

# Оценка ширины запрещенных полос в твердых растворах $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ по рассчитанным полным плотностям электронных состояний

© А.А. Лаврентьев, Б.В. Габрельян, И.Я. Никифоров

Донской государственный технический университет,  
344010 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: sintez@aanet.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2000 г.  
В окончательной редакции 1 декабря 2000 г.)

Методом локального когерентного потенциала рассчитаны локальные парциальные и полные плотности электронных состояний твердых растворов  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  ( $x = 0, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67, 0.83, 1.0$ ) в приближении виртуального кристалла. Параметры кристаллической решетки исследованных халькопиритных твердых растворов рассчитывались по теории Джефа и Зангера с использованием тетраэдрических радиусов Полинга. Проведенная оценка ширины запрещенных полос  $E_g$  показывает линейную зависимость  $E_g$  от концентрации  $x$  серы в анионной подрешетке, что соответствует экспериментальным данным, но сами величины  $E_g$  в расчете получились примерно на 0.5 eV меньше экспериментальных.

Твердые растворы в системе  $\text{CuGaS}_2\text{—CuGaSe}_2$  обладают полной растворимостью, т.е. существуют при любых концентрациях  $x$  серы в анионной подрешетке [1]. Свойства растворов  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  изучались в основном экспериментально, например, спектры фотолюминесценции и отражения исследованы в работах [2,3]. Исследование микротвердости твердых растворов  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  (и ряда других растворов) проведено в [4]. Экспериментальному и теоретическому исследованиям электронной энергетической структуры (ЭЭС) различных халькопиритов типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  и их твердых растворов посвящены работы [5–11].

При расчетах электронной энергетической структуры соединений типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  традиционно проводится ее сопоставление с ЭЭС изоэлектронных и изоэлектронных бинарных соединений типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Большинство бинарных соединений типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  в нормальных условиях кристаллизуются в решетке сфалерита (цинковой обманки), которую можно представить как две гранецентрированные кубические подрешетки, сдвинутые на четверть главной диагонали куба. В такой структуре каждый анион (катион) имеет в качестве ближайших соседей четыре катиона (аниона), которые расположены в вершинах правильного тетраэдра. Вершина валентной полосы во всех халькогенидах  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  формируется в основном [12,13]  $p$ -состояниями аниона, дно полосы проводимости —  $s$ - и  $p$ -состояниями катиона, а также  $p$ - и  $d$ -состояниями аниона.

Твердые растворы  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  кристаллизуются, как и концевые соединения, в решетке халькопирита, которая в первом приближении может быть представлена как удвоенная вдоль оси  $z$  решетка сфалерита (решетка задается двумя параметрами:  $a$  — вдоль осей  $x$  и  $y$ , и  $c = 2a$  — вдоль оси  $z$ ). Но в отличие от сфалерита гранецентрированная катионная подрешетка теперь уже состоит из металлов двух разных типов, т.е. разбивается

на две подрешетки, одна из которых содержит только атомы Cu, а другая — Ga. В результате оказывается нарушенным идеальное тетраэдрическое окружение атома  $\text{C}^{\text{VI}}$ . Это искажение принято задавать двумя параметрами: тетрагональным сжатием, характеризующим отклонение значения параметра решетки  $c$  от  $2a$  (искажение вдоль оси  $z$ ), и значением смещения атома  $\text{C}^{\text{VI}}$  из центра тетраэдра в плоскости  $xy$ . Вершина валентной полосы во всех халькогенидах  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  формируется в основном  $p$ -состояниями неметалла  $\text{C}^{\text{VI}}$  и  $d$ -состояниями благородного металла  $\text{A}^{\text{I}}$  [12,14], дно полосы проводимости —  $s$ -состояниями металла  $\text{B}^{\text{III}}$ ,  $p$ -состояниями атомов  $\text{B}^{\text{III}}$  и  $\text{C}^{\text{VI}}$ , а также  $d$ -состояниями атома  $\text{C}^{\text{VI}}$ . Особенностью тройных соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  является наличие  $d$ -состояний благородного металла у вершины валентной полосы, приводящее к разрешенной симметрии решетки гибридизации  $p$ -состояний неметалла  $\text{C}^{\text{VI}}$  и  $d$ -состояний благородного металла  $\text{A}^{\text{I}}$  ( $d$ - $s$ ,  $p$  резонанс [15]). Эта особенность приводит к резкому уменьшению ширины запрещенной полосы тройных полупроводников типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  по сравнению с бинарными изоэлектронными аналогами типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ .

Изменение параметров решетки твердых растворов  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  находится в соответствии с законом Вегарда [16,17]. Существующие экспериментальные данные указывают также на линейный характер зависимости ширины запрещенной полосы от состава раствора [1,16], которая растет с увеличением содержания серы, что соответствует изменению цвета этих кристаллов от светло-зеленого у  $\text{CuGaS}_2$  до черного у  $\text{CuGaSe}_2$  [17].

## 1. Метод расчета

Кристаллический muffin-tin-потенциал рассчитывался по схеме, предложенной в работе [18]. В этом подходе берутся перекрывающиеся атомные волновые функ-

ции компонентов соединения, вычисляется кристаллическая электронная плотность заряда и по ней строится не только обменная, но и кулоновская часть кристаллического потенциала. Учитывается также электростатический потенциал подрешеток (потенциал Маделунга). Обменная часть потенциала рассчитывается в  $X_\alpha$ -приближении.

Метод локального когерентного потенциала (ЛКП) [19] разрабатывался для расчетов локальных парциальных плотностей состояний неупорядоченных растворов замещения. Он неоднократно использовался нами для расчетов как чистых соединений, так и различных твердых растворов [12–14,20]. Основные формулы метода приведены, например, в [12].

Твердые растворы моделировались эффективными рассеивателями в приближении виртуального кристалла. Подрешетки металлов состоят из реальных рассеивателей, а анионная подрешетка — из эффективных

$$t_l^{\text{eff}}(E) = x t_l^{\text{S}}(E) + (1-x) t_l^{\text{Se}}(E), \quad (1)$$

здесь  $t_l^{\text{S}}$  и  $t_l^{\text{Se}}$  — одноузельные  $t$ -матрицы рассеяния серы и селена соответственно. Для расчета локальных парциальных плотностей электронных состояний серы строится кластер, в центре которого располагается атом серы, а на остальных координационных сферах — атомы металлов и эффективные рассеиватели (вместо атомов серы и селена). Для каждого типа атомов соединения строится свой кластер, а суммарная (полная) плотность состояний получается по формуле

$$n_{\text{tot}}(E) = \sum_l n_l^{\text{Cu}}(E) + \sum_l n_l^{\text{Ga}}(E) + 2 \left( x \sum_l n_l^{\text{S}}(E) + (1-x) \sum_l n_l^{\text{Se}}(E) \right). \quad (2)$$

Джеф и Зангер предложили теорию [21], позволяющую рассчитывать все параметры кристаллической решетки любого халькопирита по атомным радиусам составляющих его элементов. Такой подход позволяет проводить расчеты ЭЭС без использования дополнительной экспериментальной информации о конкретном соединении. Он незаменим в случаях, когда отсутствует экспериментальная информация о значениях параметров кристаллической решетки халькопирита. В настоящей работе кристаллографические параметры всех исследованных растворов (и концевых соединений) рассчитывались по теории Джефа и Зангера с использованием тетраэдрических ковалентных радиусов Полинга ( $r_{\text{tet}}^i$ ). Если обозначить длины связей между соответствующими атомами соединений  $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$  как  $R_{AC}$  и  $R_{BC}$ , то параметры халькопирита вычисляются по следующим

формулам [21]:

$$R_{AC} = r_{\text{tet}}^A + r_{\text{tet}}^C, \quad R_{BC} = r_{\text{tet}}^B + r_{\text{tet}}^C,$$

$$a = \sqrt{\frac{12a^2}{2\beta + \alpha - \sqrt{(2\beta + \alpha)^2 - 18\alpha^2}}},$$

$$\eta = \sqrt{\frac{8(\beta - \alpha)}{3a^2}},$$

$$u = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \sqrt{2\eta^2 - 1}, \quad (3)$$

где  $\alpha = R_{AC}^2 - R_{BC}^2$ ,  $\beta = R_{AC}^2 + R_{BC}^2$ .

Рассчитанные параметры линейно зависят от концентрации серы в анионной подрешетке и примерно на 0.1 Å превышают экспериментальные значения.

Во всех расчетах выбирались кластеры, содержащие около 150 атомов.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рассчитанные полные плотности состояний (ППС) твердых растворов  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  для концентраций серы в анионной подрешетке  $x = 0, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67, 0.83, 1.0$ .

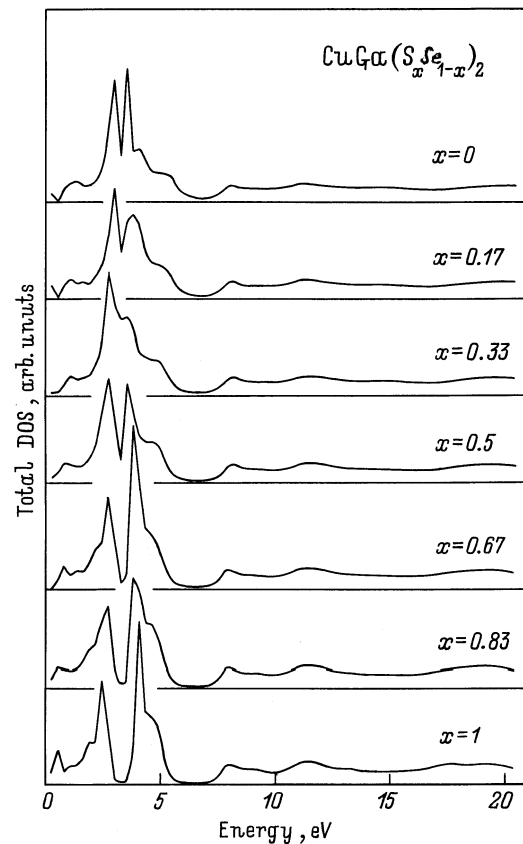
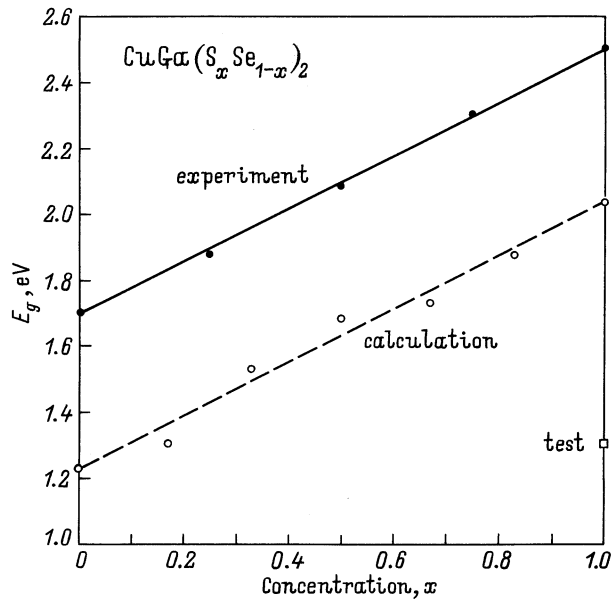
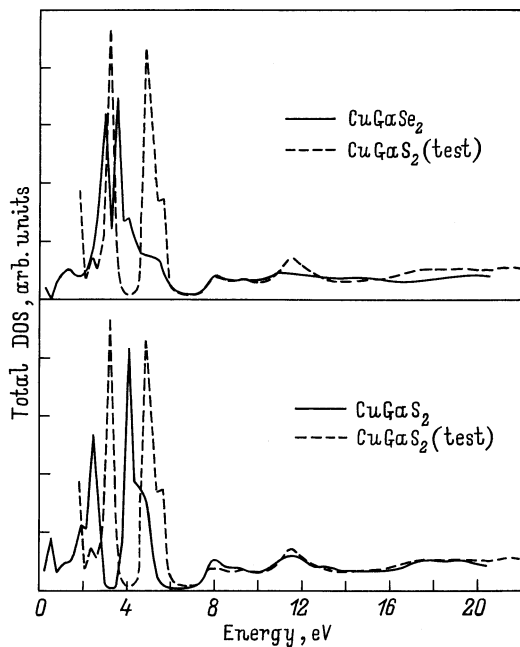


Рис. 1. Рассчитанные полные плотности электронных состояний в твердых растворах  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  для кластеров, состоящих примерно из 150 атомов.



**Рис. 2.** Зависимость ширины запрещенной полосы  $E_g$  в твердых растворах  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  от концентрации серы в анионной подрешетке. Экспериментальные данные взяты из [22].



**Рис. 3.** Рассчитанные полные плотности электронных состояний в  $\text{CuGaSe}_2$  и  $\text{CuGaS}_2$ . Штриховой линией показана полная плотность состояний в  $\text{CuGaS}_2$  с параметрами кристаллической решетки  $\text{CuGaSe}_2$ .

Проведенные расчеты показывают, что замещение селена серой не приводит к появлению новых уровней в запрещенной полосе, но вызывает плавное смещение по энергии вершины валентной полосы (ВВП) и дна зоны проводимости (ДЗП). При этом ВВП смещается в сторону меньших энергий, а ДЗП — в сторону

больших энергий, что и приводит к увеличению ширины запрещенной полосы с увеличением концентрации серы.

По полным плотностям состояний растворов с разной концентрацией  $x$  получена зависимость ширины запрещенной полосы от состава раствора  $E_g(x)$  (рис. 2 и таблица). Эта зависимость имеет линейный характер, что соответствует экспериментальным данным. Может показаться, что результат тривиален, так как кристаллографические параметры меняются по закону Вегарда и ввиду используемого приближения виртуального кристалла вместо одноузельных матриц рассеяния серы и селена используется их линейная комбинация. На самом деле это не так. Проведенные нами методом ЛКП в приближении виртуального кристалла расчеты ЭЭС изоструктурных и изоэлектронных бинарных аналогов твердых растворов  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  — растворов  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  [13] показали, что имеется значительный квадратичный вклад в зависимость  $E_g(x)$ . Кроме качественного определения того, как изменение расстояния Cu–S (или Cu–Se) влияет на ЭЭС соединения (а это основная проблема, связанная с приближением виртуального кристалла, в котором не учитывается различие длин связей Cu–S и Cu–Se), был проведен модельный расчет ЭЭС  $\text{CuGaS}_2$  с кристаллографическими параметрами  $\text{CuGaSe}_2$ . Рассчитанная полная плотность электронных состояний в сравнении с ППС "истинных"  $\text{CuGaS}_2$  и  $\text{CuGaSe}_2$  представлена на рис. 3. Видно, что изменение кристаллографических параметров от  $\text{CuGaS}_2$  к  $\text{CuGaSe}_2$  вызывает смещение вершины валентной полосы и дна полосы проводимости навстречу друг другу, причем такое, что ширина запрещенной полосы  $\text{CuGaS}_2$  совпадает с шириной запрещенной полосы тестового  $\text{CuGaSe}_2$ . При этом форма плотности электронных состояний в валентной полосе практически не меняется у истинного и тестового  $\text{CuGaS}_2$ , но сильно отличается у  $\text{CuGaS}_2$  и  $\text{CuGaSe}_2$  соответственно.

Как видно из рис. 2, полученные значения  $E_g$  меньше, чем экспериментальные. Учитывая результаты тестового расчета, можно связать этот факт с указанным выше отличием использованных параметров кристаллической решетки исследованных халькопиритов от экспериментальных. Действительно, для концевых соединений  $\text{CuGaS}_2$  и  $\text{CuGaSe}_2$  нами проводились расчеты полных

Рассчитанные и экспериментальные значения ширины запрещенных полос  $E_g$  (eV) в твердых растворах  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

Концентрация $x$	Расчет	Эксперимент [22]
0.00	1.23	1.70
0.17	1.31	—
0.25	—	1.87
0.33	1.53	—
0.50	1.68	2.08
0.67	1.73	—
0.75	—	2.29
0.83	1.88	—
1.00	2.04	2.50

плотностей электронных состояний и делались по ним оценки  $E_g$ , которые были ближе к экспериментальным значениям  $E_g$ . Однако сами параметры кристаллической решетки  $\text{CuGaSe}_2$  и в особенности  $\text{CuGaS}_2$ , по данным, например, обзорной статьи [21], имеют значительный разброс в значениях. В этом случае выбор параметров кристаллической решетки становится неоднозначным. Поскольку нас интересовали в основном тенденции в зависимости  $E_g(x)$ , то описанная выше единая схема расчета параметров кристаллической решетки исследуемых халькопиритов и их твердых растворов могла дать лишь одинаковую систематическую абсолютную ошибку в определении  $E_g$ , что и наблюдается на рис. 2.

Полученная разность значений  $E_g$  для концевых соединений как в твердых растворах  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  [13], так и твердых растворах  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  примерно одинакова (0.8 eV). Абсолютное же значение  $E_g$  в  $\text{ZnS}$  равно 3.8 eV, а в  $\text{CuGaS}_2$  равно 2.5 eV, т.е. на 1.3 eV меньше. Для  $\text{ZnSe}$  значение  $E_g$  составляет приблизительно 2.8 eV, а в  $\text{CuGaSe}_2$  —  $E_g = 1.7$  eV, т.е. на 1.1 eV меньше. Наибольшее же отклонение зависимости  $E_g(x)$  в  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  от прямой линии составляет примерно 0.1 eV, т.е. на порядок меньше изменения  $E_g$ . Тем самым доминирующее влияние на поведение  $E_g$  в твердых растворах тройных халькогенидов оказывают те же факторы, которые приводят к ее уменьшению в них по сравнению с двойными аналогами. Таким фактором является  $p$ - $d$  расталкивающее взаимодействие ( $d$ - $s$ ,  $p$  резонанс). Его же влияние на поведение  $E_g$  пропорционально изменению плотности  $p$ -состояний S и Se у вершины валентной полосы, которые меняются линейно с изменением концентрации. Нам представляется, что это и определяет линейный характер зависимости  $E_g$  в твердых растворах  $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ .

## Список литературы

- [1] M. Quintero, C. Rincon, P. Grima. J. Appl. Phys. **65**, 7, 2739 (1989).
- [2] S. Tanaka, S. Kawami, H. Kolayashi, H. Sasakura. Phys. Chem. Sol. **38**, 6, 680 (1977).
- [3] Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Индембот. Современная кристаллография. Т. 2. Наука, М. (1979). 360 с.
- [4] I.V. Bodnar, B.V. Korzum, A.P. Chernyakova. Phys. Stat. Sol. (a) **101**, 409 (1987).
- [5] J.L. Shay, B. Tell. Surf. Sci. **37**, 748 (1973).
- [6] J.E. Jaffe, A. Zunger. Phys. Rev. **B28**, 10, 5822 (1983).
- [7] А.А. Лаврентьев, А.Н. Гусатинский, М.А. Блохин, А.В. Soldatov, I.V. Bodnar, V.A. Letnev. J. Phys. C: Solid Stat. Phys. **20**, 3445 (1987).
- [8] L.K. Samanta, D.K. Ghosh, G.C. Bhar. Phys. Rev. **B33**, 6, 4145 (1986).
- [9] В.Ф. Агекян, Д. Раджаб, А.Ю. Серов. ФТТ **32**, 2, 622 (1990).
- [10] В.Ф. Агекян, Н.В. Орехова, Д. Раджаб, А.Ю. Серов. ФТТ **34**, 7, 2272 (1992).
- [11] Ю.А. Хазитарханов, Л.М. Сусликов, З.П. Гальмаши, В.Ю. Сливка. Квантовая электроника (Киев) **44**, 24 (1993).
- [12] А.А. Лаврентьев, И.Я. Никифоров, А.Б. Колпачев, Б.В. Габрельян. ФТТ **38**, 8, 2347 (1996).
- [13] Б.В. Габрельян, А.А. Лаврентьев, И.Я. Никифоров. ЖСХ **41**, 3, 498 (2000).
- [14] А.А. Лаврентьев, Б.В. Габрельян, И.Я. Никифоров. ЖСХ **41**, 3, 515 (2000).
- [15] E.P. Domashevskaya, V.A. Terekhov. Phys. Stat. Sol. (b) **105**, 2, 121 (1981).
- [16] M. Robbins, J.C. Phillips, V.B. Lambrecht. J. Phys. Chem. Solid. **34**, 1205 (1973).
- [17] И.В. Боднар, Ю.В. Ворошилов, А.И. Лукомский. Неорганические материалы **13**, 5, 921 (1977).
- [18] Г.В. Вольф, В.В. Дякин, В.П. Широковский. ФММ **38**, 5, 949 (1974).
- [19] V.L. Gyorffy. Phys. Rev. **B5**, 6, 2382 (1972).
- [20] Б.В. Габрельян, А.А. Лаврентьев, И.Я. Никифоров. ФТТ **41**, 1, 41 (1999).
- [21] J.E. Jaffe, A. Zunger. Phys. Rev. **B29**, 4, 1822 (1984).
- [22] L.K. Samanta, D.K. Ghosh, G.C. Bhar. Phys. Rev. **B35**, 9, 4519 (1987).