

替代元素对光催化半导体 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 能带结构优化的第一性原理研究*

First-principles Study on the Band Structure Optimization for the Photocatalyst $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ through Element Substitution

黄丹,戴豪,谢政专,郭进**

HUANG Dan, DAI Hao, XIE Zheng-zhuan, GUO Jin

(广西大学物理科学与工程技术学院,广西南宁 530004)

(College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】为了增加 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 价带顶和导带底与水的氧化还原势之间的能量差,使催化反应具有更多的驱动力。【方法】利用第一性原理计算,对 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 电子结构进行分析。【结果】Ag 掺入 Cu 位能够降低其价带顶而不改变导带底位置,而 Ge 掺入 Sn 位能够提升其导带底而不改变价带顶位置。【结论】通过优化 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)\text{S}_4$ 合金的配比,可使其达到光催化半导体最理想的能带结构。

关键词:光催化半导体 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 掺杂 第一性原理计算

中图分类号: O471.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2014)03-0220-06

Abstract:【Objective】In order to supply more driving force for water splitting, we can increase the energy interval both between valence band maximum (VBM) and water oxidation level, and between conduction band minimum (CBM) and water reduction level by element doping.

【Methods】Using the first-principles calculations, we have investigated the electronic structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. 【Results】We found that Ag substitution for Cu can lower the energy position of VBM and do not change the energy position of CBM, while Ge substitution for Sn can raise the energy position of CBM and do not change the energy position of VBM. 【Conclusion】We can get the optimal band structure for water splitting through changing the ratio in $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)\text{S}_4$ alloy.

Key words: photocatalyst, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, doping, first-principles calculations

【研究意义】氢能作为一种清洁、高效、可持续的

新能源,被视为 21 世纪最具发展潜力的清洁能源,是人类战略能源的发展方向。水和太阳能视为取之不尽的资源,利用太阳能在半导体电极上把水分解为氢气和氧气,有望解决未来能源与环境问题,也是目前最具挑战性的科学研究之一^[1,2]。例如, TiO_2 , BiVO_4 等氧化物^[3,4] 是近年来光催化水解材料的热点研究方向之一,同时 CdS , AgInS_2 等硫化物^[5-7] 由于具有合适的能带结构,高的可见光吸收率等优点同样在光催化功能材料领域受到了科研工作者的广泛关注。作为光催化水解的半导体材料,其价带顶需要低

收稿日期:2014-06-04

作者简介:黄丹(1981-),男,博士,主要从事功能材料的理论研究。

* 国家自然科学基金(51271061,51071054),广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金(GXKFJ12-012),广西大学科研基金项目(XJZ130718)资助。

** 通讯作者:郭进(1958-),男,教授,博士生导师,主要从事新能源材料、高能化学电源及第一性原理计算研究。E-mail: guojin@gxu.edu.cn.

于 O_2/H_2O 的氧化势 (-5.67eV), 且导体底高于 H^+/H_2 的还原势 (-4.44eV)^[8,9], 使得能带带隙能够横跨水的氧化还原势。价带顶或者导带底偏离水的氧化还原势的能量越大, 能给各自反应提供更多的驱动力, 然而这将使材料的能隙宽度加大而降低对可见光的吸收能力。因此, 带隙宽度在 $\sim 2.0\text{eV}$ 并且价带顶和导带底能够均匀横跨水的氧化还原势被认为是光催化水解材料的理想能带结构^[3,10,11]。光催化半导体其他方面的要求还包括: 高的载流子迁移率以利于电子-空穴分离, 较大的表面积以利于提高反应速率, 在反应溶液中的稳定性等。黄铜矿构型的 I-III-V₂ 硫族化合物 (如 $CuInSe_2$ ^[12], $CuGaSe_2$ ^[13], $AgInS_2$ ^[6,7] 等), 由于具有大的可见光光学吸收系数, 合适的禁带宽度以及适宜的光学或电学特征, 在太阳能利用方面 (太阳能电池及光催化水解等) 成为研究热点。例如以 $Cu(In,Ga)Se_2$ 为吸收层的太阳能电池材料, 其在实验室的太阳光转化效率已经超过 20%^[12], 而 $CuGaSe_2$ 及 $AgInS_2$ 等在光催化水解方面也有广泛的报道^[6,7,13]。而这些材料中都含有在地壳中含量不高、价格偏贵的 In 及 Ga 元素, 最近利用 Zn 与 Sn 替代 $CuInS_2$ (或 $CuGaS_2$) 中两个 In (或 Ga) 而衍生出的四元化合物 Cu_2ZnSnS_4 , 由于继续保留了三元化合物的优良光学、电学性质 (直接带隙型结构且带宽为 1.50eV , 被认为是吸收太阳光理想的能带宽度, 和 $CuInSe_2$ 及 $CuGaSe_2$ 等一样都易产生 *p* 型导电性), 并且都是由地壳含量丰富、价格相对低廉的元素组成, 成为最近这几年研究得最多的功能材料之一。

【前人研究进展】在光催化水解利用方面, Ma 等^[14]发现所制备的样品形成空柱型表面结构时 Cu_2ZnSnS_4 薄膜能够有效增加其表面积并且空穴更容易迁移到 Mo 衬底上而具有更好的光催化性能。Yokoyama 等^[15]的研究结果表明表面改性能提高 Cu_2ZnSnS_4 的光催化水解性能, 用改性后的薄膜其太阳能转换氢能效率能达到 1.2%。Rovelli 等^[16]发现在透明导电 ZnO:Al 薄膜与 Cu_2ZnSnS_4 薄膜间加一层 CdS 过渡层能有效提高其光催化性能, 其报道的最优性能为产生的光电流大于 $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Ha 等^[17]发现通过样品制成 Au/ Cu_2ZnSnS_4 的核壳结构能对光电流产生及光催化制氢效率产生巨大的提升。

【本研究切入点】这些报道主要集中在对 Cu_2ZnSnS_4 样品的外部修饰, 而通过掺杂对其自身的内部电子结构改性的报道相对较少。

【拟解决的关键问题】利用第一性原理计算方法, 从 Cu_2ZnSnS_4 电子结构出发并进一步分析了 Cu_2ZnSnS_4 的成键特征, 计算结果表明其价带顶主要决定于 Cu-S 相互作用而导带底主要决定于 Sn-S 相

互作用。在该结果指引下, 进一步发现 Ag 替代 Cu 位能有效降低价带顶而 Ge 替代 Sn 位能有效升高导带底, 通过掺杂能使 Cu_2ZnSnS_4 具有更大的光催化水解反应的驱动力, 为其进一步优化性能提供了方案。

1 计算方法及模型

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件包 VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package)^[18,19] 进行计算, 交换关联能选用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式^[20] 的广义梯度近似泛函, 为了更准确地描述 *d* 电子的局域状态及所引起的强关联效应, 在位库仑能修正 (+U) 被用于修正 Cu, Ag, Zn 的 *d* 轨道, 其 U 值分别为 5.8eV , 6.3eV , 6.5eV , 与文献^[21,22] 所采用的值相一致。波函数基于平面波展开, 其截止能为 400eV 。势函数的产生采用投影缀加波方法^[23], 所取的价电子分别为 $Cu3d^{10}4s^1$, $Ag4d^{10}5s^1$, $Zn3d^{10}4s^2$, $Sn5s^25p^2$, $Ge4s^24p^2$, $S3s^23p^4$ 。布里渊区内的取点采用 Monkhorst-Pack 方法^[24] 产生以 Γ 点为中心的 K 点网格, 在 16 原子, 32 原子及 64 原子的晶胞中分别选用 $6\times 6\times 3$, $4\times 4\times 3$ 及 $3\times 3\times 3$ 的 K 点网格。对于掺入其他原子的晶胞, 计算中没有固定任何参数进行优化, 收敛标准设为原子所受力小于 $1\text{meV}/\text{\AA}$ 。

Cu_2ZnSnS_4 常具有黄铜矿结构 (Kesterite, 空间群为 $I\bar{4}$) 及黄锡矿结构 (Stannite, $I\bar{4}2m$) 的晶体结构, 理论计算及实验都发现其基态应为 Kesterite 结构^[25,26], 本文计算中均采用具有更低能量的 Kesterite 结构。在 Kesterite 结构中, Cu-Zn 原子层及 Cu-Sn 原子层沿着 *c* 轴交替排列, 图 1 所示为 Kesterite 型 Cu_2ZnSnS_4 的晶胞结构 (含 16 个原子) 及各原子的 Wyckoff 位置。结构优化后得到的晶格参数为 $a =$

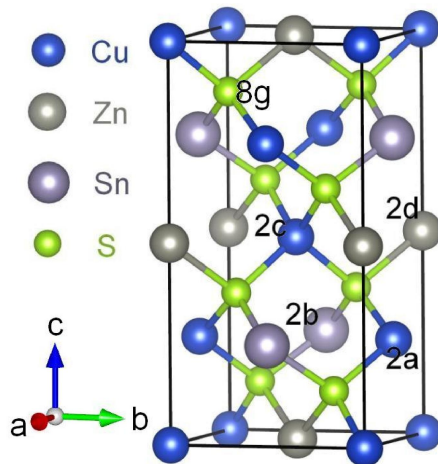


图 1 黄铜矿结构 Cu_2ZnSnS_4 的晶胞结构
Fig. 1 Crystal structure of Kesterite Cu_2ZnSnS_4

5.457Å, $c = 10.885\text{Å}$, 与实验参数 $a = 5.434\text{Å}$, $c = 10.838\text{Å}$ 相一致^[26]。利用 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1, 2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞产生计算中所需的 32 原子及 64 原子的计算模型。

2 结果与分析

图 2 所示为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的分波态密度图, 0eV 取在其价带顶位置。通过分析可以得出, 从 $-8 \sim -7\text{eV}$ 的电子密度为 Sn- s 与 S- p 的成键态, 其反键态出现在导带底位置。从 $-6 \sim -5\text{eV}$ 的电子态来源于 Zn- s 与 S- p 态的成键态, 反键态出现在比导带底更高的 $3 \sim 5\text{eV}$ 区域, 因此导带底的位置更加直接依赖于 Sn-S 的相互作用及成键强度。从 $-5 \sim -3\text{eV}$ 的态密度为 Cu- d 与 S- p 之间的成键态, 在 -3eV 左右可以看到 Cu- d 与 S- p 的成键劈裂, 在 -3eV 到价带顶(0eV)的电子态为 Cu- d 与 S- p 的反键态, 因此价带顶的位置直接依赖于 Cu-S 之间的相互作用及成键强度。结合态密度分析可知, 用其他元素替代 Sn 或者 Cu 改变导带底或价带顶的 Sn-S 或 Cu-S 成键作用, 能更加有效地调整其带边位置及相应的能带宽度。在本文中我们考虑了 Ag 替代到 Cu 位以及 Ge 替代到 Sn 位, 讨论不同掺杂浓度对其带边位置的调整以及能带宽度的改变。计算中, 采用距离掺杂元素最远的 S 原子的内层静电势作为参考点^[9]来判断其带边位置的变化。

图 3 为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的能带结构。从图中可以看出其为直接带隙型能带结构, 保留了三元黄铜矿型化合物的能带结构特征。计算能带宽度值为 0.71eV , 小于实验值 1.50eV ^[27]。这也是半局域的交流关联能如 PBE 等泛函普遍存在的问题, 尽管使用了 +U 修正, 能带宽度还是远小于实验值。在能带图中, 同样可以看到在 -3eV 附近的 Cu- d 与 S- p 的成键劈裂。观察在 Γ 点价带顶及导带底的能带变化趋势可知, 导带底能带的曲率较大, 并且各向同性; 而价带顶的能带比导带底的能带平缓, 且能带变化具有各向异性特征。通过 $m^*(k) = \pm \hbar^2 [\partial^2 E(k) / \partial k^2]^{-1}$ 公式拟合价带顶及导带底能量本征值随着 K 值的变化曲线, 可得空穴及电子的有效质量, 从而对载流子迁移给出定性的评价。计算得到的电子有效质量分别为 $m_{001}^* = 0.14m_0$, $m_{100}^* = m_{010}^* = 0.16m_0$, 空穴有效质量为 $m_{001}^* = 0.15m_0$, $m_{100}^* = m_{010}^* = 0.83m_0$ 。从数据可知, 电子的有效质量比空穴有效质量轻, 并且具有各向同性特征。这是由于导带底来源于更为离散的 s , p 轨道, 而价带顶部分来源于更为局域和更具方向性的 d 轨道, 因此空穴有效质量更大且更具

各向异性特征。整体而言, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的载流子有效质量相对较轻(如优异 n 型宽禁带半导体 In_2O_3 的电子有效质量为 $0.23m_0$ ^[28]), 能够有效的使电子-空穴分离, 适宜于作为光催化水解材料。

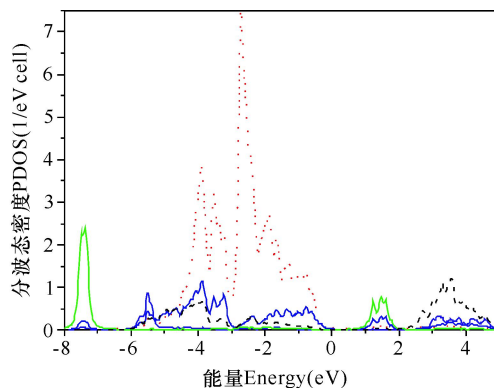


图 2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的分波态密度图, 0eV 设在价带顶

Fig. 2 Partial density of the states of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, where the zero energy point is set at VBM

.....:Cu- d , —:S- p , —:Zn- s , —:Sn- s ,:Sn- p .

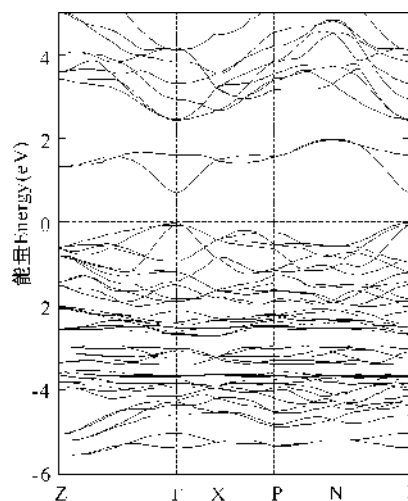


图 3 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的能带结构(直接带隙型结构)

Fig. 3 Band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, which indicates it is a direct band gap semiconductor

结合相关数据($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的能带宽度为 1.50eV ^[27], 离化势为 5.8eV ^[29]), 并与水的氧化还原势(-5.67eV 与 -4.44eV)^[8,9] 相比, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的能隙能够横跨在水的氧化还原势两侧, 其两侧剩余的能量值分别为 0.13eV 和 0.14eV 。为了进一步改进 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的能带结构, 改性其光催化水解性能, 可在保证其能带宽度时适当的再加大价带顶和导带底与水的氧化还原势之间的能量差, 这样就可以进一步从热力学角度提升光催化水解反应的驱动力。

在 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 中, Cu 有 2a 位和 2c 位两个不同的占位, 我们分别计算了 Ag 掺杂在不同 Cu 占位的能量, 发现在 64 个原子的超晶胞中 Ag 占据在 Cu (2a) 位比占据 Cu (2c) 位能量低 20meV , 在其他掺杂

浓度也发现占据 Cu(2a)位能量更低,这也可以从在 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 中 Cu(2a)-S 键长比 Cu(2c)-S 键长略长得到解释。由于 Ag 原子大于 Cu 原子,更容易替代在键长略长的原子位。计算结果表明 Ag 掺入后能使 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的禁带宽度增大并且保持直接带隙型结构,这也与 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的禁带宽度比 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的带宽宽 0.5eV 相一致。但在低浓度掺杂区域,其带宽增加值变化较小,这是由于 Ag 原子与 Cu 原子之间存在较大的原子半径差异及 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 与 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 之间存在较大的价带带阶^[30],而引起的较大的能带变化弯曲系数,导致在低浓度 Ag 掺杂区域,能带变化缓慢,而在高浓度掺杂区域其能带变化明显。Chen 等人^[30]曾观察和解释了在 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaS}_2$ 中 Ag 掺杂时较大的能带变化弯曲系数。通过图 4 中可以发现,Ag 掺杂主要引起 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的价带顶下移,这是由于价带顶主要由 Cu-d 及 S-p 的反键态组成,而 Ag4d 轨道能级比 Cu3d 轨道能级要低,并且长的 Ag-S 键导致成键作用比 Cu-S 键要弱,因此,Ag 掺入后将会降低 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的价带顶,而导带底主要决定于 Sn-S 之间的相互作用,所以在 Ag 掺杂是其导带底基本不改变。Ag 掺入由于增大了价带顶与 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化势(-5.67eV)之间的能量宽度,因此可以提高空穴氧化水产氧的能力。

同样,计算结果显示 Ge 掺杂到 Sn 位也将引起能带宽度的增加并且保持直接带隙型结构。在态密度分析中,我们指出其导带底的位置主要由 Sn-S 的相互作用决定,在 Ge 掺入后,由于 Ge 具有小于 Sn 的原子半径,掺入后 Ge-S 的键长(2.28Å)明显小于 Sn-S 的键长(2.44Å),这样 Ge-S 之间能产生更强的相互作用,使处入反键态的导带底提升,从而增加能带宽度。当掺杂浓度分别为 12.5%,25%,50%时,其能带宽度分别增加 0.04eV,0.09eV 及 0.20eV。进一步分析表明,其能带宽度的增加主要来源于导带底位置的提升(图 5),这也与价带顶主要决定于 Sn-S 之间的相互作用一致;而其价带顶变化较小,这也是由于 Ge 掺杂 Sn 位对 Cu-S 之间的成键强度改变较小。提升导带底,能提升电子还原 H_2O 产生 H_2 的驱动力,从而提升 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 产氢的效率及催化性能。例如在 AgInS_2 中,Ga 替代 In 能够提升 AgInS_2 导带底的位置,与实验中 Ga 掺杂 In 能提升其光催化水解性能相一致^[7]。

通过以上的分析,我们发现 Ag 掺杂能改变 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的价带顶位置且对导带底影响较小,而 Ge 掺杂能改变 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的导带底位置且对价带顶位置改变较小。同时,由于 Ag 掺杂 Cu 位和 Ge 掺杂

Sn 位都是同价态的掺杂,并不会在带隙中引起缺陷能级形成电子空穴复合中心而降低其效率。因此, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)\text{S}_4$ 合金能同时调整其价带顶和导带底的位置,增加其光氧化还原反应的驱动力,进一步优化掺杂配比能使其能带结构调整到光催化水解的最为理想的位置。

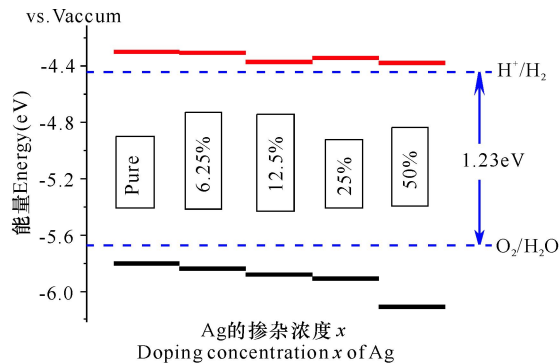


图 4 随着掺杂浓度 x 在 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ 中的变化,合金导带底及价带顶的能量位置变化

Fig. 4 Energy level positions of VBM and CBM changing with the doping concentration x in $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ alloys

注:掺杂后的能带宽度采用未掺杂 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 实验值加上理论计算增加值。

Note: The adopted band gaps of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ alloys equal to the experimental band gap of pure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ added by the increased values from calculations.

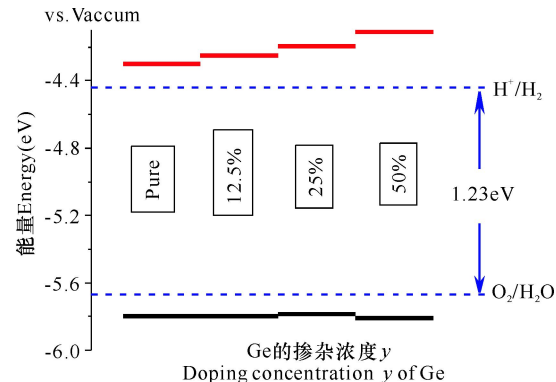


图 5 随着掺杂浓度 y 在 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)_2\text{S}_4$ 中的变化,合金导带底及价带顶的能量位置变化

Fig. 5 Energy level positions of VBM and CBM changing with the doping concentration y in $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)_2\text{S}_4$ alloys

注:掺杂后的能带宽度采用未掺杂 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 实验值加上理论计算增加值。

Note: The adopted band gaps of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)_2\text{S}_4$ alloys equal to the experimental band gap of pure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ added by the increased values from calculations.

3 结论

通过第一性原理计算方法对 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的电子

结构及掺杂改性进行了理论研究,结果表明,其价带顶主要决定于 Cu-S 之间的相互作用,而导带底主要决定于 Sn-S 之间的相互作用。通过 Ag 替代在 Cu 位能有效降低其价带顶,而 Ge 替代在 Sn 位能有效提升其导带底,光生的电子空穴对为水的氧化还原反应提供更多的驱动力。通过优化 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)_4\text{S}_4$ 合金的配比,能使其达到光催化水解最为理想的能带结构。

参考文献:

[1] Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [J]. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503-6570.

[2] Tong H, Ouyang S X, Bi Y P, et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges [J]. *Adv Mater*, 2012, 24(2): 229-251.

[3] Gai Y Q, Li J B, Li S S, et al. Design of narrow-gap TiO_2 : a passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 036402-4.

[4] Walsh A, Yan Y F, Huda M N, et al. Band edge electronic structure of BiVO_4 : elucidating the role of the Bi s and V d orbitals [J]. *Chem Mater*, 2009, 21(3): 547-551.

[5] Zhang K, Guo L J. Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 1672-1690.

[6] Wang C H, Cheng K W, Tseng C J. Photoelectrochemical properties of AgInS_2 thin films prepared using electrodeposition [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 453-461.

[7] Tseng C J, Wang C H, Cheng K W. Photoelectrochemical performance of gallium-doped AgInS_2 photoelectrodes prepared by electrodeposition process [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, 96: 33-42.

[8] Ping Y, Rocc D, Galli G. Electronic excitations in light absorbers for photoelectrochemical energy conversion: first principles calculations based on many body perturbation theory [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(6): 2437-2469.

[9] Van de Walle C G, Neugebauer J. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions [J]. *Nature*, 2003, 423: 626-628.

[10] Khaselev O, Turner J A. A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting [J]. *Science*, 1998, 280: 425-427.

[11] Yin W J, Tang H W, Wei S H, et al. Band structure engineering of semiconductors for enhanced photoelectrochemical water splitting: the case of TiO_2 [J]. *Phys Rev*

B, 2010, 82: 045106-6.

[12] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, et al. New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20% [J]. *Prog Photovolt Res Appl*, 2011, 19: 894-897.

[13] Moriya M, Minegishi T, Kumagai H, et al. Stable hydrogen evolution from CdS-modified CuGaSe_2 photoelectrode under visible-light irradiation [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 3733-3735.

[14] Ma G J, Minegishi T, Yokoyama D, et al. Photoelectrochemical hydrogen production on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$ -mesh thin-film electrodes prepared by electroplating [J]. *Chem Phys Lett*, 2011, 501: 619-622.

[15] Yokoyama D, Minegishi T, Jimbo K, et al. H_2 evolution from water on modified $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photoelectrode under solar light [J]. *Appl Phys Express*, 2010, 3: 101202-3.

[16] Rovelli L, Tilley S D, Sivula K. Optimization and stabilization of electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photocathodes for solar water reduction [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 8018-8024.

[17] Ha E N, Lee L Y S, Wang J C, et al. Significant enhancement in photocatalytic reduction of water to hydrogen by $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanostructure [J]. *Adv Mater* (in press), DOI: 10.1002/adma.201400243.

[18] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. *Phys Rev B*, 1993, 47(1): 558-561.

[19] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(16): 11169-11186.

[20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865-3868.

[21] Trimarchi G, Peng H W, Im J, et al. Using design principles to systematically plan the synthesis of hole-conducting transparent oxides: Cu_3VO_4 and Ag_3VO_4 as a case study [J]. *Phys Rev B*, 2011, 84: 165116-14.

[22] Schleife A, Rödl C, Fuchs F, et al. Optical and energy-loss spectra of MgO , ZnO , and CdO from ab initio many-body calculations [J]. *Phys Rev B*, 2009, 80: 035112-10.

[23] Kresse G, Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1758-1775.

[24] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188-5192.

[25] Chen S Y, Gong X G, Walsh A, et al. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($X = \text{S}$ and Se)

- photovoltaic absorbers: First - principles insights [J]. Appl Phys Lett, 2009, 94: 041903-3.
- [26] Choubrac L, Lafond A, Guillot-Deudon C, et al. Structure flexibility of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber in low-cost photovoltaic cells: from the stoichiometric to the copper-poor compounds [J]. Inorg Chem, 2012, 51: 3346-3348.
- [27] Liu F Y, Zhang K, Lai Y Q, et al. Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by DC reactive magnetron sputtering for photovoltaic applications [J]. Electrochem Solid State Lett, 2010, 13: H379-H381.
- [28] Walsh A, Da Silva J L F, Wei S H. Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors [J]. Phys Rev B, 2008, 78(7): 075211-5.
- [29] Burton L A, Walsh A. Band alignment in SnS thin-film solar cells: possible origin of the low conversion efficiency [J]. Appl Phys Lett, 2013, 102: 132111-3.
- [30] Chen S Y, Gong X G, Wei S H. Band-structure anomalies of the chalcopyrite semiconductors CuGaX_2 versus AgGaX_2 (X = S and Se) and their alloys [J]. Phys Rev B, 2007, 75: 205209-9.

(责任编辑: 陈小玲)