

# Cu<sub>2</sub>CdSnS<sub>4</sub>电子结构与光学性质的第一性原理计算

朱汉明<sup>1</sup>, 康昆勇<sup>2</sup>

<sup>1</sup>云南开放大学光电与通信工程学院, 云南 昆明

<sup>2</sup>西南林业大学材料科学与工程学院, 云南 昆明

收稿日期: 2024年2月26日; 录用日期: 2024年3月21日; 发布日期: 2024年3月29日

## 摘要

本文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, 计算了Cu<sub>2</sub>CdSnS<sub>4</sub>四种结构(W-KS、W-ST、KS和ST)的结构性质、能带结构和光学特性。计算结果表明, Cu<sub>2</sub>CdSnS<sub>4</sub>的四种结构表现出p型的直接带隙半导体, KS、ST、W-KS和W-ST相的带隙计算值分别为1.1 eV、0.96 eV、1.3 eV和1.0 eV。相比于其他三种结构, KS相结构具有较大的静电常数和吸收系数, 有潜力成为薄膜太阳能电池的吸收材料。

## 关键词

Cu<sub>2</sub>CdSnS<sub>4</sub>, 第一性原理, 能带结构, 光学性质

# First-Principles Calculations of Electronic Structure and Optical Properties of Cu<sub>2</sub>CdSnS<sub>4</sub>

Hanming Zhu<sup>1</sup>, Kunyong Kang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Opto-Electronic and Communication Engineering, Yunnan Open University, Kunming Yunnan

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming Yunnan

Received: Feb. 26<sup>th</sup>, 2024; accepted: Mar. 21<sup>st</sup>, 2024; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

In this paper, the structural properties, band structures, and optical properties of four structures

(W-KS, W-ST, KS, and ST) of  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  were calculated using the PBE plane wave ultrasoft pseudopotential method based on the Generalized Gradient Approximation (GGA) under the Density Functional Theory (DFT) framework. The calculation results show that the four structures of  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  exhibit p-type direct bandgap semiconductors, with bandgap values of 1.1 eV, 0.96 eV, 1.3 eV, and 1.0 eV for KS, ST, W-KS, and W-ST phases, respectively. Compared to the other three structures, the KS phase structure has a larger electrostatic constant and absorption coefficient, which has the potential to become an absorption material for thin film solar cells.

## Keywords

$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ , First-Principles, Band Structure, Optical Properties

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

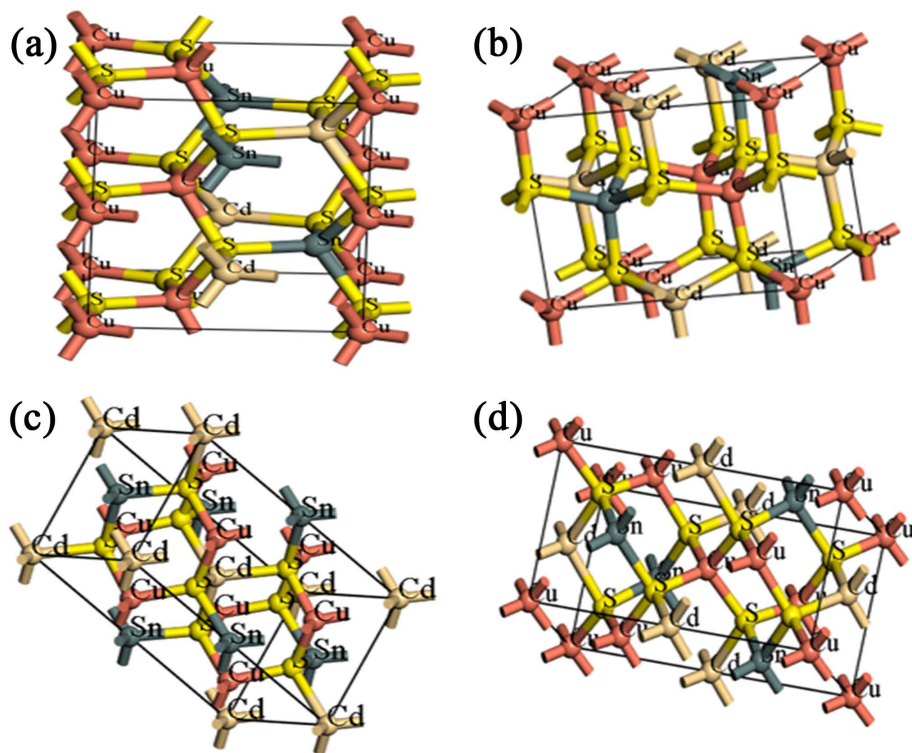
能源和环境问题是当今人类关注的两大课题, 因此近些年来关于新能源、新材料以及环境保护的话题成为讨论的热点。理想太阳能电池吸收层材料是带隙在 1.1 eV 至 1.6 eV 的直接带隙半导体材料, 其中,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 四元半导体材料因其组成元素丰富、高吸收系数和稳定性好而备受关注[1]。然而, 在制备 CZTS 薄膜太阳能电池时, 由于存在带尾、错位缺陷、二次相等问题, 使得电池的光电转换效率仅达到 12% 左右, 与理论预测的效率(32.8%)有很大的差距[2] [3] [4] [5]。为此, 研究人员选取 I 族、II 族或 IV 族的元素分别取代 Cu、Zn 或 Sn 的位置, 以消除材料中存在的问题, 从而提升 CZTS 薄膜太阳能电池的光电转换效率[6] [7] [8]。Ibrahim 等人[6]制备了 Ag 或 K 掺杂的双层 CZTS 薄膜材料, 组装器件的开路电压和短路电流相对于 CZTS 电池有所改善, 实现了 8.24% 的效率。Zhu 等人[7]通过混合密度泛函理论计算预测了 16 种  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  (I = Cu, Ag; II = Sr, Ba; IV = Ge, Sn; VI = S, Se) 化合物的能带结构、带隙和光吸收特性。结果发现,  $\text{Cu}_2\text{BaGeSe}_4$  和  $\text{Cu}_2\text{SrSnSe}_4$  的带隙值分别为 1.60 eV 和 1.46 eV, 有潜力应用于薄膜光伏(单结和多结)领域。Berman 等人[8]利用第一性原理研究了 Na 和 Ca 分别作为 Cu 和 Zn 的等价掺杂剂对 CZTS 缺陷形成、热力学稳定性和电子性能的影响。他们发现, 在 CZTS 内掺杂 Na 是可行的, 而 Ca 的掺入则是困难的, 在 CZTS 中低钠掺杂是提高 CZTS 基太阳能电池性能的一个有希望的途径。据目前所知, 还未见  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  不同相结构相关性对比研究的报道。

本文基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法先对  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  的 W-KS (Wurtzite-Kesterite, 纤维锌矿 - 锌黄锡矿)、W-ST (Wurtzite-Stannite, 纤维锌矿 - 黄锡矿)、KS(Kesterite, 锌黄锡矿)和 ST(Stannite, 黄锡矿)四种结构进行了优化, 然后计算并分析了这四种结构的能带结构和光学性质, 筛选出更加适用于太阳能电池吸收层材料的构型。

## 2. 模型与计算方法

本文采用的四种  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  计算模型如图 1 所示。整个计算采用了 Material Studio 软件中的 CASTEP 软件包进行模拟。CASTEP 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。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、Cd、Sn、S 各原子价电子组态分别为  $\text{Cu-}3\text{d}^{10}4\text{s}^1$ 、 $\text{Cd-}4\text{d}^{10}5\text{s}^2$ 、 $\text{Sn-}5\text{s}^25\text{p}^2$ 、 $\text{S-}3\text{s}^23\text{p}^4$ 。平面波截断能设定为 380 eV, 布里渊区的 K

点设定为  $4 \times 4 \times 4$ , 自洽收敛精度为  $5 \times 10^{-7}$  eV/atom, 所使用的晶体结构进行了充分的弛豫。晶体内应力的收敛标准为  $10^{-2}$  Gpa。



**Figure 1.** Different crystal structures of  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ : (a) W-ST; (b) W-KS; (c) KS; (d) ST

**图 1.**  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  的不同晶体结构: (a) W-ST; (b) W-KS; (c) KS; (d) ST

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 结构性质

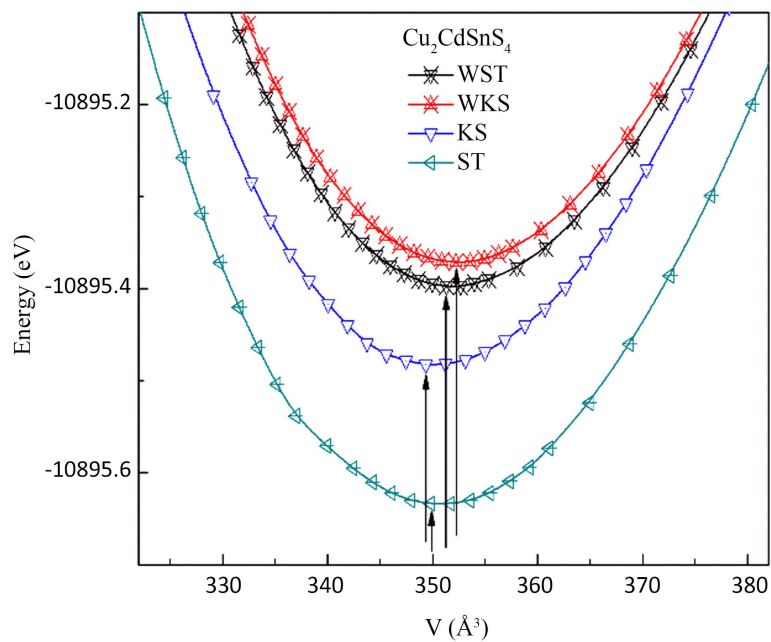
不同晶体结构优化后的晶格常数结果如表 1 所示。从表中可以看出, KS 相的晶格常数为:  $a = b = 0.559$  nm;  $c = 1.118$  nm, 接近于实验结果[9]:  $a = b = 0.553$  nm;  $c = 1.113$  nm, 这说明所采用的计算方法是可靠的。KS 和 ST 相在垂直方向上数值要大于 W-KS 和 W-ST 相, 而 W-KS 和 W-ST 相在水平方向上数值要大于 KS 和 ST 相, 且晶胞体积要大一些, 其中 W-ST 相的体积最大, 为  $0.3529 \text{ nm}^3$ 。

**Table 1.** Lattice constants and volumes of different crystal structures

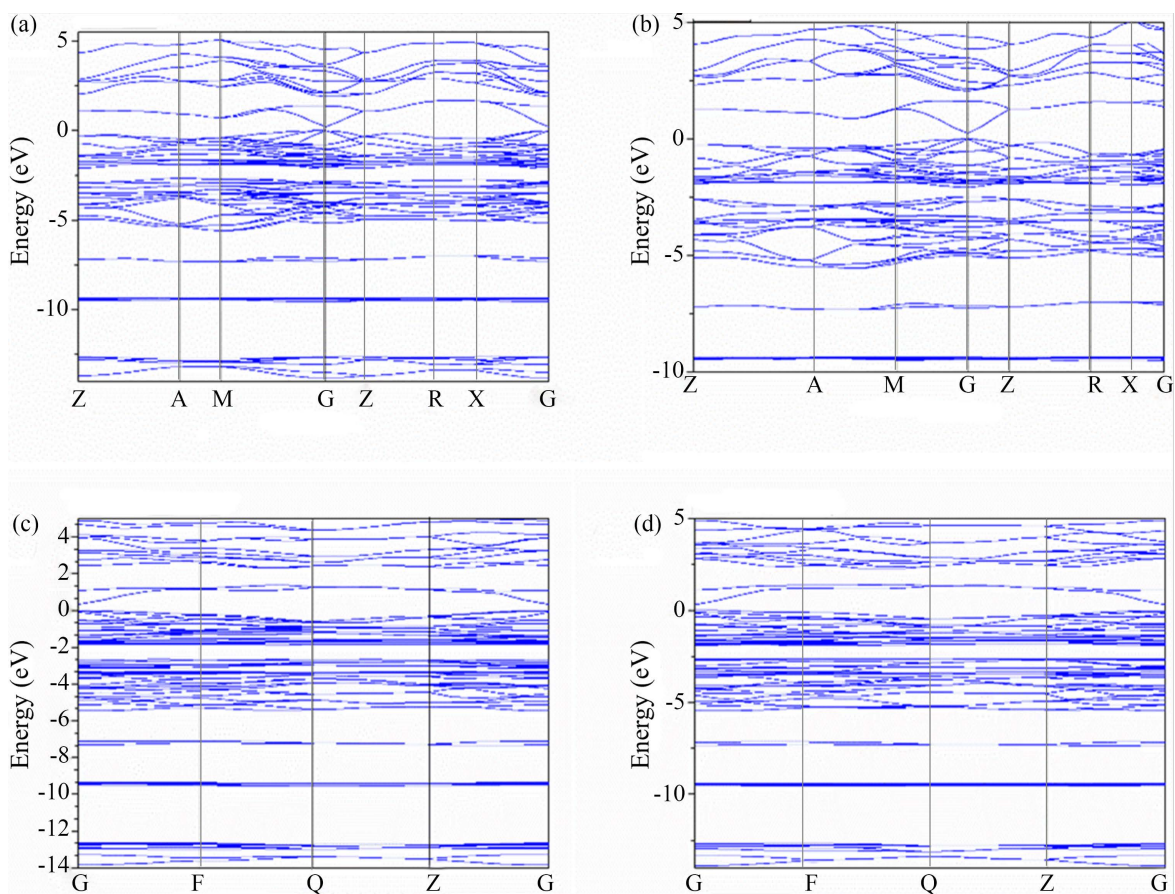
**表 1.** 不同晶体结构的晶格常数及体积

结构类型	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V ( $\text{nm}^3$ )
KS	0.559	0.559	1.118	0.3493
ST	0.564	0.564	1.099	0.3496
W-KS	0.786	0.688	0.652	0.3525
W-ST	0.788	0.687	0.652	0.3529

图 2 为  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  的能量 - 体积(E-V)曲线图。从图中可知, 当 KS、ST、W-KS 和 W-ST 的能量 E 分别为  $-10895.4842$  eV、 $-10895.634$  eV、 $-10895.3659$  eV 和  $-10895.3959$  eV 时, 对应的体积 V 分别为  $0.3493 \text{ nm}^3$ 、



**Figure 2.** Energy-volume curve of  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$   
**图 2.**  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  的能量-体积(E-V)曲线图



**Figure 3.** Band structures of different phases: (a) KS; (b) ST; (c) W-KS; (d) W-ST  
**图 3.** 不同相的能带结构: (a) KS; (b) ST; (c) W-KS; (d) W-ST

0.3496 nm<sup>3</sup>、0.3525 nm<sup>3</sup> 和 0.3529 nm<sup>3</sup>, 体系处于稳定状态, 其中 ST 相最稳定。

### 3.2. 能带结构

不同晶体沿布里渊区高对称点方向的能带结构如图 3 所示, 能量为 0 的位置为费米能级。四种结构的费米能级位于价带顶, 表明导电类型为 p 型。价带最大值和导带最小值都位于布里渊区的 G 点, 这说明这四种材料属于直接带隙半导体, 其计算得到的带隙值小于实验值, 这是由于 GGA 本身存在的缺陷所导致的。通过采用剪刀法进行修正后可得到 KS、ST、W-KS 和 W-ST 相的带隙分别为 1.1 eV、0.96 eV、1.3 eV 和 1.0 eV。其中, KS 相的带隙计算值与实验报道值 1.09 eV 非常接近[9]。

### 3.3. 光学性质

复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[10]。本文中, 四种结构的宏观光学响应可以用复介电函数来描述。复介电函数  $\epsilon(\omega)$  为实部  $\epsilon_1(\omega)$  和虚部  $\epsilon_2(\omega)$  的和;  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2(\omega)$ ,  $\epsilon_1(\omega)$  和  $\epsilon_2(\omega)$  可以用下式来表示:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1)$$

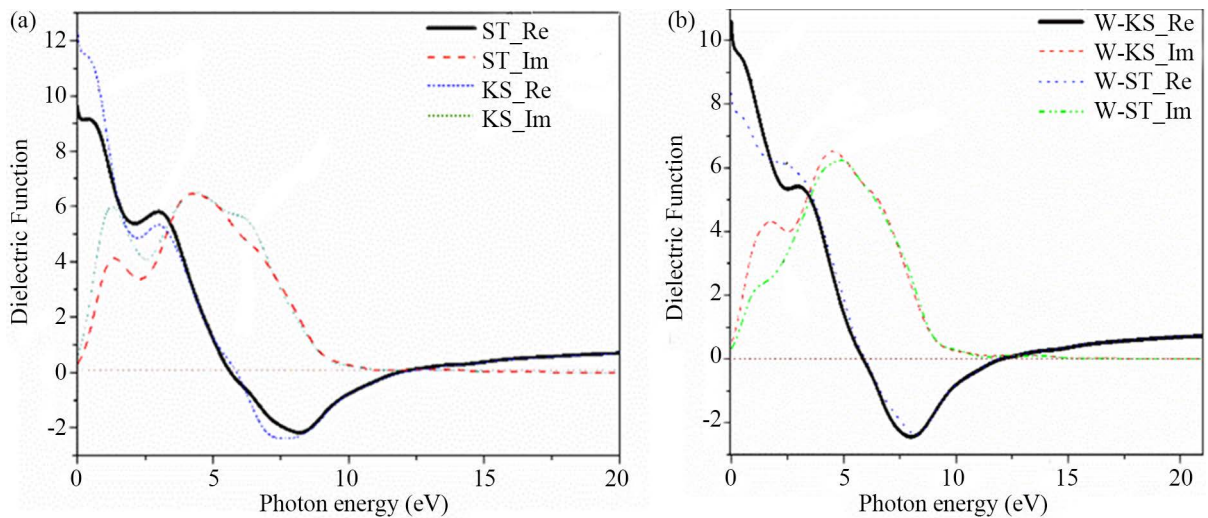
$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j,k} \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1-f_j) * \delta(E_{j,k} - E_{i,k} - \omega) d^3k \quad (2)$$

利用  $\epsilon_1(\omega)$  和  $\epsilon_2(\omega)$  可以求出不同相的吸收系数:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}(\omega) \left( \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad (3)$$

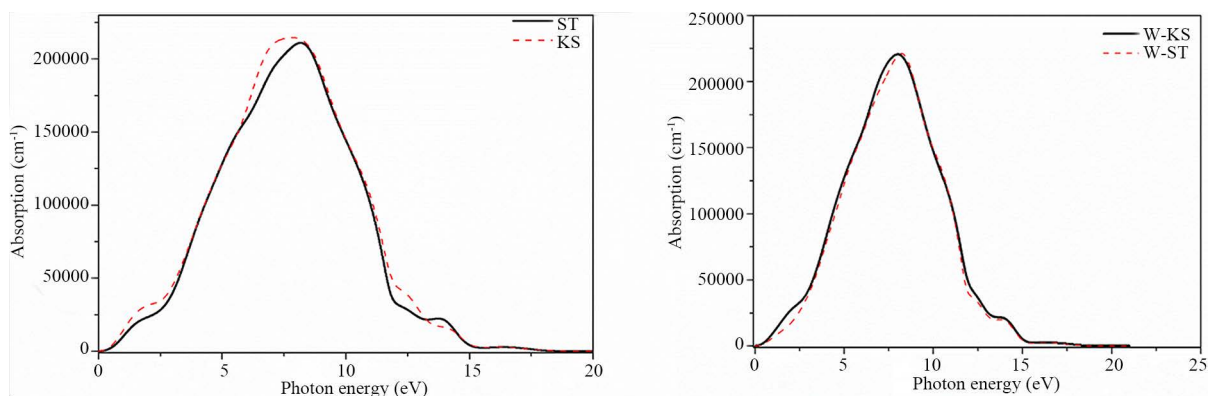
式中,  $e$ 、 $m$  和  $M$  分别表示自由电子的电荷、自由电子的质量和偶极矩阵,  $i$  和  $j$  表示初态和末态,  $f_i$  为费米分布,  $\omega$  表示光子频率,  $k$  表示倒易格的向量,  $E_{j,k}$  和  $E_{i,k}$  表示本征能级。

图 4 为不同结构的复介电函数随光子能量变化的曲线图。与其他三种结构相比, KS 相具有较大的静电常数, 这说明 KS 相这种结构表现出较大屏蔽电荷的能力。随着光子能量的增加, 四种结构的实部先



**Figure 4.** Complex dielectric functions of different structures (Re and Im represent real and imaginary parts, respectively): (a) KS/ST; (b) W-KS/W-ST.

**图 4.** 不同结构的复介电函数(图中 Re 和 Im 分别表示实部和虚部): (a) KS/ST; (b) W-KS/W-ST



**Figure 5.** Absorption coefficients of different structures: (a) KS/ST; (b) W-KS/W-ST

**图 5.** 不同结构的吸收系数: (a) KS/ST; (b) W-KS/W-ST

有微小的增加, 随后降低, 到达 5.7 eV 附近时, 实部减小到负值以下, 这表明这四种结构都具有金属特性, 当光子能量大于 7.8 eV 以后, 实部逐渐上升, 并接近于 1。复介电函数的虚部是表示材料对光子的耗散程度。从虚部的曲线可以看出, 这四种结构在光子能量 4.6 eV 附近出现的较大的峰值, 这是由于价带中的电子吸收光子后跃迁至导带所导致。

计算的吸收光谱如图 5 所示。吸收光谱大致分为 3 部分: 红外吸收区域(<1.6 eV)、可见光吸收区域(1.6~3.2 eV)、紫外光吸收区域(>3.2 eV)。从图 4 可以看出, 四种结构的吸收边与计算的带隙值相对应, 在光子能量低于带隙值的区域是透明的, 对光基本不吸收, 这是因为光子的能量未达到电子所需的激发能, 电子未发生跃迁。随着光子能量的逐渐增加, 吸收系数也逐渐上升, 在光子能量达到 7.8 eV 附近时, 出现最大吸收峰值  $2.15 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 这是由于带间发生跃迁所致。在可见光吸收区域, 与 W-KS、W-ST 和 ST 相的吸收系数相比, KS 相具有较大的吸收系数, 有潜力成为薄膜太阳能电池的吸收层材料。

#### 4. 结论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法对  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  的四种结构进行了计算分析, 得出了如下结论:

- 1) 成功优化了  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  的 W-KS、W-ST、KS 和 ST 这四种结构, 其中 ST 相最稳定。
- 2)  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  的四种结构表现出 p 型的直接带隙半导体, KS、ST、W-KS 和 W-ST 相的带隙计算值分别为 1.1 eV、0.96 eV、1.3 eV 和 1.0 eV。
- 3)  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  的四种结构都具有金属特性, KS 相这种结构具有较大的静电常数, 表现出较大屏蔽电荷的能力。
- 4) 在紫外光区域,  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  的四种结构由于带间发生跃迁, 使得在 7.8 eV 附近出现最大吸收峰值  $2.15 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ; 在可见光区域, 与 W-KS、W-ST 和 ST 相的吸收系数相比, KS 相具有较大的吸收系数。

#### 基金项目

本工作得到云南开放大学校级科研基金项目(No. 21YNOU17)的赞助。

#### 参考文献

- [1] Jahan, N., Kabir, H., Taha, H., Hossain, M.K., Rahman, M.M., Bashar, M.S., Amri, A., Hossain, M.A. and Ahmed, F. (2021) A Holistic Approach to Optical Characterizations of Vacuum Deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film Coatings for Solar Absorbing Layers. *Journal of Alloys and Compounds*, **859**, Article ID: 157830. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157830>

- [2] 孙亚明.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜太阳能电池吸收层材料的制备和性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [3] Li, J., Wang, D., Li, X., Zeng, Y. and Zhang, Y. (2018) Cation Substitution in Earth-Abundant Kesterite Photovoltaic Materials. *Advanced Science*, **5**, Article ID: 1700744. <https://doi.org/10.1002/advs.201700744>
- [4] Son, D.H., Kim, S.H., Kim, S.Y., Kim, Y.I., Sim, J.H., Park, S.N., Jeon, D.H., Hwang, D.K., Sung, S.J., Kang, J.K., Yang, K.J. and Kim, D.H. (2019) Effect of Solid- $\text{H}_2\text{S}$  Gas Reactions on CZTSSe Thin Film Growth and Photovoltaic Properties of a 12.62% Efficiency Device. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 25279-25289. <https://doi.org/10.1039/C9TA08310C>
- [5] Mitzi, D.B., Gunawan, O., Todorov, T.K., Wang, K. and Guha, S. (2011) The Path towards a High-Performance Solution-Processed Kesterite Solar Cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, 1421-1436. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.028>
- [6] Ibrahim, A., Guchhait, A., Hadke, S., Seng, H.L. and Wong, L.H. (2020) Silver and Potassium Incorporation in Double-Layer Solution-Processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Solar Cell. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, Article ID: 10402. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01165>
- [7] Zhu, T., Huhn, W.P., Wessler, G.C., Shin, D., Saparov, B., Mitzi, D.B. and Blum, V. (2017)  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  (I = Cu, Ag; II = Sr, Ba; IV = Ge, Sn; VI = S, Se): Chalcogenides for Thin-Film Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, **29**, 7868-7879. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02638>
- [8] Berman, S., Gautam, G.S. and Carter, E.A. (2019) Role of Na and Ca as Isovalent Dopants in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Solar Cells. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **7**, 5792-5800. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05348>
- [9] Xiao, Z., Li, Y., Yao, B., Deng, R., Ding, Z., Wu, T., Yang, G., Li, C., Dong, Z., Liu, L., Zhang, L. and Zhao, H. (2013) Bandgap Engineering of  $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  Alloy for Photovoltaic Applications: A Complementary Experimental and First-Principles Study. *Journal of Applied Physics*, **114**, Article ID: 183506. <https://doi.org/10.1063/1.4829457>
- [10] 李苗苗.  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  和  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}/\text{Se}_4$  太阳能电池薄膜的实验与理论研究[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2012.