

文章编号 1004-924X(2015)增-0000-05

## CuInS<sub>2</sub> 晶体结构预测及电子结构性质

王思涵\*, 徐 瑛

(长春理工大学 理学院, 吉林 长春 130000)

**摘要:**利用基于多目标粒子群优化算法的卡里普索(CALYPSO)软件预测了CuInS<sub>2</sub>晶体在常压下的结构。结果表明CuInS<sub>2</sub>晶体在常压下为四方晶系,空间群为I-42 d。计算了CuInS<sub>2</sub>晶体的弹性常数矩阵,得到的弹性常数满足了晶体的机械稳定型条件。通过弹性常数计算了体模量,杨氏模量和剪切模量。最后,分别用杂化泛函方法计算了CuInS<sub>2</sub>的能带结构和投影态密度,结果显示CuInS<sub>2</sub>晶体为直接带隙半导体,带隙为1.22 eV。为了进一步分析CuInS<sub>2</sub>晶体的性质,计算了电荷密度和电子局域函数。结果显示,Cu在CuInS<sub>2</sub>中的成键过程发生了电荷转移,Cu原子和S原子之间是共价键为主,In原子和S原子之间是离子键为主。

**关键词:** CuInS<sub>2</sub> 晶体; 结构预测; 电子结构; 化学键

**中图分类号:** O731; TN304.26 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20152313.0000

## Prediction of Crystal structure and electronic structure of CuInS<sub>2</sub>

WANG Si-han\*, XU Ying

(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130000, China)

\* Corresponding author, E-mail: wangsh@cust.edu.cn

**Abstract:** The structure of CuInS<sub>2</sub> crystal at 0 GPa was successfully predicted by using the CALYPSO software in developed particle swarm optimization algorithm. The result shows that the CuInS<sub>2</sub> crystal under atmospheric pressure is a tetragonal crystal system, and its space group is I-42 d. The elastic constant matrix of the CuInS<sub>2</sub> crystal was calculated, and the obtained elastic constant meets the mechanical stability conditions of the crystal. On the basis of the elastic constant, the volume modulus, young's modulus and shear modulus were calculated. Finally, the hybrid functional method was used to calculate the band structure of CuInS<sub>2</sub> and projection state density, respectively. The results show that the CuInS<sub>2</sub> crystal is a direct band gap semiconductor with a band gap of 1.22 eV. In order to further analyze the properties of the CuInS<sub>2</sub> crystal, the charge density and electron local function were calculated. The results show that the Cu bonding process in CuInS<sub>2</sub> has charge transfer, the covalent bonding is between Cu atom and S atom and the ionic bonding is between In atom and S atom.

**Key words:** CuInS<sub>2</sub> crystal; predicted structure; electronic structure; Chemical bond

收稿日期:2015-06-15;修订日期:2015-07-10.

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(No. 11104019)

## 1 序 言

近年来,基于第一代晶体硅的太阳能电池在市场和工业生产上处于主导地位。它的光电转化效率较高,技术相对成熟,产量占整个太阳电池的90%以上。由于半导体 Si 是间接带隙材料,光吸收效率比较低,所以需要使用较厚的硅吸收层( $\sim 300 \mu\text{m}$ )才能满足需要。但是原料硅的成本高,大量消耗导致太阳能电池的价格昂贵,这成为推广第一代太阳能电池的主要障碍<sup>[1]</sup>。为了节约材料,降低太阳能技术的成本,第二代太阳能电池技术显出了巨大的发展潜力和优势,并成为近年来光伏材料的研究热点。近年来,以 CuInS<sub>2</sub><sup>[2]</sup> 为代表的 IB-III A-VIA 族化合物在太阳能电池和非线性光学领域有着非常重要的应用,被科学家认为是最具发展前景的太阳电池之一。CuInS<sub>2</sub> 晶体具有黄铜矿结构,为直接半导体材料,带隙接近太阳能电池吸收材料的禁带宽度,并具有很高的可见光吸收系数,在  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  左右。第三代光伏电池<sup>[3]</sup> 利用不同的新技术突破了单 P-N 结光伏电池效率的 Shockley-Queisser 极限<sup>[4]</sup>, 获得了更高的器件效率。

20 世纪 70 年代,人们发现了 IB-III A-VIA 族化合物在太阳能电池和非线性光学领域的巨大潜力,并进行了大量的理论研究工作<sup>[5-6]</sup>。J. Jaffe 和 A. Zunger<sup>[7]</sup> 讨论了 IB-III A-VIA 半导体的电子结构的基本性质,指出 CuInS<sub>2</sub> 具有黄铜矿结构,每个原胞中含有 8 个原子。这种化合物由金刚石结构的四面体结构原胞组成,因此黄铜矿可以看成闪锌矿的超胞。此外,近年来基于第一性原理的研究方法也有了很大的进展。更加精确的混合势函数 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof HSE) 被提出<sup>[8-9]</sup>, 它改善了局域密度近似 (Local density approximation, LDA) 和广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 计算中低估带隙的缺点,能够更加准确地描述晶体结构和能带结构性质。

## 2 模型构建

本文首先引入基于多目标粒子群优化算法<sup>[10-11]</sup> 的卡里普索<sup>[12]</sup> (Crystal Structure Analysis by Particle Swarm Optimization, CALYPSO) 结构预

测方法来得到 CuInS<sub>2</sub> 的晶体结构,并对 2 倍胞和 4 倍胞进行了预测。CALYPSO 软件给出了预测出的备选结构,如图 1 所示。

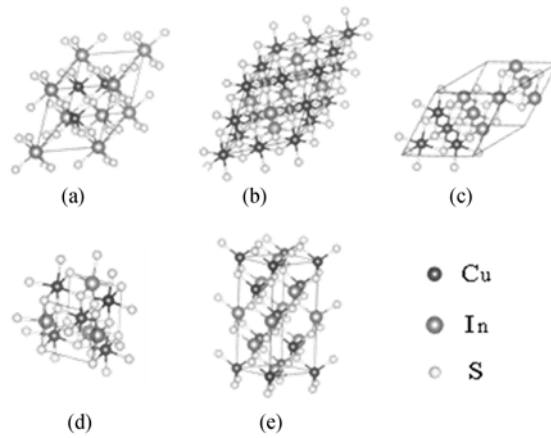


图 1 0 GPa 下预测的 CuInS<sub>2</sub> 备选结构

Fig. 1 Crystal structures of competing CuInS<sub>2</sub> phases at 0 GPa

通过计算比较这些结构的焓值,在二倍胞的条件下找出了能量最低的结构,正是黄铜矿结构,空间群号为 I-42d。经过优化后,晶格常数  $a = 5.95817, b = 5.95817, c = 11.53874$ , 晶格体积为  $409.622412 \times 10^{-30}$ , 原子位置见表 1。计算

表 1 晶格常数和原子位置

Tab. 1 Optimization of lattice parameters and atomic positions

CuInS <sub>2</sub>			
$a (\times 10^{-10})$	5.95817		
$b (\times 10^{-10})$	5.95817		
$c (\times 10^{-10})$	11.53874		
Cu <sub>1</sub>	0.00000	0.00000	0.00000
Cu <sub>2</sub>	0.50000	0.00000	0.00000
Cu <sub>3</sub>	0.50000	0.50000	0.50000
Cu <sub>4</sub>	0.00000	0.50000	0.25000
In <sub>1</sub>	0.00000	0.00000	0.50000
In <sub>2</sub>	0.50000	0.00000	0.25000
In <sub>3</sub>	0.50000	0.50000	0.00000
In <sub>4</sub>	0.00000	0.50000	0.75000
S <sub>1</sub>	0.21781	0.25000	0.12500
S <sub>2</sub>	0.78219	0.75000	0.12500
S <sub>3</sub>	0.25000	0.78219	0.87500
S <sub>4</sub>	0.75000	0.21781	0.87500
S <sub>5</sub>	0.28219	0.25000	0.62500
S <sub>6</sub>	0.71781	0.75000	0.62500
S <sub>7</sub>	0.75000	0.28219	0.37500
S <sub>8</sub>	0.25000	0.71781	0.37500

预测与实验结构相符<sup>[7]</sup>, 说明 CALYPSO 结构预

测软件能够准确地预测晶体结构。

### 3 计算方法

这里采用基于第一性原理的 VASP 软件包来计算结构优化,能带结构和电子局域化函数,采用平面波赝势法将多电子体系用平面波函数展开。为了得到更加准确的带隙结构,利用 HSE<sup>[9,13]</sup> 处理交换关联势函数。Cu, In, S 原子的核外电子排布为 Cu:3d<sup>10</sup>4p<sup>1</sup>, In:5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>, S:3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>, 平面波截

断能  $E_{\text{cut}} = 500 \text{ eV}$ , 能量收敛精度为  $1 \times 10^{-6} \text{ eV / atom}$ , 第一布里渊区积分区间采用  $6 \times 6 \times 6$  的 Monkhorst-pack 的特殊  $k$  点来处理。采用 Material Studio 的 castep<sup>[14]</sup> 软件模块来计算弹性常数。

### 4 结果与讨论

第一性原理可以用来计算固体的最基本性质:弹性常数。该种对称性的晶体的矩阵元共 6 个独立分量,如表 2 所示。

表 2 CuInS<sub>2</sub> 的弹性系数

Tab. 2 Elastic constants  $C_{ij}$  of Cu-chalcopyrites (GPa)

弹性分量	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
CuInS <sub>22</sub>	93.254 93	58.986 45	61.219 48	97.852 74	46.003 88	45.886 67

表 2 列出了计算得到的弹性常数矩阵。首先通过弹性常数公式判断晶体是否满足体系机械稳定性的条件, I-42d 结构的 CuInS<sub>2</sub> 为四方晶系, 需要满足:

$$\begin{aligned} C_{11} < 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{aligned}$$

通过计算不难发现, I-42d 结构满足体系机械稳定性的条件。然后利用弹性常数分别通过式

$$\begin{aligned} B_v &= (1/9) \{ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} \} \\ G_v &= (1/30) [ M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66} ] \\ B_R &= C^2 / M \\ G_R &= 15 \{ (18B_v / C^2) + [ 6 / (C_{11} - C_{12}) ] + (6 / C_{44}) + (3 / C_{66}) \}^{-1} \end{aligned}$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$$

计算它的体模量, 杨氏模量和剪切模量分别为:

$$B_v = 71.91 \text{ GPa}, G_v = 34.43 \text{ GPa}, G_R = 27.41 \text{ GPa}$$

为了得到更精确的能带结构, 选择杂化泛函方法修正交换关联能。非局域交换关联能  $E_x$  可

表示为:

$$V_x(r, r') = \sum_k \sum_{G'} e^{i(k+G) \cdot r} V_k(G, G') e^{-i(k+G') \cdot r'}$$

其中:

$$V_k(G, G') = \langle k + G | V_x | k + G' \rangle$$

本文分别采用广义梯度密度泛函理论 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerh) 方法和杂化泛函方法分别计算了 CuInS<sub>2</sub> 的能带, 结果如图 2 和图 3 所示。从图中可以看出, PBE 方法大大低估了能带带隙, 而 HSE 方法则修正了低估带隙的问题计算的带隙值约为 1.22 eV, 比 PBE 更加接近实验值, 但 HSE 方法计算的带隙值还是低于实验值。

从 CuInS<sub>2</sub> 的能带结构图中不难看出, CuInS<sub>2</sub> 的导带底和价带顶同在 Gamma 点, 是典型的直接带隙半导体, 整个能带从能量低到高共分为 3 个部分: -15.5 ~ -14 eV, 价带为 -7 ~ -0.2 eV, 导带为 1.0 ~ 5.8 eV。

为了更好地分析 CuInS<sub>2</sub> 的性质, 我们计算了投影态密度, 如图 4 所示。从图 4 可以发现, 价带部分主要由 Cu 中的 s 态电子贡献, 导带部分主要由 In 原子中的 s 态电子贡献。

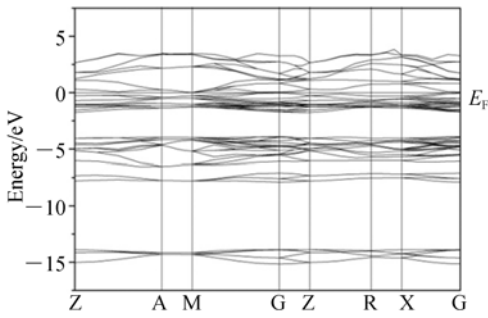


图 2 用 PBE 方法计算得到的 CuInS<sub>2</sub>能带结构

Fig. 2 Electronic band structure of CuInS<sub>2</sub> calculated by PBE method

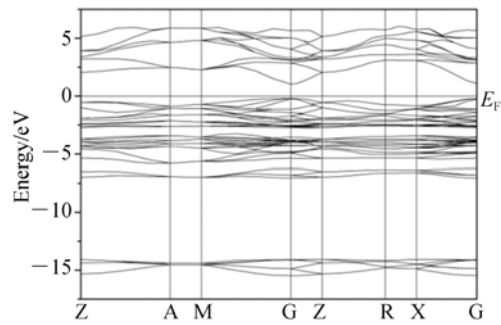


图 3 用 HSE 方法计算得到的 CuInS<sub>2</sub>能带结构

Fig. 3 Electronic band structure of CuInS<sub>2</sub> calculated by HSE method

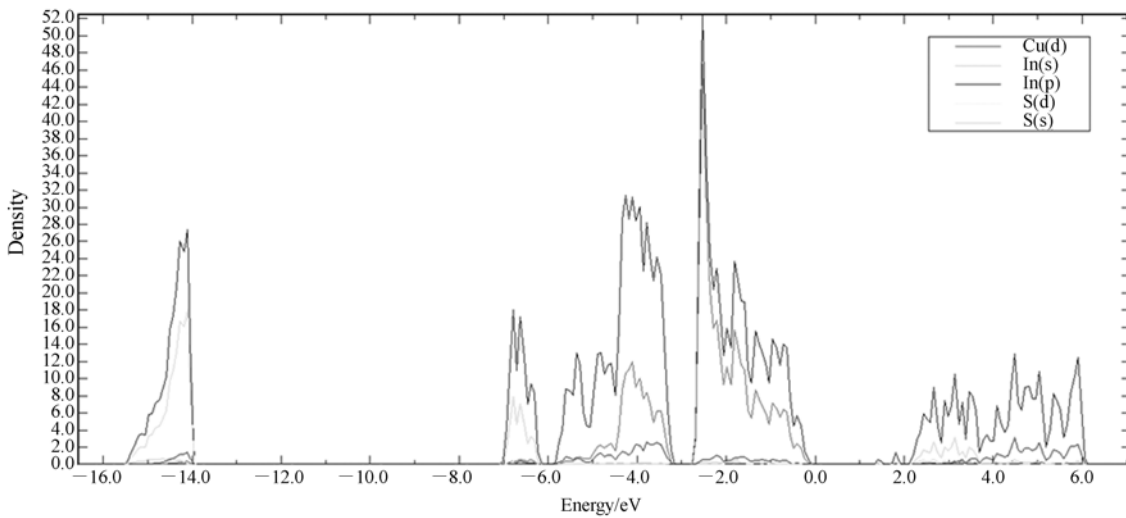


图 4 CuInS<sub>2</sub>投影态密度

Fig. 4 Partial density of states of CuInS<sub>2</sub>

为了进一步分析 CuInS<sub>2</sub>晶体的特点,这里计算了电荷密度 (Charge Density, CD) 和电子局域密度函数 (Electron Localization Function, ELF), 以此来表征电子的局域化分布特征。

ELF 为:

$$ELF = \frac{1}{1 + \frac{D^2}{D_0^2}}$$

式中:  $D_0$  是均匀电子气密度,  $D$  是体系的真实电子密度。当  $ELF = 1$  时, 对应于完全局域状态; 当  $ELF = 0.5$  时, 对应于均匀电子气的状态; 当  $ELF = 0$  时, 对应于完全非局域状态。

图 5(a) 中红色小球为 Cu 原子, 说明 Cu 周围有很高的电荷分布。在图 5(b) 中 Cu 原子附近的区域为蓝色, ELF 值接近 0, 说明此处电子可能高

度离域, 而这正符合了金属键的性质。从 CD 和 ELF 中还发现, Cu 和 S 之间以共价键为主, In 和 S 之间以离子键为主。

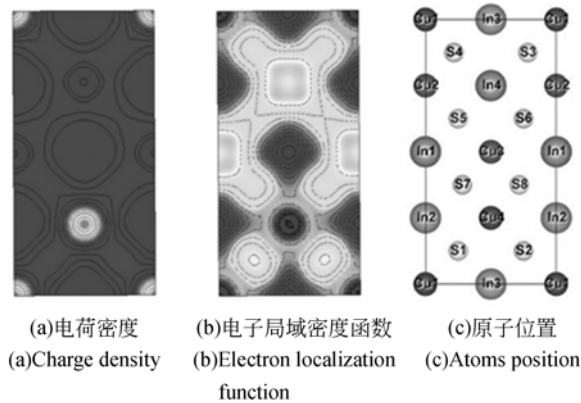


图 5 CuInS<sub>2</sub> 晶体的特性

Fig. 5 Characteristics of CuInS<sub>2</sub> crystal

## 5 结 论

我们利用 CALYPSO 软件成功预测了  $\text{CuInS}_2$  晶体在常压下的结构。结果表明,  $\text{CuInS}_2$  晶体在常压下为四方晶系, 空间群为 I-42d。并计算了它

的体模量、杨氏模量和剪切模量。 $\text{CuInS}_2$  的能带结构和投影态密度显示  $\text{CuInS}_2$  晶体为直接带隙半导体, 带隙为 1.22 eV。最后由计算的 CD 和 ELF 可知,  $\text{CuInS}_2$  中 Cu 在成键过程中发生了电荷转移, Cu 和 S 之间以共价键为主, In 和 S 之间以离子键为主。

### 参考文献:

- [1] KODIGALA S R. *Cu(In<sub>1-x</sub>Gax)Se<sub>2</sub> Based Thin Film Solar Cells* [M]. Burlington: Elsevier Inc., 2010.
- [2] SHAY J L, WERNICK J H. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications* [M]. Oxford: Pergamon Press, 1975.
- [3] GREEN M A. *Third Generation Photovoltaics* [M]. Berlin: Springer, 2003.
- [4] SHOCKLEY W, QUEISSER H J. Detailed balance limit of efficiency of *p-n* junction solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 1961, 32(3): 510-519.
- [5] OSORIO R, LU Z W, WEI S H, *et al.*. First-principles phase diagrams of pseudoternary chalcopyrite-zincblende alloys [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, 47(15): 9985-9988.
- [6] WEI S H, FERREIRA L G, ZUNGER A. First-principles calculation of the order-disorder transition in chalcopyrite semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 45(5): 2533-2536.
- [7] JAFFE J E, ZUNGER A. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ , and  $\text{CuInSe}_2$  [J]. *Phys. Rev. B*, 1983, 28(10): 5822-5847.
- [8] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118(18): 8207-8215.
- [9] PAIER J, MARSMAN M, HUMMER K, *et al.*. Screened hybrid density functionals applied to solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, 124(15): 154709.
- [10] ZHU L, WANG Z, WANG Y, *et al.*. Spiral chain O-4 form of dense oxygen [J]. *Proc. Nutr. Soc.*, 2012, 109: 751-753.
- [11] LIU H, LI Q, ZHU L, *et al.*. Superhard and superconductive polymorphs of diamond-like  $\text{BC}_3$  [J]. *Phys. Lett. A*, 2011, 375: 771-774.
- [12] WANG Y, MIAO M, LÜ J, *et al.*. An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm [J]. *Chem. Phys.*, 2012, 137: 3896-3903.
- [13] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118(18): 8207-8215.
- [14] SEGALL M, LINDAN P J, PROBERT M, *et al.*. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *Phys. : Condens. Matter*, 2002, 14: 2717-2744.

### 作者简介:



王思涵(1981-),男,吉林长春人,博士研究生,讲师,主要从事凝聚态物理的研究。E-mail: wangsh@cust.edu



徐 瑛(1980-),男,吉林长春人,博士,副教授,2009年于吉林大学获得博士学位,主要从事凝聚态理论方面的研究。E-mail: xuying3270@cust.edu.cn