

УДК 538.915;538.911

## РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$ В УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУРАХ С РАЗЛИЧНЫМ РАЗМЕЩЕНИЕМ АТОМОВ Cu, Fe, Zn

© 2019 г. Б. В. Габрельян<sup>1, \*</sup>, А. А. Лаврентьев<sup>1</sup>, О. Ю. Хижун<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования “Донской государственный технический университет”, Ростов на Дону, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

\*E-mail: boris.gabrelian@gmail.com

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Проведены расчеты электронной энергетической структуры  $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$  в четырех моделях с упорядоченным размещением катионов в кристаллических решетках с пространственными группами I-42m, I-4, P-42c, P2. Расчеты выполнены с использованием различных обменно-корреляционных потенциалов: GGA, GGA + U, модифицированного потенциала Беке–Джонсона (mBJ), с учетом антиферромагнитного упорядочения моментов атомов Fe. Выявлены парциальные состояния, формирующие валентную полосу и дно полосы проводимости соединения. Установлено, что наиболее энергетически выгодной является структура станнита, пространственная группа I-42m.

DOI: 10.1134/S0367676519060152

### ВВЕДЕНИЕ

При продолжающемся общем доминировании кремниевых технологий в области неорганических фотовольтаических устройств, ситуация с тонкопленочными материалами другая. Второе поколение тонкопленочных технологий базируется на бинарных (CdTe) и тройных ( $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ) соединениях и их твердых растворах –  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ . Эффективность солнечных батарей, построенных с использованием этих технологий, достигает 20%, при том что экономически выгодными считаются ячейки с эффективностью >10%. Недостатки бинарных и тройных халькогенидов меди, в том числе относительная редкость In и Ga с учетом их широкого использования в других технологиях (например, “теплые” окна используют покрытие из  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), вызывает стремление найти другие соединения с подобными свойствами (подходящим значением оптической запрещенной полосы, высоким коэффициентом оптического поглощения, относительно слабой чувствительностью к дефектам), но состоящие из достаточно часто встречающихся и нетоксичных элементов. В последнее десятилетие большой интерес вызывают четырехкомпонентные халькогениды меди семейства  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4^{\text{VI}}$ . Наибольший интерес вызвали соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  ввиду

того, что они имеют почти оптимальное значение прямой запрещенной полосы, высокий коэффициент поглощения и состоят из часто встречающихся в природе компонентов, плюс к тому имеют теоретический предел эффективности преобразования 32.2% [1]. Для получения высокого значения коэффициента преобразования солнечной энергии желательно производить чистый  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , но на самом деле при его приготовлении возникают дополнительные бинарные и тройные фазы. Более того,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  содержит дефекты, вызванные обменами атомов Cu и Zn из-за их близких атомных размеров. Флуктуации электростатического потенциала Cu и Zn на дефектах  $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$  ухудшают производительность  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [1]. Поиски альтернативы  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  заставили обратить внимание в частности на соединение  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ . Это полупроводник p-типа с шириной запрещенной полосы 1.28–1.5 эВ, коэффициентом поглощения, превышающим  $10^4 \text{ см}^{-1}$  подобно  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . На сегодняшний момент достигнута эффективность фотопреобразования ~8% [1]. В отличие от  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , для  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  необходимо учитывать упорядочение магнитных моментов слоев, содержащих атомы железа. Согласно [2]  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , во-первых, претерпевает антиферромагнитный переход при 7 К, т.е. магнитная структура определяется ферромагнитны-

ми слоями, соединенными друг с другом антиферромагнитным образом, во-вторых, внутреннее магнитное поле на узле железа лежит в плоскости  $xy$  и, в-третьих, поле на узле олова отличается от нуля. Собственно, минерал станнит, давший название соответствующей кристаллической структуре, в идеале описывается формулой  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , а минерал кестерит — формулой  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Но в природе минерал станнит содержит достаточно большое количество цинка, а кестерит железа. Согласно [3] формула природного кестерита  $\text{Cu}_{1.98}(\text{Zn}_{0.73}\text{Fe}_{0.29}\text{Cd}_{0.01})\text{Sn}_{0.99}\text{S}_{4.0}$ , станнита  $\text{Cu}_{1.99}(\text{Fe}_{0.81}\text{Zn}_{0.18}\text{Cd}_{0.02})\text{Sn}_{1.0}\text{S}_{4.0}$ . Поэтому актуальным является вопрос изучения свойств твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_4$ , в которых при некоторой концентрации  $x$  должен происходить переход от структуры станнита к структуре кестерита. Действительно, связь между станнитом и кестеритом изучалась разными авторами (см. ссылки в [4]). Одни авторы сообщали о существовании области несмешиваемости, другие, напротив, — о существовании непрерывного твердого раствора. В конце концов, были получены растворы во всей области концентраций. Было высказано предположение о переходе от структуры станнита к структуре кестерита при избытке цинка в области концентраций 60–70% [4].

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

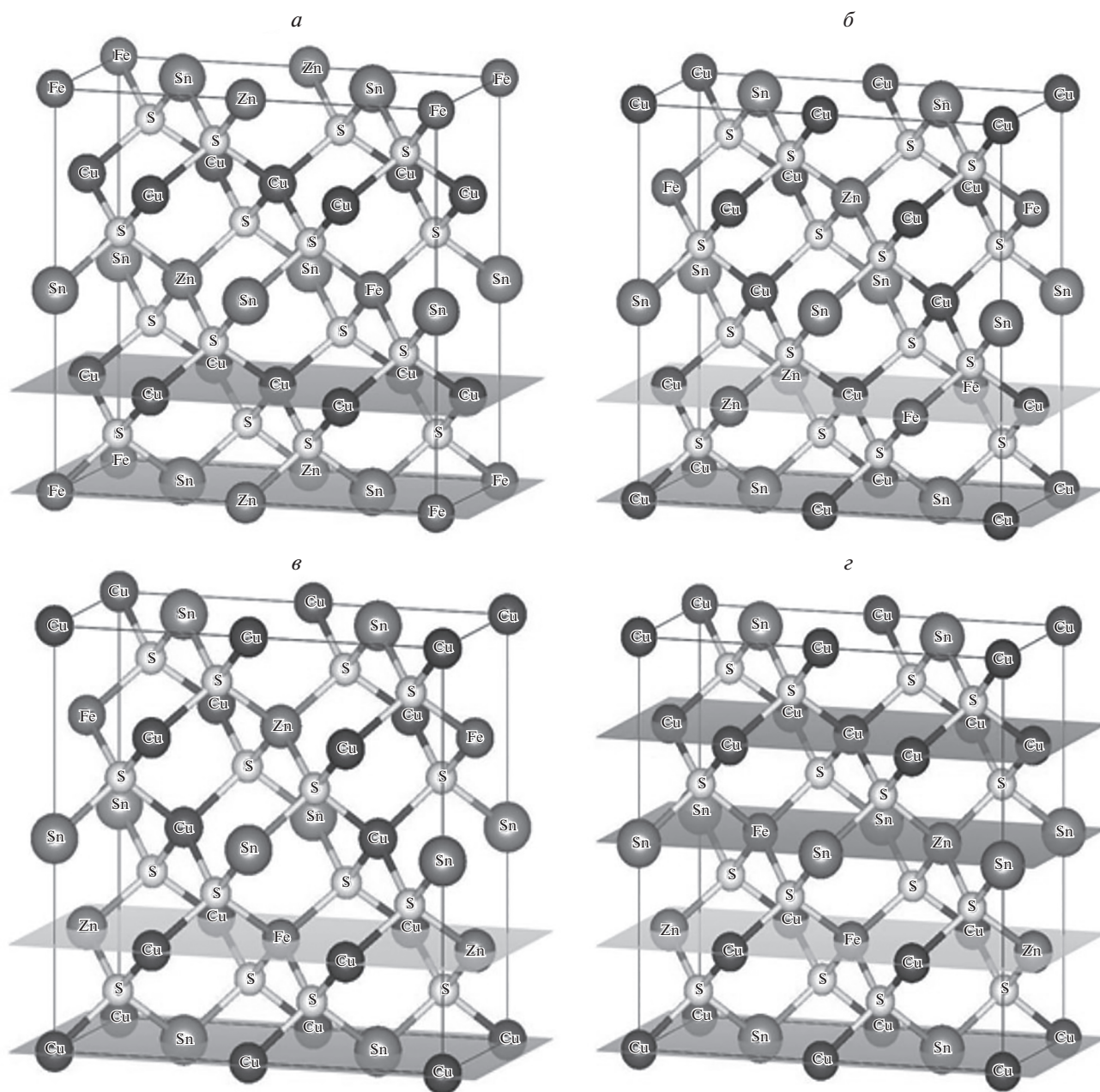
Кристаллические структуры рассматриваемых бинарных, тройных и четырехкомпонентных соединений можно вывести из кубической структуры алмаза. Для бинарных соединений последовательным упорядоченным замещением одного типа атомов (алмаз) на два (CdTe), дающим в результате структуру сфалерита, в которой атомы металла (Cd) занимают свою гранецентрированную подрешетку, а атомы неметалла (Te) другую гранецентрированную подрешетку, сдвинутую относительно первой вдоль главной диагонали на четверть ее длины. Структуру тройных соединений можно получить за счет удвоения элементарной ячейки сфалерита вдоль оси  $z$  и дальнейшего замещения атомов металла одного типа (Cd) на два типа (например, Cu и In) таким образом, чтобы каждый атом неметалла был окружен двумя атомами металла одного типа (Cu) и двумя атомами металла другого типа (In), расположенными в вершинах (искаженного за счет разной длины связи разных металлов с неметаллом) тетраэдра. Получается тетраэдрическая структура халькопирита. Кристаллическая структура четырехкомпонентных халькогенидов меди может быть выведена из структуры халькопирита, подобно тому, как сама структура халькопирита выводится из структуры сфалерита. Например, заменяя два  $\text{In}^{3+}$  в элементарной ячейке  $\text{CuInS}_2$  (которая содержит

две формульные единицы, т.е. может быть представлена формулой  $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{S}_4$ ), на один атом  $\text{Zn}^{2+}$  и один атом  $\text{Sn}^{4+}$ , можно получить изоэлектронное соединение с формулой  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Известно, что наиболее общими структурами для халькогенидов, основанных на меди, подобных  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  являются тетрагональные структуры кестерита и станнита. При этом  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  кристаллизуется в структуре кестерита (пространственная группа I-4), а  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  кристаллизуется в структуре станнита (пространственная группа I-42m), которая остается стабильной в диапазоне температур 420–500°C. При высоких температурах наблюдаются полиморфные кубические модификации с неупорядоченными сфалеритоподобными структурами. Известно, что естественные образцы  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  кристаллизуются в структуре станнита, но существуют синтезированные низкотемпературные фазы со структурами P-43m, I-4, P-4 [5]. Кроме того, в работе [6] для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  рассмотрены структуры, производные от структуры кестерита, получаемые при обмене атомов металлов в разных слоях, перпендикулярных оси  $z$ : P-42c — обмен атомов Cu и Zn в слое  $z = 1/4$ , P-42<sub>1</sub>c — Cu и Zn меняются местами между двумя слоями, так что образуется слой из Zn при  $z = 1/4$  и слой из Cu при  $z = 3/4$ , P2 — атом Cu из слоя  $z = 1/2$  меняется местами с атомом Zn из слоя  $z = 3/4$ , что дает структуру станнита в слоях  $z = 1/4$  и  $z = 3/4$ , но оставляет структуру кестерита в слоях  $z = 0$  и  $z = 1/4$ .

В настоящей работе кристаллические структуры 50% растворов Fe и Zn моделировались в упорядоченных структурах I-42m, I-4, P-42c, P2 следующим образом. Тетрагональная решетка станнита (кестерита, P-42c, P2) удваивалась вдоль оси  $u$ , затем в слоях, содержащих атомы железа, половина атомов регулярным образом замещалась атомами цинка так, чтобы в ближайших слоях с этими атомами, перпендикулярных плоскости  $xy$ , были атомы железа (рис. 1). Последнее требование позволяет моделировать антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов железа в растворе. В случае структуры P-42<sub>1</sub>c с этого добиться в выбранной модели невозможно, поэтому она не рассматривалась в данной работе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

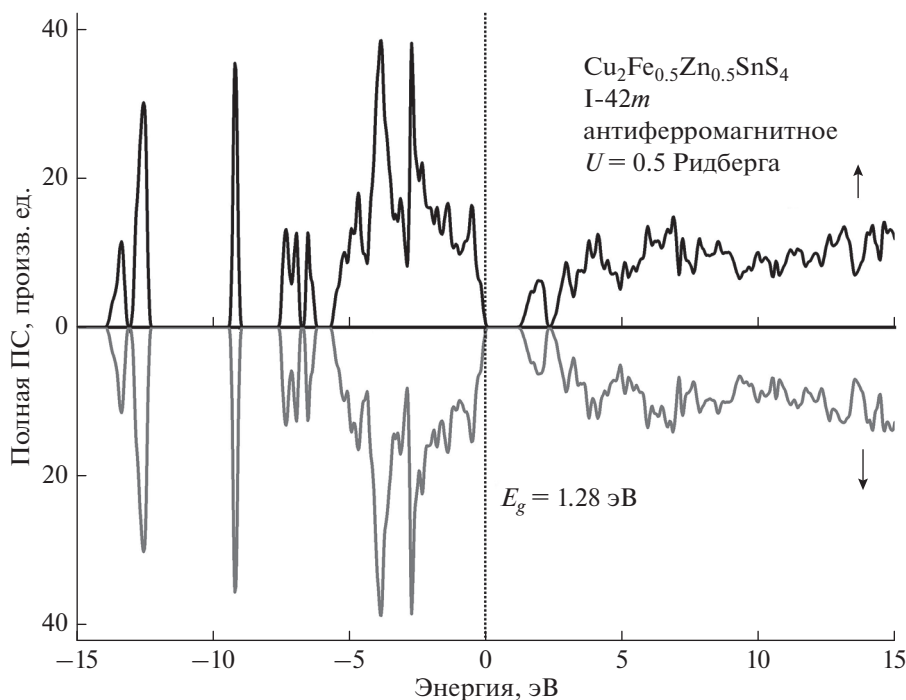
Расчеты электронной структуры проводились в приближении присоединенных плоских волн с использованием локализованных орбиталей для полуостовных состояний. Обменный потенциал строился в обобщенном градиентном приближении (GGA) по схеме PBE [7] с использованием различных поправок: GGA + U, позволяющей учитывать сильную локализацию  $d$ -электронов [8] и ТВ-mBJ [9], которая обычно позволяет кор-



**Рис. 1.** Различные модели кристаллической структуры  $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$ : *а* – на основе структуры станнита (I-42*m*); *б* – на основе структуры кестерита (I-4); *в* – на основе группы P-42*c*; *г* – на основе группы P2.

ректировать рассчитанное значение ширины запрещенной зоны соединения. Использовался пакет программ WIEN2k [10], в котором указанное приближение и обменные потенциалы реализованы в рамках теории функционала электронной плотности. На рис. 2. приведены рассчитанные полные плотности состояний электронных состояний  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  в структуре, производной от структуры станнита, полученные для двух разных направлений спина. Нуль на шкале энергий соответствует положению вершины валентной полосы.

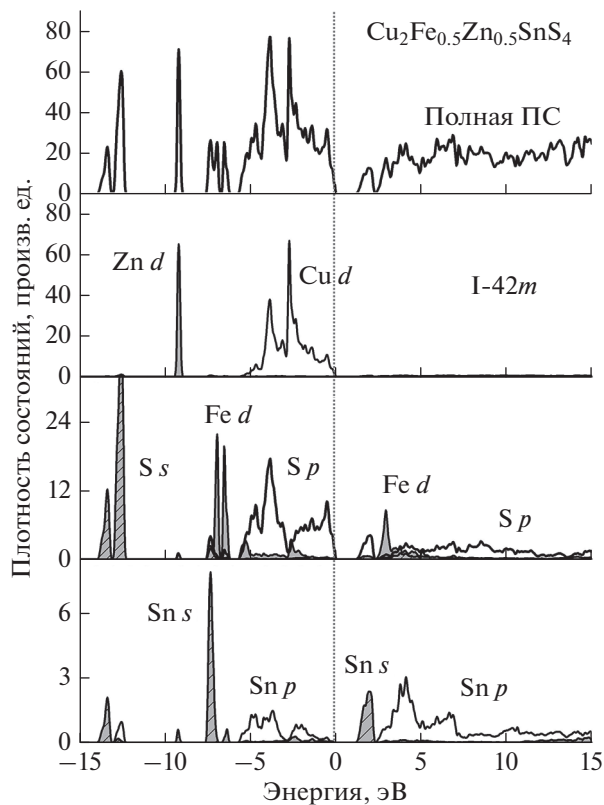
При использовании обменно-корреляционного потенциала в приближении GGA плотности для состояний со спином вверх демонстрируют наличие щели между занятыми и свободными состояниями, которая исчезает для состояний со спином вниз. Это не соответствует имеющимся экспериментальным данным. Учет антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов в слоях, содержащих атомы железа приводит к тому, что кривые плотностей состояний с разными направлениями спина практически совпадают по форме,



**Рис. 2.** Полная плотность состояний электронов с разными направлениями спина  $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$  для сверхячейки структуры станнита, рассчитанные с учетом антиферромагнитного упорядочения (*afm*) магнитных моментов Fe и добавки  $U = 0.5$  Ридберга в потенциале для атомов Fe.

но ширина запрещенной зоны оказывается равной нулю. Хаббардовская поправка  $U = 0.5$  Ридберга в потенциале  $d$ -электронов железа (в нашем расчете также и меди, и цинка) “растаккивает” занятые и свободные  $d$ -состояния, в результате чего образуется запрещенная полоса с  $E_g = 1.28$  эВ (рис. 2). Подобным же образом ведут себя и плотности состояний, рассчитанные для других структур, производных от структуры кестерита, P-42с и P2. Поэтому на рис. 3 показаны локальные парциальные состояния только для структуры, производной от структуры станнита. На рисунке видно, что вершина валентной полосы образована в основном  $p$ -состояниями серы и  $d$ -состояниями меди. В области от 2 до 5 эВ ниже вершины валентной полосы в основном представлены  $p$ -состояния серы,  $d$ -состояния меди,  $d$ -состояния железа и  $p$ -состояния олова.  $d$ -полосы железа и  $s$ -полоса олова расположены в районе от  $-6$  до  $-8$  эВ,  $d$ -полоса цинка около  $-9$  эВ, а  $s$ -полосы серы доминируют в области от  $-12$  до  $-14$  эВ. Дно полосы проводимости образовано в основном  $s$ -состояниями олова и  $p$ -состояниями серы.

Рассчитанные в приближении GGA с учетом антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов железа в соседних слоях с поправкой GGA + U полные плотности состояний для всех четырех рассмотренных кристаллографических модификаций  $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$  приве-



**Рис. 3.** Полная и локальные парциальные плотности состояний  $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SnS}_4$  в структуре станнита.

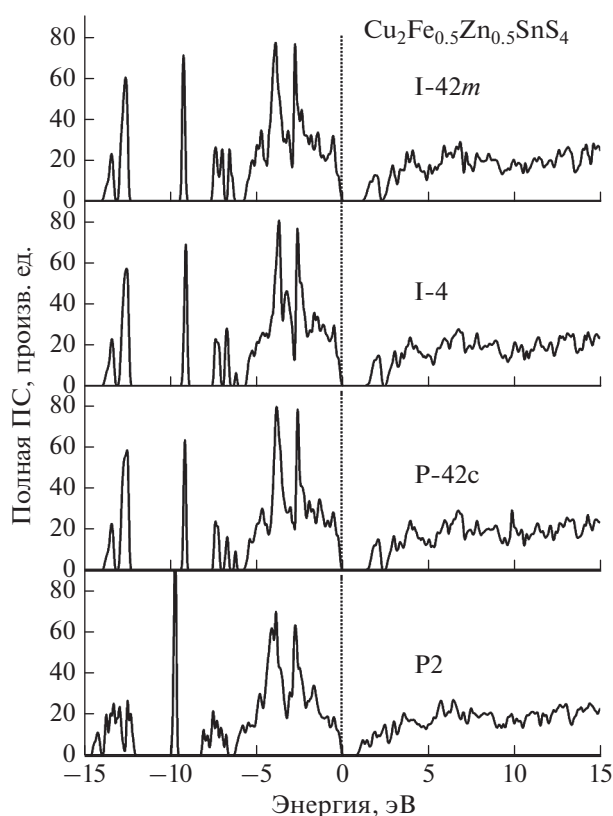


Рис. 4. Полные плотности состояний для разных кристаллографических модификаций.

дены на рис. 4. Во всех расчетах получено полупроводниковое состояние. Ширины запрещенных полос и полные энергии электронной подсистемы для всех рассмотренных структур приведены в табл. 1.

## ВЫВОДЫ

1. Наименьшее значение полной энергии получено для структуры, производной от структуры станнита, что соответствует предположениям, полученным из анализа экспериментальных данных.

Таблица 1. Ширины запрещенных полос и разность полных энергий относительно структуры станнита для разных кристаллических структур

Структура	$E_g$ , эВ	$\Delta E_{\text{tot}}$ , Ридберг $\cdot 10^{-3}$
станнита (I-42m)	1.279	0
кестерита (I-4)	1.445	21.71
P-42c	1.422	23.82
P2	0.906	62.51

2. Полная энергия структуры, производной от структуры кестерита, меньше, чем у структуры, производной от структуры P-42c, всего примерно на 2 милиридберга, что говорит о возможности сосуществования соответствующих структурных фаз.

3. В рамках использованной модели наименее энергетически выгодной является структура производная от структуры P2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vanalakar S.A., Patil P.S., Kim J.H.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V. 182. P. 204.
2. *Ganiel U., Hermon E., Shtrikman S.* // J. Phys. Chem. Solids. 1972. V. 33. P. 1873.
3. *Hall S.R., Szymanski J.T., Stewart J.M.* // Can. Mineral. 1978. V. 16. P. 131.
4. *Bonazzi P., Bindi L., Bernardini G.P., Menchetti S.* // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 639.
5. *Rincyn C., Quintero M., Moreno E. et al.* // Sol. St. Comm. 2011. V. 151. P. 947.
6. *Paier J., Asahi R., Nagoya A., Kresse G.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. Art. № 115126.
7. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
8. *Anisimov V.I., Solovyev I.V., Korotin M.A. et al.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. Art. № 16929.
9. *Tran F., Blaha P.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. Art. № 226401.
10. *Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al.* WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calcul. Crystal Prop. Wien: Karlheinz Schwarz. Techn. Univ., 2018.