促进电子空穴分离. 采用 STS (Scanning

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划)(批准号: 2012CB933702) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: fan@theory.issp.ac.cn

Tunneling Spectroscopy) 技术, 文献[10]作者研究了 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 晶界的电子结构随着 Ga 含量 x 的变化, 结果表明 Ga 含量 x 小于 0.3 时有能带向下弯曲现象, 与原子力显微镜观测相符合.

由于和 CIGS 晶体结构和性质的相似性, 人们开始研究 CZTS 晶界性质及其对提高 CZTS 太阳能电池效率可能的效应[11-15]. Joel 等应用 SKPM 和 C-AFM (Conductive Atomic Force Microscopy) 发现在晶界区域具有高静电势垒和高电流[11]. 文献[12]作者应用 KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) 研究了 CZTSe 薄膜的局域表面势, 他们发现贫铜和贫锌薄膜的表面势在晶界附近升高了 0.2—0.6 eV, 而贫铜富锌薄膜则降低了 0.04 eV, 这意味着 CZTSe 晶界有助于电子空穴分离进而提高 CZTS(Se) 太阳能电池效率. Haight 等通过 X 射线和飞秒紫外光电子谱、二次粒子质量谱和荧光成像研究了 CZTS(Se) 和它的氧化物表面的电子以及其他一些基本性质, 发现移除氧化物后是贫铜富锌表面, 氧原子和钠原子分布在表面和体内, 并且对价带顶位置和晶界附近的电势垒高度有影响[13]. 文献[14]通过测量 CZTS 薄膜电导对温度的依赖关系, 并结合 Mott Variable-Range Hopping (MVRH) 模型拟合推断出晶界静电势垒高度敏感依赖于 $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}])$ 比率, 而对 $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$ 依赖关系很弱. Budhika 等利用 SEM (Scanning Electron Microscopy) 的阴极发光测量了 CZTS 和在晶界析出的第二相异质界面的电子空穴复合速度, 发现 CZTS/ $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ 和 CZTS/ZnS 界面复合速度小于体内载流子的扩散速度, 说明这两种界面有利于电子空穴分离和提高太阳能电池效率, 而 CZTS/SnS 界面复合速度大于体内, 不利于提高效率[15].

尽管大多数研究者得出了晶界有利于至少无害于提高 CZTS 太阳能效率, 但存在一些相互矛盾的结果, 例如晶界对多数载流子(空穴)和少数载流子(电子)是势阱还是势垒还没有一致结论. 如果对于一种载流子是势垒, 那么对另一种是势阱. 这就意味着有必要对 CZTS 晶界的性质进行更加深入研究.

基于密度泛函理论的第一性原理方法在固体物理、材料科学和化学领域取得了很大成功, 有助于解决晶界在 CZTS 太阳能电池中所扮演角色的问题. 目前对 CIGS, CIS(CuInSe_2), CGS(CuGaSe_2) 晶界的计算已经多见报道[16-21]. 计算结果表明 CIS 晶界附近存在阻止空穴扩散

到晶界内的势垒[16,17]和宽度为 1.3 nm 深度为 0.8 eV 的势阱[18]. 类似于 p-n 结耗尽层, 这表面上相互矛盾的结果揭示了晶界区域势能面的复杂性. 第一性原理计算进一步表明 CIS 晶界结构弛豫不会在晶体能隙内引入新能级[19], 而晶界结构弛豫会在 CZTS(Se) 的带隙中引入了新能级[20]. 为了从原子尺度理解 CuInSe_2 , $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 的断裂和形变性质, 人们采用第一性原理电子结构方法计算了反相界的本征层错的形成能, 发现主要解理面是 (112), 滑移方向为 $(\bar{1}10)(112)$ [21]. $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTS}$ [22] 与 CdS/CZTS [23] 异质结的第一性原理计算表明异质结附近能带有偏移并且与界面相对取向有关. 不同组分的 (112) 面的电子结构的计算结果可以解释 CZTS 薄膜生长过程中贫铜现象[24]. 目前对 CZTS 晶界的第一性原理计算研究相对少一些. 因此我们的工作主要关注 CZTS 不同晶界的原子结构、电子结构、晶界附近静电势分布、电子密度分布、化学成分和原子价态分布. 我们的计算结果表明电子穿过晶界感受到势能是剧烈振荡的, 晶界中心是高势垒, 而这个高势垒两边是势阱. 由于 CZTS 中空穴是多数载流子, 对于空穴来讲晶界中心是势阱, 势阱两边是阻止空穴扩散到中心的势垒. 因此由 p-n 结区扩散过来的空穴, 在翻越一定的势垒后可以被晶界俘获, 并通过晶界快速扩散到正极. 作为对比, 我们还计算了 CZTS 表面和纳米棒的微结构、电子结构和光学性质.

2 理论和计算方法

我们采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 在平面波框架下求解 Kohn-Sham 方程[25]. 采用投影缀加波方法(PAW)描述价电子与原子实相互作用[25,26], 交换关联势使用推广梯度近似(PBE-GGA)[27]. Cu, Zn, Sn, S 原子的价电子构型分别为 $3d^{10}4s^1$, $3d^{10}4s^2$, $5s^25p^2$, $3s^23p^4$. 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 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ [28], 根据复介电常数可以计算复折射率 $N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$, 其中折射率 $n(\omega) = \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)}/\sqrt{2}$, 消光系数 $\kappa(\omega) = \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)}/\sqrt{2}$, 与频率 ω 有关的光吸收系数 $\alpha(\omega) = 2\omega\kappa(\omega)/c$. 晶界模型采用的是重位点阵(CSL)模型[29,30], 其中晶界面两边晶体不同的取向是由于两个重合晶体作相对转动而形成的. 如果两个晶体开始是重合

的, 那么绕一个轴旋转一定角度之后, 只有部分阵点是重合的, 甚至没有重合阵点. 如果有一部分阵点重合, 那么这部分阵点一般也形成一个周期点阵或者说形成一个周期性的超点阵 (CSL 点阵). 这个超点阵晶胞的体积是原始点阵的一个整数倍, 用 Σ 来表示. 对于立方结构晶体 Σ 值是奇数, 而对于 CZTS 四方结构晶体空间群为 $I\bar{4}$ 并满足条件 $c \cong 2a = 10.868 \text{ \AA}$, 则 Σ 值可以取偶数值. 根据晶界面与旋转轴的相对取向, CSL 晶界又可分为倾侧 (tilt) 晶界和扭转 (twist) 晶界, 其中倾侧晶界的旋转轴位于晶界面内, 而扭转晶界的旋转轴垂直于晶界面. 不同的转轴和转角可以有相同的 Σ 值. 为了确定晶界模型, 需要首先确定 CSL 点阵和相应的基矢量 a^*, b^*, c^* . 可以用 a^*, b^*, c^* 的整数线性组合构成尽可能正交的超单胞. 由于 CSL 点阵是晶界两侧的晶体所共有的, 在这个超单胞内晶界两侧晶体均满足周期性边界条件. 对于一般的晶界 (排除特例) 不存在一个超原胞使得晶界两侧晶体都满足周期性边界条件, 这也是为什么晶界的 CSL 模型广泛的被应用在晶界结构的计算机模拟的研究中. 由于是有限尺度的计算, 周期性边界条件使得我们每个晶界模型包括两个同种类型的晶界. 所有晶界模型首先进行比较充分的结构优化 (包括优化原子位置和超原胞大小和形状), 然后进行电子结构计算. 晶界能和表面能的计算是根据我们以前引入的方法^[31]. 计算中采用了 512 个原子的超元胞, 计算所有不等价原子的化学势 μ . 对于完整晶体我们要计算化学势 μ_q , 并且满足 $E_0 = \sum_q n_q \mu_q$, 其中 E_0 是完整晶体总能. 如果我们移去一个 q 原子, 能量减小 μ_q . 我们定义一个量 $\bar{\mu}_q = E_0 - E_q$, E_q 是有一个 q 空位的总能. 一般情况下 $\bar{E}_0 = \sum_q n_q \bar{\mu}_q$ 不等于 E_0 , 因此我们定义 $\mu_q = (E_0/\bar{E}_0)\bar{\mu}_q$ 使得 $E_0 = \sum_q n_q \mu_q$ 条件满足. 晶界能利用公式 $E_{GB} = (E - \sum_p n_p \mu_p)/2A_{GB}$ 计算, 其中 n_p, μ_p 是晶界模型中第 p 类原子的数目和化学势, A_{GB} 是晶界或表面的面积, 因子 2 来源于于我们一个晶界模型中包括两个晶界. 对于特殊的扭转晶界, 在两侧晶体相对旋转过程中原子没有丢失和化学组分没有变化, 那么该扭转晶界的晶界能可以直接由旋转前后的总能变化来计算 $E_{TWGB} = (E_{rot} - E_0)/2A_{GB}$, 其中 E_{rot} 是旋转以后的总能. 表面能的计算方法与晶界能计算方法十分相似. 由于我们构造的晶界和表面模型尺度

比较大, 原子数目比较多, 纳米棒也放在一个大的超原胞内, 这使得第一布里渊区的体积比较小, 所以我们电子结构计算中在布里渊区只用一个 k 点 (Γ 点).

3 晶界微结构、电子结构和静电势

我们构建了多种 CSL 晶界模型, 选择了 14 种作为我们研究对象, 包括 5 种扭转晶界和 9 种倾侧晶界, 主要结构参数总结表 1 中. 在图 1 中我们画了其中 12 种晶界的结构, 图 1(a)–(l) 每个图有两个晶界面: 一个在中心, 而另一个的晶界面在两侧边界并与中心晶界平行. 图 1(d), (e) 的 $\Sigma 3$ 和图 1(g) 的 $\Sigma 9$ 三种结构模型已经被用于 CIGS 晶界结构和电子结构等性质的研究中. 图 1(e) 中的 $\Sigma 3'$ 扭转晶界结构比较特殊, 它不但包括左面晶粒绕 [221] 的旋转, 同时左侧晶粒又有对垂直于转轴的自身中心面的反射. 这样所形成两个晶界的化学成分完全不同, 边界的晶界是 Se 原子占主导, 而中心晶界则金属原子占主导. 我们研究的主要是大角晶界, 由于化学成分的多元性, 使得在小尺度模拟中, 难以发现晶界能与晶界角简单的依赖关系. 根据表 1, $\Sigma 3^*$ 扭转晶界 (图 1(d)) 具有最小的晶界能 0.030 J/cm^2 , 可以预见这种晶界在 CZTS 固体材料中普遍存在. X 射线衍射谱的强 (112) 峰说明经过加热的 CZTS 薄膜有很好的 (112) 取向, 这种 $\Sigma 3^*$ 扭转晶界很可能存在于 CZTS 薄膜中, 并且基本上不改变薄膜性质. 图 1(e) 中 $\Sigma 3'$ 扭转晶界有相似的结构, 但元素的分布是不平衡的, 一个截面是富硒的另一个是贫硒的, 其晶界能高达 0.685 J/cm^2 . 从立方对称性考虑, $\Sigma 6$ 等价于 $\Sigma 3$ 晶界, 在表 1 中 $\Sigma 6$ 倾侧晶界能为 0.935 J/m^2 , 而 $\Sigma 6$ 扭转晶界具有第三低的晶界能 0.124 J/m^2 . 在光伏效率高的 CIGS 薄膜中, $\Sigma 3$ 和 $\Sigma 6$ 等扭转晶界所占比例可以高达 27%. 由表 1 可知, $\Sigma 13$ 和 $\Sigma 17$ 的晶界能几乎相等, 这并不意味着所有两类晶界的晶界能都相等, 晶界性质不只是依赖于 Σ 值, 还依赖于晶界面选取和晶界的化学组成. 表 1 表明倾侧晶界的晶界能一般高于扭转晶界, 特别是晶界面与解理面 (112) 平行的扭转晶界, 主要是因为这类扭转晶界的形成可以不改变晶粒的化学成分和结构. 作为特例 $\Sigma 1$ 倾侧晶界具有第二低的晶界能 0.045 J/m^2 , 这是晶格对称性所决定的.

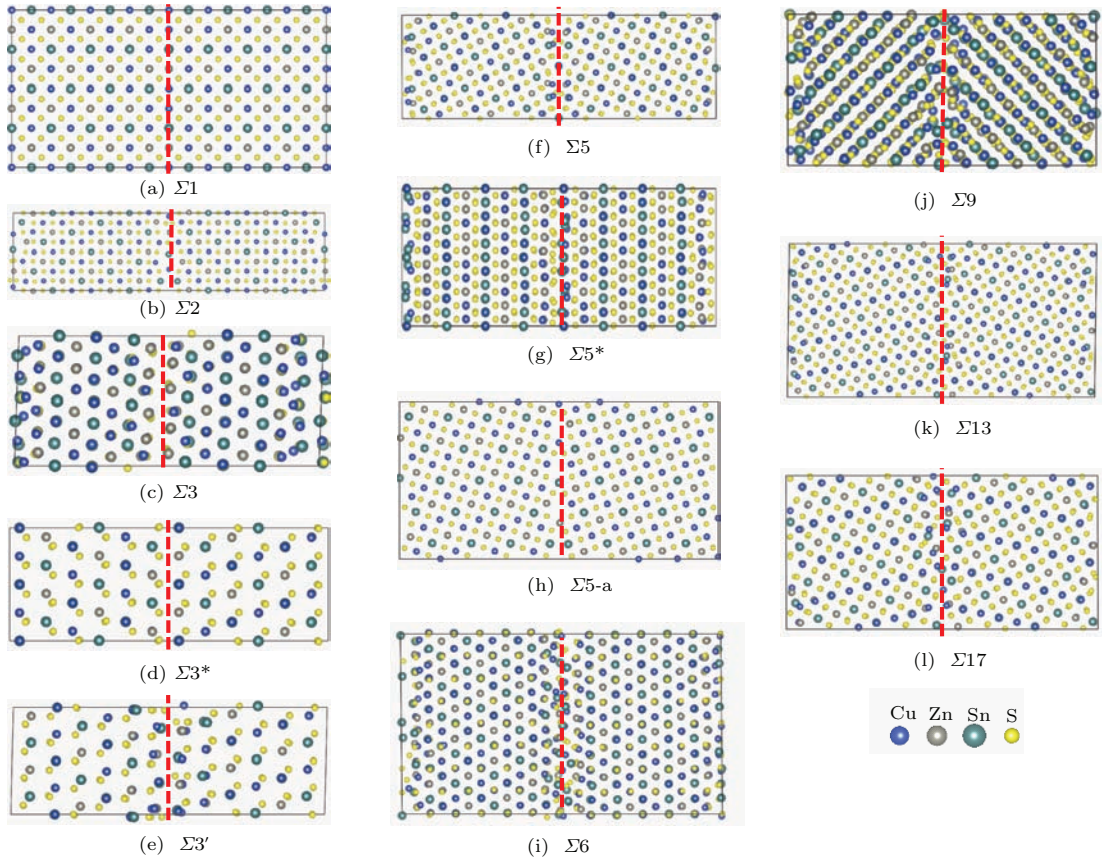


图1 (网刊彩色) 结构优化后的晶界模型 (a)—(l) (中间红色虚线表示晶界面, 另一个晶界面在每个超原胞两侧. 星号 (*), 撇号 (') 表示不同的扭转晶界, 其他是倾侧晶界, 晶界参数在表 1 中)

Fig. 1. (color online) the figures (a)–(l) are the models of grain boundaries after structural optimizations: the center grain-boundary plane is plotted with red dash-lines and the other grain boundary plane is located at both sides of simulation cell. The star (*) and prime (') distinguish different the twist grain boundaries, the others are the tilt grain boundaries. The parameters of grain boundaries are summarized in table 1.

表1 不同晶界的结构参数和晶界能. (a) 到 (l) 的结构与对应的图 (1) 中的标号 (a)—(l) 一致. 星号 (*), 撇号 (') 和 (") 用来标定区分不同扭转晶界

Table 1. the parameters and grain-boundary energies of different grain boundaries. The (a)–(l) are one to one corresponding to the grain-boundary models in Fig. 1. The star (*), prime (') and double prime (") distinguish different the twist grain boundaries.

	Σ	Axis	GB-Plane	Angle/($^{\circ}$)	Type	GBE/(J/m 2)
(a)	$\Sigma 1$	[100]	(010)	180.0	TI	0.045
(b)	$\Sigma 2$	[100]	(012)	90.00	TI	1.134
(c)	$\Sigma 3$	[221]	($\bar{1}10$)	180.0	TI	0.845
(d)	$\Sigma 3^*$	[221]	(112)	180.0	TW	0.030
(e)	$\Sigma 3'$	[221]	(112)	180.0	TW	0.685
(f)	$\Sigma 5$	[001]	($\bar{1}30$)	36.87	TI	1.000
(g)	$\Sigma 5^*$	[001]	(001)	36.87	TW	0.673
(h)	$\Sigma 5\text{-a}$	[100]	(0 $\bar{4}1$)	53.13	TI	0.788
(i)	$\Sigma 6$	[221]	($\bar{1}10$)	60.00	TI	0.935
(j)	$\Sigma 9$	[441]	($\bar{1}24$)	90.00	TI	0.839
(k)	$\Sigma 13$	[001]	($\bar{1}50$)	22.62	TI	0.774
(l)	$\Sigma 17$	[001]	($\bar{1}40$)	28.07	TI	0.774
(m)	$\Sigma 3''$	[110]	(110)	70.53	TW	0.660
(n)	$\Sigma 6^*$	[221]	(112)	60.00	TW	0.124

CZTS的态密度最显著的特征是在价带顶0.62—1.48 eV处有Sn的s电子-S的p电子杂化而形成的峰, 所以CZTS类似于中间带太阳能材料, 但是费密能级不钉扎在中间带上. 在CZTS的荧光光谱上0.9—1.5 eV处有比较强的荧光发射^[32], 由此可以推断其对应于电子结构计算中的中间带. 从

图2可以看出这个中间带, 在晶界内变得弱一些, 并且与晶界种类有关. 一般的晶界会引入一些杂质能级, 但是根据图2, 晶界能最小的 $\Sigma 3^*$ 晶界其电子结构与晶粒内部也最为相似, 并且没有在能隙里引入新能级, 表明这类晶界的存在对光伏效应影响不大.

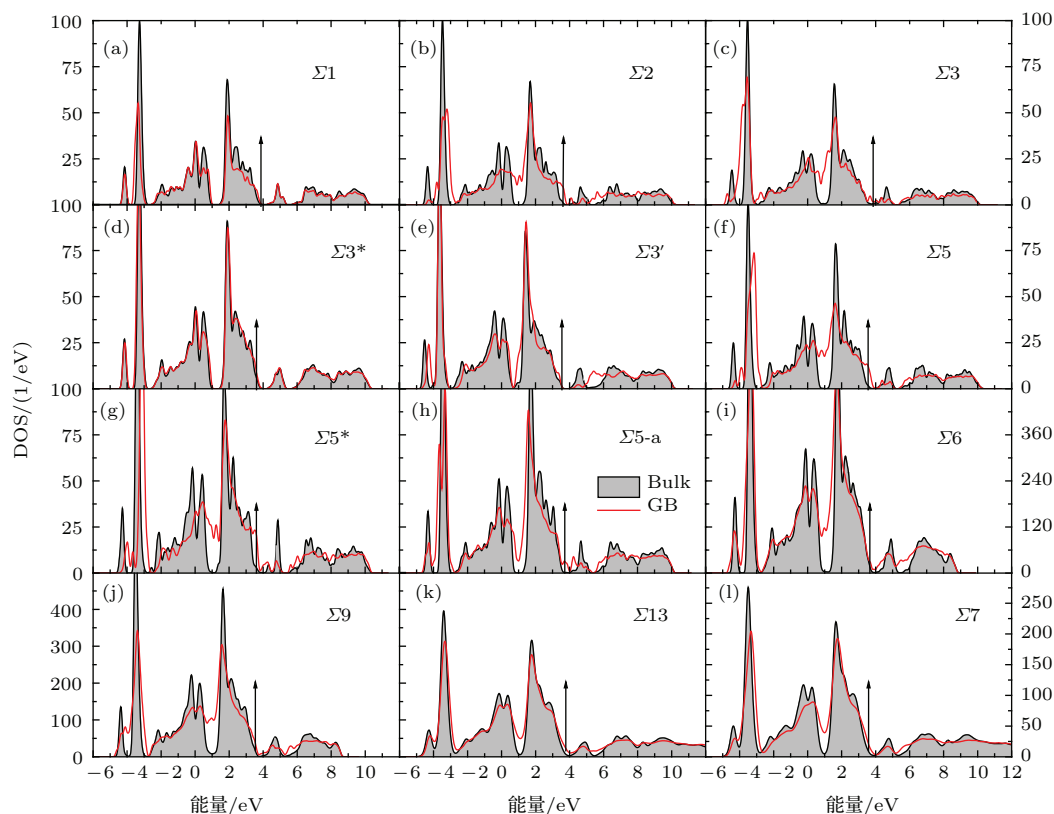


图2 (网刊彩色)(a)—(l)不同晶界态密度(填充曲线代表晶粒内部态密度, 实线代表晶界区域态密度; (a)—(l)与图(1)和表(1)对应标号一致; 黑色箭头表示费米能位置)

Fig. 2. (color online) the densities of states (DOS) of different grain boundaries are plotted in (a)—(l). The filled curves are the DOS in bulk of grains and the red lines are the DOS in the region of grain boundaries. The black arrows are the positions of Fermi energies. The (a)—(l) are one to one corresponding to the grain-boundary models in Fig. 1. and Table. 1.

由于晶界对CIGS光伏效率提高有可能的正效应, 以及CZTS与CIGS的原子结构和电子结构相似性, 人们已经开始着手从理论和实验上研究CZTS晶界的原子结构和电子结构. 通过开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscope)技术观测, 发现晶界附近的静电势垒高于晶体内部^[11]. 我们计算了图1所选取的12种晶界模型的晶界区域和晶体内部电子所感受到的静电势能, 如图3所示. 从中可以看出, 除了3种扭转晶界 $\Sigma 3^*$, $\Sigma 3'$, $\Sigma 5^*$ 和 $\Sigma 1$ 外, 其他晶界从平均意义上讲对电子都显示势垒行为. 但是由于穿过晶界时静电势能的振荡性, 晶界局部区域有深浅不一的势阱,

这些势阱可以束缚一部分电子. 由于晶界对电子总体是势垒性质的, 大部分电子被约束在晶体内部. 对于空穴, 晶界平均为势阱, 但是晶界附近存在排斥空穴的势垒, 以阻止空穴无限制地扩散到晶界(图4). 在类似的研究中, 通过计算CIS价带顶的波函数, 发现晶体界面附近存在阻止空穴扩散到晶界内部的趋势^[16]. CZTS多数载流子空穴浓度差导致空穴趋向扩散到晶界. 如图4所示, 从p-n结区漂移过来的空穴一部分与晶界附近电子复合, 其他的则翻越一定的势垒后被晶界俘获再运动到阳极. 晶界为空穴提供快速运动到电池阳极(CZTS)一侧的通道. 一些实验结果显示, 在低偏压低电流区域,

主要的电流密度分布在晶界区域,而在高偏流区域则由晶粒内部的电流占主导^[9].图3(m),(n)显示了晶界势垒的形成原因.如果晶界两边晶粒是开始是分离的,相对有两个表面,电子逸出表面到无穷远需要克服一个势垒,其高度就是逸出功 W .如果两个晶粒相互靠近,表面接触形成晶界后这个势垒不会消失,其高度有所减小(图3(n)).其本质是正电荷背景产生的,把电子约束在晶体内部的势垒.显然这个势垒是所有晶界共有的,与具体材料的晶界种类无关.因此我们可以推断所有光伏材料的晶

界行为,单从静电势分布角度看都可以增加电子空穴分离机会和提供载流子快速扩散通道,表现出对光伏效应有利的一面.但是晶界有更多的负面因素影响光伏效率的提高.首先晶界不可避免地在带隙内引入与晶界有关的能级,这些能级一般可以增加电子空穴复合机会,而对光伏效应不利.另外从图3(n),我们可以看出如果晶界面与表面相交,则在该晶界处表面的逸出功 W' 小于远离晶界的表面区域的逸出功 W ,这就解释了实验所发现的在晶界处表面逸出功偏小^[8].

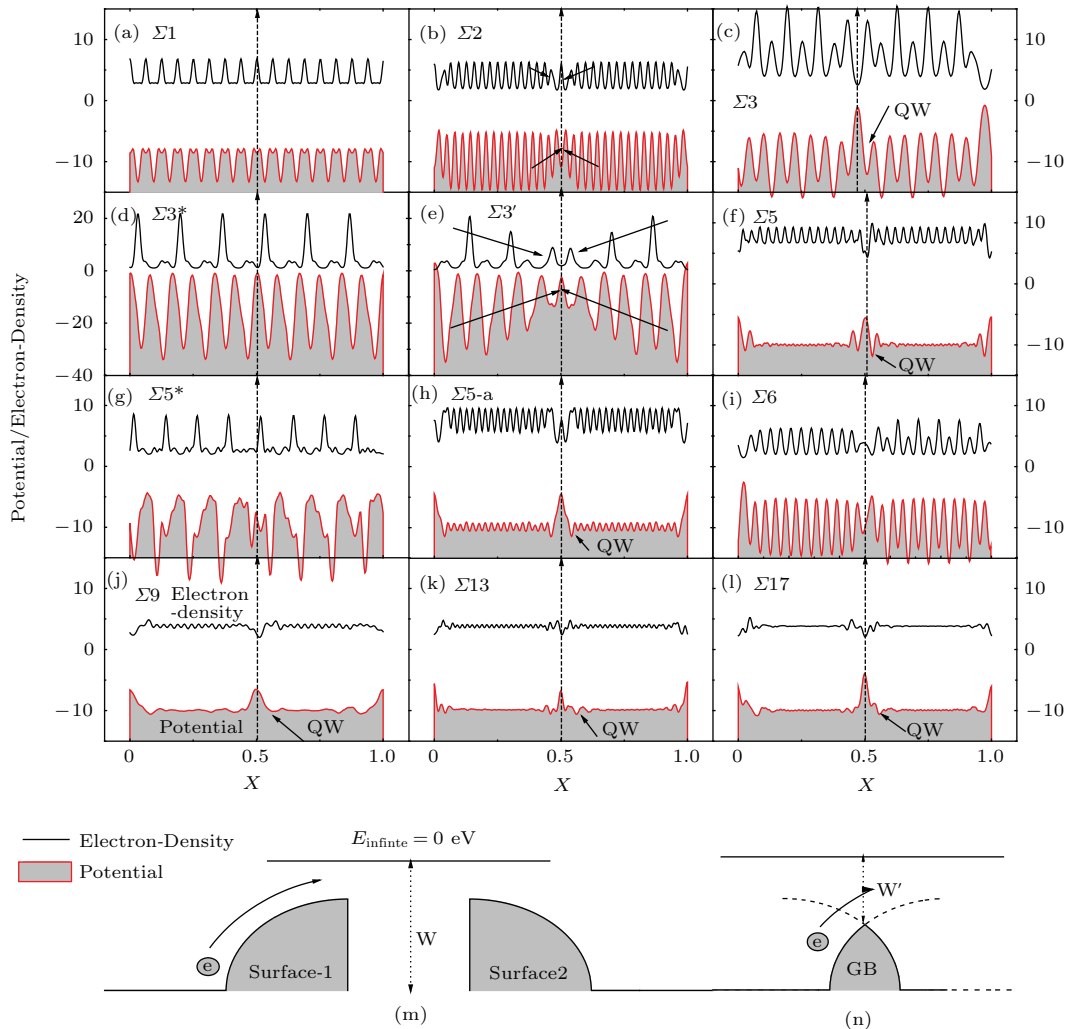


图3 (网刊彩色) (a)–(l) 沿着垂直于晶界面方向上电子密度和静电势能变化(填充曲线是电子的静电势能,上面实线是电子密度分布;(a)–(l) 标号与图(1)和表(1)一致;(m)和(n)为两个晶粒表面靠近接触而形成晶界示意图, W 是表面的逸出功;(n)表示静电势垒形成机理.

Fig. 3. (color online) The figures (a)–(l) present the changes of the densities of electrons and the static electric potential along the directions perpendicular to the grain-boundary planes. The filled curves are static electric potential with above solid curves the densities of electrons. The (a)–(l) are one to one corresponding to the grain-boundary models in Fig. 1. and Table 1. The figures (m) and (n) are the scheme diagrams of a grain boundary being formed by two touching surfaces. The (n) presents the mechanism of the formation of the barrier of the static electric potential in the region of grain boundary. The W is escaping work function of two separating surfaces and W' the work function after the formation of grain boundary.

在目前常用的光伏材料中,脆性材料Si, GaAs等的晶界负面效应要强,而对于泊松比大于0.33的CdTe, CIGS晶界的正面效应要强一些. 主要原因是生长高质量的高致密度的脆性薄膜要更加困难. 对于CZTS尽管泊松比大于0.33韧性比较好,但是它的电子结构与Si, Ga, CdTe, CIGS不同,有类似中间带的结构,而费米能级又不钉扎在这个中间带上. 从态密度计算结果看,晶界附近与Sn原子相关的结构弛豫在价带上方引入新的能级,这些能级可以作为电子空穴复合中心而不利于光伏效应. 通过适当化学掺杂、元素替代和结构优化等手段,有可能克服不利因素, CZTS仍然可以作为有希望的光伏候选材料.

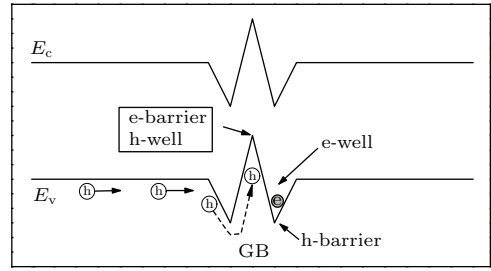


图4 晶界附近能带弯曲的示意图(实线箭头表示从p-n结扩散过来的空穴,虚线箭头表示空穴扩散到晶界区域需要克服一个势垒)

Fig. 4. The scheme diagram of the band-bending near grain boundary. The solid arrows show the holes diffusing to grain boundary from p-n junctions. The dash arrows show the holes diffuse into the region of grain boundary by overriding a potential barrier.

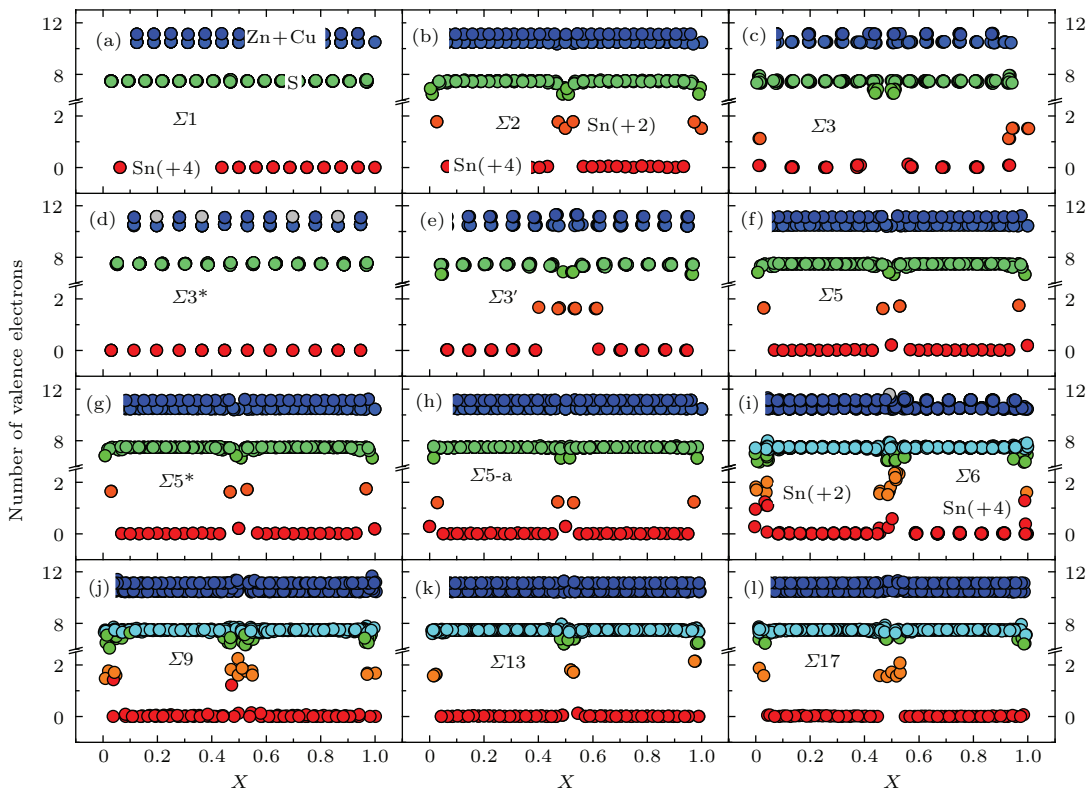


图5 (网刊彩色) (a)—(l)代表不同种类原子的价电子数目沿着垂直于晶界面方向变化((a)—(l)与图(1)和表(1)标号一致)

Fig. 5. (color online) The changes of the numbers of valence electrons of different types of atoms along the directions perpendicular to the grain-boundary planes. The (a)—(l) are one to one corresponding to the grain-boundary models in Fig. 1. and Table. 1.

图5画出当穿过图1所示12种晶界时,不同元素价电子数目变化,其中价电子数目是根据Bader分析方法计算得到的[33].其中最显著的变化是Sn原子的价电子数目和价态的变化.在晶体内部Sn原子失去了所有的s, p电子而成为+4价,而在晶界区域的一些Sn原子仍然保留两个价电子而成

为+2价.通过仔细分析晶界结构我们发现Sn⁴⁺离子对应4个配位S离子,而Sn²⁺离子对应3个配位S离子.显然由于Sn原子周围S原子数目减少,其电子转移也减少而成+2价.实验上X射线光电子谱显示CuGa_{1-x}Sn_xS₂的Sn原子的3d^{5/2}和3d^{3/2}峰的不对称性可以解释为Sn⁴⁺和Sn²⁺离

子的混合^[34]. 图5中显示两种晶界($\Sigma 3^*$, $\Sigma 1$)没有引起Sn价态的变化, 主要原因是这两种晶界并没有破坏原有的晶体结构, 并且 $\Sigma 3^*$ 具有最小的晶界能和与晶体基本相同的电子结构. 我们计算的结果表明这些 Sn^{2+} 离子主要出现在晶界附近, 并且

在带隙中产生了相应的能级. 如果在晶体里存在S原子的点缺陷, 在Sn原子有3个S原子配位的情况下也会出现 Sn^{2+} 离子. 在图6中显示了晶界附近的 Sn^{2+} 离子的位置, 以及在晶粒内部由于S原子缺陷导致的三个硫原子配位的 Sn^{2+} 离子.

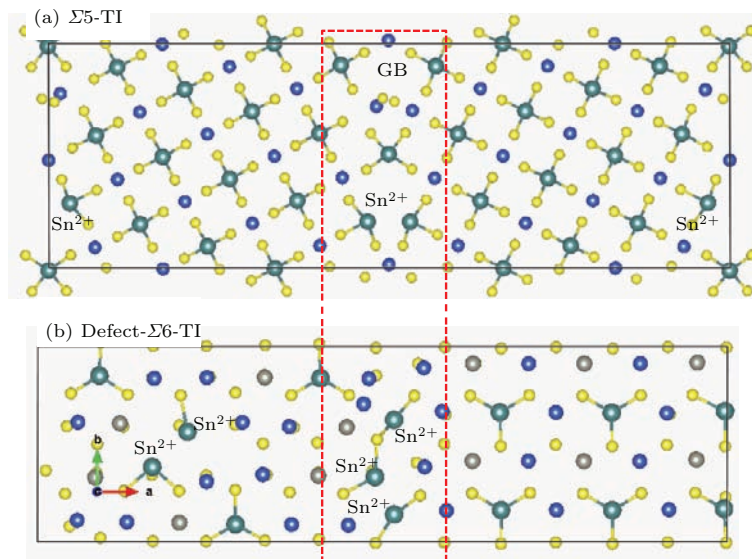


图6 (网刊彩色) Sn^{2+} 离子在(a) $\Sigma 5[001]$ 和(b) $\Sigma 6[221]$ 倾侧晶界模型中分布. 其中 $\Sigma 6$ 晶界左侧有硫原子空位而右侧没有缺陷

Fig. 6. (color online) The distributions of Sn^{2+} ions in the regions of (a) $\Sigma 5[001]$ and (b) $\Sigma 6[221]$ grain boundaries, especially in the left side of grains of $\Sigma 6$ there are some point-defects of S atoms.

4 表面和纳米棒的微结构、电子结构

在太阳能电池结构中CZTS夹在CdS和金属Mo之间, 外表面已经不存在了, 但是在薄膜生长过程中表面效应是非常重要的. 另一方面在生长好的薄膜中, 难以避免地出现空腔、孔隙和裂纹, 而这些内表面对材料电子结构和光伏效应也有着重要影响. 我们共计算了6种表面(001), (100), (101), (102), (110), (112)的原子结构和电子结构, 其中(112)表面第一原理计算已经有过报道^[24]. 图7(a)—(c)画出(101)表面的结构, 中间区域表示真空层. 经过充分的结构弛豫, 所有表面都有明显的表面重构, 比如(001)表面的 $p(2 \times 2)$ 重构. 表面重构饱和一些活跃的化学键, 起到一定的钝化作用. 其中(112)表面的Sn原子趋向弛豫到表面的最外层, 这是与文献^[24]一致, 另外我们在(001)和(100)表面也发现了同样的弛豫过程. 这主要是因为Sn的原子半径大, 使得Sn—S的键长比Zn—S和Cu—S都长, Sn弛豫到在表面上可以有效减小

表面应力. 另一方面锡的硫化物和氧化物中, 锡原子一般是处于硫或氧组成的八面体中心位置, 而在CZTS中, Sn原子处于硫原子组成的四面体位置, 只有在表面或在晶界处, Sn原子才有足够的自由空间进行结构弛豫, 向八面体六配位转化. 图8给出了表面Sn原子以及下面原子层的Sn原子与近邻硫原子组成的S—Sn—S键角的分布函数. 根据图8我们可以看到在表面上, S—Sn—S键角接近直角(90° — 95°)具有有八面体环境特点, 而在下面的原子层S—Sn—S键角分布位于(105° — 112°)区间, 有四面体环境特点. 我们进一步看到表面的八面体环境并不完整, 完整的硫八面体需要6个硫原子, 而表面锡原子只有3个硫原子近邻. 与晶界中情况相似, 3个近邻硫原子导致表面的Sn原子是正二价 Sn^{2+} . 由于CZTS的导带主要是Sn的s电子与S的p电子杂化而成, 因此与Sn原子相关的结构不稳定性直接影响导带的位置和能隙的大小, 对光伏效应产生不利影响.

我们计算不同表面模型的上下表面的表面能之和分别为: $E_{(001)} = 1.464(\text{J}/\text{m}^2)$, $E_{(100)} =$

1.582(J/m²), $E_{(112)} = 0.691(\text{J/m}^2)$, $E_{(101)} = 1.142(\text{J/m}^2)$, $E_{(102)} = 0.729(\text{J/m}^2)$, $E_{(110)} = 0.811(\text{J/m}^2)$, 其中易解理面(112)有最小表面能. 由于晶界可以看作两个表面的接触而产生的, 与表1比较我们知道上下两个表面之和与晶界能数值接近, 有一定可比性, 其中表面的能量一般要大一些. 图7(d)–(i)显示了不同表面模型的态密度,

可以看到费米能为正值, 说明表面电子没有完全处于束缚态, 上下表面有电子交流. 因此我们的表面模型更接近于材料内部空腔、孔隙和裂纹间的内表面, 比如图7(a)真空层厚度只有13埃. 与表面计算类似, 我们晶界的计算结果也表明, Sn–S在晶界附近弛豫起到一定的钝化作用, 减小了中间能级的强度, 但同时也会引入新的晶界能级.

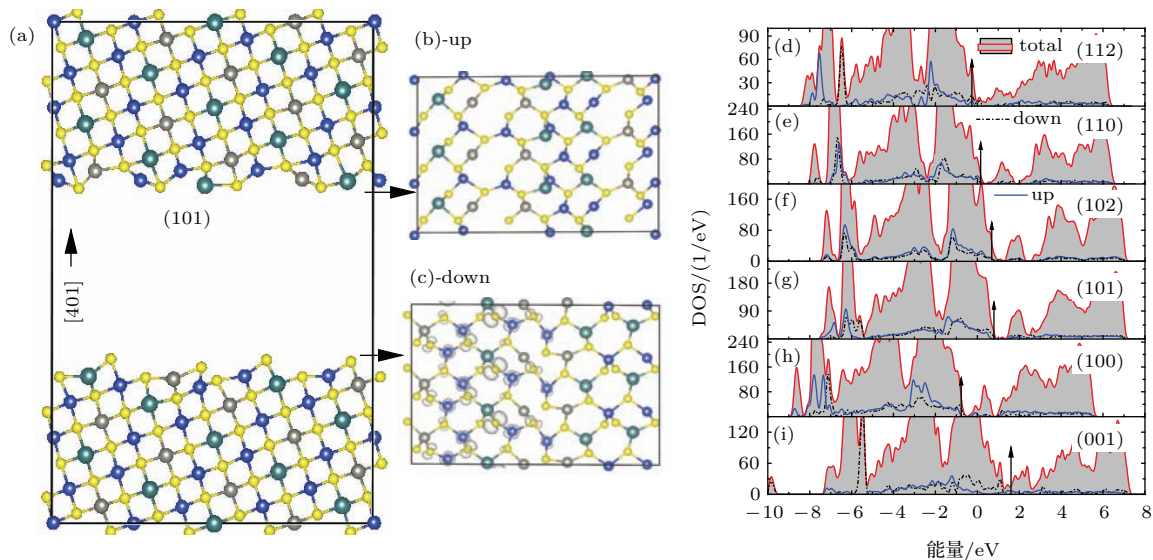


图7 (网刊彩色) (a)是(101)表面的侧视图, (101)表面的法线方向为[401]; (b), (c)分别是上下表面的正视图和费米面附近的态密度(白色等值面); (d)–(i)不同表面的态密度(满填充曲线是总态密度, 黑色虚线是上表面态密度, 蓝色实线是下表面态密度, 黑色箭头是费米能位置)

Fig. 7. (color online) the figure (a) is the side view of (101) surface with normal along [401] direction. In (b) and (c), the direct-view of top and bottom surfaces with the local densities of states near Fermi energy plotted with white iso-surfaces. The (d)–(i) are the densities of states of different surfaces. The filled curves are total DOS, the black (dash) and blue (solid) curves are the DOS of top and bottom surfaces respectively. The black arrows present Fermi energies.

鉴于通常CZTS薄膜太阳能电池的晶粒大小为纳米到微米量级, 我们进一步计算和优化了两个CZTS纳米棒的原子结构, 并进行了相应的电子结构计算. 一个纳米棒NP(001)轴向沿着[001]方向, 高度为1.95 nm, (001)横截面最大尺度为1.82 nm. 另外一个纳米棒NP(112)的轴向为[221]方向, 横截面(112)面的最大尺度为1.66 nm(图9的插图). 由于X射线衍射非常强的(112)峰, 因此我们用NP(112)纳米棒模拟了CZTS(112)薄膜的晶粒, 但是尺度要小许多. 与晶体态密度相比, Sn-S形成的中间能级不再孤立, 而是与其他未占据能级连在一起(图9(a), (b)), 组成纳米棒的最低未占据轨道(LUO). 两个纳米棒的最高占据态能级(费米能)分别为-3.4 eV和-3.8 eV, 而在晶体中为3.7 eV. 费米能为负值说明纳米棒的电子处于束缚态.

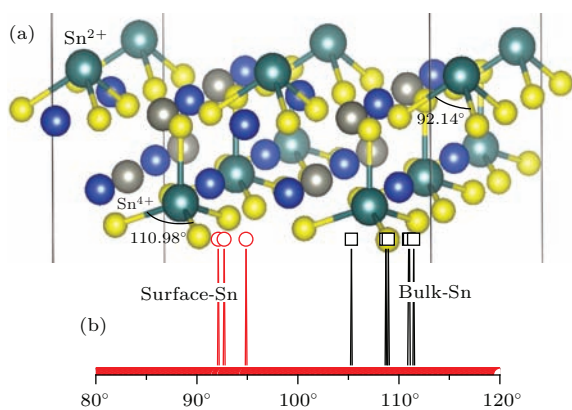


图8 (网刊彩色) (a) (112)表面结构; (b)表面Sn原子和表面下层的Sn原子与邻近硫原子间组成的S–Sn–S键角的角分布函数

Fig. 8. (color online) (a) The structure of (112) surface; (b) the distribution functions of S–Sn–S bond angles with Sn atoms on the surface and beneath the surface in the bulk.

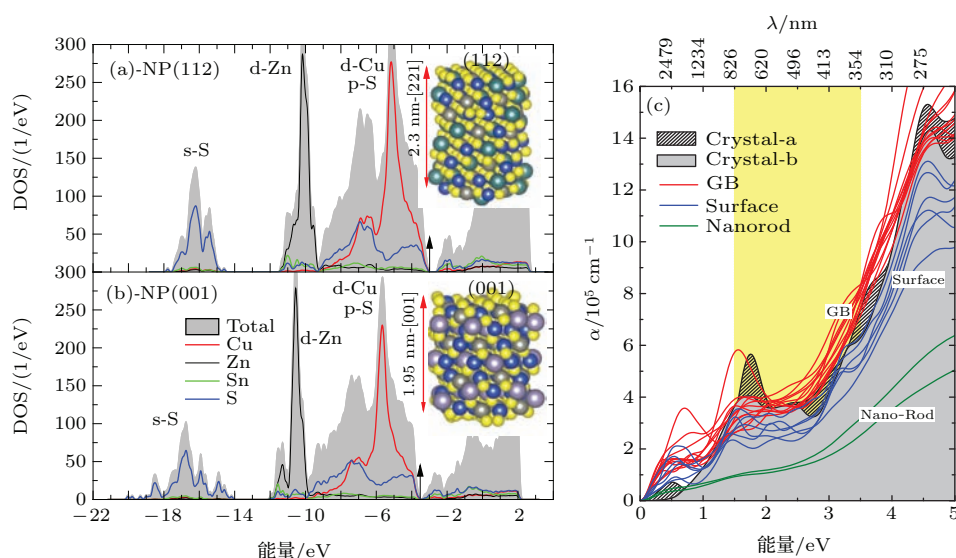


图9 (网刊彩色) (a) 和 (b) 是两个纳米棒的态密度以及不同原子对态密度的贡献。(a) NP112 和 (b) NP001 代表顶面为 (112) 和 (001) 的纳米棒。黑色箭头是费米能位置; (a), (b) 中插图分别是: 轴心沿着 [221] 方向, 顶面为 (112) 面的纳米棒和轴心沿着 [001] 方向, 顶面为 (001) 面的纳米棒; (c) 光吸收系数: 晶体 (灰色满填充)-四面体方法、晶体 (斜线填充)-费米展宽、不同晶界 (红色实线)、不同表面 (蓝色) 和纳米棒 (绿色); 黄色区域是可见光能量和波长范围

Fig. 9. (color online) The figures (a) and (b) are the densities of states of the two nano-rods contributed by different types of atoms. The inserted figures of (a) and (b) are the structures of two nano-rods, with axes along [221] and [001] and with top surfaces facts (112) and (001) respectively. (c) The optical absorption coefficients of the crystal (gray filled)-tetrahedron-method, the crystal (with hatching)-Fermi-smearing, the different grain boundaries (red lines), the different surfaces (blue lines) and the two nano-rods (dark-green lines). The filled yellow region is the energy (wave-length) range of visible light.

我们进一步计算了晶体、12种晶界、2种纳米棒和6种表面的光吸收系数, 计算结果总结在图9(c)中。第一性原理计算结果存在一定的不确定性, 尤其是第一布里渊区波矢量选取和费米能级附近展宽方法对计算结果有一定影响。对于一个晶胞的晶体计算我们分别采用了高斯、费米展宽和四面体等多种方法。计算结果不同表现在, 对于高斯和费米展宽, 光吸收系数在0.6—0.9 eV有一个小吸收峰, 其来源是紧挨着价带顶上方有一个由Sn-S杂化导致的很弱的能级。结构弛豫使得对应的大部分态移动到费米面以下, 但是仍有少量在费米面以上。最近CZTS荧光谱发现了0.6 eV的一个发光峰, 可能来源于价带顶的杂质能级^[34]。而采用四面体方法计算就没有出现对应能级和光吸收峰。对于尺度大的计算体系, 第一布里渊区波矢量和能量展宽方法的选取对计算结果的影响明显减小。从图9(c)中我们看到表面和晶界都明显增加了能隙内部光吸收, 但不是所有的光吸收都转变为电能, 由于这部分光能量在红外区域, 转变为热能的可能性更大。在可见光和紫外区域, 表面和纳米棒的光吸收明显减少, 这是因为光吸收主要来源于带间跃迁, 光吸收系数基本上正比于原子密度和原子可提供

的可跃迁的能级数目。对于致密度小的薄膜存在空腔和裂纹, 其光吸收系数自然会减少, 从而降低了光伏效率。影响材料致密度的主要因素是晶粒不规则排列所形成的内部孔隙。晶界对材料总体的致密度影响不大, 但是从局部角度来看, 特别是不同晶界以及同一种晶界在不同状态下的局部致密度有很大差异^[35]。尽管晶界所占体积比很小, 但是主要的光散射和光学损耗过程是在晶界和其他内界面产生的, 因此晶界附近的局部致密度对光伏转换效率有重要影响。

5 结 论

本文计算了14种CZTS晶界的结构和电子结构, 结果发现存在一些晶界能比较低的扭转晶界($\Sigma 3, \Sigma 6$), 它们的晶界面平行于易解理面(112), 其电子结构与晶体内部电子结构相近, 对材料性能影响比较小。对于电子, 在晶界附近感受到的静电势比晶体内部要高。在表面上晶界结构附近逸出功也比较小。材料内部的晶界附近比较高的静电势阻止电子扩散到晶界的另外一边。电子的势垒也是空穴的势阱, 因此晶界趋向俘获空穴。空穴被晶

界俘获前需要跨越一个势垒,一旦空穴被晶界俘获,作为多数载流子,其一部分与晶界附近电子复合,其他的通过晶界快速扩散到阳极.因此晶界角色表现为:1)俘获从p-n结区扩散过来空穴;2)作为载流子扩散快速通道.实验上具有高光伏效率的CZTS(Se)和CIGS薄膜的共同特点是:晶粒尺寸大,晶粒排列紧密并且垂直贯穿整个吸收层薄膜^[36].这样晶界面可以几乎垂直薄膜,从而使得晶界成为连接p-n结和阳极(钼层)的短程而简洁的通道,有利于多数载流子(空穴)快速的从p-n结运输到阳极.实际上晶界密度太大反而不利于载流子运输,只有晶粒大而且尺度分布均匀,取向性好,晶界密度适中的CZTS薄膜才可能达到高的光伏转换效率^[37].通过比较晶体、晶界、表面和纳米棒的光吸收系数,我们发现对于不致密的有孔隙的CZTS薄膜,界面效应会在带隙内引入新的能级,从而有可能成为复合中心而不利于光伏效率的提高.此外高的孔隙率会降低薄膜的光吸收系数(大于1.3 eV,包括可见光),因此也不利于光伏效率的提高.

本文计算是在中国科学院合肥物质科学院超级计算中心完成,结构分析使用了Materials Studio软件,晶体结构用VESTA软件绘制^[38].

参考文献

- [1] Ito K, Nakazawa T 1988 *Japanese Journal of Applied Physics* **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] Xu Jia-Xiong, Yao Ruo-He 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187304 (in Chinese) [许佳雄, 姚若河 2012 物理学报 **61** 187304]
- [4] Guo Q, Ford G M, Yang W C, Walker B C, Stach E A, Hillhouse H W, Agrawal R 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 17384
- [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] Chen Q M, Li Z Q, Ni Y, Cheng S Y, Dou X M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 038401
- [7] Strohm A, Eisenmann L, Gebhardt R K, Harding A, Schlötzer T, Abou-Ras D, Schock H W 2005 *Thin Solid Film* **480-481** 162
- [8] Jiang C -S, Noufi R, AbuShama J A, Ramanathan K, Moutinho H R, Pankow J, Al-Jassim M M 2004 *Applied Physics Letters* **84** 3477
- [9] Azulay D, Millo O, Balberg I, Schock H W, Visoly-Fisher I, Cahen D 2007 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91** 85
- [10] Azulay D, Balberg I, Millo O 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 076603
- [11] Li J B, Chawla V, Clemens B M 2012 *Adv. Mater.* **24** 720
- [12] Jeong A R, Jo W, Jung S, Gwak J, Yun J H 2011 *Applied Physics Letters* **99** 082103
- [13] Haight R, Shao X Y, Wang W, Mitzi D B 2014 *Applied Physics Letters* **104** 033902
- [14] Kosyak V, Karmarkar M A, Scarpulla M A 2012 *Applied Physics Letters* **100** 263903
- [15] Mendis B G, Goodman M C J, Major J D, Tayler A A, Durose K, Halliday D P 2012 *Journal of Applied Physics* **112** 124508
- [16] Persson C, Zunger A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 266401
- [17] Persson C, Zunger A 2005 *Applied Physics Letters* **87** 211904
- [18] Schmidt S S, Abou-Ras D, Sadewasser S, Yin W J, Feng C B, Yan Y F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 095506
- [19] Yan Y F, Jiang C S, Noufi R, Wei S H, Moutinho H R, Al-Jassim M M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 235504
- [20] Li J W, Mitzi D B, Shenoy V B 2011 *ACS NANO* **5** 8613
- [21] Medvedeva N I, Shalaeva E V, Kuznetsov M V, Yakushev M V 2006 *Phys. Rev. B* **73** 035207
- [22] 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
- [23] Bao W, Ichimura M 2012 *International Journal of Photoenergy*, ArticleID 61982
- [24] Xu P, Chen S Y, Huang B, Xiang H J, Gong X G, Wei S H 2013 *Phys. Rev. B* **88** 045427
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [28] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [29] Sutton A P, Balluffi R W 1995 *Interface in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford
- [30] Balluffi R W 1982 *Metall. Trans. B* **13** 527
- [31] Fan W, Liu D Y, Zeng Z 2014 *Physica C* **497** 110
- [32] Grossberg M, Raadik T, Raudoja J, Krustok J 2014 *Current Applied Physics* **14** 447
- [33] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [34] Yang C Y, Qin M S, Wang Y M, Wan D Y, Huang F Q, Lin J H 2013 *Sci. Rep.* **3** 1286
- [35] Fan Wei, Zeng Zhi 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 047503 (in Chinese) [范巍, 曾雄 2014 物理学报 **63** 047503]
- [36] Liu Hao, Xue Yu-Ming, Qiao Zai-Xiang, Li Wei, Zhang Chao, Yin Fu-Hong, Feng Shao-Jun 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 068801 (in Chinese) [刘浩, 薛玉明, 乔在祥, 李微, 张超, 尹富红, 冯少君 2015 **64** 068801]
- [37] Sun K W, Su Z H, Han Z L, Liu F Y, Lai Y Q, Li J, Liu Y X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 018801 (in Chinese) [孙凯文, 苏正华, 韩自力, 刘芳洋, 赖延清, 李劼, 刘业翔 2014 物理学报 **63** 018801]
- [38] Momma K, Izumi F 2008 *J. Appl. Crystallogr.* **41** 653

First-principles studies on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grain-boundaries due to photovoltaic effect*

Fan Wei[†] Zeng Zhi

(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)

(Received 13 May 2015; revised manuscript received 16 August 2015)

Abstract

Microstructures and electronic structures of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) grain-boundaries (GB) are studied by the first-principles electronic structure method. Some special twist grain-boundaries have low grain-boundary energies and exhibit similar electronic structure as that in a perfect crystal. The twist grain-boundaries such as $\Sigma 3[221]$ and $\Sigma 6[221]$ have grain-boundary planes parallel to (112) plane, the easiest cleavage plane, so that they have small damages to the crystal structure and small influence on the properties of the materials. Grain-boundary plays two roles in CZTS thin-films: (1) capturing and trapping holes from p-n junctions, and (2) providing fast channels for transportation of majority carriers. As the majority of carriers, the positively charged holes need override a barrier before being trapped by a potential-well in the grain-boundary region. For the minority of carriers, the grain boundary is a high barrier to prevent electrons from transporting across it. The intrinsic nature of the potential barrier is not very clear. By calculating the distributions of static potentials across different grain boundaries of CZTS and also by comparing them with those across different surfaces, we find that the potential barriers at grain boundaries are the remnants of the potential barriers of surfaces, which trap the electrons in the bulk and prevent the electrons from escaping from the bulk to vacuum. When two surfaces get contact to form a grain boundary the corresponding surface barriers will be merged together as one potential barrier of the grain boundary. It is obvious that if a grain boundary intersects with the surface, the escaping work function near the grain boundary is lower than that near the perfect crystal surface. Experiment shows the coexistence of Sn^{4+} and Sn^{2+} ions. The Sn^{4+} ions are located in the bulk by bonding 4 S atoms as neighbors. Our results show that Sn^{2+} ions can appear in the grain-boundary regions, on the surfaces or in the bulk with lattice defects so that Sn^{2+} ions have the lower coordination number by bonding 3 S atoms. The Sn atom is favored to be at the center of S octahedron with six neighboring S (or O) atoms in most sulfides (oxides) of tin. In CZTS, Sn atom is at the center of tetrahedron with 4 neighboring S atoms so that Sn atom is very active to move by structural relaxations. Most importantly the conduction-bands in CZTS are formed by the hybridizations between the s electrons of Sn and p electrons of S so that the conduction-bands of CZTS are sensitively dependent on the distributions and properties of Sn atoms. The appearing of Sn^{2+} ions and the strong structural relaxations of Sn atoms in grain-boundary regions and on surfaces induce extra in-gap states as a new source for the recombination of electron-hole pairs that are un-favored to the photo-voltage effects. Generally, the grain boundary plays a negative role in brittle photo-voltage materials such as Si and GaAs, and the positive role in ductile photo-voltage materials such as CdTe and CIGS ($\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$). It means that the growth of the hard and brittle films is very difficult, the micro-cracks and micro-pores are easily created. Our calculations show that CdTe, CIGS and CZTS are all ductile with Poisson-ratio greater than 0.33. This means that CZTS can be used as the absorber of flexible solar cell. By comparing the optical absorption-coefficients of crystals, grain-boundaries, surfaces and nano-particles, we find that the internal surfaces in thin-films with high pore-ratio can

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

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

create new energy-levels in band-gap, which enhances the recombination between electrons and holes and decreases the optical absorption-coefficients (>1.3 eV). As a result, the high dense CZTS thin-film is required for high-efficient CZTS solar-cell. The positive role of grain boundary is more important if the CZTS film has the large, unique oriented grains and the uniform distribution of grain sizes. The simple and regular grain-boundary network is more beneficial to the coherent transport of majority carriers.

Keywords: kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, solar cell, density functional theory, grain boundary

PACS: 88.40.fc, 68.35.Ct, 68.35.bg, 61.72.Mm

DOI: [10.7498/aps.64.238801](https://doi.org/10.7498/aps.64.238801)