

基于第一性原理的新型光伏材料 HgIn_2S_4 的光电性能研究

常秦乐, 尹媛*

宝鸡文理学院, 物理与光电技术学院 陕西宝鸡

【摘要】尖晶石 HgIn_2S_4 因其同时具有四面体和八面体结构而备受关注。本文研究了它的晶体结构, 稳定性和光电性质。研究结果表明, HgIn_2S_4 具有很好的动力学热稳定性, 同时具有合适的带隙和较高的光吸收系数, 可被用于太阳能电池吸收层。

【关键词】光伏材料; 尖晶石; 第一性原理计算; 光电性能

【基金项目】宝鸡文理学院 2024 年研究生创新科研项目, 名称: 尖晶石 HgIn_2S_4 缺陷性质的理论研究(编号: YJSCX24YB40)

【收稿日期】2025 年 4 月 6 日

【出刊日期】2025 年 6 月 11 日

【DOI】10.12208/j.jccr.20250007

Research on the optoelectronic properties of a new photovoltaic material HgIn_2S_4 based on first principles

Qinle Chang, Yuan Yin*

School of Physics and Optoelectronic Technology, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji, Shaanxi

【Abstract】 Spinel HgIn_2S_4 has attracted much attention due to its simultaneous tetrahedral and octahedral structures. This article investigates its crystal structure, stability, and optoelectronic properties. The research results indicate that HgIn_2S_4 has good kinetic thermal stability, suitable bandgap, and high light absorption coefficient, and can be used as an absorber layer for solar cells.

【Keywords】 Photovoltaic materials; Spinel; First principles calculations; Optoelectronic properties

1 引言

大力开发并利用太阳能是解决我国能源短缺和环境污染, 实现“双碳”目标的重要途径。近年来, 有机一无机卤化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 因其优良的光吸收系数($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$)、较长的载流子扩散长度($> 1 \mu\text{m}$)、较高的载流子迁移率、可调的直接带隙、良好的缺陷容忍性和低的生产成本, 在太阳能电池方面具有重要的应用价值^[1-9]。然而, 该材料在应用方面依然有一些关键性问题亟待解决, 主要包括: (1) 与环境的相容性问题。由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的阳离子 Pb^{2+} 具有毒性会对环境造成极大的污染, 目前主要通过元素替换法来寻找不含 Pb 的材料, 但相应也会降低电池的效率。(2) 电池的稳定性问题^[10]。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 很容易受水、光、热、以及有机分子等因素的影响发生分解而造成电池效率降低或失效。这是因为有机阳离子 CH_3NH_3^+ 的吸光性和卤族阴离子 I^- 的吸湿性使得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在空气中不

仅遇水易降解, 而且在温度超过 85°C 或光照时也很容易分解成次元相 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 PbI_2 , 不再具有钙钛矿的优良特性, 因而如何提高材料本身的稳定性就显得至关重要。因此, 如何设计并得到一种或几种可以同时兼顾稳定性和优良光电性能的新型太阳能电池材料就成为当前光伏领域的研究关键。

钙钛矿材料的结构通式为 ABX_3 , 早期研究表明, 其优良的吸光性能、优异的电荷传输速率以及较长的载流子扩散长度等独特性能主要归因于晶体中的 PbI_2 八面体构型, 该构型具有六配位晶体结构特征。此外, 先前的研究还发现, 第二代薄膜太阳能电池材料, 如硅、碲化镉以及碲化镓等, 均展现处非常好的稳定性, 而这类材料均具有四面体晶体结构特征。在材料设计与筛选的过程中, 我们发现尖晶石材料的晶体结构刚好满足上述两方面的要求, 即兼具八面体和四面体构型, 其化学通式为 AB_2X_4 。材料的晶体结构是以 X 离子的面

作者简介: 常秦乐, 男, 硕士研究生, 研究方向为光伏材料的物性研究

*通讯作者: 尹媛, 女, 副教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为计算凝聚态物理

心立方密堆积为基本框架, A 位离子和 B 位离子分别占据不同的间隙位置。根据 A 位和 B 位离子的占据情况, 可以分为正尖晶石结构、反尖晶石结构和双尖晶石结构^[11]。在本文中, 我们采用第一性原理计算方法研究了正尖晶石材料 HgIn_2S_4 的晶体结构和光电性能, 发现它具有非常好的稳定性, 同时表现出了优异的光伏性能, 具有合适的带隙已经非常好的缺陷容忍性, 通过计算光吸收系数, 证明其具有良好的光学性能, 适合用于太阳能电池的吸收层材料。

2 计算方法

该工作是基于 VASP 密度泛函理论展开的, 采用了标准的投影增强波方法来处理内部原子中离子—电子间的相互作用交换关联势采用的是广义梯度近似 GGA 下的 PBE 赝势^[12-14]。我们设置平面波基本截止能量为 550 eV, 并采用 $3 \times 3 \times 3$ 的 K 点网格进行结构弛豫计算。原子的位置被完全放松, 直到作用在每个原子上的赫尔曼-费曼(HF)力小于 0.02 eV/Å 为止。我们优化的体相 HgIn_2S_4 的晶格常数为 10.95 Å, 与实验结果 10.94 Å 基本一致。声子输运性质是由基于声子玻尔兹

曼输运理论的 BTE 程序获得。电子输运中声子色散是基于 Phonopy 软件包展开的, 使用 $4 \times 4 \times 4$ 网格的 K 点计算声子谱。

3 结果与分析

3.1 HgIn_2S_4 的晶体结构

体相 HgIn_2S_4 属于立方晶系, 空间群为 Fd-3m, 其晶体结构如图 1(a)所示。其中, Hg^{2+} 与 4 个等效的 S^{2-} 原子结合形成 HgS_4 的四面体, In^{3+} 与 6 个等效 S^{2-} 原子结合形成 InS_6 的八面体 Hg 和 In 元素与 S 配位, 分别是四配位的四面体结构和六配位的八面体结构。而金属与 S 之间具有较大的电负性, 有助于形成具有高缺陷容忍度的离子晶体, 即高晶体对称性。为了进一步验证该材料的稳定性, 我们计算了 HgIn_2S_4 在 0 K 下的声子谱线图, 结果如图 3.1 (b) 所示。在热力学稳定条件下, 材料低频区显示没有虚频, 这证明了该材料在热力学上是稳定的。从声子态密度图看出高频区的光学支由 S 和 In 原子共同振动贡献, 低频区的光学支由 Hg 原子振动贡献。

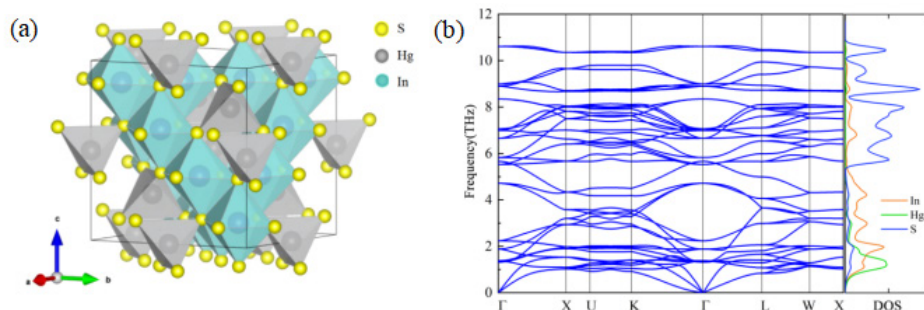


图 1 HgIn_2S_4 : (a) 晶体结构图, 其中灰色、浅蓝色和黄色分别代表 Hg、In 和 S 原子, (b) 0 K 时的声子谱 (蓝色实线)

3.2 HgIn_2S_4 的电学性质

由于合适的带隙对光伏材料至关重要, 这里我们对 HgIn_2S_4 的电学性质做了详细的计算, 包括能带和态密度。在能带图中, 带边位置 (导带底和价带顶) 对材料的性质影响较为明显, 而绝大多数金属硫化物的导带底主要是由金属的 s 轨道贡献的, 尤其是对于主量子数较大的最外层 s 轨道, CBM 态表现出更强的非局域特性。相反, 它们的价带顶是由较深且局域化更高的 S-3p 轨道组成的, 使得空穴掺杂变得极其困难, 导致空穴具有较大的有效质量。考虑到 HgIn_2S_4 含有过渡金属元素, PBE 的计算结果可能会低估带隙值, 这里, 我们将分别采用 PBE 和 HSE06 的方法计算其能带结构, 如图 2.1(a)所示, 其中蓝色实线代表 PBE 的结果, 而红色实线代表杂化泛函 HSE06 的结果。从 HSE06 的

结果可以看出来, 价带顶位于 -0.22 eV 的位置, 导带底位于 0.98 eV 的位置, 具有太阳能电池材料吸收层适合的带隙值 1.20 eV。从能带图可见, 导带底和价带顶不在同一高对称点, 故为间接带隙, 这是因为在周期性晶体结构中 Hg-6s 轨道相对扩散, 从而在倒格子空间中表现较大的色散。

此外, 我们还计算了 HgIn_2S_4 的态密度 DOS, 如图 2(b)所示。从总的态密度 TDOS 和分波态密度 PDOS 可以看出, 价带主要来自于 S-3p、Hg-5d 和 In-4d 轨道的杂化, 其中 S-3p 轨道做主要贡献, 而局域化的 Hg-5d 和 In-4d 轨道的贡献小于 S-3p 轨道。导带主要由非局域化的 Hg-6s 和 In-5s 轨道组成, 这导致导带底向下弯曲。边缘价带顶处主要由 Hg-6s 和 In-5s 轨道耦合, 而导带底主要由 S-3p 轨道贡献。由于在 HgIn_2S_4 中,

In 原子相对 S 原子具有较低的电负性, 它们之间具有

很强的库仑相互作用, 因此具有明显的离子特性。

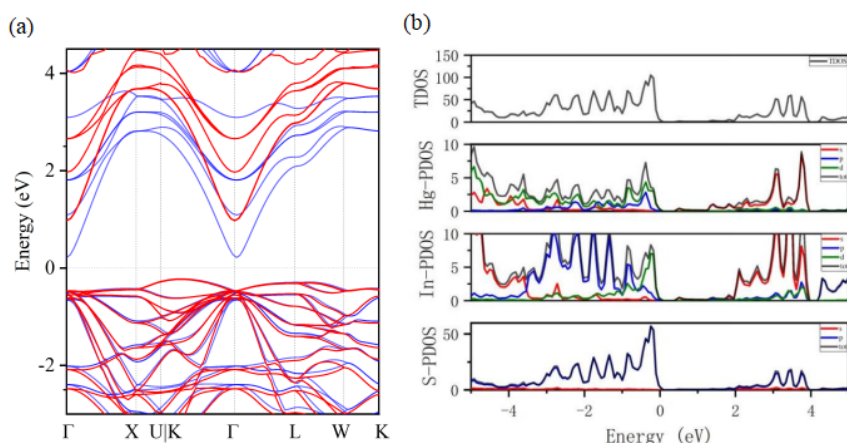


图2 HgIn_2S_4 : (a) 能带结构图, (b) 总态密度 (TDOS) 和部分态波密度 (PDOS)

3.3 HgIn_2S_4 的光学性质

HgIn_2S_4 作为一种典型的三元硫属化物, 其光学特性与电子能带结构密切相关。图 3 给出了 HgIn_2S_4 基于第一性原理计算得到的光学性质, 其中图 3(a) 为介电函数, 包括实部 (红色曲线) 和虚部 (蓝色曲线)。从实部可以看出, 其在可见光波段 (400-700 nm) 呈现显著色散行为, 初始值约 6.8 (400 nm), 随波长增加逐

渐降低至 5.2 (700 nm), 表明材料在短波长区域具有更强的极化响应。而虚部在 500 nm 附近出现明显吸收峰, 对应带隙电子跃迁过程。介电常数虚部在可见光区域大于 3, 表明 HgIn_2S_4 具有显著的光和物质之间的相互作用, 结合其高吸收系数和适中带隙, 可用于催化反应 (如水解制氢)、薄膜太阳能电池吸收层、以及宽谱光电探测器等方面。

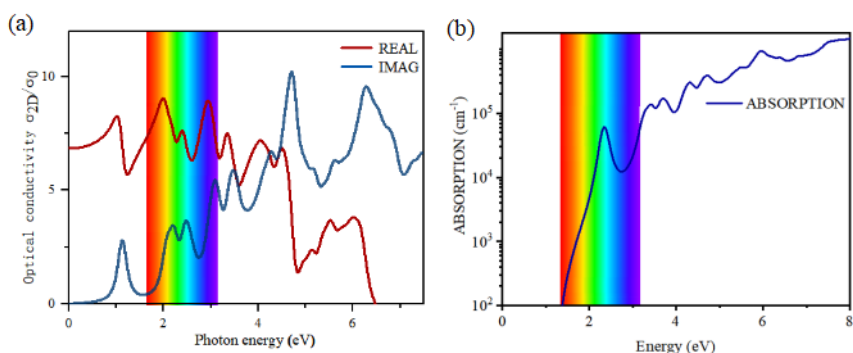


图3 HgIn_2S_4 : (a) 介电函数, (b) 光吸收谱

此外, 图 3 (b) 给出了 HgIn_2S_4 的光吸收谱。其光吸收系数在带边附近 (650 m eV) 呈现陡峭上升趋势。当光子能量高于 1.6 eV 时, 光吸收系数超过 10^4 cm^{-1} , 显示出强烈的光捕获能力, 这与 In-S 八面体层中的 d - p 轨道之间很强的杂化耦合有关。

4 结论

本文研究了新型光伏材料 HgIn_2S_4 的晶体结构, 热动力学稳定性以及光电性质。研究表明, HgIn_2S_4 兼具四面体和八面体的晶体构型, 具有稳定的结构和较好的光伏性能, 其中 HSE06 计算的带隙值为 1.2 eV, 同时具有较高的光吸收系数, 符合光伏材料对带隙和

光吸收的要求, 可被用作太阳能电池吸收层材料。

参考文献

- [1] ZH Guan, LL Fu, L Chen, et al. Greatly enhanced ultrafast optical absorption nonlinearities of pyridyl perovskite nanocrystals axially modified by star-shaped porphyrins. Chem. Sci. 16 (2025).
- [2] M Zhang, C Wu, M Yin, et al. High Efficiency Tin Halide Perovskite Solar Cells with Over 1 Micrometer Carrier Diffusion Length. Adv. Funct. Mater. 2410772 (2024).

- [3] J Lim, MT Hörantner, N Sakai, et al. Elucidating the Long-Range Charge Carrier Mobility in Metal Halide perovskite Thin Films. *Energ. Environ. Sci.* 12, 169 (2019).
- [4] ZY Cai, JC Zhu, CY Ding, et al. Compositional engineering for lead-free antimony bismuth alloy-based halide perovskite solar cells, *J. Semicond.* 46(5), 052803 (2025).
- [5] W-J Yin, T Shi, Y Yan. Unusual Defect Physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cell Absorber. *Appl. Phys. Lett.* 104, 063903 (2014).
- [6] Y Rong, Y Hu, A Mei, et al. Challenges for Commercializing Perovskite Solar Cells. *Science* 361, eaat8235 (2018).
- [7] B Yu, J Shi, S Tan, et al. Efficient (>20 %) and Stable All-Inorganic Cesium Lead Triiodide SolarCell Enabled by Thiocyanate Molte Salts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 13436 (2021).
- [8] J Chen, J Wang, X Xu, et al. Efficient and Bright White Light-Emitting Diodes Based on Single-Layer Heterophase Halide Perovskites. *Nat. Photonics* 15, 238 (2021).
- [9] G Chen, J Feng, H Gao, et al. Stable α - CsPbI_3 Perovskite Nanowire Arrays with Preferential Crystallographic Orientation for Highly Sensitive Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* 29, 1808741 (2019).
- [10] H Zhu, S Teale, MN Lintangpradipto, et al. Long-term operating stability in perovskite photovoltaics. *Nat. Rev. Mater.* 8, 569 (2023).
- [11] B Suleiman, U Adam, B Francesco, et al. An introduction to perovskites for solar cells and their characterization[J]. *Energy Report.*, 8:89-106 (2022)
- [12] G Kresse, J Furthmüller, Efficiency of Ab-initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-wave Basis Set. *Comp. Mater. Sci.* 6, 15-50 (1996)
- [13] G Kresse, D Joubert, From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, 59, 1758-1775 (1999)
- [14] P E Blöchl, Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, 50, 17953-17979. (1994)

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

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



OPEN ACCESS