

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号 20720111150107

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

Cu₂Te 的第一性原理研究

First principles investigations of Cu₂Te

张英干

指导教师姓名: 周健 副教授

孙志梅 教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

Cu_2Te 在太阳能电池和热电材料中均有应用，然而它的晶体结构一直是个争论的焦点。本论文采用基于密度泛函理论 (Density functional theory) 的第一性原理计算方法研究了 Cu_2Te 的晶体结构和电子结构。在第一章中，介绍了前人对 Cu_2Te 晶体结构的研究和 Cu_2Te 在不同领域的应用。在第二章中，简要介绍了包括量子力学的基本知识和 DFT 在内的第一性原理计算方法的基本理论，同时也概述了本论文中用到的其它先进的计算方法，如 DFT+U、范德瓦尔斯修正的 DFT 等。

在第三章中，通过从头计算随机结构算法 (*ab initio* random structure searching)，找出了 Cu_2Te 可能的六种晶体结构，并发现 Nowotny 结构具有最低的基态能量，是 Cu_2Te 最有可能的稳定结构。进一步的研究发现，DFT+U 方法可以更准确地描述 Nowotny 结构 Cu_2Te 中 Cu-3d 电子轨道的强库仑相互作用，进而可以获得较准确的晶体结构信息。除此之外，Nowotny 结构的 Cu_2Te 中 Te-Te 键表现出了范德瓦尔斯键的特点，而 Cu-Te 键和 Cu-Cu 键表现为结合力很强的共价键。通过分析态密度和能带结构图，我们发现 Nowotny 结构的 Cu_2Te 为金属性导体。最后，我们在 Nowotny 结构的 Cu_2Te 能带结构中发现了一个与石墨烯和拓扑绝缘体中的狄拉克锥相类似的锥型特征电子态，由此推测 Nowotny 结构的 Cu_2Te 可能会有一些特殊的电子性质。

在第四章中我们用第一性原理计算方法研究了反萤石结构 Cu_2Te 的晶体结构和电子结构。我们首先用 LDA、PBE 和 DFT-D2 方法对其结构进行了优化，并计算了反萤石结构 Cu_2Te 的电子态密度和能带结构，在电子态密度和能带结构图中并没有发现带隙。我们又利用 DFT+U 方法计算了反萤石结构 Cu_2Te 的电子态密度和能带结构，发现反萤石结构 Cu_2Te 为有带隙的半导体，并且带隙会随着 U 值的增加而增大。

关键词： Cu_2Te ；第一性原理；晶体结构；电子结构

Abstract

Cu_2Te has been used in solar cells and thermoelectric materials, but its crystal structure is still not clear. This thesis is devoted to the study of the crystal structure and electronic structure of Cu_2Te . In the first chapter, we introduced the available study on crystal structure of Cu_2Te and its applications in different areas. In the second chapter, the basic theorems of first-principles methods have been briefly introduced. We have explained the basic theory of the quantum mechanics and the density functional theory. At the same time, other advanced method used in the thesis has also been explained, such as DFT+U and van der Waals correction.

In the third chapter, by means of ab initio random structure search, we have found out six possible crystal structure of Cu_2Te . We found that the energy of Nowotny' s model is lowest among the six possible structures, which means that the Nowotny' s model is the most likely structure of Cu_2Te . We have shown that the strong on-site Coulomb repulsion among the localized Cu-3d electrons have to be included via the addition of a proper U in order to describe the crystal structure precisely. Furthermore, the Te-Te bond in Cu_2Te shows the feature of van der Waals bonding, while the Cu-Te and Cu-Cu bonding are mainly strong covalent. By analyzing the density of states and electronic band structure, we have shown that Cu_2Te is a metallic conductor. Finally, the existence of a special Dirac-like cone at the K point in the electronic band structure of Cu_2Te reminisces that observed in graphene and topological insulators, suggesting that there might be some special electronic properties of Nowotny structure Cu_2Te .

In the fourth chapter, we studied the crystal structure and electronic structure of anti-fluorite structure Cu_2Te by means of ab initio calculations. The LDA, PBE and DFT-D2 methods are used to optimize the structure. There is no gap in the calculated density of states and electronic band structure of anti-fluorite structure Cu_2Te . Then we used DFT + U method to calculate the density of states and electronic band structure of anti-fluorite structure Cu_2Te . We found that the anti-fluorite structure Cu_2Te is a semiconductor. Moreover, the band gap increases with the increase of U values.

Keywords: Cu_2Te ; first principles; crystal structure, electronic structure

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 Cu_2Te 的晶体结构.....	1
1.3 Cu_2Te 的应用	7
1.3.1 Cu_2Te 在热电材料中的应用	7
1.3.2 Cu_2Te 在太阳能电池中的应用	8
1.4 本论文的研究内容.....	9
第二章 第一性原理方法介绍	11
2.1 引言.....	11
2.2 密度泛函理论.....	12
2.2.1 多体问题和绝热近似	12
2.2.2 Hohenberg-Kohn 定理.....	13
2.2.3 Kohn-Sham 方程.....	13
2.2.4 交换关联势	14
2.2.5 Kohn-Sham 的求解.....	15
2.2.6 布洛赫定理	16
2.2.7 赝势	17
2.2.8 电子强关联势	18
2.2.9 范德瓦尔斯修正	18
第三章 Nowotny 结构 Cu_2Te 的第一性原理研究	20
3.1 引言.....	20
3.2 计算细节.....	20
3.3 结果与讨论.....	22
3.3.1 晶体结构	22

3.3.2 电荷密度	31
3.3.3 电子态密度	33
3.3.4 能带结构	34
3.4 小结.....	35
第四章 反萤石结构 Cu₂Te 的第一性原理研究	37
4.1 引言.....	37
4.2 计算细节.....	37
4.3 结果与讨论.....	38
4.3.1 晶格常数	38
4.3.2 电子态密度	38
4.3.3 能带结构	39
4.3.4 DFT+U (U = 4eV) 晶格常数.....	40
4.3.5 DFT+U (U = 4eV) 态密度.....	41
4.3.6 DFT+U (U = 4eV) 能带结构.....	42
4.3.7 DFT+U (U = 7.5eV) 晶格常数.....	43
4.3.8 DFT+U (U = 7.5eV) 态密度.....	44
4.3.9 DFT+U (U = 7.5eV) 能带结构.....	45
4.3.10 DFT+U (U = 10eV) 晶格常数.....	46
4.3.11 DFT+U (U = 10eV) 态密度.....	47
4.3.12 DFT+U (U = 10eV) 能带结构.....	48
4.4 小结.....	49
结论.....	50
参考文献.....	51
致谢.....	56

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Crystal structure of Cu₂Te	1
1.3 application of Cu₂Te	7
1.3.1 application of Cu ₂ Te in thermoelectric materials	7
1.3.2 application of Cu ₂ Te in solar cells.....	8
1.4 Contents of this work	9
Chapter 2 First-principles Methods	11
2.1 Introduction	11
2.2 Density functional theory	12
2.2.1 Many-body and Born-Oppenheimer approximation	12
2.2.2 Hohenberg-Kohn theorems.....	13
2.2.3 Kohn-Sham equation	13
2.2.4 Exchange-correlation Functional.....	14
2.2.5 Solving the Kohn-Sham equation.....	15
2.2.6 Bloch's Theorem	16
2.2.7 Pseudopotential.....	17
2.2.8 Electron strong correlation	18
2.2.9 Van der Waals correction	18
Chapter 3 First principles investigation of Nowotny model Cu₂Te ... 20	
3.1 Introduction	20
3.2 Computational details	20
3.3 Results and discussion	22
3.3.1 Crystal structure.....	22
3.3.2 Charge density	31
3.3.3 Density of states.....	33
3.3.4 Band structure.....	34

3.4 Brief summary	35
Chapter 4 First principles investigation of antiferromagnetic Cu_2Te	37
4.1 Introduction	37
4.2 Computational details	37
4.3 Results and discussion	38
4.3.1 Lattice parameters	38
4.3.2 Density of states	38
4.3.3 Band structure	39
4.3.4 DFT+U ($U = 4\text{eV}$) Lattice parameters	40
4.3.5 DFT+U ($U = 4\text{eV}$) Density of states	41
4.3.6 DFT+U ($U = 4\text{eV}$) Band structure	42
4.3.7 DFT+U ($U = 7.5\text{eV}$) Lattice parameters	43
4.3.8 DFT+U ($U = 7.5\text{eV}$) Density of states	44
4.3.9 DFT+U ($U = 7.5\text{eV}$) Band structure	45
4.3.10 DFT+U ($U = 10\text{eV}$) Lattice parameters	46
4.3.11 DFT+U ($U = 10\text{eV}$) Density of states	47
4.3.12 DFT+U ($U = 10\text{eV}$) Band structure	48
4.4 Brief summary	49
Conclusion	50
Reference	51
Acknowledgement	56

第一章 绪论

1.1 引言

人类使用材料已有悠久的历史，随着人类的进步和发展，人类对材料的要求不断提高。为了提高材料的质量和性能，人们必须加深对材料理论本质的理解，并掌握规律，以指导实践。传统的材料研究方法往往需要消耗大量的人力、物力和财力，这样的方法不仅消耗了大量的资源，而且研究周期相对较长。近几十年来，计算机水平的迅速发展使得第一性原理计算变成研究材料的一种重要方法。第一性原理计算方法 (first principles calculation) 是应用量子力学理论，借助五个基本常量，包括电子质量 m_0 ，电子电量 e ，普朗克常数 h ，光速 c 和波尔兹曼常数 k_B ，再加上某些合理的近似而进行的一种计算方法。第一性原理计算方法不仅能对实验进行有力的补充，而且能使我们更快地设计出符合要求的材料。鉴于第一性原理方法的这些优势，在本论文中，我们采用它来研究一些材料的物性。在第二章中，我们首先概述了第一性原理计算方法的理论基础。接着后面的两章，我们将该方法应用于具体材料 Cu_2Te 的理论研究。 Cu_2Te 在太阳能电池和热电材料等能源材料中均有应用，然而它的稳定结构和原子组态一直是争论的焦点。温度从室温升到 850K 的过程中， Cu_2Te 至少会发生五次的相变，这说明 Cu_2Te 至少有五种结构，本论文将选取两种典型的 Cu_2Te 晶体结构进行研究。

1.2 Cu_2Te 的晶体结构

目前， Cu_2Te 的稳定结构和原子组态一直是争论的焦点。温度从室温升到 850K 的过程中， Cu_2Te 至少会发生五次的相变，这说明 Cu_2Te 至少有五种结构。图 1.1 为 Cu-Te 的二元相图^[1]，图中虚线表示 Te 原子分数为 33.3% 时的位置，从图中可以看出，温度从室温到 600°C 的过程中， Cu_2Te 发生了多次相变，相变过程产生了多种不同的结构，前人对 Cu_2Te 的晶体结构做了很多研究，我们将对这些结构作简单的介绍。

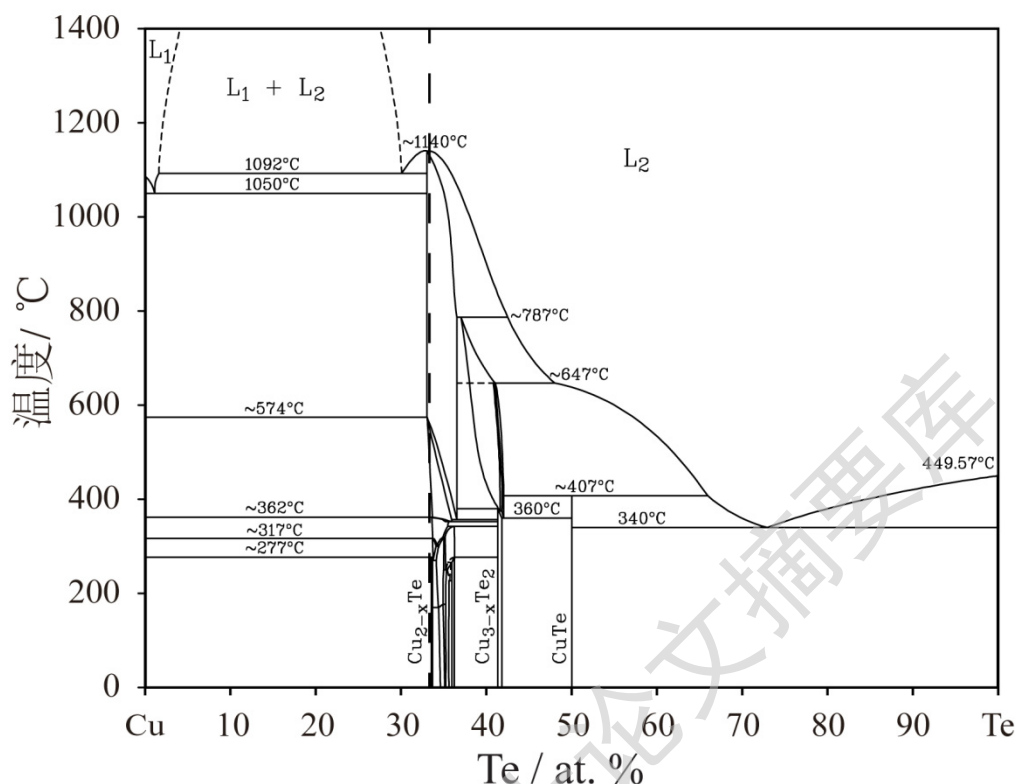
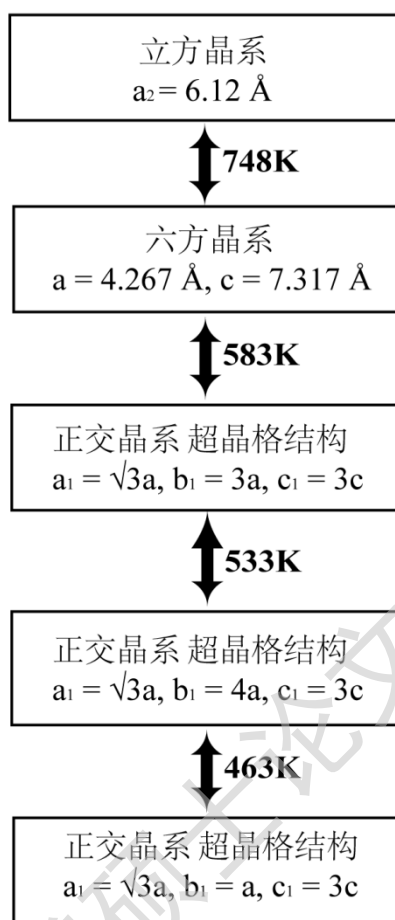


图 1.1 Cu-Te 二元相图，图中虚线表示 Cu:Te = 2:1 的位置。

1946 年，Nowotny^[2]通过实验得到了 Cu_2Te 的一种结构，我们称之为 Nowotny 结构 Cu_2Te 。Nowotny 结构 Cu_2Te 具有六方结构，晶格常数 $a=4.237\text{\AA}$ ， $c=7.274\text{\AA}$ ，空间群为 $P6/mmm(\text{No.191})$ 。该结构是 Cu_2Te 可查找的最早的结构，具有一定的代表性，后续有很多工作都是在 Nowotny 结构 Cu_2Te 的基础上进行的。

1969 年，Stevens^[3]等人通过差热分析和 X 射线衍射分析等实验方法系统地研究了 Cu_2Te 的晶体结构，图 1.2 给出了他们所得到的结果，图中还给出了 Cu_2Te 各种晶体结构的晶格常数。从图 1.2 可以看出，当温度低于 463K 时， Cu_2Te 是一种正交的超晶格结构，在 463K 和 533K 时， Cu_2Te 分别发生两次相变，两次相变都产生了新的正交超晶格结构，在 583K 以下三种超晶格结构的晶格常数各不相同。在 583K 时，正交超晶格结构 Cu_2Te 变成六方结构 Cu_2Te ，也就是前面提到的 Nowotny 结构，在 748K 时，六方结构 Cu_2Te 变成正交结构 Cu_2Te ，晶格常数也随之发生改变。

图 1.2 Stevels 等人阐述的 Cu_2Te 的相变过程表 1.1 不同文献中得到的 Cu_2Te 的相变温度

文献	相变温度/K					实验方法
文献 ^[3]	468	538	593	—	613	X 射线衍射分析法
文献 ^[4]	463	—	583	633	823	差热分析法
文献 ^[5]	433	531	600	633	835	膨胀测定法
文献 ^[6]	—	533	589	635	833	差热分析法
文献 ^[7]	445	—	578-593	633	698-833	差热分析法
文献 ^[8]	445	537	578	633	813	电导测试法

Cu_2Te 的相变温度点也存在着争议，表 1.1 列出了不同文献采用不同实验方法得到的 Cu_2Te 的相变温度。从表 1.1 可以看出只有采用膨胀测定法的文献^[4]和电导测试法的文献^[7]得到了 Cu_2Te 的五个相变温度点，而在相变温度点中，温

度最高的相变温度点争议最大，文献^[2]中的最高相变温度与文献^[7]中的最高相变温度相差了 200K。



图 1.3 Vouroutzis 等人阐述的 Cu_2Te 的相变过程

图 1.3 给出了 Vouroutzis^[9,10]等人在 1989 年阐述的 Cu_2Te 的相变过程，图中还给出了 Cu_2Te 各种结构的晶格常数。从图 1.3 可以看出， Cu_2Te 在温度从室温

升到 850K 的过程中发生了连续的相变。848K 发生相变生成的 ε -Cu₂Te 是立方反萤石结构，638K 发生相变生成的 δ -Cu₂Te 即为 Nowotny 结构。图中的 α_{II} -Cu₂Te、 β -Cu₂Te 和 γ -Cu₂Te 都是基于 δ -Cu₂Te 的超晶格结构，其中 α_{II} -Cu₂Te 和 β -Cu₂Te 是对称的结构相， γ -Cu₂Te 是非对称的结构相。室温时，Cu₂Te 由 α_I -Cu₂Te 和 α_{II} -Cu₂Te 两种相组成， α_{II} -Cu₂Te 是由多种对称相组成的，其中晶格常数 $a=7.4 \text{ \AA}$ ， $b=4.3 \text{ \AA}$ ， $c=37.0 \text{ \AA}$ 的对称相是 α_{II} -Cu₂Te 中的主要相， α_{II} -Cu₂Te 是亚稳相，它可以转变成一种单斜相即 α_I -Cu₂Te。

Asadov^[11,12]等人总结了前人的实验，他们认为 Cu₂Te 在 290K 到 900K 的温度范围内发生了五次相变，五次相变的温度分别为 433K、531K、590K、633K 和 835K。在 290K 到 433K 的温度范围内，Cu₂Te 由一个正交结构相和一个六方结构相组成，当温度升高时，Cu₂Te 将发生以下几种相变：在 433K 时，体系中产生了一种新的六方结构相（ $a = 8.4191 \text{ \AA}$ ， $c = 21.8733 \text{ \AA}$ ），其次，正交结构相的晶格常数 c 变小了约 0.72 \AA ；在 531K 时，体系中的相组成并没有发生变化，但是六方结构相 I 的晶格常数 a 和晶格常数 c 变大，同时，立方结构相的晶格常数 a 和晶格常数 b 变小，而晶格常数 c 变大；在 590K 时，立方结构相和六方结构相 I 转变成六方结构相 II，此时，Cu₂Te 变成单相；在 633K 时，体系中生成了正交结构相和立方结构相，此时 Cu₂Te 由三种相组成；在 835K 时，正交结构相和六方结构相 II 转成立方结构相，此时 Cu₂Te 为立方的反萤石结构。图 1.4 给出了 Asadov 等人总结出的 Cu₂Te 的相变过程，为了更加清晰地对比相变过程中各种晶体结构晶格常数的变化，我们还作出了相变过程中晶格常数随温度变化的示意图，如图 1.5 所示，图中虚线表示相变温度的位置。

从以上的论述可以看出 Cu₂Te 的结构相当复杂，温度从室温升到 850K 的过程中，Cu₂Te 至少会发生五次的相变，说明 Cu₂Te 至少有五种结构，这还不包括相变过程中可能产生的一些超晶格结构，而且 Cu₂Te 五次相变的温度点也存在一定的争议。然而，Cu₂Te 的应用却十分广泛，Cu₂Te 不仅可以作为 CdS/CdTe 太阳能电池的背电极材料，而且在热电材料中也有应用，以下将介绍 Cu₂Te 在这两方面中的具体应用。

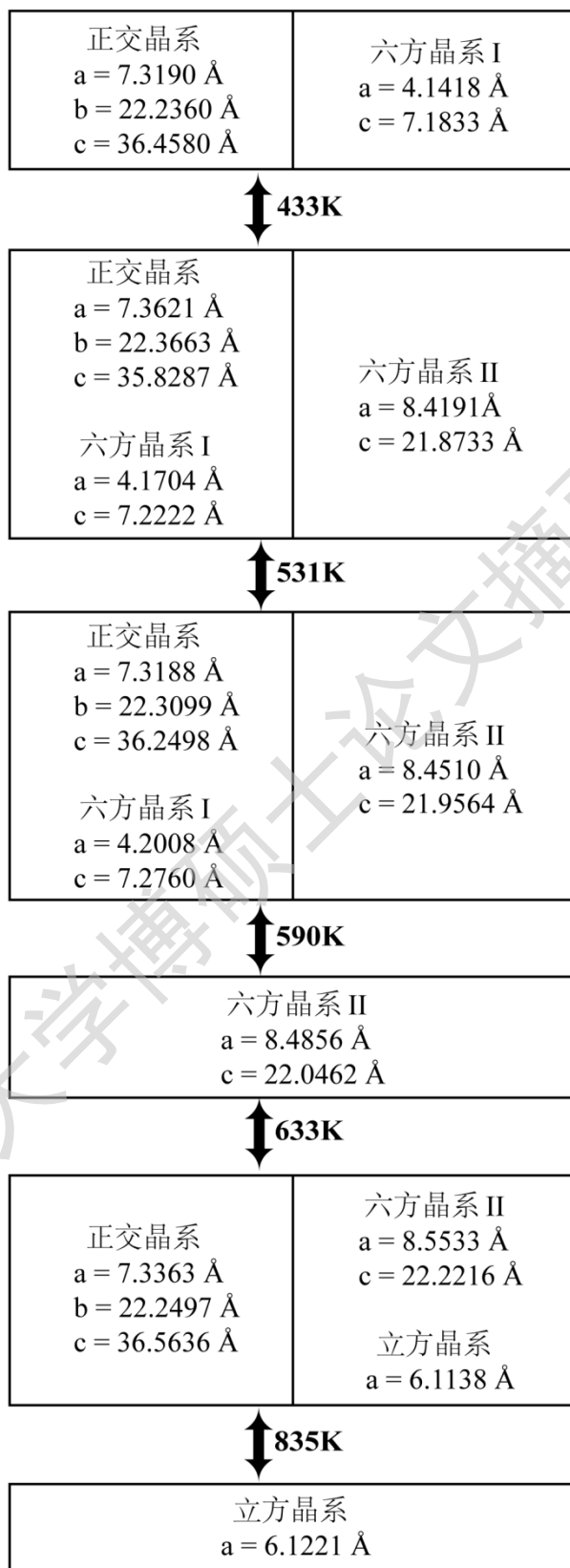


图 1.4 Asadov 等人总结的 Cu_2Te 的相变过程

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库