

CuBiI三元化合物晶体结构预测及光电性能第一性原理研究

王兰 程思远 曾航航 谢聪伟 龚元昊 郑植 范晓丽

Structure prediction of CuBiI ternary compound and first-principles study of photoelectric properties

Wang Lan Cheng Si-Yuan Zeng Hang-Hang Xie Cong-Wei Gong Yuan-Hao Zheng Zhi Fan Xiao-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 207305 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210145

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210145>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究

First-principles study on adsorption mechanism of hydrogen on tungsten trioxide surface

物理学报. 2017, 66(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.086801>

第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO₂正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO₂ cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

Co₂-基Heusler合金Co₂FeAl_{1-x}Si_x (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究

First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for Co₂-based Heusler alloys Co₂FeAl_{1-x}Si_x (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)

物理学报. 2019, 68(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181641>

钾钡共掺菲分子结构和电子特性的第一性原理研究

First principles studies on molecular structure and electronic properties of K- and Ba-codoped phenanthrene

物理学报. 2017, 66(23): 237401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.237401>

二维Nb₂SiTe₄基化合物稳定性、电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of stability, electronic and optical properties of two-dimensional Nb₂SiTe₄-based materials

物理学报. 2020, 69(19): 197102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200848>

CuBiI 三元化合物晶体结构预测及 光电性能第一性原理研究*

王兰^{1) #} 程思远^{2) #} 曾航航¹⁾ 谢聪伟¹⁾
龚元昊²⁾ 郑植³⁾ 范晓丽^{1) 2) †}

1) (西北工业大学材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

2) (西北工业大学玛丽女王工程学院, 西安 710127)

3) (许昌大学先进材料与能源学院, 表面微纳材料研究所, 河南省微纳材料储能与转换材料重点实验室, 许昌 461000)

(2021年1月22日收到; 2021年5月21日收到修改稿)

作为潜在的新型光电材料, 三元金属卤化物一直以来广受关注. 本文通过基于遗传算法的晶体结构预测软件 USPEX, 对三元 CuBiI 化合物 (CuBi_2I_7 , Cu_2BiI_5 , Cu_2BiI_7 , Cu_3BiI_6 , $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}$, Cu_4BiI_7) 在常压、绝对零度下的稳定晶体结构进行了全局搜索. 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 计算了所发现结构的形成能、弹性系数和声子色散谱, 确定了 12 个具有良好的热力学、弹性力学及晶格动力学稳定性的 CuBiI 化合物结构. 这 12 个潜在稳定结构的理论带隙为 1.13—3.09 eV, 其中 CuBi_2I_7 , Cu_2BiI_5 , Cu_2BiI_7 和 Cu_4BiI_7 在可见光区域表现出极强的光吸收能力 (光吸收系数高于 $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 光电转换效率最高可达 31.63%. 计算结果表明三元金属卤化物 CuBiI 具有成为高性能太阳能电池吸收层材料的潜力.

关键词: 三元金属卤化物, 第一性原理, 晶体结构预测, 光电转换效率

PACS: 73.61.At, 63.20.dk, 61.50.Ah, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.70.20210145

1 引言

作为新兴的三元金属卤化物光电材料, 甲基铵碘化铅 (MAPbI_3) 引起了人们的广泛关注. 在过去十年中, 其功率转换效率迅速提高, 目前已超过 25.7%^[1-3]. 然而, MAPbI_3 的空气不稳定性及铅的高毒性阻碍了其商业化应用^[4,5]. 人们尝试用其他金属, 如 Sn, Ge, Sb 和 Bi 来取代三元金属卤化物中的铅^[6-9]. Sn^{2+} , Ge^{2+} 离子在潮湿环境下容易发生氧化, 致使 Sn 基和 Ge 基卤化物太阳能电池的功率转化效率降低^[10,11]. Bi 基金属卤化物因其优良

的空气稳定性得到了广泛的研究^[12-19], 值得注意的是, 三元金属卤化物 AgBiI 具有多种组分比结构 (AgBiI_4 , AgBi_2I_7 , Ag_2BiI_5 , Ag_3BiI_6 , $\text{AgBi}_3\text{I}_{10}$)、合适的光学带隙 (1.71—1.83 eV)、宽的光吸收谱^[15-19].

Lu 等^[15] 用溶液法合成了一种环境友好、性能稳定的全无机卤化铋银 AgBiI_4 太阳能吸收层材料, 表现出优异的空气稳定性. Kulkarni 等^[16] 采用溶剂工程技术在较低温度下获得均匀无针孔的 AgBi_2I_7 薄膜, 组装成的太阳能电池具有光、热和湿度的长期稳定性. Ramachandran 等^[17] 通过溶解碘化银和碘化铋后真空退火制备碘化银铋薄膜, X 射线衍射分析表明薄膜结构为 Ag_2BiI_5 , 具有

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0703800)、陕西省杰出青年自然科学基金 (批准号: 2019JC-10) 和西北工业大学研究生创新创造种子基金 (批准号: CX2020083) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: xlfan@nwpu.edu.cn

1.71 eV 的带隙, 使用其组装成的可见光探测器表现出良好的响应性、灵敏度和入射光强度依赖性. Yi 等^[19]报道了一种用于太阳能电池的新型 Bi 基类钙钛矿材料 $\text{AgBi}_3\text{I}_{10}$, 其晶体结构由 AgI_6 和 BiI_6 八面体构成, 研究表明其光学带隙为 1.80 eV, 同时具有良好的空气稳定性.

综合考虑丰度和成本因素, CuBiI 三元化合物更具有研究价值. 目前仅报道过 Cu_2BiI_5 和 CuBiI_4 两种组分的结构, 光伏领域的研究仅局限于 CuBiI_4 化合物^[20–23]. Hu 等^[21]利用低温溶液法合成了均匀致密的 CuBiI_4 薄膜, 带隙为 2.67 eV, 利用其组装成的太阳能电池在光照条件下保持良好的稳定性. Zhang 等^[22]在室温下采用直接金属表面元素反应的方法合成了均匀致密的 CuBiI_4 薄膜, 禁带宽度为 1.81 eV. CuBiI 三元化合物是否还存在着其他稳定组分结构, 其电学和光学性质, 以及光伏性能等均值得进一步研究.

本文采用基于遗传算法的晶体结构预测软件 USPEX (universal structure predictor: evolutionary xtallography) 对 CuBiI 三元化合物 (CuBi_2I_7 , Cu_2BiI_5 , Cu_2BiI_7 , Cu_3BiI_6 , $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}$, Cu_4BiI_7) 的晶体结构进行了系统的研究. 共预测了 12 种热力学、晶格动力学和弹性力学稳定的 CuBiI 三元化合物晶体结构. 同时计算了它们的能带结构, 发现不同晶体结构的带隙值存在明显差异 (1.13—3.09 eV). 在可见光区域中, Cu_2BiI_5 , Cu_2BiI_7 , CuBi_2I_7 和 Cu_4BiI_7 表现出极强的光吸收能力, 光吸收系数均接近 $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 超过了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. 此外, CuBiI 三元化合物晶体结构 (Cu_2BiI_7 -P1) 的 SLME 值高达 31.63%, 表明了其具有光电吸收材料的潜质.

2 计算方法

本文使用基于遗传算法的晶体结构预测软件 USPEX, 对 CuBiI 三元化合物进行晶体结构预测. 在晶体结构搜索的过程中, 第一代 100 个结构通过随机算法产生. 接下来每一代的结构将分别通过遗传操作 (50%), 软模变异操作 (20%), 置换操作 (10%) 和随机的方式 (20%) 产生. 上一代群体中能量最低的 60% 个体用于下一代结构的产生. 通常, 全局优化需要大约 20 代或更多^[24,25].

所有的计算均采用基于密度泛函理论 (density

functional theory, DFT) 的第一性原理从头算程序包 (vienna ab-initio simulation package, VASP) 来完成^[26]. 电子交换相关能和离子势分别采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 参数化的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)^[27] 和投影缀加波 (projected augmented wave, PAW) 方法^[28] 来描述. 平面波截断能量设为 600 eV. K 点网格使用以 G 点为中心的 Monkhorst-Pack 网格方法^[29], 网格间距为 $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$. 收敛标准设为总能量小于 $1 \times 10^{-8} \text{ eV}$, 每个原子受力小于 0.001 eV/\AA .

利用基于密度泛函微扰理论 (density functional perturbation theory, DFPT) 的 PHONOPY 程序计算 CuBiI 三元化合物的声子谱, 分析其动力学稳定性^[30]. 根据应力-应变的方法计算弹性常数矩阵, 验证 CuBiI 三元化合物的力学稳定性^[31,32]. 同时采用更加精确的杂化泛函 (heyd-scuseria-ernzerhof, HSE) 方法^[33,34] 计算电子结构、光吸收谱、光转换效率.

3 结果与讨论

3.1 结构预测

采用机器学习方法, 以形成焓为标准, 基于稳定存在的 BiI_3 , CuI , CuI_2 以及 AgBiI 三元化合物的组分比设计了 7 种 CuBiI 三元化合物, 分别为 CuBi_2I_7 , Cu_2BiI_5 , Cu_3BiI_6 , Cu_4BiI_7 , $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}$, Cu_2BiI_7 . 其中, Cu_2BiI_7 的 Cu 离子为 +2 价, 其他 CuBiI 化合物的 Cu 离子为 +1 价. 然后以焓值为适应度函数, 基于“能量越低, 结构越稳定”的原则, 对这 7 种 CuBiI 三元化合物进行定成分晶体结构预测, 从预测结构中选择稳定和亚稳结构 (亚稳结构与稳定结构之间焓值差在 100 meV/atom 以内).

进一步计算了 CuBi_2I_7 , Cu_2BiI_5 , Cu_3BiI_6 , Cu_4BiI_7 , $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}$, Cu_2BiI_7 的稳定以及亚稳结构的声子色散谱, 确定了 12 个动力学稳定的晶体结构. 结合成分比以及对称性对 12 个动力学稳定结构进行命名, 分别为 CuBi_2I_7 -P1, CuBi_2I_7 -P1-II, Cu_2BiI_5 -P1, Cu_2BiI_5 -Cm, Cu_3BiI_6 -P3, Cu_3BiI_6 -R3, Cu_4BiI_7 -P3, Cu_4BiI_7 -P1, $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ -P1, $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}$ -P1, Cu_2BiI_7 -P1, Cu_2BiI_7 -P1-II. 图 1 给出了 12 个动力学稳定结构的声子谱, 在整个布

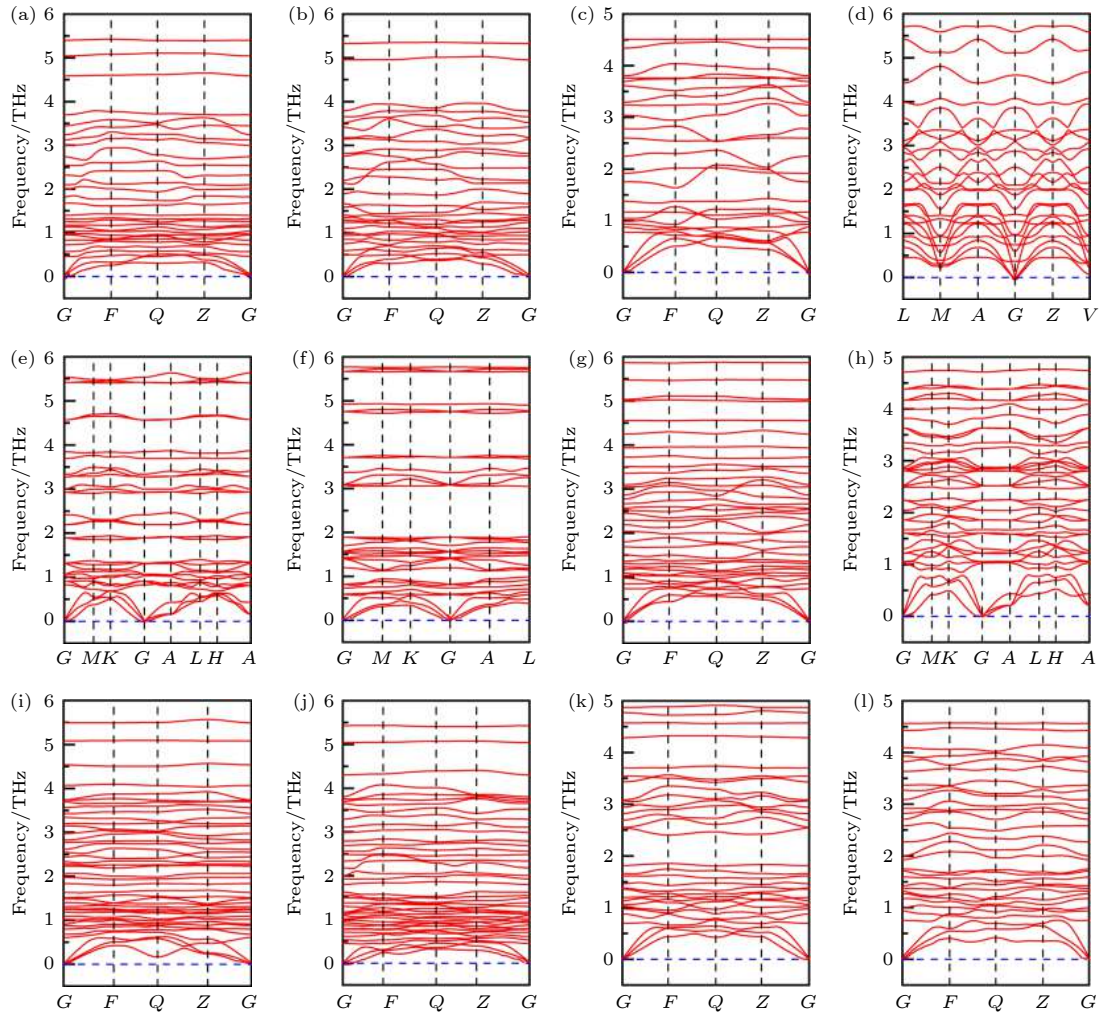


图 1 12 个 CuBiI 三元化合物结构的声子色散谱图 (a) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$; (b) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1-II}$; (c) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$; (d) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$; (e) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$; (f) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$; (g) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$; (h) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$; (i) $\text{Cu}_3\text{BiI}_9\text{-P1}$; (j) $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$; (k) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$; (l) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$

Fig. 1. Phonon dispersion spectra for the 12 structures of CuBiI ternary compound: (a) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$; (b) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1-II}$; (c) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$; (d) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$; (e) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$; (f) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$; (g) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$; (h) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$; (i) $\text{Cu}_3\text{BiI}_9\text{-P1}$; (j) $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$; (k) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$; (l) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$.

里渊区范围内, 12 个结构的声子谱均没有出现虚频, 声学 and 光学分支之间没有明显的间隙, 存在重叠部分, 可以有效增强声学支光学支的散射.

表 1 给出了 12 个稳定结构的空群、晶胞内原子数、体积以及形成能. 12 种结构分别属于三斜晶系 ($\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$, $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1-II}$, $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$, $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$, $\text{Cu}_3\text{BiI}_9\text{-P1}$, $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$, $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$, $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$)、单斜晶系 ($\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$) 和三方晶系 ($\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$, $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$, $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$). 为了判定这些结构的热力学稳定性, 按照以下公式计算了其形成能:

$$E_{\text{form}} = \frac{[E(\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{I}_z) - xE(\text{Cu}) - yE(\text{Bi}) - zE(\text{I})]}{x + y + z}, \quad (1)$$

式中, $E(\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{I}_z)$ 是 $\text{Cu}_x\text{Bi}_y\text{I}_z$ 晶胞的能量; E_{Cu} , E_{Bi} , E_{I} 是单个 Cu, Bi, I 原子的能量; x , y , z 分别为晶胞内 Cu, Bi, I 原子个数.

为了进一步判定 12 个 CuBiI 三元化合物结构的力学稳定性, 计算了这些结构的弹性常数. 对于不同的晶系, 力学稳定性判断条件不同. 单斜结构包含 13 个独立的弹性常数, 三方结构存在 8 个独立的弹性常数, 可通过 Born-Huang 稳定性公式^[31]来判定力学稳定性. 三斜结构具有 21 个独立的弹性常数, 由 Born-Huang 稳定性准则可知, 需要弹性矩阵的正定型来保证力学稳定性^[32]. 12 个结构的弹性系数 C_{ij} 列于表 2, 均满足于 Born-Huang 稳定性准则, 表明了 12 个结构的力学稳定性.

表 1 12 个 CuBiI 三元化合物结构的结构名称、空间群、晶胞内原子数、体积及形成能

Table 1. Structure name, space group, number of atoms per unit cell, volume of the unit cell and formation energy for the 12 structures of CuBiI ternary compound.

Structure name	Space group	Number of/ (atoms·unit cell ⁻¹)	Volume/ (Å ³ ·unit cell ⁻¹)	$E_{\text{form}}/$ (eV·atoms ⁻¹)	Structure name	Space group	Number of/ (atoms·unit cell ⁻¹)	Volume/ (Å ³ ·unit cell ⁻¹)	$E_{\text{form}}/$ (eV·atoms ⁻¹)
CuBi ₂ I ₇ -P1	P1	10	474.24	-0.362	CuBi ₂ I ₇ -P1-II	P1	10	465.35	-0.385
Cu ₂ BiI ₅ -P1	P1	8	295.03	-0.287	Cu ₂ BiI ₅ -Cm	Cm	16	742.54	-0.290
Cu ₃ BiI ₆ -P3	P3	10	404.63	-0.265	Cu ₃ BiI ₆ -R3	R3	30	1318.62	-0.244
Cu ₄ BiI ₇ -P1	P1	12	428.29	-0.237	Cu ₄ BiI ₇ -P3	P3	12	451.33	-0.231
Cu ₃ Bi ₂ I ₉ -P1	P1	14	645.41	-0.294	CuBi ₃ I ₁₀ -P1	P1	14	691.08	-0.402
Cu ₂ BiI ₇ -P1	P1	10	420.79	-0.225	Cu ₂ BiI ₇ -P1-II	P1	10	420.68	-0.226

表 2 12 个 CuBiI 三元化合物结构的弹性系数 (C_{ij})

Table 2. Calculated elastic constants for the 12 structures of CuBiI ternary compound.

C_{ij}/GPa	CuBi ₂ I ₇ -P1	CuBi ₂ I ₇ -P1-II	Cu ₂ BiI ₅ -P1	Cu ₂ BiI ₅ -Cm	Cu ₃ BiI ₆ -P3	Cu ₃ BiI ₆ -R3	Cu ₄ BiI ₇ -P1	Cu ₄ BiI ₇ -P3	Cu ₃ Bi ₂ I ₉ -P1	CuBi ₃ I ₁₀ -P1	Cu ₂ BiI ₇ -P1	Cu ₂ BiI ₇ -P1-II
C_{11}	8.34	9.03	39.90	4.76	11.99	17.59	23.63	32.25	17.16	2.82	9.71	3.12
C_{22}	12.61	14.16	29.93	35.09	—	—	18.34	—	20.42	9.34	14.12	10.34
C_{33}	8.35	9.00	35.71	5.64	5.92	5.05	23.61	8.90	11.86	8.62	14.43	26.51
C_{44}	3.52	3.62	10.18	1.73	1.01	3.53	6.87	1.41	3.91	3.27	6.46	7.16
C_{55}	3.74	2.99	9.96	—	—	—	7.83	—	3.56	1.91	3.73	4.52
C_{66}	2.41	4.43	6.77	1.24	4.42	6.13	8.72	11.26	6.01	1.93	3.13	3.18
C_{12}	4.73	4.45	9.13	1.63	3.01	5.22	4.56	9.71	6.13	1.96	4.71	3.19
C_{13}	2.61	2.57	14.13	2.77	1.33	2.99	7.76	3.30	3.14	2.11	5.61	6.45
C_{14}	-2.07	-0.04	4.02	—	0.04	1.7	-1.84	0.28	0.51	-0.63	-0.17	-0.32
C_{15}	0.18	0.21	0.18	-0.67	-0.15	-0.38	2.85	0.06	-0.79	-0.21	-2.11	0.54
C_{16}	0.79	2.27	0.12	—	—	—	-0.27	—	-0.51	0.86	-1.73	-0.32
C_{23}	2.69	2.76	14.94	2.42	—	—	5.49	—	6.79	2.98	7.51	7.18
C_{24}	-2.53	0.12	5.64	—	—	—	-0.99	—	2.280	-0.05	-2.43	2.11
C_{25}	0.28	0.16	0.17	-0.12	—	—	2.68	—	0.49	-0.09	-3.12	1.54
C_{26}	0.49	1.72	-0.02	—	—	—	0.04	—	0.41	1.47	1.35	1.01
C_{34}	-1.69	-0.27	5.74	—	—	—	-0.56	—	2.53	-0.89	-1.51	0.36
C_{35}	-1.76	0.39	0.12	-0.90	—	—	3.43	—	-0.21	-2.38	-3.43	1.76
C_{36}	1.47	1.17	-0.04	—	—	—	1.72	—	0.80	0.81	0.13	-0.48
C_{45}	-0.41	0.83	0.13	—	—	—	-0.47	—	0.21	0.85	1.26	0.19
C_{46}	-0.10	0.42	0.01	0.12	—	—	1.75	—	0.34	-0.62	-2.13	-0.69
C_{56}	-0.58	-0.29	1.485	—	—	—	-1.07	—	0.94	-0.53	0.82	0.72

3.2 晶体结构

12 个 CuBiI 三元化合物结构的主要特征在于, 存在 Cu—I 和 Bi—I 键以及 I 原子的配位多面体. 表 3 总结了 12 个结构的晶格常数以及 Cu/Bi—I 键长. 下面对 12 个晶体结构进行详细的描述.

图 2 给出了 CuBi₂I₇ (CuBi₂I₇-P1, CuBi₂I₇-P1-II)

晶体结构的主视图和俯视图, 两个结构均属于三斜晶系. CuBi₂I₇-P1 结构沿着 [010] 方向, 配位八面体 BiI₆ 通过共享边的形式形成了八面体 BiI₆ 链; 在 [100] 方向, BiI₆ 链彼此之间通过共享点连接成重复单元; 在 [001] 方向, 重复单元通过片状 CuI₃ 共享边或者共享点构成三维空间结构. CuBi₂I₇-

$P1-II$ 结构在 $[010]$ 方向与 $CuBi_2I_7-P1$ 相似, 配位八面体 BiI_6 通过共享边形成 BiI_6 链; 在 $[100]$ 方向, BiI_6 链之间通过共享点的方式连接成空间结构, 并且片状结构 CuI_3 通过共享边和共享点的方式依附在 BiI_6 链上.

图3给出了 Cu_2BiI_5 (Cu_2BiI_5-P1 , Cu_2BiI_5-Cm) 晶体结构的主视图和俯视图. Cu_2BiI_5-P1 结构属于三斜晶系, 在 $[010]$ 方向, 配位四面体 CuI_4 通过共享点的方式形成 CuI_4 链; 在 $[001]$ 方向, 八面体 BiI_6 以共享点的方式连接在 CuI_4 链上; 在 $[100]$ 方向, 配位四面体 CuI_4 彼此之间通过共享点连接, 同样八面体 BiI_6 以共享边的方式连接. Cu_2BiI_5-Cm 结构属于单斜晶系, 该结构中 Cu 原子存在两种配位环境: 四面体 CuI_4 与片状结构 CuI_3 . 在 $[010]$ 方向, 配位八面体 BiI_6 以共享边的方式连接, 四面体 CuI_4 和片状结构 CuI_3 依次通过共享边的方式交替连接, $[001]$ 方向, 四面体 CuI_4 与八面体 BiI_6 以共享边的方式连接成重复单元.

图4给出了 Cu_3BiI_6 (Cu_3BiI_6-P3 , Cu_3BiI_6-R3)

晶体结构的主视图和俯视图, 两个结构均属于三方晶系. Cu_3BiI_6-P3 为 $[001]$ 方向的层状结构, 每层由配位八面体 BiI_6 与片状结构 CuI_3 构成: Bi 原子位于顶点位置, 与周围的六个 I 原子形成配位八面体 BiI_6 , Cu 原子与周围三个 I 原子形成片状结构 CuI_3 , 每个八面体 BiI_6 与周围三个片状结构通过共享边构成重复单元, 并依次通过共享点的形式连接成层状结构. Cu_3BiI_6-R3 结构是由八面体 BiI_6 与片状结构 CuI_3 构成的三维结构: 八面体 BiI_6 与片状结构 CuI_3 通过共享边连接成重复单元, 该重复单元在 $[010]$ 或者 $[001]$ 方向, 均通过八面体 BiI_6 与三个片状结构 CuI_3 的共享点构成三维空间结构.

图5给出了 Cu_4BiI_7 (Cu_4BiI_7-P1 , Cu_4BiI_7-P3) 晶体结构的主视图和俯视图. Cu_4BiI_7-P1 结构属于三斜晶系, 该结构中的 Cu 原子存在两种配位环境: 四面体 CuI_4 与片状结构 CuI_3 . 两个八面体 BiI_6 之间通过两组共享边的片状结构 CuI_3 与四面体 CuI_4 相连成空间结构. Cu_4BiI_7-P3 结构属于三方晶系, 该结构为 $[001]$ 方向的层状结构, 每层由配

表3 12个 $CuBiI$ 三元化合物结构的晶格常数以及 $Cu/Bi-I$ 键长

Table 3. Lattice constants and $Cu/Bi-I$ bond length for the 12 structures of $CuBiI$ ternary compound.

Structure name	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	$Cu-I/\text{\AA}$	$Bi-I/\text{\AA}$
$CuBi_2I_7-P1$	7.93	7.94	7.92	97.67	82.58	76.98	2.53—2.55	3.02—3.32
$CuBi_2I_7-P1-II$	8.05	7.85	7.75	97.64	100.86	100.78	2.54—2.55	3.03—3.22
Cu_2BiI_5-P1	4.42	7.62	9.57	95.94	103.35	106.82	2.59—2.67	3.09—3.18
Cu_2BiI_5-Cm	16.64	4.33	12.22	90.00	122.51	90.00	2.57—2.72	2.84—3.50
Cu_3BiI_6-P3	7.89	7.89	7.54	90.00	90.00	120.00	2.54—2.61	3.02—3.29
Cu_3BiI_6-R3	11.40	11.40	11.72	90.00	90.00	120.00	2.52—2.56	3.05—3.35
Cu_4BiI_7-P1	7.61	7.79	7.64	101.68	100.50	98.22	2.56—2.74	3.06—3.22
Cu_4BiI_7-P3	8.32	8.32	7.52	90.00	90.00	120.00	2.64—2.68	3.09—3.22
$Cu_3Bi_2I_9-P1$	7.67	8.59	9.85	84.58	88.98	86.74	2.55—2.70	2.99—3.28
$CuBi_3I_{10}-P1$	9.46	10.12	7.85	103.09	106.70	77.25	2.53—2.54	2.99—3.32
Cu_2BiI_7-P1	7.33	7.90	7.92	104.09	108.49	81.74	2.59—2.64	3.05—3.34
$Cu_2BiI_7-P1-II$	9.00	7.78	7.20	109.91	89.24	64.61	2.58—2.70	2.98—3.34

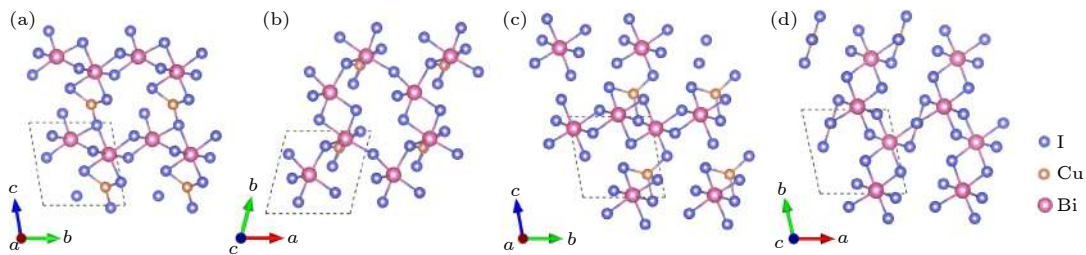


图2 $CuBi_2I_7-P1$ 的晶体结构 (a) 主视图; (b) 俯视图. $CuBi_2I_7-P1-II$ 的晶体结构 (c) 主视图; (d) 俯视图

Fig. 2. Crystal structure of $CuBi_2I_7-P1$: (a) Front view; (b) top view. Crystal structure of $CuBi_2I_7-P1-II$: (c) Front view; (d) top view.

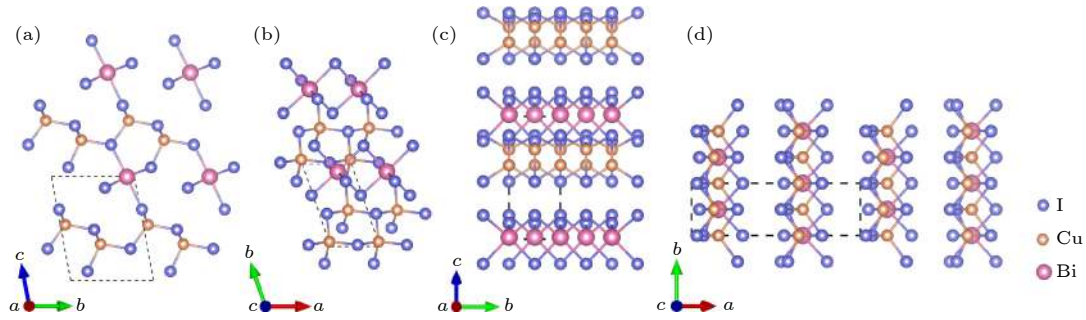


图3 $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$ 的晶体结构 (a) 主视图; (b) 俯视图. $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$ 的晶体结构 (c) 主视图; (d) 俯视图

Fig. 3. Crystal structure of $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$: (a) Front view; (b) top view. Crystal structure of $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$: (c) Front view; (d) top view.

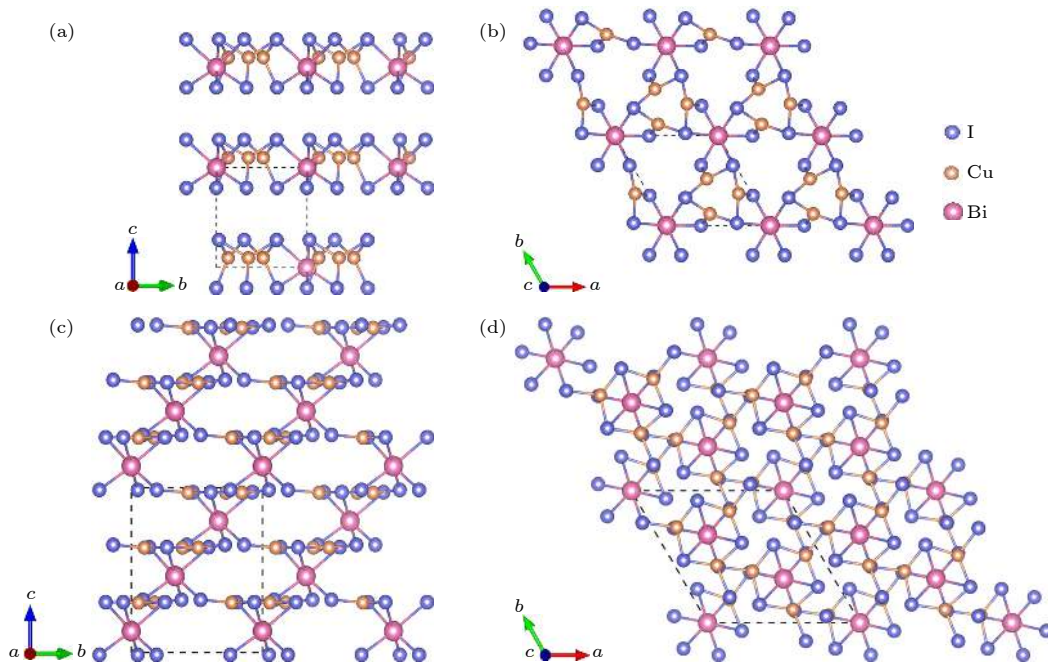


图4 $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$ 的晶体结构 (a) 主视图; (b) 俯视图. $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$ 的晶体结构 (c) 主视图; (d) 俯视图

Fig. 4. Crystal structure of $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$: (a) Front view; (b) top view. Crystal structure of $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$: (c) Front view; (d) top view.

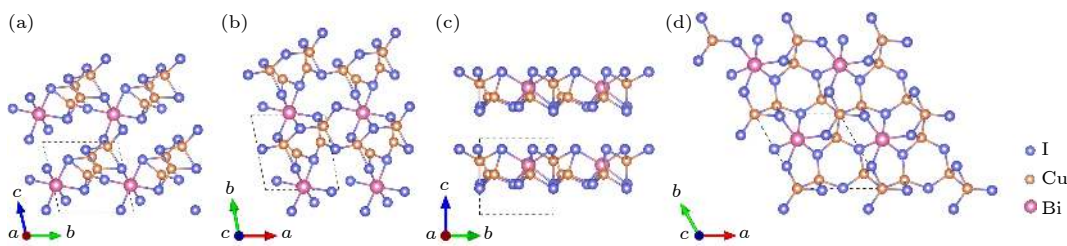


图5 $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$ 的晶体结构 (a) 主视图; (b) 俯视图. $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$ 的晶体结构 (c) 主视图; (d) 俯视图

Fig. 5. Crystal structure of $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$: (a) Front view; (b) top view. Crystal structure of $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$: (c) Front view; (d) top view.

位八面体 BiI_6 与配位四面体 CuI_4 构成: $[100]$ 方向或者 $[010]$ 方向, 原子排列方式相同: 两个八面体 BiI_6 之间均由两个共享边的四面体 CuI_4 通过共享点或者共享边相连成层状材料。

图6给出了 $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$ 和 $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$ 晶体结构的主视图和俯视图. $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$ 与 $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$

P1 结构均属于三斜晶系. 对于 $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$ 结构, 在 $[100]$ 方向, 八面体 BiI_6 彼此通过共享边形成 BiI_6 链, 四面体 CuI_4 通过共享点或边的方式连接在 BiI_6 链上, 形成重复的单元; 在 $[001]$ 方向, 该重复单元通过四面体 CuI_4 之间的点共享构成的三维空间结构. $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$ 结构为 $[100]$ 方向的层状结

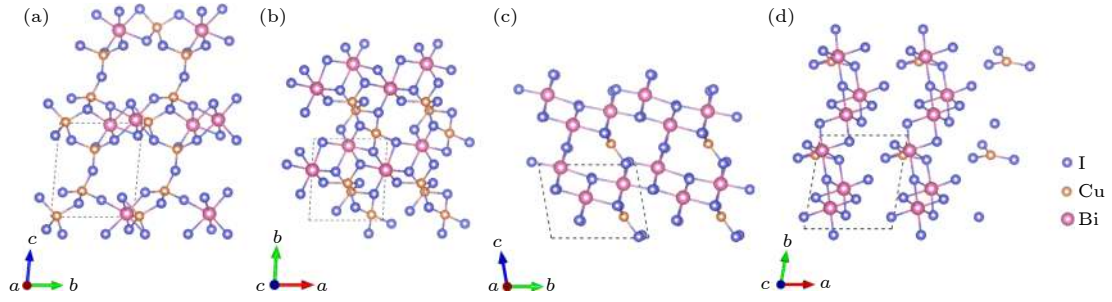


图 6 $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$ 的晶体结构 (a) 主视图; (b) 俯视图. $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$ 的晶体结构 (c) 主视图; (d) 俯视图

Fig. 6. Crystal structure of $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$: (a) Front view; (b) top view. Crystal structure of $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$: (c) Front view; (d) top view.

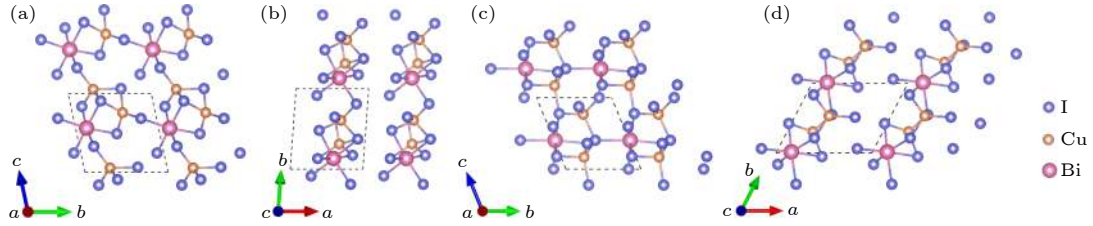


图 7 $\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1}$ 的晶体结构 (a) 主视图; (b) 俯视图. $\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1-II}$ 的晶体结构 (c) 主视图; (d) 俯视图

Fig. 7. Crystal structure of $\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1}$: (a) Front view; (b) top view. Crystal structure of $\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1-II}$: (c) Front view; (d) top view.

构, 每层由配位八面体 BiI_6 与片状 CuI_3 结构构成: 在 $[010]$ 或 $[001]$ 方向, 八面体 BiI_6 均通过共享边的方式连接, 而片状 CuI_3 结构以共享边或共享点的方式嵌入八面体 BiI_6 堆垛的间隙中, 以此构成了层状结构.

图 7 给出 Cu_2Bi_7 ($\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1}$, $\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1-II}$) 晶体结构主视图和俯视图. $\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1}$ 与 $\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1-II}$ 结构均属于三斜晶系, $\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1}$ 结构为 $[100]$ 方向的层状结构, 每层由配位八面体 BiI_6 与配位四面体 CuI_4 构成: 在 $[001]$ 方向或 $[010]$ 方向, 八面体 BiI_6 与四面体 CuI_4 通过共享边或共享点的方式交替相连成层状结构, 且四面体 CuI_4 之间相互共享边. $\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1-II}$ 与 $\text{Cu}_2\text{Bi}_7\text{-P1}$ 相似, 也为 $[100]$ 方向的层状结构, 不同之处在于 $[010]$ 方向, 八面体 BiI_6 与四面体 CuI_4 之间仅通过共享边的方式连接, 且四面体 CuI_4 之间不存在边共享.

3.3 电子结构

分别采用 PBE 和 HSE06 计算了 12 个 CuBiI 三元化合物结构的能带结构, 如图 8 所示. 带隙值以及导带底和价带顶位置如表 4 所列. 与 PBE 计算值相比, HSE06 计算值更大. $\text{CuBiI}_7\text{-P1}$, $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$, $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$ 和 $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$ 结构为直接带隙半导体, 有利于光子的垂直跃迁.

$\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$ 与 $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$ 价带顶 (valence band maximum, VBM) 和导带底 (conduction band minimum, CBM) 均在 $G(0\ 0\ 0)$ 点, $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$ 的 VBM 和 CBM 在 $F(0\ 0.5\ 0)$ 点, $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$ 的 VBM 和 CBM 在 $Z(0\ 0\ 0.5)$ 点. CuBiI 三元化合物其他结构均为间接带隙半导体. 12 个结构带隙值为 1.13—3.09 eV. 其中, $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$ (1.56 eV), $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$ (1.13 eV) 及 $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$ (1.40 eV) 的带隙值相对较小, 接近于光吸收的最佳带隙值 (1.40 eV), 适合作为太阳能电池中的光吸收材料. $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$ (2.81 eV) 与 $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$ (3.09 eV) 的带隙值偏大, 接近于紫外光能量, 不利于可见光吸收. 其他结构的带隙均在可见光能量范围 (1.64—3.19 eV) 内, 且具有较宽的可见光吸收谱, 具备优良太阳能吸收材料潜质.

图 9 给出了 CuBiI 三元化合物 12 个结构的总态密度 (total density of states, TDOS), 投影态密度 (projected density of states, PDOS) 和价带顶、导带底的电荷密度分布图. 12 个结构的价带顶均由 Cu-3d 和 I-5p 轨道杂化而成. $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$ 的导带底主要由 Bi-6p 和 I-5p 轨道组成, Cu-3d 有少许贡献; Cu_2BiI_7 的两个结构 ($\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$, $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$) 的导带底主要来自 I-5p 轨道, Cu-3d 有少许贡献. 对于 $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$ 结构, 在 2.7—4.0 eV 范围内 Bi-6p 和 I-5 轨道杂化. $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$ 结构在 2.5—

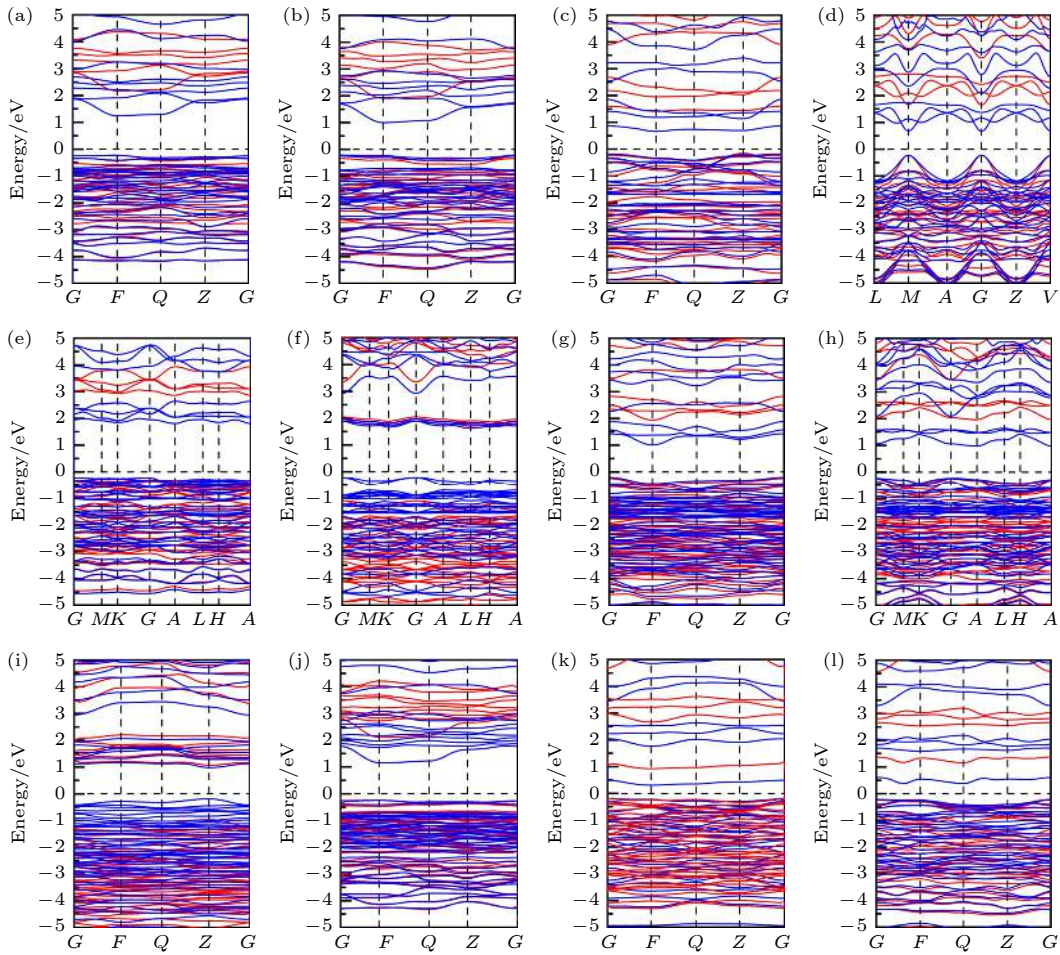


图 8 12 个 CuBiI 三元化合物结构的能带结构图 (红色, HSE06 方法计算结果; 蓝色, PBE 方法计算结果) (a) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$; (b) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1-II}$; (c) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$; (d) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$; (e) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$; (f) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$; (g) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$; (h) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$; (i) $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$; (j) $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$; (k) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$; (l) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$

Fig. 8. Band structure for the 12 structures of CuBiI ternary compound calculated by the PBE (blue lines) and HSE06 (red lines) methods: (a) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$; (b) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1-II}$; (c) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$; (d) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$; (e) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$; (f) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$; (g) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$; (h) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$; (i) $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$; (j) $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$; (k) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$; (l) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$.

3.2 eV 范围内, 也存在 Bi-6p 和 I-5p 轨道杂化; 其他结构的导带底均由 Bi-6p 和 I-5p 轨道杂化而成。

为了进一步分析化学键, 计算了 CuBiI 三元化合物 12 个结构的电子局域函数 (electron localization function, ELF). 图 10 给出了 CuBiI 三元化合物 12 种结构的电子局域函数分布图. I 原子核的 ELF 值接近于 1, 电子在此处高度局域; Bi 原子附近的 ELF 值约为 0.50, 电子均匀分布; Cu 原子核附近的 ELF 值约为 0.25, 电子离域分布. 值得注意的是, Bi 原子和 I 原子之间的 ELF 数值约为 0.28, 而 Cu 原子和 I 原子之间的 ELF 约为 0.22, 共价属性相对较低.

进一步计算了 Bader 电荷以分析 Cu, Bi 原子与 I 原子之间的电子转移情况, 计算结果见表 4. Cu 原子和 Bi 原子分别失去 0.29e—0.37e 和 1.03e—

1.09e 电子, I 原子获得 0.25e—0.36e 电子. Cu, Bi 和 I 的 Bader 电荷与通常的纯离子键相互作用 (例如 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, Bi^{3+} , I) 偏离, 表明了 Cu, Bi 原子与 I 原子之间离子键和共价键相互作用共存. PDOS 也证实了 Cu/Bi—I 的共价相互作用, Cu-3d/Bi-6p 轨道和 I-5p 轨道存在着明显的耦合作用. 因此, CuBiI 三元化合物 12 个结构中 Cu—I, Bi—I 键具有强的离子性, 弱的共价性.

3.4 光吸收性质

吸收系数 α 是反映光吸收强度的重要参数^[35,36], 可通过以下公式得到:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

表 4 12 个 CuBiI 三元化合物结构的带隙值 (HSE06 和 PBE 方法计算结果), 价带顶与导带底位置, Bader 电荷转移以及 SLME (spectroscopic limited maximum efficiency) 值

Table 4. Band gaps (E_g) calculated by the HSE06 and PBE method, positions of VBM and CBM, Bader charge and the spectroscopic limited maximum efficiency (SLME) values for the 12 structures of CuBiI ternary compound.

Structure name	E_g/eV		VBM	CBM	Bader charge			SLME/%
	HSE06	PBE			Cu/($e\text{-atom}^{-1}$)	Bi/($e\text{-atom}^{-1}$)	I/($e\text{-atom}^{-1}$)	
CuBi ₂ I ₇ -P1	2.39	1.48	0 0 0	0 0 0	0.33	1.08	-0.36	10.75
CuBi ₂ I ₇ -P1-II	2.13	1.21	0 0 0	0 0.5 0	0.33	1.09	-0.36	9.50
Cu ₂ BiI ₅ -P1	1.56	0.84	0 0 0.5	0 0.5 0	0.34	1.04	-0.34	22.20
Cu ₂ BiI ₅ -C1m	1.87	0.89	0 0 0	0 0 0	0.29	1.07	-0.33	7.50
Cu ₃ BiI ₆ -P3	3.09	1.97	0.05 0 0	0 0 0.5	0.29	1.08	-0.33	2.86
Cu ₃ BiI ₆ -R3	2.81	1.85	0 0 0	0.5 0 0.5	0.31	1.01	-0.32	5.49
Cu ₄ BiI ₇ -P1	2.19	1.22	0 0 0	0 0.5 0	0.30	1.03	-0.32	15.77
Cu ₄ BiI ₇ -P3	2.21	1.21	0 0 0.06	0 0 0.5	0.32	1.06	-0.33	13.61
Cu ₃ Bi ₂ I ₉ -P1	2.03	1.17	0 0 0.5	0 0 0.5	0.34	1.02	-0.34	19.02
CuBi ₃ I ₁₀ -P1	2.36	1.41	0 0.5 0	0 0.5 0	0.33	1.09	-0.36	4.17
Cu ₂ BiI ₇ -P1	1.13	0.50	0 0 0	0 0.5 0	0.37	1.09	-0.26	31.63
Cu ₂ BiI ₇ -P1-II	1.40	0.60	0 0 0	0 0.5 0.5	0.35	1.06	-0.25	28.30

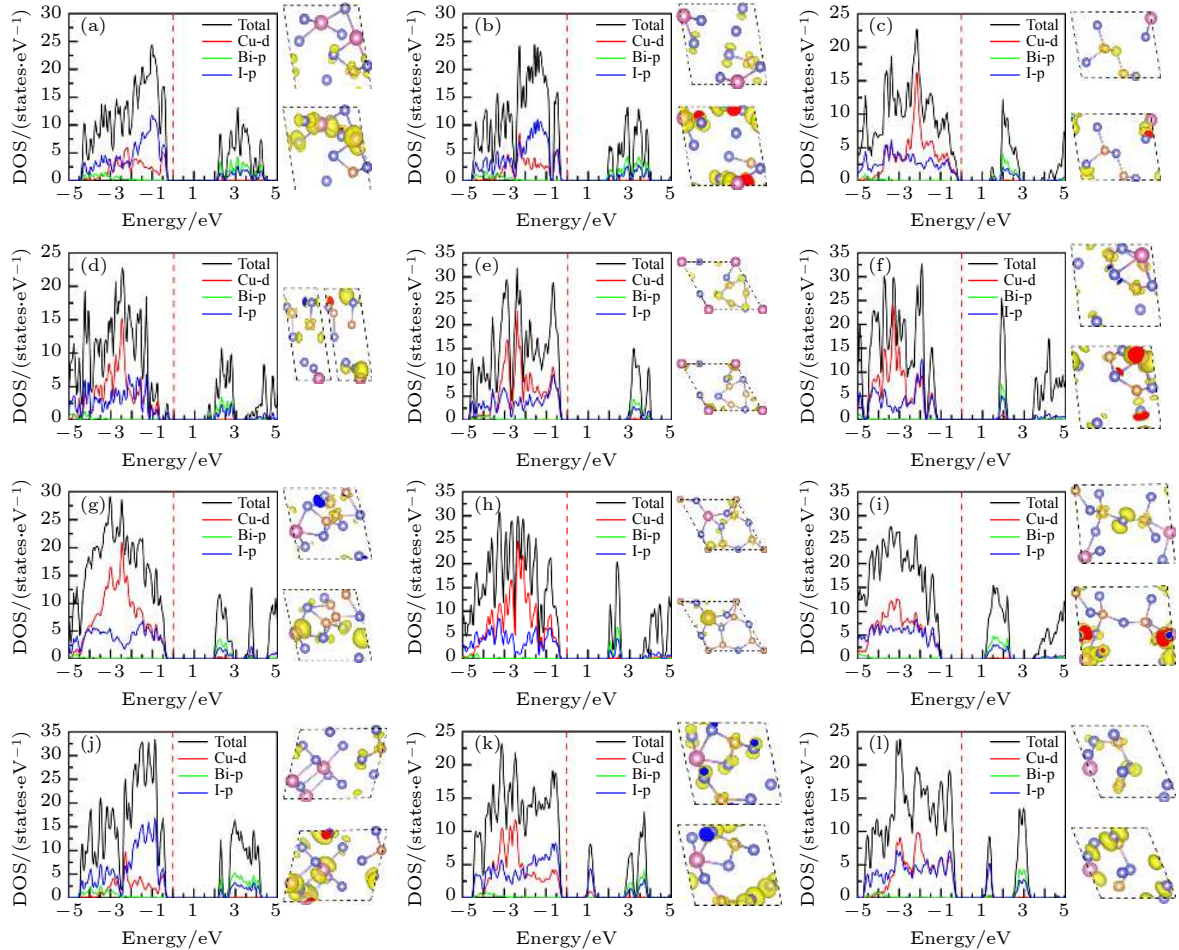


图 9 12 个 CuBiI 三元化合物结构的总态密度、投影态密度图以及价带顶、导带底 (从左到右或从上到下) 的电荷密度分布图 (a) CuBi₂I₇-P1; (b) CuBi₂I₇-P1-II; (c) Cu₂BiI₅-P1; (d) Cu₂BiI₅-C1m; (e) Cu₃BiI₆-P3; (f) Cu₃BiI₆-R3; (g) Cu₄BiI₇-P1; (h) Cu₄BiI₇-P3; (i) Cu₃Bi₂I₉-P1; (j) CuBi₃I₁₀-P1; (k) Cu₂BiI₇-P1; (l) Cu₂BiI₇-P1-II

Fig. 9. Total density of state (TDOS), projection density of state (PDOS) and charge density distribution (Left to right or top to bottom) at CBM and VBM for the 12 structures of CuBiI ternary compound: (a) CuBi₂I₇-P1; (b) CuBi₂I₇-P1-II; (c) Cu₂BiI₅-P1; (d) Cu₂BiI₅-C1m; (e) Cu₃BiI₆-P3; (f) Cu₃BiI₆-R3; (g) Cu₄BiI₇-P1; (h) Cu₄BiI₇-P3; (i) Cu₃Bi₂I₉-P1; (j) CuBi₃I₁₀-P1; (k) Cu₂BiI₇-P1; (l) Cu₂BiI₇-P1-II.

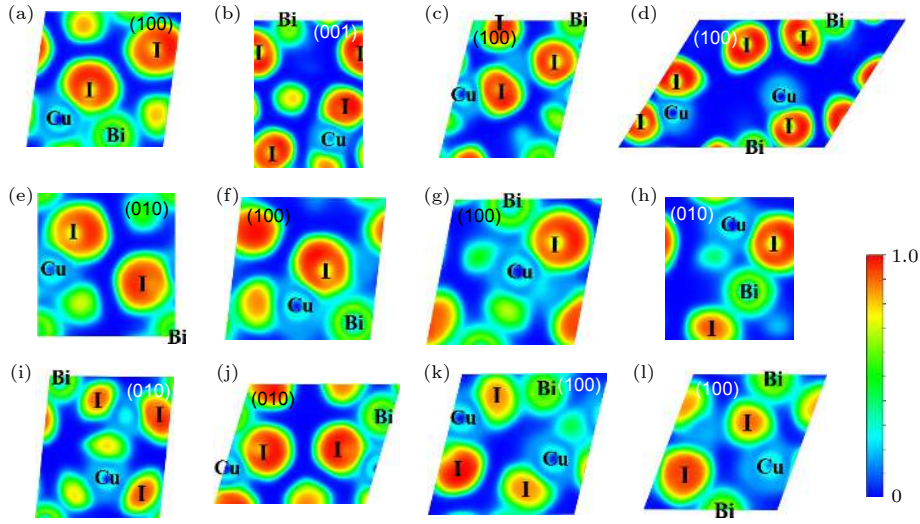


图 10 12 个 CuBiI 三元化合物结构的电子局域函数分布图 (a) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$; (b) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1-II}$; (c) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$; (d) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$; (e) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$; (f) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$; (g) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$; (h) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$; (i) $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$; (j) $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$; (k) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$; (l) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$

Fig. 10. Electron localization function (ELF) for the 12 structures of CuBiI ternary compound: (a) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$; (b) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1-II}$; (c) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$; (d) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$; (e) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$; (f) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$; (g) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$; (h) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$; (i) $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$; (j) $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$; (k) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$; (l) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$.

其中, $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别代表介电函数的实部和虚部. 虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 根据电子跃迁选择定则, 由占据态的电子波函数之间的矩阵元得到:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \hat{u}r | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \omega), \quad (3)$$

其中, e 为电子电荷, Ω 为原胞体积, ε_0 为真空介电常数, k 为波矢, 上标 c 和 v 表示导带和价带, ψ_k^c 和 ψ_k^v 分别是 k 点处的导带和价带的波函数, $\hat{u}r$ 为动量跃迁矩阵, E_k^c 和 E_k^v 分别表示导带和价带的本征能级, E 是光子能量, δ 是克罗内克函数, ω 为入射光子频率. 实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可以通过 Kramers-Kronig 关系由 $\varepsilon_2(\omega)$ 得出 [37]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (4)$$

其中 P 代表主值积分.

为了更准确地描述 CuBiI 三元化合物 12 个结构的光学性质, 采用 HSE06 方法计算光吸收系数. 图 11 为 CuBiI 三元化合物中 12 个结构的光吸收谱. Cu_2BiI_7 两个结构 ($\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$ 与 $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$) 的吸收起点位于红外光区, 吸收覆盖了整个可见光区. 相比之下, 其他结构的吸收光谱有显著的紫移, 吸收谱起点由其带隙值决定. 从吸收起点开始, CuBiI 三元化合物中 12 个结构的光吸收强度均随着能量增加呈现上升的趋势. 在可见光能量范围内, 12 种结构的吸收强度有着明显的差异. $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$,

$\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$, $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$, $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$ 在可见光高能量区域的吸收系数接近于 $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 超过了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [38]. 宽可见光范围内高吸收系数表明有能力捕获更多的光子, 产生电子和空穴对. 另外, $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$ 和 $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$ 具有较宽的带隙值 (2.81 eV 和 3.09 eV), 仅在可见光高能量处具有较高的吸光强度.

3.5 功率转换效率

传统的肖克利-奎塞尔 (Shockley-Queisser, SQ) 法预测光电转换效率依赖于材料的带隙, 并未考虑光吸收谱, 因此 SQ 方法预测的光电转换效率在很多情况下并不准确的. 相对于 SQ 方法, 光谱有限最大效率 (spectroscopic limited maximum efficiency, SLME) 法运用了热动力学方法, 考虑了特定的吸收光谱以及电子空穴复合过程对光电转换效率的影响, 得到的光电转换效率会更加符合实际情况 [39,40]. 本文采用了 SLME 方法计算太阳能电池的最大理论功率转换效率:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{\text{in}}}, \quad (5)$$

其中 P_m 和 P_{in} 为太阳光谱的最大功率密度和入射功率密度, 如下所示:

$$P_m = JV = \left[J_{\text{sc}} - J_0 \left(e^{\frac{q}{kT}} - 1 \right) \right] V, \quad (6)$$

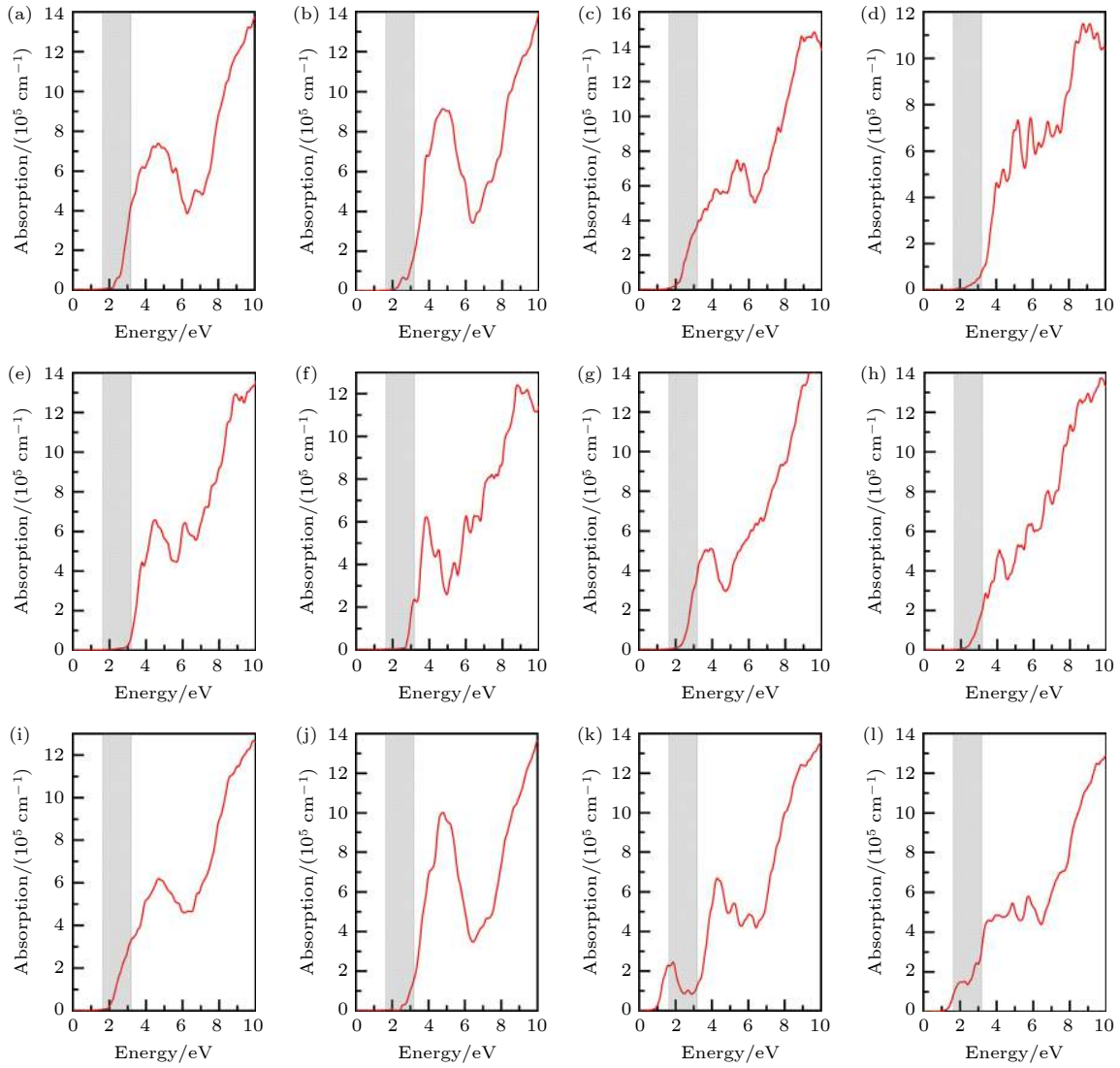


图 11 12 个 CuBiI 三元化合物结构的光吸收谱, 灰色区域代表可见光能量范围 (1.64—3.19 eV) (a) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$; (b) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1-II}$; (c) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$; (d) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$; (e) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$; (f) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$; (g) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$; (h) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$; (i) $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$; (j) $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$; (k) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$; (l) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$

Fig. 11. Optical absorption spectrum for the 12 structures of CuBiI ternary compound. The gray area represents the Visible energy range (1.64–3.19 eV): (a) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$; (b) $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1-II}$; (c) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$; (d) $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$; (e) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$; (f) $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$; (g) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$; (h) $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$; (i) $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$; (j) $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$; (k) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$; (l) $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$.

$$P_{\text{in}} = \int_0^{\infty} EI_{\text{sun}}(E) dE, \quad (7)$$

式中, J 是总电流密度, V 是穿过吸收层的电压电势, k 是玻尔兹曼常数, T 为温度. 根据以下关系式, 短路电流密度 J_{sc} 和反向饱和电流密度 J_0 为:

$$J_{\text{sc}} = q \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-2\alpha(E)L} I_{\text{sun}}(E)\right) dE, \quad (8)$$

$$J_0 = \frac{q}{f_r} \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-2\alpha(E)L} I_{\text{bb}}(E, T)\right) dE, \quad (9)$$

其中 L , I_{sun} , I_{bb} 分别为薄膜材料的厚度, 1.5 G 太阳光谱和黑体光谱的光子通量. α 是通过第一性原理计算得出的吸收系数. 辐射复合分数 (f_r) 按以

下关系式估算:

$$f_r = e^{\left(\frac{E_g^{\text{da}} - E_g}{kT}\right)}, \quad (10)$$

式中, E_g^{da} 和 E_g 分别为光学带隙和基本带隙. 可以看出, SLME 不仅依赖于光子吸收率 ($\alpha(E)$), 还依赖于辐射电子-空穴复合分数 (f_r). 另外, 因为 SLME 的数值与材料的带隙紧密相关, 所以采用 HSE 方法计算所得的带隙来计算 SLME.

图 12 为 SLME 方法预测的 CuBiI 三元化合物 12 个结构的光电转换效率. 当吸收层的厚度很小 ($t < 0.10 \mu\text{m}$) 时, 由于吸收层对光的吸收很弱,

导致光电转换效率也较低;当吸收层厚度较大 ($t > 1 \mu\text{m}$) 时,光电转换效率与吸收层厚度不再具有依赖关系,基本保持最大光电转换效率.在实验中,太阳能电池一般会做成薄膜结构,厚度大概在 $0.50 \mu\text{m}$ 左右.表 4 给出了 $t = 0.50 \mu\text{m}$ 时 CuBiI 三元化合物 12 个结构的光电转换效率.光电转换效率与能带值以及可见光区域光吸收强度有着密切的联系. $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$ 与 $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$ 的带隙值小,位于红外光能量范围内,在整个可见光吸收范围内 ($1.64\text{--}3.14 \text{ eV}$) 均有较强的吸收强度,且 $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$ 为直接带隙,在受到光电子激发时,价带顶的电子直接跃迁到导带,因此 $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$ 与 $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$ 的光电转换效率最大,分别为 31.63% 和 28.30% .相反, $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$, $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$ 和 $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$ 结构的带隙值大很多,与理想的太阳能电池吸收材料的带隙 (1.40 eV) 相差很大,且在可见光范围内的光吸收系数小,即对太阳光的利用率很低,导致其光电转换效率极小 (2.86% , 5.49% 和 4.17%).此外, $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$, $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$, $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$ 结构在可见光范围内高的光吸收系数 ($4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) 使得其具有较大的光电转换效率.

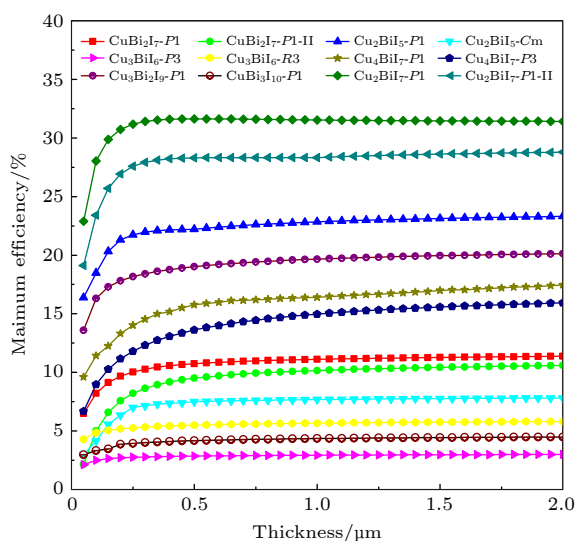


图 12 SLME 方法预测的 12 个 CuBiI 三元化合物结构的光电转换效率与吸收层厚度的关系

Fig. 12. Photoelectric conversion efficiency of 12 structures of CuBiI ternary compound with respect to the absorption layer thickness predicted by SLME method.

4 结论

采用晶体结构预测软件 USPEX 对 CuBiI 三元化合物 (CuBi_2I_7 , Cu_2BiI_5 , Cu_2BiI_7 , Cu_3BiI_6 ,

$\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}$, Cu_4BiI_7) 进行了全局结构搜索.通过综合分析热力学、动力学以及机械稳定性,确定了 12 种稳定结构: $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1}$, $\text{CuBi}_2\text{I}_7\text{-P1-II}$, $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-P1}$, $\text{Cu}_2\text{BiI}_5\text{-Cm}$, $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1}$, $\text{Cu}_2\text{BiI}_7\text{-P1-II}$, $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-P3}$, $\text{Cu}_3\text{BiI}_6\text{-R3}$, $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P1}$, $\text{Cu}_4\text{BiI}_7\text{-P3}$, $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9\text{-P1}$, $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}\text{-P1}$. HSE 方法计算 12 个结构的带隙为 $1.13\text{--}3.09 \text{ eV}$,表明成分比对带隙调控有着重要影响.电子局域函数与 Bader 电荷分析表明 Cu—I, Bi—I 键具有强的离子性,弱的共价性.重要的是,高的光吸收系数 ($4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) 和高功率转换效率 (31.63%) 表明 CuBiI 三元化合物具有作为优良光电吸收材料的潜质.本文的研究为 CuBiI 三元化合物在太阳能电池吸收材料的研究和应用提供了设计思路和理论支持.

参考文献

- [1] Zhang F, Lu H P, Tong J H, Berry J J, Beard M C, Zhu K 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1154
- [2] Ajayan J, Nirmal D, Mohankumar P, Saravanan M, Jagadesh M, Arivazhagan L A 2020 *Superlattices Microstruct.* **143** 106549
- [3] Wang L L, Fan B B, Zheng B, Yang Z B, Yin P G, Huo L J 2020 *Sustainable Energy Fuels* **4** 2134
- [4] Chen W J, Li X Q, Li Y W, Li Y F 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1971
- [5] Wang Y, Sun H D 2018 *Small Methods* **21** 700252
- [6] Xi J, Wu Z X, Jiao B, Dong H, Ran C X, Piao C C, Lei T, Song T B, Ke W J, Yokoyama T, Hou X, Kanatzidis M G 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606964
- [7] Cheng P F, Wu T, Zhang J W, Li Y J, Liu J X, Jiang L, Mao X, Lu R F, Deng W Q, Han K L 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4402
- [8] Sumathi R, Johnson K, Viswanathan B, Varadarajan T K 1998 *Appl. Catal., A* **172** 15
- [9] Zhu H X, Liu J M 2016 *Sci. Rep.* **6** 37425
- [10] Peng L, Xie W 2020 *RSC Adv.* **10** 14679
- [11] Jiao Y Q, Lv Y Y, Li J, Niu M, Yang Z Q 2017 *Comput. Theor. Chem.* **15** 20
- [12] Zhang L, Liu C M, Lin Y 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 1676
- [13] Pa J, Bhunia A, Chakraborty S, Manna S, Das S, Dewan A, Datta S, Nag A 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 10643
- [14] Sun S J, Tominaka S, Lee J H, Xie F, Bristowe P D, Cheetham A K 2016 *APL Mater.* **4** 031101
- [15] Lu C J, Zhang J, Sun H R, Hou D G, Gan X L, Shang M H, Li Y Y, Hu Z Y, Zhu Y J, Han L Y 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 4485
- [16] Kulkarni A, Jena A K, Ikegami M 2019 *Chem. Commun.* **55** 4031
- [17] Ramachandran A A, Krishnana B D, Leal D A A, Martinez E G, Martinez J A A, Avellaneda D A, Shaji S 2020 *Mater. Today Commun.* **24** 101092
- [18] Seo Y, Ha S R, Yoon S, Jeong S M, Choi H, Kang D W 2020 *J. Power Sources* **453** 227903

- [19] Yi Z J, Zhang T, Ban H X, Shao H, Gong X, Wu M A, Liang G J, Zhang X L, Shen Y, Wang M K 2020 *Sol. Energy* **206** 436
- [20] Fourcroy P H, Carré D, Thévet F, Rivet J 1991 *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **47** 2023
- [21] Hu Z S, Wang Z, Kapil G, Ma T L, Iikubo S, Minemoto T, Yoshino K, Toyoda T, Shen Q, Hayase S 2018 *ChemSusChem* **11** 2930
- [22] Zhang B S, Lei Y, Qi R J, Yu H L, Yang X G, Cai T, Zheng Z 2019 *Sci. China Mater.* **62** 519
- [23] Bi L Y, Hu Y Q, Li M Q, Hu T L, Zhang H L, Yin X T, Que W X, Lassoued M S, Zheng Y Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 19662
- [24] Lyakhov A O, Oganov A R, Stokes H T, Zhu Q 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 1172
- [25] Li Y L, Wang S N, Oganov A R, Gou H, Smith J S, Strobel T 2015 *Nat. Commun.* **6** 6974
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [28] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [29] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [30] Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4063
- [31] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [32] Félix M, Coudert F X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
- [33] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [34] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [35] Smith N V 1971 *Phys. Rev. B* **3** 1862
- [36] Draxl C A, Sofo J O 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 1
- [37] Ju M G, Dai J, Ma L, Zeng X C 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700216
- [38] Zhang Z, Liu D W, Wu K C 2020 *Spectrochim. Acta A* **226** 117638
- [39] Mayengbama R, Tripathya S K, Palai G 2020 *Mater. Today Commun.* **24** 101216
- [40] Liu Y, Qian J Y, Zhang H, Xu B, Zhang Y P, Liu L J, Chen G, Tian W J 2018 *Org. Electron.* **62** 269

Structure prediction of CuBiI ternary compound and first-principles study of photoelectric properties*

Wang Lan^{1) #} Cheng Si-Yuan^{2) #} Zeng Hang-Hang¹⁾ Xie Cong-Wei¹⁾
Gong Yuan-Hao²⁾ Zheng Zhi³⁾ Fan Xiao-Li^{1) 2) †}

1) (*State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

2) (*Queen Mary University of London Engineering School, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710127, China*)

3) (*Key Laboratory for Micro-Nano Energy Storage and Conversion Materials of Henan Province, Institute of Surface Micro and Nano Materials, College of Advanced Materials and Energy, Xuchang University, Xuchang 461000, China*)

(Received 22 January 2021; revised manuscript received 21 May 2021)

Abstract

Ternary metal halides have attracted much attention as a new potential photoelectric material due to their ultra-high photoelectric conversion efficiencies. In this paper, USPEX, a crystal structure prediction software based on genetic algorithm, is used to investigate the potential crystal structures of ternary CuBiI compounds (CuBi_2I_7 , Cu_2BiI_5 , Cu_2BiI_7 , Cu_3BiI_6 , $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{CuBi}_3\text{I}_{10}$, and Cu_4BiI_7) at atmospheric pressure and absolute zero temperature. Based on the density functional theory, the formation energies, elastic coefficients, and phonon dispersion curves of the predicted structures are calculated. The twelve stable CuBiI compounds with good thermodynamic, dynamical and mechanical stabilities are identified. The twelve crystal structures of CuBiI compound feature mainly the co-existence of Cu–I and Bi–I bonds and coordination polyhedrons of I atoms. The band gaps of twelve structures, calculated by HSE06 method, are 1.13–3.09 eV, indicating that the stoichiometric ratio affects the band gap obviously. Among them, the band gaps of Cu_2BiI_5 -P1, Cu_2BiI_7 -P1 and Cu_2BiI_7 -P1-II are relatively small, close to the optimal band gap value for light absorption (1.40 eV), demonstrating that these compounds are suitable for serving as light absorbing materials in solar cells. The distribution of density of state (DOS) indicates that the top of the valence band of CuBiI compound is attributed to the hybridized Cu-3d and I-5p orbitals; the bottom of the conduction band of Cu_3BiI_6 -R3 comes mainly from the Bi-6p and I-5p orbitals, and Cu-3d contributes little; the conduction band bottom of Cu_2BiI_7 is mainly from the I-5p orbital, and the Cu-3d has little contribution. The bottoms of the conduction band of other structures originate mainly from the hybridized Bi-6p and I-5p orbitals. Electronic localization function and Bader charge analysis show that the Cu–I and Bi–I bonds have more ionic features and less covalent natures. The DOS distribution also confirms the covalent interaction of Cu/Bi-I. In addition, the CuBiI ternary compounds have extremely strong light absorption capacities (light absorption coefficient higher than $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) in the high-energy region of visible light and high power conversion efficiency (31.63%), indicating that the CuBiI ternary compounds have the potential to be an excellent photoelectric absorption material. Our investigation suggests the further study and potential applications of CuBiI ternary compound as absorber materials in solar cell.

Keywords: ternary metal halides, first principles, crystal structure prediction, photoelectric conversion efficiency

PACS: 73.61.At, 63.20.dk, 61.50.Ah, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.70.20210145

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB0703800), the Natural Science Fund for Distinguished Yong Scholars of Shaanxi Province, China (Grant No. 2019JC-10), and the Seed Foundation of Innovation and Creation for Graduate Students in Northwestern Polytechnical University, China (Grant No. CX2020083).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: xfan@nwpu.edu.cn