

数据论文

# 新型四元硫族化合物光伏特性的高通量筛选和第一性原理研究\*

康家兴<sup>1)</sup> 严全河<sup>1)</sup> 曹浩宇<sup>1)</sup> 孟威威<sup>2)</sup> 徐飞<sup>1)3)†</sup> 洪峰<sup>1)‡</sup>

1) (上海大学理学院, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)

2) (华南师范大学, 华南先进光电子研究院, 广州 510006)

3) (复旦大学物理系, 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(2024年6月5日收到; 2024年6月25日收到修改稿)

本工作提出了一种对  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  中 Zn 元素异价取代策略, 探讨了新型四元硫族化合物  $A_2M_2M'Q_4$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{In}, \text{Tl}; M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; M' = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ge}, \text{Sn}; Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 作为新型太阳能电池吸收层材料的应用潜力. 利用第一性原理高通量计算, 评估了 1350 种  $A_2M_2M'Q_4$  化合物热力学稳定性、带隙、光谱极限最大效率和声子色散谱等特性. 结果表明, 有 10 种热力学和动力学稳定的候选材料, 它们表现出合适的带隙, 并展现出高的光吸收性能, 光谱极限最大效率的理论值均超过 30%. 它们的电子结构和光学性质类似于  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , 有望应用于高效单结薄膜太阳能电池. 本文数据集可在 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00006> 中访问获取.

**关键词:** 第一性原理, 高通量筛选, 四元硫族化合物, 光伏应用**PACS:** 63.20.dk, 73.50.Pz**DOI:** 10.7498/aps.73.20240795

## 1 引言

在过去的几十年里, 随着全球对清洁能源需求的增加, 太阳能电池作为一种重要的可再生能源受到了广泛关注. 目前, 开发用于太阳能收集的新材料是可再生能源领域的主要研究课题之一. 自第一代硅基太阳能电池问世以来, 研究人员陆续发现了二元硫族化合物碲化镉 ( $\text{CdTe}$ )<sup>[1]</sup>、四元硫族化合物铜铟镓硒 ( $\text{CIGS}$ )<sup>[2]</sup> 和铜锌锡硫 ( $\text{CZTS}$ )<sup>[3]</sup> 以及钙钛矿 (perovskite)<sup>[4]</sup>. 在这些新兴的吸收层材料中, 具有四面体配位结构的半导体材料一直是太阳能电池研究领域的热点之一<sup>[5]</sup>. 其中, 锌黄锡矿 (kesterite) 相的 CZTS 作为一种直接带隙半导体, 因

其较高的光吸收系数、合适的带隙 (1.39—1.52 eV)、元素含量丰富, 在低成本薄膜太阳能电池应用中展现出巨大的优势. 然而, 目前基于 CZTS 材料制备的太阳能电池最高光电转换效率 (PCE) 仅为 14.9%<sup>[3]</sup>, 远低于同为锌黄锡矿相的 CIGS 太阳能电池 23.6% 的 PCE<sup>[6]</sup>. 这种差距主要归因于 CZTS 太阳能电池的开路电压损失 ( $V_{oc}$  deficit) 为 650 mV<sup>[7-9]</sup>, 而 CIGS 太阳能电池的开路电压损失为 500 mV<sup>[10]</sup>. 开路电压损失主要来源于材料内部和界面处的缺陷引起的非辐射复合. 理论研究表明<sup>[11-13]</sup>, 在 CZTS 中,  $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$  反位复合缺陷是主要缺陷, 由于  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Zn}^{2+}$  离子的半径相似 (均为 0.74 Å), 并且  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Zn}^{2+}$  离子具有相同的四面体配位环境, 因此  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  反位缺陷具有较低的形成能, 导致材料容

\* 国家自然科学基金 (批准号: 62350054, 12175131, 12374379) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: feixu@shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: fenghong@shu.edu.cn

易产生  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  反位缺陷. 而  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  是一种深能级的受主缺陷, 因此会作为载流子的非辐射复合中心, 从而降低电池的开路电压. 此外,  $\text{Sn}^{4+}$  的离子半径 (约为 0.69 Å) 也与  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Zn}^{2+}$  接近, 导致材料也容易形成  $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$  的复合缺陷<sup>[11]</sup>. 这些深能级缺陷使得 CZTS 比 CIGS 太阳能电池表现出更多的非辐射复合. 另外, 在 CZTS 中的 3 种阳离子配位数相同, 容易形成大量的缺陷和缺陷簇, 导致带隙尾态较大<sup>[14]</sup>, 也会导致电池效率的下降.

针对上述问题, 从改进 CZTS 的物理性质, 尤其是改善缺陷性质出发, 利用离子尺寸差异更大的同价态元素对 CZTS 中的元素进行部分替代, 是一种最直接且可行的研究方案. 例如, 用  $\text{Ag}^+$  (半径约 1.14 Å) 部分替代  $\text{Cu}^+$ , 可以显著减少  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  反位缺陷, 同时还可以调节能带结构, 但随着 Ag 含量的上升, 材料的性质从 p 型转向 n 型, 这对 CZTS 太阳能电池不利<sup>[15-19]</sup>. 目前利用 Ag 掺杂的 CZTS 制备的电池 PCE 也只达到了 12.5%<sup>[16]</sup>. 同时有研究表明, 将  $\text{Cd}^{2+}$  (半径约 0.92 Å) 掺入 CZTS 后, 可以减少二次相 ZnS 的形成<sup>[20,21]</sup>, 并且可以改善带隙尾态的问题<sup>[22]</sup>. 研究还发现,  $\text{Cd}^{2+}$  的掺杂可以抑制  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  和  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  的反位复合缺陷, 提高载流子浓度, 从而提高电池效率, 但随着 Cd 的含量增大, 材料从锌黄锡矿相转变为黄锡矿 (stannite) 相<sup>[23]</sup>. 目前以掺入 Cd 的 CZTS 制备的电池光电转换效率达到了 12.6%<sup>[24]</sup>. 此外, 有研究人员从材料设计的角度出发, 采取同价态元素替代方案, 设计了新型四元硫族化合物材料, 并进一步研究了其热力学稳定性以及电子结构等性质. 例如, Wang 等<sup>[25]</sup> 通过第一性原理计算, 研究了锌黄锡矿相四元硫族化合物  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  (I 为 Cu; II 为 Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba; IV 为 Ge, Sn, Ti, Zr, Hf; VI 为 O, S, Se, Te) 的热力学稳定性. 研究结果表明当 II 为 Zn, Cd, Hg; VI 为 S, Se, Te 的锌黄锡矿相化合物是稳定的. 而当 II 为 Mg, Ca, Sr, Ba; IV 为 Ti, Zr, Hf 以及 VI 为 O 的锌黄锡矿相化合物是不稳定的, 容易分解成二元或三元的二次相 (secondary phase). 但是在后续的工作<sup>[26-28]</sup> 中, 研究人员成功合成了四元化合物  $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$  和  $\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_4$ . 研究表明, 由于碱土金属  $\text{Ba}^{2+}$  离子半径较大 (约为 1.49 Å),  $\text{Ba}^{2+}$  不再处于四面体配位中心, 因而会形成非锌黄锡矿相的结构. 同时, 第一性原理计算表明<sup>[29-31]</sup>, 在  $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$  ( $\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_4$ ) 中, 由于  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Sn}^{4+}$  仍

然保留了四面体配位环境, 因此它们表现出类似于 CZTS 的电子结构和光学性质. 同时, 由于  $\text{Ba}^{2+}$  的离子性, 相比 CZTS, 它们对缺陷容忍度更高. 计算结果表明, 大多数与 Ba 相关的缺陷由于其较强的离子性表现出较浅的缺陷转变能级. 并且  $\text{Ba}_{\text{Cu}}$  和  $\text{Cu}_{\text{Ba}}$  反位缺陷的形成较高, 材料的主要缺陷与 CIGS 类似, 仍然是浅能级的 Cu 空位 ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ ) 缺陷. 因而该体系可以缓解阳离子无序和带隙尾态的问题. 目前以 CBTS 为吸收层制备的太阳能电池的效率已达到 6.17%<sup>[32]</sup>.

另外, 有研究表明利用异价元素对 CZTS 中的阳离子进行部分替代, 也可以有效改善材料的性能. 如 Du 等<sup>[33]</sup> 将  $\text{Ga}^{3+}$  掺入 CZTSSe, 得到了光电转换效率 12.3% 的 CZTS 太阳能电池. 通过第一性原理计算研究<sup>[33]</sup>, 发现  $\text{Ga}^{3+}$  阳离子优先占据  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$  的晶格位, 可以有效地抑制  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$  深能级受主缺陷. 并且, 掺入  $\text{Ga}^{3+}$  后, 还可以形成如  $\text{Ga}_{\text{Zn}}+\text{Cu}_{\text{Zn}}$  和  $\text{GZ}_{\text{Zn}}+\text{Ga}_{\text{Sn}}$  缺陷-掺杂剂团簇, 可以改善带隙尾态. Kuo 和 Tsega<sup>[34]</sup> 将  $\text{In}^{3+}$  掺入 CZTSe, 制备了 p 型材料  $\text{Cu}_{1.75}\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)\text{Se}_4$  ( $0 < x < 0.6$ ), 实验表明随着 In 掺杂水平增加, 材料载流子浓度先增大后减小, 在  $x = 0.4$  时达到最大, 为  $8.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 表明 In 掺杂可以改善 CZTSe 的电学性能. 除此之外, 碱金属由于其较强的离子性, 普遍显现出较高的缺陷容忍度, 因此碱金属掺杂对 CZTS 性质的影响也逐渐引起了研究人员的关注. 如 Sun 等<sup>[35]</sup> 采用  $\text{Li}^+$  (约 0.59 Å) 和  $\text{Na}^+$  (约 0.99 Å) 的共掺杂策略协同调控 CZTS. 研究发现在掺入 Li 后, 有害的深能级  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  反位缺陷的浓度降低了 8.13%, 而 Na 掺杂后, 良性的  $\text{Na}_{\text{Zn}}$  反位缺陷浓度增大了 36.91%. 因此, Li 和 Na 的协同掺杂会显著提高载流子浓度, 并且界面缺陷浓度降低了一个数量级. Maeda 等<sup>[36]</sup> 通过对碱金属原子在锌黄锡矿相 CZTS 中的扩散机制的研究, 证实了碱金属元素除了可以同价替代  $\text{Cu}^+$  以外, 还可以异价替代  $\text{Zn}^{2+}$ . 研究还表明只有半径较小的  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  离子能进入晶格, 而  $\text{K}^+$  离子由于其离子半径较大 (约为 1.37 Å), 难以替代  $\text{Cu}^+$  或  $\text{Zn}^{2+}$ , 退火时 K 会在晶界以 K-Se 二元化合物的形式析出.

值得注意的是, 采用异价元素替代设计新型太阳能电池材料也是一种可行的策略. 从 ZnS 设计出 CIGS 和从 CIGS 中设计出 CZTS 材料<sup>[37]</sup>, 是采用该设计策略最为成功的例子. 考虑到碱金属离子

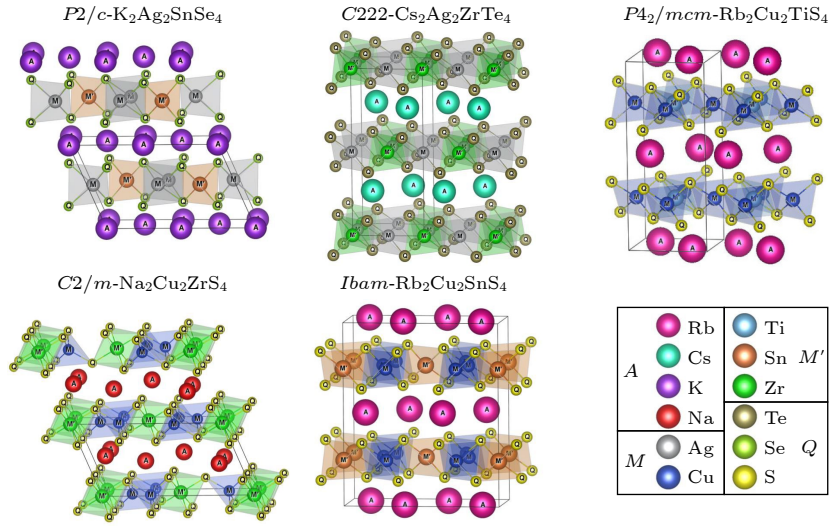

 图 1 5 种四元硫族化合物  $A_2M_2M'Q_4$  原型的晶体结构

 Fig. 1. Five prototypes of  $A_2M_2M'Q_4$ .

较高的缺陷容忍度, 利用碱金属元素对 CZTS 中的 Zn 进行异价替代, 从而设计新型光伏材料, 该设计策略的可行性与材料的物理性质均值得进一步研究. 实际上, 目前实验上已有非锌黄锡矿相的  $Rb_2Cu_2SnS_4$ ,  $Rb_2Cu_2TiS_4$  和  $K_2Ag_2SnSe_4$  等四元硫族化合物被成功地合成<sup>[38-46]</sup>. 其晶体结构如图 1 所示. 以  $Rb_2Cu_2SnS_4$  为例, 这种材料可看作 CZTS 中一个  $Zn^{2+}$  离子被两个  $Rb^+$  碱金属阳离子替代所形成的新化合物. 这种化合物表现出层状结构, 其中一层为  $[CuS_4]$  四面体与  $[SnS_4]$  四面体共享边所构成的  $[Cu_2SnS_4]^{2-}$  的负电层, 这是一种带缺陷的反氧化铅状的结构<sup>[46]</sup>, 另一层则是  $Rb^+$  碱金属阳离子层. 实验测得其带隙为 2.04 eV, 可能适用于光伏发电和光电化学分解水应用<sup>[29]</sup>. 可以看出该类化合物  $A_2M_2M'Q_4$  ( $A = Na, K, Rb, Cs, In, Tl$ ;  $M = Cu, Ag, Au$ ;  $M' = Ti, Zr, Hf, Ge, Sn$ ;  $Q = S, Se, Te$ ) 与 CBTS 类似, 大尺寸的碱金属阳离子会造成 CZTS 晶格产生较大的畸变, 因此这类材料均不会形成锌黄锡矿相. 同时该类材料还保留有四面体结构单元, 因此可能具有与 CZTS 类似的电子结构和光学性质<sup>[31]</sup>. 另外, 由于加入了离子性较强的碱金属, 这类材料可能会具有比 CZTS 更高的缺陷容忍度. 因此, 有必要对该类四元硫族化合物的电子结构、光学等特性进行更深入的研究.

在本工作中, 对目前已知的  $A_2M_2M'Q_4$  四元硫族化合物的结构进行分析, 通过元素替换, 建立了一个包含 1350 种  $A_2M_2M'Q_4$  的材料数据库. 并

对新生成的材料进行了第一性原理高通量计算, 以寻找高效的太阳能电池吸收层材料. 通过计算材料的热力学稳定性、带隙、光谱极限最大效率 (spectroscopic limited maximum efficiency, SLME)、声子散射谱等特性, 筛选出 10 种稳定的、理论光电转换效率超过 30% 的  $A_2M_2M'Q_4$  化合物. 本工作的研究结果为未来  $A_2M_2M'Q_4$  化合物在光伏领域的应用提供了理论基础.

## 2 计算方法

### 2.1 筛选流程

本工作中, 筛选新光伏材料的高通量计算工作流程如图 2 所示. 该流程共分为 3 个部分. 首先为预筛选过程 (pre-screen), 该流程主要目的是通过元素取代, 构建具有合适晶体结构的  $A_2M_2M'Q_4$  材料数据库. 从 Material Project 数据库<sup>[47]</sup> 中获取四元硫族化合物  $A_2M_2M'Q_4$  的初始结构, 并筛选出含有四面体结构单元的晶体结构. Material Project 数据库中获得到的  $A_2M_2M'Q_4$  材料具有 9 种空间群, 它们分别是:  $Rb_2Cu_2SnS_4$ <sup>[38]</sup> (空间群:  $Ibam$ , #72),  $K_2Au_2SnS_4$ <sup>[38]</sup> (空间群:  $P\bar{1}$ , #2),  $Cs_2Au_2SnS_4$ <sup>[39]</sup> (空间群:  $Fddd$ , #70),  $K_2Ag_2SnTe_4$ <sup>[40]</sup> (空间群:  $I42m$ , #121),  $K_2Ag_2SnSe_4$ <sup>[41]</sup> (空间群:  $P2/c$ , #13),  $Rb_2Ag_2GeS_4$ <sup>[42]</sup> (空间群:  $C2/c$ , #15),  $Cs_2Ag_2ZrTe_4$ <sup>[44]</sup> (空间群:  $C222$ , #21),  $Na_2Cu_2ZrS_4$ <sup>[43]</sup> (空间群:  $C2/m$ , #12),  $K_2Cu_2TiS_4$ <sup>[45]</sup> (空间群:  $P4_2/mcm$ , #132).

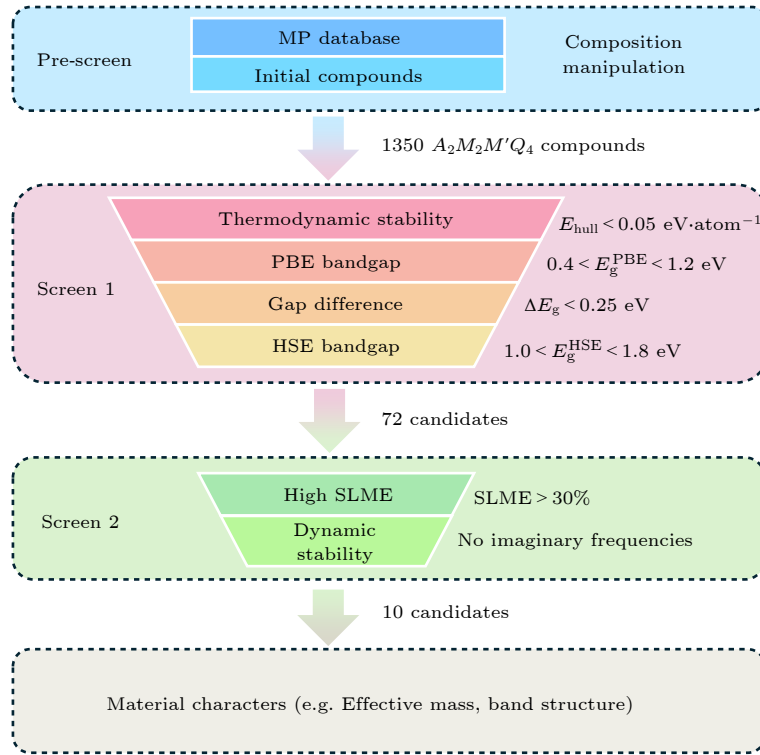


图 2 使用高通量第一性原理计算筛选新材料的工作流程示意图

Fig. 2. Schematic workflow of novel materials' discovery with high-throughput first principle calculations.

如图 1 所示,  $P2/c$ - $K_2Ag_2SnSe_4$ ,  $Ibam$ - $Rb_2Cu_2SnS_4$ ,  $C222$ - $Cs_2Ag_2ZrTe_4$ ,  $P4_2/mcm$ - $K_2Cu_2TiS_4$  和  $C2/m$ - $Na_2Cu_2ZrS_4$  这 5 种具有不同空间群的化合物中, 均存在  $[MQ_4]$  或  $[M'Q_4]$  四面体结构单元. 然后, 我们通过对这 5 种已合成的材料进行同价态元素替代生成新的四元化合物:  $A$  位点用碱金属元素 (Na, K, Rb, Cs) 和 IIIA 族元素 (In, Tl) 进行替换;  $M$  位点用 IB 族元素 (Cu, Ag, Au) 进行替换;  $M'$  位点用 IVB 族元素 (Ti, Zr, Hf) 和 IVA 族元素 (Ge, Sn) 进行替换;  $Q$  位点用 VIA 族元素 (S, Se, Te) 进行替换. 通过该流程我们生成了 1350 个  $A_2M_2M'Q_4$  四元硫族化合物, 接下来将对生成的化合物进行第一性原理计算, 筛选出最具光伏应用前景的材料.

通过第一性原理计算了  $A_2M_2M'Q_4$  硫族化合物的凸包上方能量 (energy above convex hull,  $E_{hull}$ ) 和带隙 ( $E_g^{PBE}$  和  $E_g^{HSE}$ ). 筛选标准为热力学稳定 ( $E_{hull} = 0$ ) 和亚稳定 ( $0 < E_{hull} < 0.05$  eV/atom) 的化合物, 以及 PBE 带隙  $E_g^{PBE}$  范围在 0.4—1.2 eV, 直接带隙与间接带隙的差值  $\Delta E_g < 0.25$  eV, 杂化泛函计算的带隙  $E_g^{HSE}$  为 1.0—1.8 eV.

最后, 针对已筛选出的化合物, 进一步计算了材料的 SLME 和声子色散谱, 最终筛选出 10 个

SLME  $> 30\%$  且动力学稳定 (声子振动模式无虚频) 的化合物.

## 2.2 计算参数

第一性原理计算使用 VASP (Vienna abinitio simulation package) 软件包<sup>[48]</sup>进行. 采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)<sup>[49]</sup> 泛函来计算交换关联能. 电子-离子相互作用通过投影缀点平面波 (projected augmented wave, PAW)<sup>[50]</sup> 赝势进行描述. 所有化合物的平面波基组的能量截断设定为 450 eV.  $K$  点选择为  $\Gamma$ -center 的  $6 \times 6 \times 6$  的  $K$  点网格. 在几何优化过程中, 晶格单元及其内部原子都被完全弛豫, 直到每个原子上的剩余力小于 0.01 eV/Å. 能量收敛标准为  $10^{-5}$  eV. 为了获得准确的能带结构, 采用了包含 25% 的 Hartree-Fock 交换关联能的 HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)<sup>[51]</sup> 杂化泛函. 光学性质的计算使用 PBE 泛函, 并使用剪刀算符将带隙调整至 HSE 水平.  $E_{hull}$  的计算使用 Pymatgen 的 Phase Diagram 模块<sup>[52,53]</sup>, 并根据 Material Project 给出的参考文献<sup>[54]</sup> 进行修正. 声子谱的计算通过 Phonopy 软件包<sup>[55,56]</sup> 辅助

VASP 进行, 我们将原胞扩展至  $2 \times 2 \times 2$  的超晶胞, 并使用有限位移法计算声子色散. 电子有效质量计算使用了 Vaspkit<sup>[57]</sup> 软件包进行处理.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 热力学稳定性与带隙

先对这些新生成的  $A_2M_2M'Q_4$  化合物的能量进行计算, 并根据它们的化学式使用材料数据库 Materials Project 确定可能的分解产物, 并使用其数据计算出  $E_{\text{hull}}$ .  $E_{\text{hull}}$  描述了具有相同化学成分的二次相之间的竞争关系<sup>[58,59]</sup>, 也就是一种材料在这种化学成分下分解为一组最稳定的材料需要的能量. 例如, 对于四元化合物  $A_2M_2M'Q_4$ , 它的  $E_{\text{hull}}$  则可以表示为:  $E_{\text{hull}} = E(A_2M_2M'Q_4) - E_{\text{total}}$  (competing phases), 其中  $E(A_2M_2M'Q_4)$  为四元化合物

$A_2M_2M'Q_4$  的能量,  $E_{\text{total}}$  (competing phases) 为与  $A_2M_2M'Q_4$  化合物具有相同的化学成分的二次相线性组合的最低能量值. 通常情况下,  $E_{\text{hull}} > 0$  的化合物有分解为更稳定的化合物的趋势, 而  $E_{\text{hull}} > 0.05$  eV/atom 的化合物在实验上通常难以合成<sup>[60,61]</sup>. 因此, 我们只考虑具有热力学稳定 ( $E_{\text{hull}} = 0$ ) 和亚稳定 ( $0 < E_{\text{hull}} < 0.05$  eV/atom) 的材料.

在 9 种已报道的化合物中, 8 种材料稳定的结构与实验一致, 如表 1 所示, 说明本工作采取的筛选策略是合理的. 对于  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{ZrS}_4$ , 我们计算得到的新稳定相为 *Ibam*, 其能量低于实验的 *C2/m* 结构, 这两种结构的  $E_{\text{hull}}$  差值为 0.06 eV/atom.

接下来, 对材料的带隙值进行计算. 在高通量计算中, 快速地估计材料的带隙对于加速搜索目标化合物至关重要. 因此, 选择使用 GGA-PBE 泛函计算这类硫族化合物的带隙 ( $E_g^{\text{PBE}}$ ), 如图 3(a)

表 1 四元硫族化合物  $A_2M_2M'Q_4$  实验报道的带隙和结构与本工作的对比  
Table 1. Reported structures and bandgap for  $A_2M_2M'Q_4$  systems.

Compounds	$E_{\text{hull}}/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$	Stable phase		$E_g/\text{eV}$	
		Experiment	This work	Experiment	HSE06
$\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{ZrS}_4$ <sup>[43]</sup>	0.129	<i>C2/m</i>	<i>Ibam</i>	—	0.07
$\text{Cs}_2\text{Ag}_2\text{ZrTe}_4$ <sup>[44]</sup>	0	<i>C222</i>	<i>C222</i>	—	2.08
$\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{SnS}_4$ <sup>[38]</sup>	0.012	<i>Ibam</i>	<i>Ibam</i>	2.08	2.02
$\text{K}_2\text{Ag}_2\text{SnSe}_4$ <sup>[41]</sup>	0	<i>P2/c</i>	<i>P2/c</i>	1.8	1.69
$\text{Cs}_2\text{Ag}_2\text{TiS}_4$ <sup>[45]</sup>	0.001	<i>P4_2/mcm</i>	<i>P4_2/mcm</i>	2.44	2.44
$\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{TiS}_4$ <sup>[45]</sup>	0	<i>P4_2/mcm</i>	<i>P4_2/mcm</i>	—	2.56
$\text{K}_2\text{Cu}_2\text{TiS}_4$ <sup>[45]</sup>	0.002	<i>P4_2/mcm</i>	<i>P4_2/mcm</i>	2.04	2.62
$\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{TiS}_4$ <sup>[45]</sup>	0.002	<i>P4_2/mcm</i>	<i>P4_2/mcm</i>	2.33	2.45
$\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{TiS}_4$ <sup>[45]</sup>	0.001	<i>P4_2/mcm</i>	<i>P4_2/mcm</i>	2.19	2.63

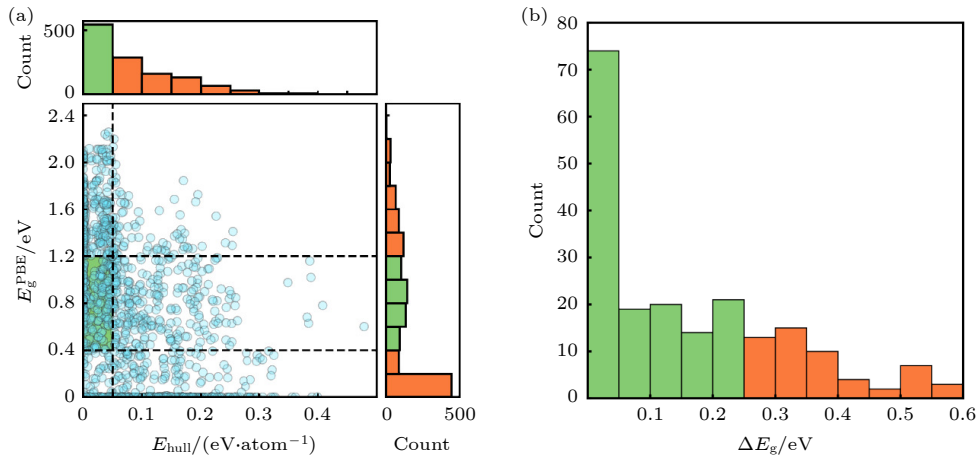


图 3 (a) 1350 种  $A_2M_2M'Q_4$  化合物的  $E_{\text{hull}}$  和  $E_g^{\text{PBE}}$  的散点图和直方图; (b) 202 种化合物的  $\Delta E_g$  直方图

Fig. 3. (a) The scatter plot and histograms of  $E_{\text{hull}}$  and  $E_g^{\text{PBE}}$  for 1350  $A_2M_2M'Q_4$  compounds; (b) histogram of  $\Delta E_g$  for 202 compounds.

所示, 计算结果显示这类化合物的带隙范围在 0—2.4 eV 之间. 由于 PBE 泛函对带隙的低估<sup>[62,63]</sup>, 因此在这一步的筛选中选择  $E_g^{\text{PBE}}$  在 0.4—1.2 eV 范围内的化合物, 从而筛选出了 202 种化合物.

最小直接带隙  $E_g^{\text{direct}}$  和带隙  $E_g$  之间的差异值  $\Delta E_g$  是一个衡量非辐射复合损失的重要指标. 由于直接带隙的特性 ( $\Delta E_g = 0$ ), 直接带隙半导体在光伏领域备受欢迎. 然而, 一些间接带隙材料 ( $\Delta E_g > 0$ ) 也可以是优秀的光伏材料, 例如 Si 和  $\text{MAPbI}_3$ , 尽管它们的光吸收和载流子激发效率不如直接带隙材料高, 但这种差距可以通过增大吸收层厚度来弥补<sup>[64]</sup>, 这表明  $\Delta E_g < 0.25$  eV 的材料也可以是良好的太阳能电池吸收层<sup>[65]</sup>. 我们从 PBE 计算得到的能带结构中分析了这 202 种化合物的  $\Delta E_g$ . 如图 3(b) 所示,  $\Delta E_g < 0.25$  eV 的化合物为 148 种. 然后, 采用杂化泛函 HSE06 对这 148 种材料的电子结构进行了计算, 得到更加准确的带隙值. 从而筛选出 72 种具有合适的带隙值 ( $1.0 \text{ eV} < E_g^{\text{HSE}} < 1.8 \text{ eV}$ ) 的化合物. 表 1 中 HSE06 计算得到的带隙值与实验值符合得很好, 证明了 HSE06 计算的可靠性.

### 3.2 光学计算以及 SLME

接下来, 基于 Shockley-Queisser 理论<sup>[66]</sup>, 计算这 72 种化合物在 AM1.5 G 照明条件下的 SLME<sup>[67]</sup>. 如图 4(a) 所示, 这 72 种化合物的 SLME 与  $E_g^{\text{HSE}}$  之间的关系表明, *Ibam* 和 *P2/c* 空间群的化合物更接近 Shockley-Queisser 极限, 这是因为 *Ibam* 和 *P2/c* 空间群的化合物具有合适的带隙 (1.0—1.6 eV), 带隙差异较小 ( $\Delta E_g < 0.08$  eV). 而其他 3 种空间群的化合物, 由于有较大的  $\Delta E_g$  和较差的吸收光谱, 因此效率不如前两种空间群. *P4<sub>2</sub>/mcm* 空间群的化合物在这 5 种空间群的化合物中效率最低, 主要是因为它们的  $\Delta E_g$  较大 (平均为 0.19 eV), 导致了较大的非辐射复合损失. 另一方面, *C222* 空间群的化合物的效率比 *P4<sub>2</sub>/mcm* 空间群更高, 可能是由于它们相对较小的  $\Delta E_g$  (平均为 0.14 eV). 总体而言, *Ibam* 和 *P2/c* 类型的材料表现出较高的效率, 共有 13 种化合物的 SLME 超过 30%.

为了进一步评估这 13 种材料的光伏应用前景, 通过计算声子色散谱来确定其动力学稳定性. 动力学稳定性反映了系统对原子位移的容忍度<sup>[68]</sup>, 可以通过观察声子谱中是否有虚频来判断. 图 4(b)

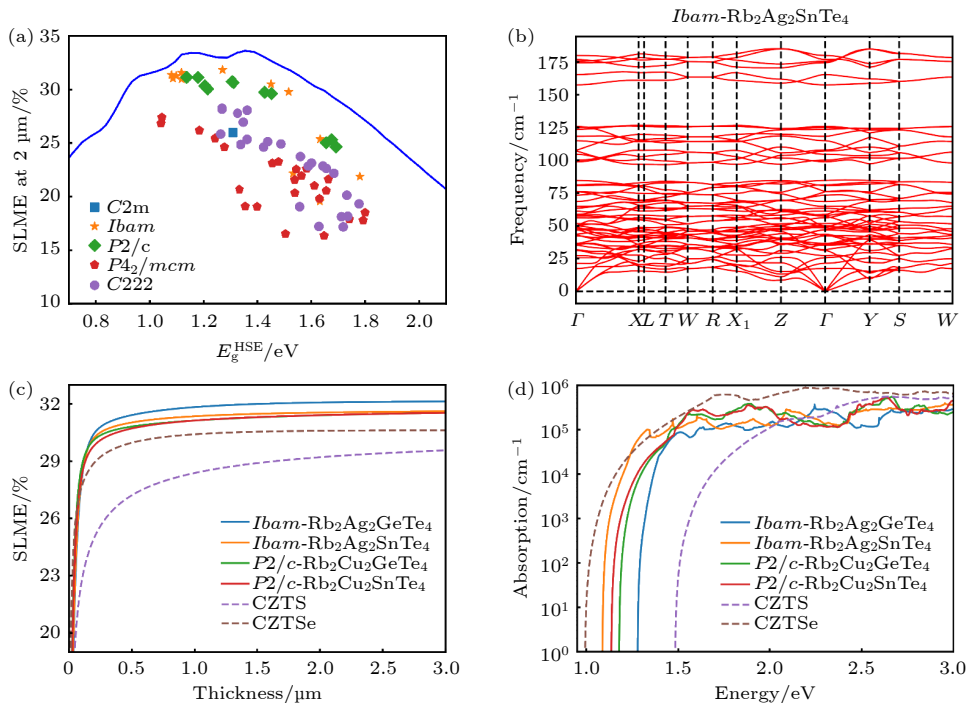


图 4 (a) 72 种化合物在薄膜厚度为 2  $\mu\text{m}$  时的 SLME 与  $E_g^{\text{HSE}}$  的关系图, 蓝线为 Shockley-Queisser 极限; (b) *Ibam-Rb<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub>* 的声子色散谱; 4 种 SLME 超过 31% 的候选材料, CZTS 和 CZTSe 的 (c) SLME 与薄膜厚度的关系和 (d) 光吸收系数

Fig. 4. (a) SLME at 2  $\mu\text{m}$  vs. the HSE bandgap  $E_g^{\text{HSE}}$  for the 72 compounds, the blue curve represents the Shockley-Queisser limit; (b) phonon dispersion of *Ibam-Rb<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>SnTe<sub>4</sub>*; (c) thickness dependent SLME values and (d) optical absorption spectra of the top 4 compounds (SLME > 31%), CZTS and CZTSe.

和补充材料图 S1 (online) 给出了这 13 种材料的声子色散谱. 从图中可以看出, 其中有 7 种材料没有虚频, 表明它们具有良好的动力学稳定性. 有 3 种材料具有显著的虚频, 表明它们是不稳定的. 另外 3 种材料具有较小的虚频, 表明它们是亚稳定的. 补充材料表 S1(online) 给出了 10 种动力学稳定或亚稳定候选材料的带隙和  $E_{\text{hull}}$  等信息. 根据晶体结构的统计分析, 这些 SLME 超过 30% 的化合物都是 *Ibam* 和 *P2/c* 空间群的, 表明这两种空间群的材料比本研究中其他空间群的材料具有更好的光伏性能. 从组成的角度来看, 这 10 中材料中有 9 种材料是碲化物, 1 种硒化物,  $M'$  位上的元素均为 IVA 族元素而没有 IVB 族元素. 希望这些统计结果可以为高性能光伏材料的设计提供灵感.

图 4(c), (d) 展示了 SLME 超过 31% 的 4 种材料的 SLME 与厚度的关系和吸收光谱. 这 4 种材料分别是 *Ibam*- $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$  (31.8%), *Ibam*- $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{SnTe}_4$  (31.6%), *P2/c*- $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{SnTe}_4$  (31.1%) 和 *P2/c*- $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{GeTe}_4$  (31.1%). 相比之下, 这 4 种候选材料的吸收性能优于 CZTS, 在较小的厚度下其 SLME 就可以达到最高值的 90%, 说明这类材料在薄膜太阳能电池中具有良好的应用前景.

### 3.3 能带结构以及载流子有效质量

为了更深入地理解这类材料的电子结构与光学性能, 以评估该类材料的光伏应用价值, 我们进一步对 *Ibam*- $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$  与 *P2/c*- $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{GeTe}_4$  的 HSE06 能带结构和载流子有效质量进行了计算. 如图 5(a) 所示, *Ibam*- $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$  是一种带隙为 1.27 eV 的间接带隙半导体, 其导带底 (CBM) 位于  $\Gamma$  点, 其价带顶 (VBM) 位于  $\Gamma$  点和  $X$  点之间. 但其带隙差异  $\Delta E_g$  只有约 0.01 eV, 略低于  $\text{MAPbI}_3$  的  $\Delta E_g$  值 (0.03 eV)<sup>[69]</sup>, 因而具有良好的光学性能. 态密度图显示其价带顶附近由 Ag-4d 和 Te-5p 轨道贡献, 导带底附近由 Ge-4s 和 Te-5p 轨道贡献. 由于 Rb 的离子性较强, 其在费米能级附近没有明显的贡献. 可以看出, *Ibam*- $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$  和 CBTS 具有类似的电子结构, 其主要原因是两种化合物中均保留了  $[MQ_4]$  和  $[M'Q_4]$  四面体结构单元. 同时, 与 CBTS 类似, 碱金属  $\text{Rb}^+$  离子的加入, 预期可以有效改善材料的缺陷性质<sup>[29,30]</sup>. 同时, 从能带图还可以看出, 导带显示出比价带更大的色散, 意味着电子的运输性质比空穴更好. 这与电子和空穴有效质量的计算结果一致. 从图 5(a) 可以看出, 该材料具有与二维钙钛矿类似的层状结构, 因此材料的有

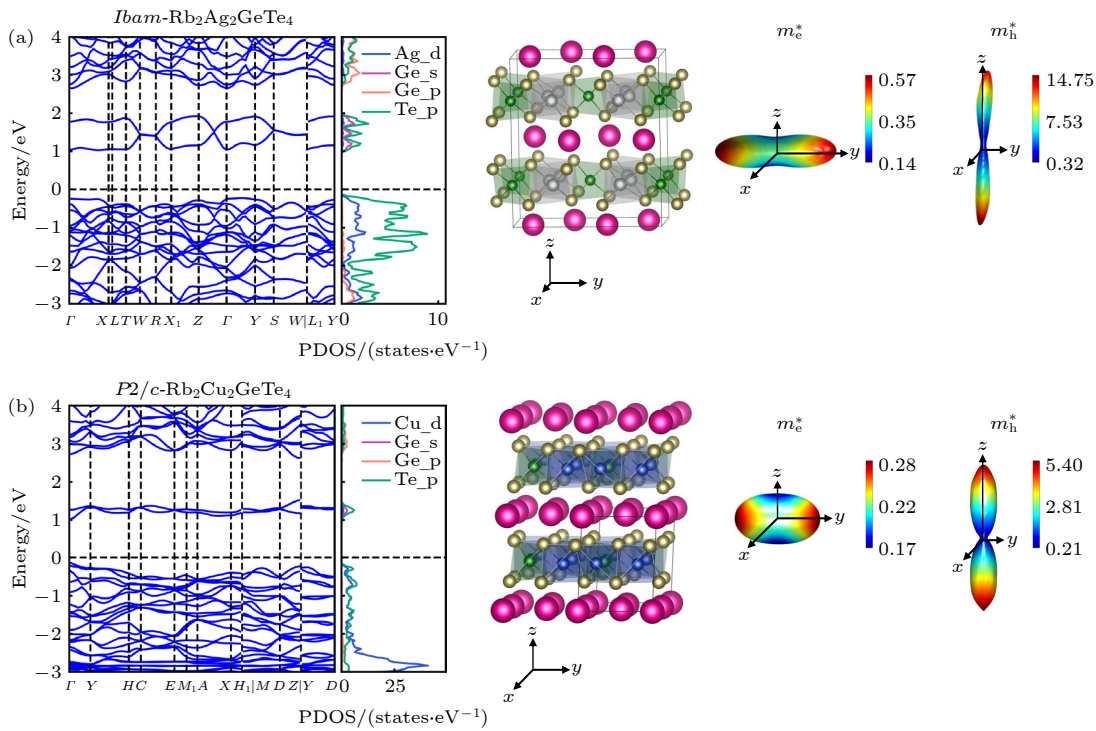


图 5 (a) *Ibam*- $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$ ; (b) *P2/c*- $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{GeTe}_4$  的能带结构、分态密度、晶体结构和载流子有效质量

Fig. 5. Band structure, partial density of states (PDOS), structure and effective mass of (a) *Ibam*- $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$ ; (b) *P2/c*- $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{GeTe}_4$ .

效质量在层内与层间呈现出较为明显的各向异性. 对于电子来说, 其有效质量较小 ( $0.13m_0$ — $0.57m_0$ ), 说明电子沿不同方向都表现出良好的输运特性. 而空穴在层内的有效质量 (约  $0.3m_0$ ) 远小于层间 (约  $14.7m_0$ ), 意味着空穴在层内也具有较好的输运特性. 因此, 在利用该材料制备薄膜太阳能电池器件时, 需要考虑光生载流子沿层内方向抽取. 图 5(b) 给出了  $P2/c$ - $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{GeTe}_4$  的计算结果. 从能带图可以看出该材料是一种带隙为 1.18 eV 的直接带隙半导体, 它的 CBM 和 VBM 都处在  $\Gamma$  点. 同样该材料的电子结构也与 CBTS 类似. 态密度图显示 Rb 对 CBM 和 VBM 均没有明显贡献. VBM 主要由 Cu-3d 和 Te-5p 轨道贡献, CBM 主要由 Ge-4s 和 Te-5p 轨道贡献. 这种材料的各向异性相对于  $Ibam$ - $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$  更弱, 有可能是层间的相互作用更强所导致. 其输运性质与  $Ibam$ - $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$  类似, 即电子在各个方向均表现出良好的输运性质, 而空穴在层内具有良好的输运性质. 本工作筛选出的其他 SLME 超过 31% 具有  $P2/c$  和  $Ibam$  相的材料, 也呈现出类似的电子结构和载流子输运性质, 如补充材料图 S4(online) 所示. 为了进一步了解电子相互作用, 我们还计算了这 4 种化合物的晶体轨道哈密顿布局函数 (COHP)<sup>[70]</sup>, 如补充材料图 S5 (online) 所示. 费米能级附近的价带顶主要由反键态 ( $-\text{COHP} < 0$ ) 组成, 导带底附近也表现出明显的反键态. 这种价带和导带边缘附近出现的反键态表明了它们可能具有良好的缺陷容忍度<sup>[71,72]</sup>, 这种特性可以抑制由缺陷引起的非辐射载流子复合, 使得这种太阳能电池吸收层在存在缺陷的情况下仍然保持其良好的性能<sup>[73,74]</sup>.

## 4 结 论

本工作提出了一种基于第一性原理计算和高通量搜索的筛选策略, 以评估四元硫族化合物  $A_2M_2M'Q_4$  的电子结构与光学性质. 通过对 5 种原型结构进行元素替换, 建立了一个包含 1350 种  $A_2M_2M'Q_4$  化合物的材料数据库. 第一性原理计算表明 543 种材料具有良好的热力学稳定性, 在此基础上, 针对具有光伏应用前景的材料进行筛选, 最终确定了 10 种太阳能电池吸收层的候选材料. 计算结果表明, 这些候选材料具有良好的热力学稳定性 ( $E_{\text{hull}} < 0.01$  eV/atom)、理想的带隙 (1.0—1.5 eV)、

微小的带隙差异 ( $\Delta E_g < 0.04$  eV)、较高的可见光吸收系数 ( $10^4$ — $10^6$   $\text{cm}^{-1}$ ) 以及较低的载流子有效质量 ( $m^* < m_0$ ), 其 SLME 均超过 30%. 它们的电子结构和光学性质与 CZTS 材料相似, 但由于引入了离子性较强的碱金属阳离子, 可能展现出比 CZTS 更高的缺陷容忍度. 这些发现为开发更高效、更稳定的太阳能电池材料提供了新的方向. 未来的研究可以进一步探索这些材料的实际制备和器件性能, 以验证其在实际应用中的可行性. 我们计算得到的  $A_2M_2M'Q_4$  化合物数据集也能成为将来机器学习等工作的数据基础.

## 数据可用性声明

本论文的关联数据可以在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00006> 中获取.

感谢上海大学高效能计算中心、上海智能计算系统工程研究中心 (项目编号: 19DZ2252600) 提供的计算资源和技术支持.

## 参考文献

- [1] Gloeckler M, Sankin I, Zhao Z 2013 *IEEE J. Photovolt.* **3** 1389
- [2] Sobayel K, Shahinuzzaman M, Amin N, Karim M R, Dar M A, Gul R, Alghoul M A, Sopian K, Hasan A K M, Akhtaruzzaman M 2020 *Sol. Energy* **207** 479
- [3] Zhou J Z, Xu X, Wu H J, Wang J L, Lou L C, Yin K, Gong Y C, Shi J J, Luo Y H, Li D M, Xin H, Meng Q B 2023 *Nat. Energy* **8** 526
- [4] Zhang Z F, Yuan X, Lu Y S, He D M, Yan Q H, Cao H Y, Hong F, Jiang Z M, Xu R, Ma Z Q, Song H W, Xu F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 098803
- [5] Wang J, Chen H, Wei S H, Yin W J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806593
- [6] Keller J, Kiselman K, Donzel Gargand O, Martin N M, Babucci M, Lundberg O, Wallin E, Stolt L, Edoff M 2024 *Nat. Energy* **9** 467
- [7] Todorov T K, Tang J, Bag S, Gunawan O, Gokmen T, Zhu Y, Mitzi D B 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 34
- [8] Wang K, Gunawan O, Todorov T, Shin B, Chey S J, Bojarczuk N A, Mitzi D, Guha S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 143508
- [9] Mitzi D B, Gunawan O, Todorov T K, Wang K, Guha S 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1421
- [10] Niki S, Contreras M, Repins I, Powalla M, Kushiya K, Ishizuka S, Matsubara K 2010 *Prog. Photovoltaics* **18** 453
- [11] Chen S Y, Walsh A, Gong X G, Wei S H 2013 *Adv. Mater.* **25** 1522
- [12] Shin D, Saporov B, Mitzi D B 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602366
- [13] Chen S Y, Yang J H, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2010



- Phys. Rev. B* **81** 245204
- [14] Rey G, Larramona G, Bourdais S, Choné C, Delatouche B, Jacob A, Dennler G, Siebentritt S 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **179** 142
- [15] Gershon T, Lee Y S, Antunez P, Mankad R, Singh S, Bishop D, Gunawan O, Hopstaken M, Haight R 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502468
- [16] Gong Y C, Qiu R C, Niu C Y, Fu J J, Jedlicka E, Giridharagopal R, Zhu Q, Zhou Y G, Yan W B, Yu S T, Jiang J J, Wu S X, Ginger D S, Huang W, Xin H 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2101927
- [17] Chagarov E, Sardashti K, Kummel A C, Lee Y S, Haight R, Gershon T S 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 104704
- [18] Yuan Z K, Chen S Y, Xiang H, Gong X G, Walsh A, Park J S, Repins I, Wei S H 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 6733
- [19] Zhang J, Liao J, Shao L X, Xue S W, Wang Z G 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 083101
- [20] Su Z, Tan J M R, Li X, Zeng X, Batabyal S K, Wong L H 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500682
- [21] Bao W, Sachuronggui, Qiu F Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 127102
- [22] Yan C, Sun K, Huang J, Johnston S, Liu F, Veetil B P, Sun K, Pu A, Zhou F, Stride J A, Green M A, Hao X 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 930
- [23] Luan H M, Yao B, Li Y F, Liu R J, Ding Z H, Zhang Z Z, Zhao H F, Zhang L G 2021 *J. Alloy. Compd.* **876** 160160
- [24] Su Z H, Liang G X, Fan P, Luo J T, Zheng Z H, Xie Z G, Wang W, Chen S, Hu J G, Wei Y D, Yan C, Huang J L, Hao X J, Liu F Y 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000121
- [25] Wang C C, Chen S Y, Yang J H, Lang L, Xiang H J, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2014 *Chem. Mater.* **26** 3411
- [26] Shin D, Saparov B, Zhu T, Huhn W P, Blum V, Mitzi D B 2016 *Chem. Mater.* **28** 4771
- [27] Ge J, Yu Y, Yan Y F 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 583
- [28] Chen Z, Sun K W, Su Z H, Liu F Y, Tang D, Xiao H R, Shi L, Jiang L X, Hao X J, Lai Y Q 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 3420
- [29] Hong F, Lin W, Meng W W, Yan Y F 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 4828
- [30] Xiao Z W, Meng W W, Li J V, Yan Y F 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 29
- [31] Zhu T, Huhn W P, Wessler G C, Shin D, Saparov B, Mitzi D B, Blum V 2017 *Chem. Mater.* **29** 7868
- [32] Teymur B, Kim Y, Huang J, Sun K, Hao X, Mitzi D B 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2201602
- [33] Du Y C, Wang S S, Tian Q W, Zhao Y C, Chang X H, Xiao H Q, Deng Y Q, Chen S Y, Wu S X, Liu S Z 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2010325
- [34] Kuo D H, Tsega M 2014 *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 035801
- [35] Sun Q Z, Shi C, Xie W H, Li Y F, Zhang C X, Wu J H, Zheng Q, Deng H, Cheng S Y 2024 *Adv. Sci.* **11** 2306740
- [36] Maeda T, Kawabata A, Wada T 2015 *Phys. Status Solidi. Conf.* **12** 631
- [37] Chen S, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 165211
- [38] Liao J H, Kanatzidis M G 1993 *Chem. Mater.* **5** 1561
- [39] Löken S, Tremel W 1998 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** 1588
- [40] Li J, Guo H Y, Proserpio D M, Sironi A 1995 *J. Solid State Chem.* **117** 247
- [41] Chen X A, Huang X Y, Fu A H, Li J, Zhang L D, Guo H Y 2000 *Chem. Mater.* **12** 2385
- [42] An Y, Baiyin M, Liu X, Ji M, Jia C, Ning G 2004 *Inorg. Chem. Commun.* **7** 114
- [43] Mansuetto M F, Ibers J A 1995 *IEEE J. Solid-State Circuit* **117** 30
- [44] Pell M A, Ibers J A 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 6284
- [45] Huang F Q, Ibers J A 2001 *Inorg. Chem.* **40** 2602
- [46] Sun B H, He J Q, Zhang X, Bu K J, Zheng C, Huang F Q 2017 *J. Alloy. Compd.* **725** 557
- [47] Jain A, Ong S P, Hautier G, Chen W, Richards W D, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson K A 2013 *APL Mater.* **1** 011002
- [48] Hafner J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2044
- [49] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [50] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [51] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C, Ángyán J G 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 154709
- [52] Ong S P, Wang L, Kang B, Ceder G 2008 *Chem. Mater.* **20** 1798
- [53] Ong S P, Jain A, Hautier G, Kang B, Ceder G 2010 *Electrochem. Commun.* **12** 427
- [54] Wang A, Kingsbury R, McDermott M, Horton M, Jain A, Ong S P, Dwaraknath S, Persson K A 2021 *Sci Rep* **11** 15496
- [55] Togo A 2022 *J. Phys. Soc. Jpn.* **92** 012001
- [56] Togo A, Chaput L, Tadano T, Tanaka I 2023 *J. Phys. : Condens. Matter* **35** 353001
- [57] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [58] Jin H, Zhang H, Li J, Wang T, Wan L, Guo H, Wei Y 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 5211
- [59] Singh A K, Montoya J H, Gregoire J M, Persson K A 2019 *Nat. Commun.* **10** 443
- [60] Liu Y T, Li X B, Zheng H, Chen N K, Wang X P, Zhang X L, Sun H B, Zhang S 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2009803
- [61] Sun W, Dacek S T, Ong S P, Hautier G, Jain A, Richards W D, Gamst A C, Persson K A, Ceder G 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600225
- [62] Morales García Á, Valero R, Illas F 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 18862
- [63] Tran F, Blaha P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 226401
- [64] Zeng L, Yi Y, Hong C, Liu J, Feng N, Duan X, Kimerling L C, Alamariu B A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 111111
- [65] Gan Y, Miao N, Lan P, Zhou J Z, Elliott S R, Sun Z 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 5878
- [66] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [67] Yu L, Zunger A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 068701
- [68] Wang V, Tang G, Liu Y C, Wang R T, Mizuseki H, Kawazoe Y, Nara J, Geng W T 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 11581
- [69] Zheng F, Tan L Z, Liu S, Rappe A M 2015 *Nano Lett.* **15** 7794
- [70] Deringer V L, Tchougréeff A L, Dronskowski R 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 5461
- [71] Yang D W, Lv J, Zhao X G, Xu Q L, Fu Y H, Zhan Y Q, Zunger A, Zhang L J 2017 *Chem. Mater.* **29** 524
- [72] Yamada Y, Nakamura T, Endo M, Wakamiya A, Kanemitsu Y 2015 *IEEE J. Photovolt.* **5** 401
- [73] Pandey M, Rasmussen F A, Kuhar K, Olsen T, Jacobsen K W, Thygesen K S 2016 *Nano Lett.* **16** 2234
- [74] Wexler R B, Gautam G S, Stechel E B, Carter E A 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 13212

## DATA PAPERS

# Photovoltaic properties of novel quaternary chalcogenides based on high-throughput screening and first-principles calculations\*

Kang Jia-Xing<sup>1)</sup> Yan Quan-He<sup>1)</sup> Cao Hao-Yu<sup>1)</sup> Meng Wei-Wei<sup>2)</sup>  
 Xu Fei<sup>1)3)†</sup> Hong Feng<sup>1)‡</sup>

1) (*Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)

3) (*State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

( Received 5 June 2024; revised manuscript received 25 June 2024 )

## Abstract

In recent decades, the demand for clean energy has promoted extensive research on solar cells as a key renewable energy source. Among the various emerging absorber layer materials, Kesterite-type semiconductors have aroused significant interest. Especially, Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) stands out as a promising candidate for low-cost thin-film solar cells due to its direct bandgap, high optical absorption coefficient, suitable bandgap (1.39–1.52 eV), and abundance of constituent elements. However, the power conversion efficiency (PCE) of CZTS-based solar cells currently lags behind that of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) cells, mainly due to insufficient open-circuit voltage caused by a large number of disordered cations and defect clusters, resulting in non-radiative recombination and band-tail states.

To address these challenges, partial or complete cation substitution has become a viable strategy for altering the harmful defects in CZTS. This study proposes a heterovalent substitution of Zn in CZTS and explores the potential of novel quaternary chalcogenide compound  $A_2M_2M'Q_4$  ( $A = \text{Na, K, Rb, Cs, In, Tl}$ ;  $M = \text{Cu, Ag, Au}$ ;  $M' = \text{Ti, Zr, Hf, Ge, Sn}$ ;  $Q = \text{S, Se, Te}$ ) as absorbers for solar cells. By substituting elements in five prototype structures, a comprehensive material database comprising 1350  $A_2M_2M'Q_4$  compounds is established.

High-throughput screening and first-principles calculations are used to evaluate the thermodynamic stabilities, band gaps, spectroscopic limited maximum efficiencies (SLMEs), and phonon dispersions of these compounds. Our research results indicate that 543 compounds exhibit thermodynamic stability ( $E_{\text{hill}} < 0.01$  eV/atom), 202 compounds possess suitable band gaps (1.0–1.5 eV), and 10 compounds meet all the criteria for thermodynamic and dynamic stability, suitable band gaps, and high optical absorption performance ( $10^4$ – $10^6$   $\text{cm}^{-1}$ ), with theoretical SLME values exceeding 30%.

Notably, *Ibam*- $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$  exhibits the highest SLME (31.8%) in these candidates, featuring a band gap of 1.27 eV and a small carrier effective mass ( $< m_0$ ). The electronic structures and optical properties of these compounds are comparable to those of CZTS, which makes them suitable for highly efficient single-junction thin-film solar cells.

All the data presented in this work can be found at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00006>.

**Keywords:** first-principles calculations, high-throughput screening, chalcogenides, photovoltaic performance

**PACS:** 63.20.dk, 73.50.Pz

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240795

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62350054, 12175131, 12374379).

† Corresponding author. E-mail: [feixu@shu.edu.cn](mailto:feixu@shu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [fenghong@shu.edu.cn](mailto:fenghong@shu.edu.cn)

## 新型四元硫族化合物光伏特性的高通量筛选和第一性原理研究

康家兴 严全河 曹浩宇 孟威威 徐飞 洪峰

### Photovoltaic properties of novel quaternary chalcogenides based on high-throughput screening and first-principles calculations

Kang Jia-Xing Yan Quan-He Cao Hao-Yu Meng Wei-Wei Xu Fei Hong Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 176301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240795

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240795>

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

二维 $\text{Nb}_2\text{SiTe}_4$ 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  $\text{Nb}_2\text{SiTe}_4$ -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

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

物理学报. 2021, 70(20): 207305 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210145>

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>

CuSe表面修饰的第一性原理研究

First-principles study of surface modification of CuSe

物理学报. 2023, 72(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230093>

一维carbyne链原子键性质应变调控的第一性原理研究

First-principles study of atomic bond nature of one-dimensional carbyne chain under different strains

物理学报. 2020, 69(24): 246802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201231>

单层 $\text{CrI}_3$ 电荷输运性质和光学性质应变调控的第一性原理研究

First-principles study of strain-tunable charge carrier transport properties and optical properties of  $\text{CrI}_3$  monolayer

物理学报. 2022, 71(20): 207102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221019>