

УДК 544.225.22, 544.225.32

PACS 31.10.+z, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq

DOI: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.12-22>

Д.И. Блецкан, В.В. Вакульчак, А.В. Лукач, И.П. Студеняк
 Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
 e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Ag_2SiS_3

Впервые *ab initio* методом функционала плотности в LDA и LDA+U-приближениях рассчитаны энергетическая зонная структура, полная и парциальные плотности состояний кристалла Ag_2SiS_3 . Данный кристалл является непрямозонным полупроводником с рассчитанной в LDA+U-приближении шириной запрещенной зоны $E_{gd} = 2.55$ эВ. Валентная зона Ag_2SiS_3 содержит четыре энергетически обособленные связки заполненных зон. Особенностью строения электронно-энергетической структуры кристалла Ag_2SiS_3 является гибридизация *d*-состояний атомов Ag, с делокализованными валентными состояниями *p*-симметрии атомов серы в относительной близости к вершине валентной зоны.

Ключевые слова: электронная зонная структура, плотность состояний, теория функционала плотности, пространственное распределение валентного заряда, химическая связь.

Введение

Дисульфид кремния используется в качестве базового материала при синтезе широкого класса суперионных тройных кристаллических и стеклообразных соединений, образующихся в квазибинарных системах $\text{A}_2^{\text{I}}\text{S}-\text{SiS}_2$ (где $\text{A}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$). Впервые фазовая диаграмма квазибинарного разреза $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ изучена в [1] и сообщается о существовании трех соединений: Ag_2SiS_3 , Ag_8SiS_6 и $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{S}_7$. В последующих работах [2–5] подтверждается наличие в этой системе соединений Ag_2SiS_3 , Ag_8SiS_6 и соединения состава $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$. При многообразии серебросодержащих соединений в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ их особые свойства во многом обусловлены высокой подвижностью атомов серебра, которая, в свою очередь, определяется особенностями электронного строения валентных оболочек $4d^{10}5s^1$, имеющих близкие энергии, при различной степени пространственной локализации указанных соединений.

Кроме того, дисульфид кремния образует стекла с сульфидом серебра в интервале составов от 50 до 60 мол.%

Ag_2S , т.е. включая и состав Ag_2SiS_3 [6]. При нормальных условиях электропроводность стеклообразного дисульфида кремния не превышает $10^{-15} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. При сплавлении SiS_2 с Ag_2S и формировании стекол $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$ их электропроводность увеличивается более чем в 10^{10} раз. Так, проводимость стекла $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.6}(\text{SiS}_2)_{0.4}$ составляет $2.45 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [7]. В отличие от стеклообразных соединений $\text{A}_2^{\text{I}}\text{SiS}_3$, содержащих литий и натрий, с чисто ионным механизмом проводимости, серебро-содержащие стекла $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{SiS}_2)_{1-x}$, имеют смешанный ионно-электронный тип проводимости. Для стекла состава $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.6}(\text{SiS}_2)_{0.4}$ ионная составляющая проводимости равна $2.49 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а электронная – $6 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [7]. Высокая ионная проводимость этих материалов делает их привлекательными как для прикладных задач, в частности, в качестве твердых электролитов для нового поколения ионных источников тока, так и интересными для фундаментальных исследований. Все это стимулирует дальнейшее изучение их физических свойств, понимание природы которых

невозможное без детального исследования электронно-энергетической структуры. Знание электронной структуры Ag_2SiS_3 поможет установить характер химической связи между Ag и S, что необходимо для правильного описания локальной структуры стекла и механизма ионной проводимости. Поэтому исследования электронного строения серебрясодержащих соединений, в том числе и Ag_2SiS_3 , являются достаточно актуальными.

В данной работе в рамках теории функционала плотности в приближениях LDA и LDA+U проведены расчеты энергетической зонной структуры, полной и локальных парциальных плотностей состояний и пространственного распределения электронной плотности кристалла Ag_2SiS_3 .

Кристаллическая структура Ag_2SiS_3

Ag_2SiS_3 кристаллизуется в моноклинной структуре, симметрия которой описывается пространственной группой $P2_1/c$ с параметрами решетки:

$a = 6.6709 \text{ \AA}$, $b = 6.6567 \text{ \AA}$, $c = 13.1748 \text{ \AA}$, $\beta = 118.658^\circ$ [8]. Количество формульных единиц 16, а количество атомов в элементарной ячейке равно 24 (8 атомов Ag, 4 атома Si и 12 атомов S). Экспериментальные и релаксированные значения параметров решетки и координат атомов приведены в таблице. Кристаллическая структура Ag_2SiS_3 сформирована из изолированных двояных тетраэдров $[\text{Si}_2\text{S}_6]$, состоящих из двух тетраэдров $[\text{SiS}_4]$ (Si–S 2.08–2.14 \AA), соединенных между собой общими ребрами (рис. 1, а). Изолированные двояные тетраэдры $[\text{Si}_2\text{S}_6]$ формируют блоки, параллельно плоскости XY. Посередине между блоками расположены атомы Ag1, которые также имеют тетраэдрическое окружение (Ag–S 2.52–2.79 \AA), а для атомов Ag2 (вытянутых поляризацией блоков) имеет место треугольная координация (Ag–S 2.51–2.56 \AA) (рис. 1, б). Такое пространственное расположение атомов серебра указывает на сильную анизотропию ионной составляющей электропроводности,

Таблица

Экспериментальные и оптимизированные значения параметров и координаты атомов кристаллической структуры Ag_2SiS_3

Сингония, пространственная группа, число формульных единиц	Параметры элементарной ячейки, \AA	Координаты атомов				Позиции Wyckoffa	Литература
		Атом	x	y	z		
Моноклинная, $C_{2h}^5 - P2_1/c$, $Z = 16$	$a = 6.6709$ $b = 6.6567$ $c = 13.1748$ $\beta = 118.658^\circ$	Ag1	0.22420	0.47970	0.25150	4e	[8]
		Ag2	0.51290	0.10590	0.38680		
		Si	0.16000	0.14980	0.00700		
		S1	0.12360	0.20030	0.35640		
		S2	0.14960	0.66890	0.48190		
		S3	0.44300	0.24680	0.15780		
	$a = 6.4358$ $b = 6.4871$ $c = 13.0962$ $\beta = 117.425^\circ$	Ag1	0.24428	0.46238	0.24651	4e	Теория LDA
		Ag2	0.51245	0.11194	0.39563		
		Si	0.15799	0.15758	0.00088		
		S1	0.45326	0.25194	0.15586		
		S2	0.14906	0.67261	0.47534		
		S3	0.10734	0.19526	0.34680		

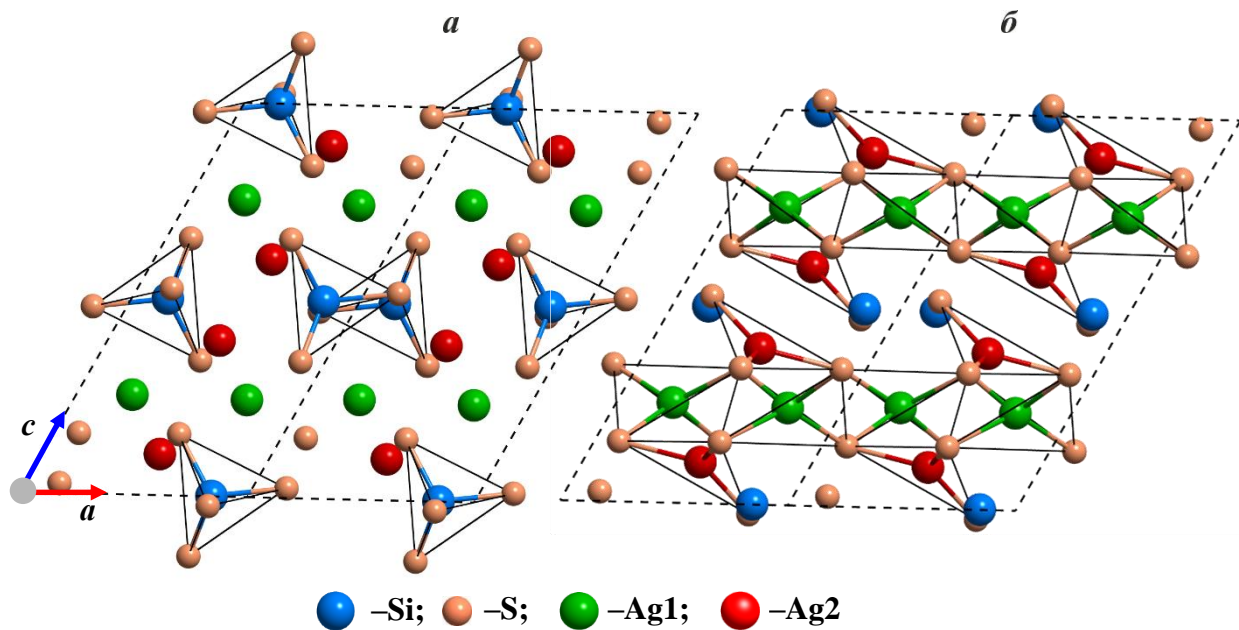


Рис. 1. Кристаллическая структура Ag_2SiS_3 , с выделенными структурными единицами.

а именно, ионная проводимость вдоль плоскости XY должна быть большей, чем в других направлениях.

Метод расчета

Расчеты энергетической зонной структуры выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) [9, 10] с использованием обменно-корреляционных потенциалов в приближениях локальной плотности (LDA). Как известно, расчеты в рамках приближения LDA дают заниженные значения ширины запрещенной зоны. Для более корректного описания электронного спектра необходимо учитывать кулоновское взаимодействие, что может быть достигнуто в методах, основанных на теории функционала электронной плотности, но учитывающих внутриатомные кулоновские и обменные взаимодействия в рамках так называемого LDA+U-приближения [11]. Величина кулоновского параметра U была рассчитана методом линейного отклика, описанного в работе [12]. Расчеты проводились с использованием программного пакета SIESTA [13, 14].

Полная и парциальные плотности электронных состояний определялись модифицированным методом тетраэдров, для которого спектр энергии и волновые

функции рассчитывались на k -сетке, содержащей 45 точек [15, 16].

Электронная структура и плотность состояний

Расчет зонной структуры кристалла Ag_2SiS_3 проводился в точках высокой симметрии и вдоль линий между ними в зоне Бриллюэне моноклинной решетки (рис. 2).

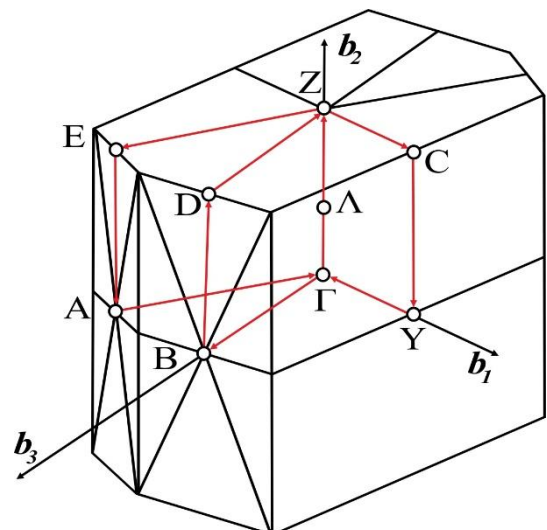


Рис. 2. Зона Бриллюэна для моноклинного Ag_2SiS_3 .

Рассчитанная в LDA+U-приближении без учета спин-орбитального взаимодействия зонная структура Ag_2SiS_3 приведена на рис. 3. За начало отсчета

енергии принята вершина валентной зоны. Остановимся на важнейших особенностях зонной структуры рассматриваемого кристалла. В Ag_2SiS_3 полностью заполненными являются 88 энергетических зон, объединенных в четыре хорошо разделенные по энергиям полосы состояний. Уровень Ферми находится в запрещенной зоне, что свидетельствует об его принадлежности к полупроводникам.

Информацию о вкладах атомных орбиталей в кристаллические состояния в Ag_2SiS_3 дают расчеты полной (TDOS) и локальных парциальных плотностей состояний (pDOS), приведенные на рис. 4. Полная ширина валентной зоны в Ag_2SiS_3 изначально определяется относительным расположением *s*- и *p*-состояний серы, которая увеличивается за счет вкладов катионов (*d*-состояний атомов Ag и *s*- и *p*-состояний Si) и составляет 14.66 эВ в LDA-приближении и 15.51 эВ в LDA+U-приближении.

Анализ парциальных вкладов в полную электронную плотность состояний $N(E)$ позволяет идентифицировать генетическое происхождение различных подзон валентной зоны и зоны проводимости. Две квазиостовные подзоны, формирующие дно валентной зоны, в энергетических интервалах от -15.51 до -15.44 эВ и от -13.85 до -12.69 эВ, образованы преимущественно *3s*-атомными орбиталями серы с незначительной примесью *3s*-состояний кремния в самую нижнюю подзону и *3s*-, *3p*-состояний кремния в следующую подзону. Эти две квазиостовные подзоны имеют сравнительно малую дисперсию и в плотности состояний $N(E)$ им отвечают острые бесструктурные пики при -15.5 , -13.83 , -13.33 и -12.83 эВ. В области второй связка заполненных зон ($-8.09 \div -7.15$) происходит гибридизация *Si3s*- и *S3p*-состояний, что свидетельствует о присутствии значительных ковалентных Si–S связей в сдвоенных тетраэдрах $[\text{Si}_2\text{S}_6]$.

С точки зрения ионного транспорта, наибольший интерес представляет природа

формирования верхней подзоны занятых состояний, состоящей из 80 дисперсионных ветвей, расположенной в энергетическом интервале $-6.15 \div 0$ эВ. На этом участке спектр электронной плотности состояний $N(E)$ (рис. 4) формируется *S3s*- и *Ag4d*-атомными орбиталями с незначительной примесью *Si3p*-состояний. Особенностью этой части электронного спектра является расщепление *3p*-зоны серы на две компоненты и расталкивание последних в обе стороны от положения *4d*-полосы серебра с ярко выраженным пиком при -2.91 эВ. Следует отметить, что полученные в данных расчетах энергии локализации *4d*-зоны Ag близки по величине к значению, определенному для бинарного соединения Ag_2S [17]. Следовательно, верхнюю валентную подзону можно условно разбить на три части. Нижнюю, в энергетическом интервале от -6.15 до -3.81 эВ, образованную гибридованными *Ag4d*–*S3p*-состояниями с примесью *3p*-состояний кремния. В средней части ($-3.81 \div -2.41$ эВ) этой подзоны доминирующий вклад вносят *4d*-состояния серебра. В верхней части валентной полосы Ag_2SiS_3 имеет место значительное смешивание заполненных *d*-состояний Ag и делокализованных *p*-состояний серы, что, несомненно, связано с ковалентным характером химической связи атома серы и атома серебра. Поскольку атомы серебра занимают неэквивалентные кристаллографические положения в Ag_2SiS_3 , поэтому доленое участие подрешеток серебра в формирование состояний верхней валентной подзоны для Ag_2 несколько больше в нижней, а Ag_1 – в верхней области спектра. Таким образом, наиболее важной особенностью электронного спектра кристалла Ag_2SiS_3 является наличие интенсивного пика в плотности состояний $N(E)$, образованного *Ag4d*-подобной зоной, характерного для бинарного Ag_2S [17]. *Ag4d*-зоны имеют сильную дисперсию $E(\mathbf{k})$, определяя тем самым значительную скорость носителей (ионов), и являются ответственными за суперионные свойства Ag_2SiS_3 .

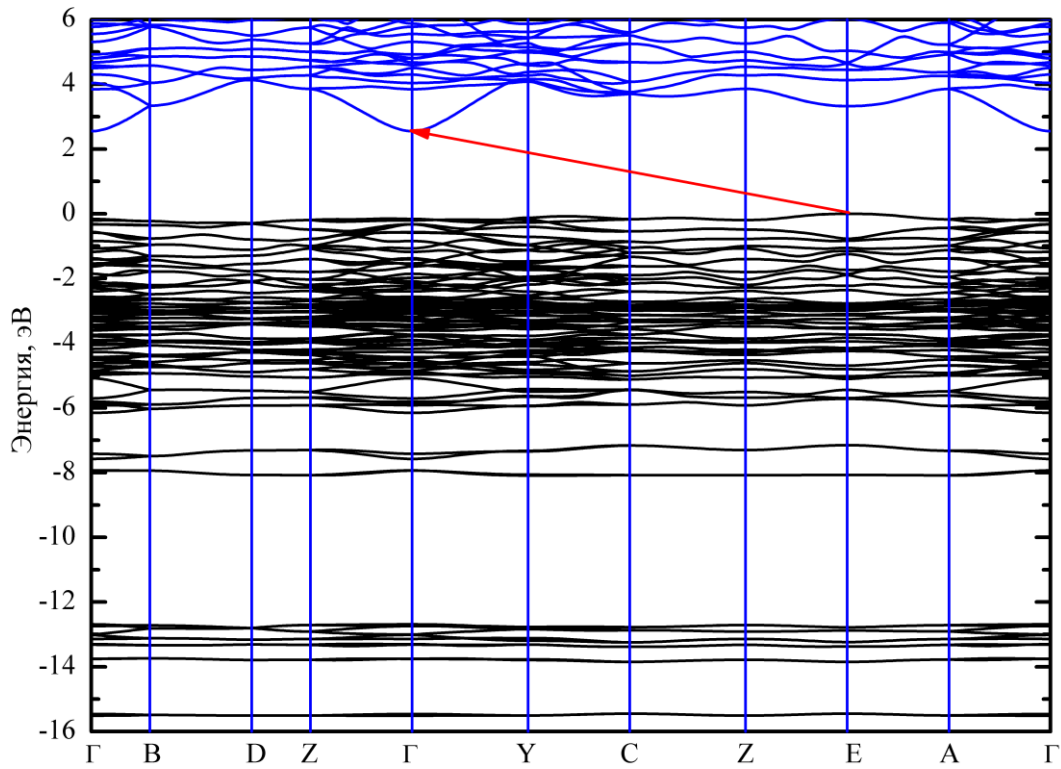


Рис. 3. Электронная структура Ag_2SiS_3 , рассчитанная в LDA+U-приближении.

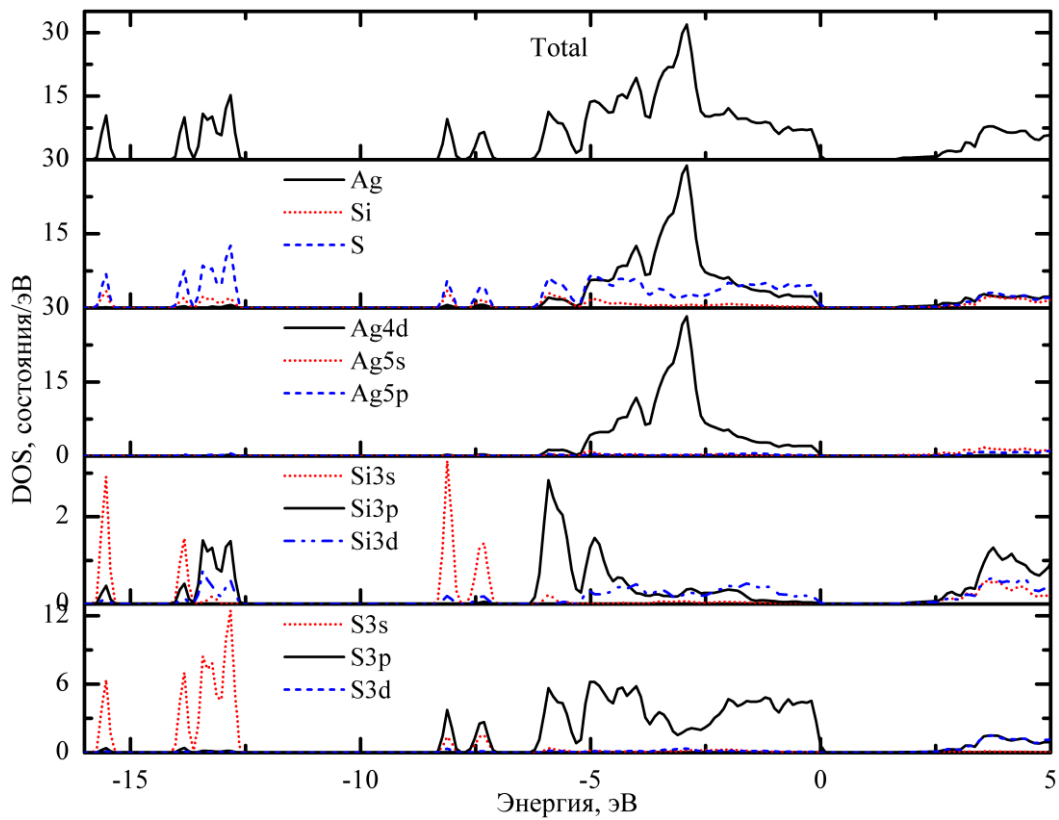


Рис. 4. Полная (Total) и локальные парциальные плотности электронных состояний Ag_2SiS_3 , рассчитанные в LDA+U-приближении.

Самая нижняя зона проводимости имеет сильно дисперсный характер, что указывает на высокую подвижность электронов, и сформирована замешиванием свободных S p -, d -, Si s -, p - и Ag s -, p -состояний.

В Ag_2SiS_3 вершина валентной зоны локализована в точке E зоны Бриллюэна, а абсолютный минимум зоны проводимости расположен в точке Γ . Следовательно, данный кристалл является непрямозонным полупроводником с рассчитанной в LDA+U-приближении шириной запрещенной зоны $E_{gi} = 2.55$ эВ.

Распределение электронной плотности в кристалле Ag_2SiS_3

Для описания природы химической связи в кристаллах очень важным является изучение электронной плотности, представление о которой можно получить, строя контуры постоянной плотности. Поскольку электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ кристалла является функцией в трехмерном пространстве, то обычно контуры строят в наиболее актуальных плоскостях.

Учитывая, что в кристалле Ag_2SiS_3 одним из структурных элементов является двоянный тетраэдр $[Si_2S_6]$, поэтому целесообразно выбрать две взаимно-перпендикулярные плоскости: одну, проходящую через два атома кремния и два атома серы (рис. 5, *a*), а вторую – через два атома кремния и четыре атома серы (рис. 5, *б*). На этих контурных картах видно, что максимальная электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ в двоянных тетраэдрах $[Si_2S_6]$ сосредоточена вблизи позиций атомов серы. В обеих плоскостях вдоль линий связей $Si-S$ имеются локализованные максимумы (рис. 8), которые объединены между собой общими контурами. Общие контуры, охватывающие максимумы электронной плотности на катион-анионных связях, обусловлены наличием ковалентной составляющей химической связи между ними. Она имеет донорно-акцепторную природу и реализуется за счет того, что в тетраэдрах $[SiS_4]$ анионам серы энергетически выгодно разместить

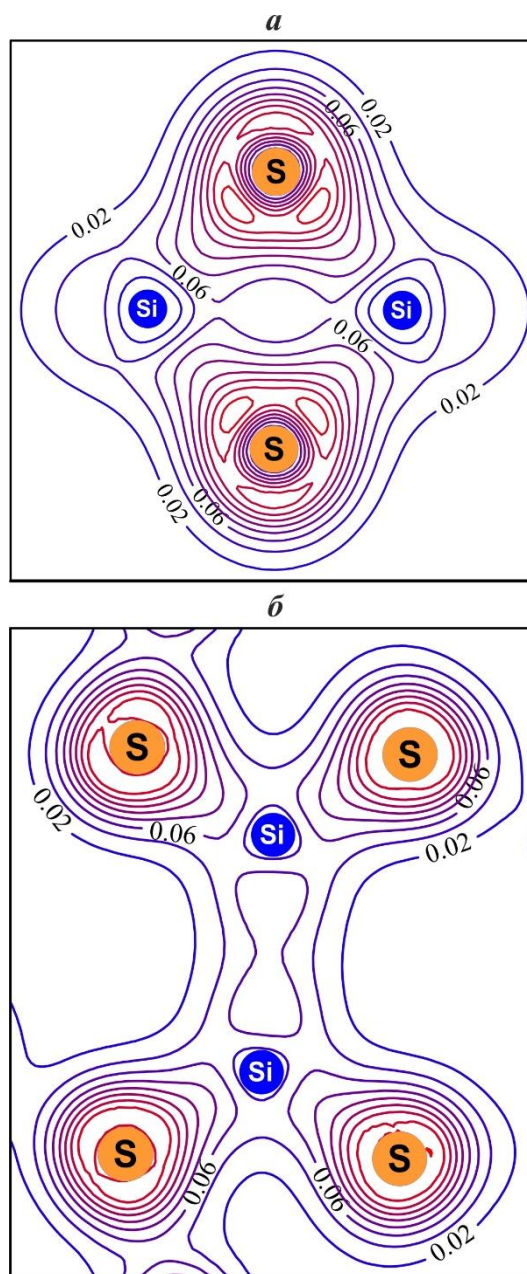


Рис. 5. Карты распределения электронной плотности в плоскостях, проходящих вдоль общего ребра (*a*) и перпендикулярно ребру (*б*) в двоянном тетраэдре $[Si_2S_6]$ в Ag_2SiS_3 .

свои спаренные электроны на незанятых орбиталях кремния. Деформация контуров в направлении атомов кремния и серы указывает на предрасположенность этих направлений к образованию sp^3 -гибридных связывающих орбиталей. Помимо ковалентной составляющей химической связи в тетраэдрах $[SiS_4]$ имеется и ионная компонента. Ионная компонента определяется частичным переносом зарядовой плотности от атомов кремния к более электроотрицательным атомам серы. На картах электронной

плотности это отражается большей плотностью валентных электронов вблизи мест локализации атомов серы.

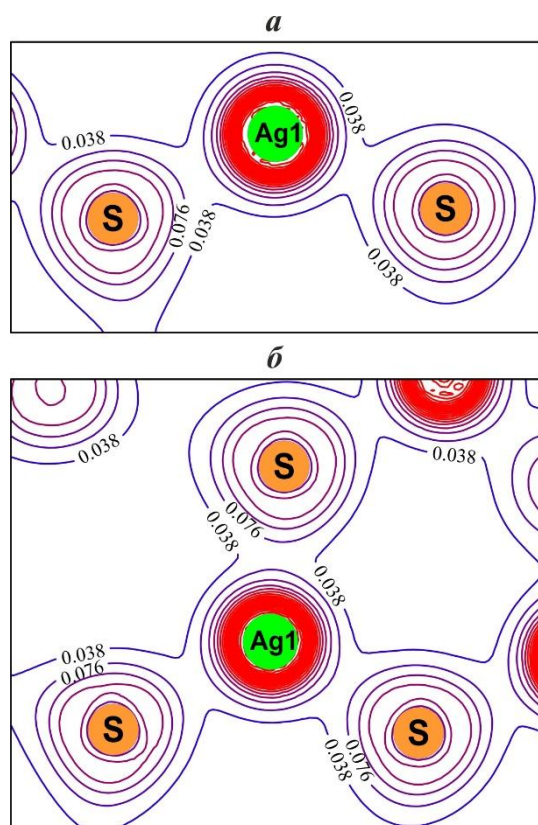


Рис. 6. Карты распределения электронной плотности в плоскостях, проходящих вдоль линий связи Ag–S в тетраэдре $[\text{AgS}_4]$ (а) и треугольнике $[\text{AgS}_3]$ (б).

В структурных единицах, образованных с участием атомов Ag, т.е. в тетраэдре $[\text{AgS}_4]$ и треугольнике $[\text{AgS}_3]$, основной заряд сосредоточен на атомах серебра и имеет форму замкнутых и практически сферических контуров с очень незначительной поляризацией (рис. 6, а, б). Перенос заряда от атомов благородного металла к атомам серы приводит к электростатическим взаимодействиям и создает ионную составляющую межатомной связи. Помимо этого, существует несколько типов связующих и атисвязующих ковалентных взаимодействий. Наиболее важными из них являются связи d -электронов серебра и p -электронов серы. Общие контуры, охватывающие атомы катиона Ag и аниона S, как раз и характеризуют ковалентную составляющую химической связи в данном

соединении, которая хотя и является малой, но, тем не менее, имеет место.

Кроме того, валентная электронная плотность имеет общие контуры для различных структурных единиц, увязанных между собой через атомы серы (рис. 7). Однако характер деформации контуров на линиях связи анион–катион вокруг общих атомов серы, соединяющих соседние тетраэдры $[\text{SiS}_4]$, $[\text{AgS}_4]$ и треугольники $[\text{AgS}_3]$, существенно отличается. Так, вдоль линии связи S–Si контуры вокруг халькогена более деформированы в направлении атома кремния, чем вдоль линии связи S–Ag.

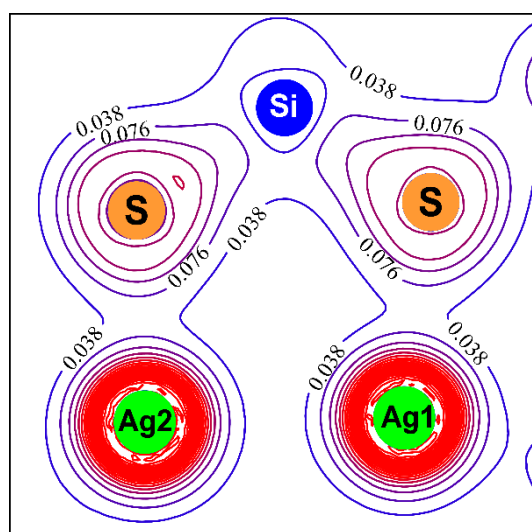


Рис. 7. Карта распределения электронной плотности в плоскости, проходящей через атомы Si, Ag, S в Ag_2SiS_3 .

Характер формирующихся межатомных связей в структурных единицах, характерных для кристалла Ag_2SiS_3 , может быть проиллюстрирован также с помощью пространственного распределения радиальных зарядовых плотностей $\rho(\mathbf{r})$. На рис. 8 представлены распределения зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$ вдоль линий связи Si–S и Ag–S в тетраэдрах $[\text{SiS}_4]$ и $[\text{AgS}_4]$. Видно, что зарядовая плотность аниона в тетраэдре $[\text{SiS}_4]$ имеет четко выраженный локальный максимум вблизи ядра, тогда как вблизи катиона (Si) она менее выражена. В тетраэдре $[\text{AgS}_4]$ наоборот, зарядовая плотность вблизи аниона минимальна, а сосредоточена в основном вблизи атома серебра.

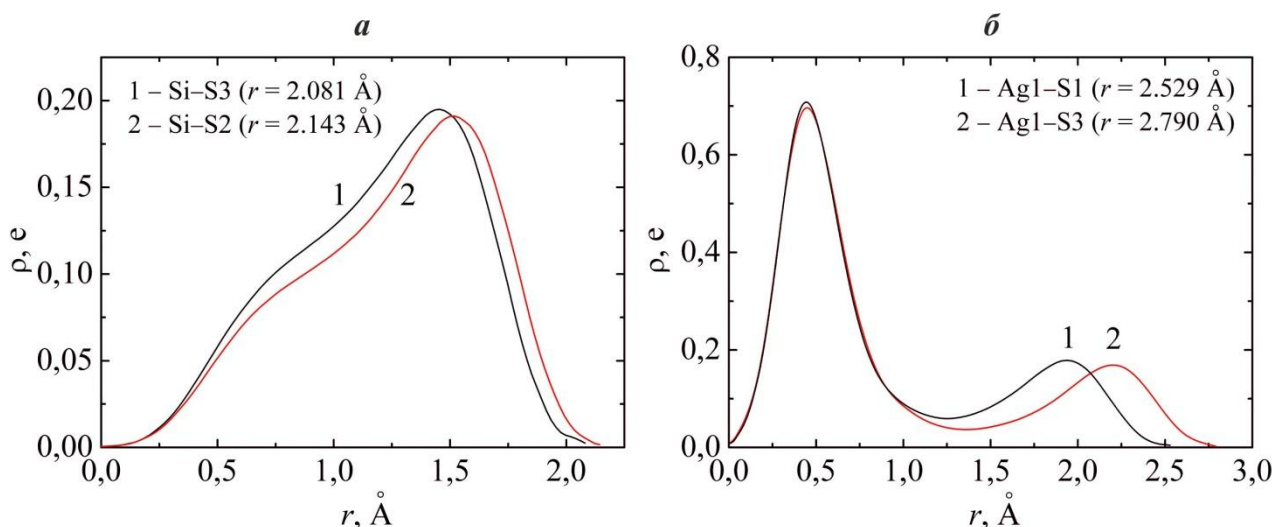


Рис. 8. Распределение зарядовой плотности вдоль линий связей Si-S в тетраэдре $[\text{SiS}_4]$ (а) и Ag-S в тетраэдре $[\text{AgS}_4]$ (б).

Таким образом, характер контуров полной электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в кристалле Ag_2SiS_3 показывает ионно-ковалентный тип связи. Отличие химической природы атомов Ag и Si определяет различие химических связей Ag-S и Si-S. Связь Ag-S является более ионной, чем связь Si-S, при этом связь Ag-S является более слабой, чем связь Si-S.

Выводы

Впервые выполнен анализ электронных свойств кристалла Ag_2SiS_3 на основе рассчитанной зонной структуры и плотностей распределения электронных состояний (полных и парциальных состояний). По структуре краев энерги-

ческих зон он является не прямозонным полупроводником, с рассчитанной в LDA+U-приближении шириной запрещенной зоны $E_{gd} = 2.55 \text{ эВ}$.

Вычислена электронная плотность и построены карты распределения заряда валентных электронов в кристалле Ag_2SiS_3 , позволившие описать особенности формирования химической связи между атомами образующих кристалл.

Исходя из анализа кристаллической структуры и карт распределения валентной плотности Ag_2SiS_3 , по проводимости это соединение можно отнести к соединениям с Ag-ионным транспортом внутри сети полиэдров с выраженными каналами транспорта вдоль плоскости XY.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boivin J.-C., Thomas D., Tridot G. Contribution a l'etude des systemes: sulfure de silicium et sulfure de cuivre ou d'argent // C. R. Acad. Sci. Ser. C. – 1967. – V. 264. – P. 1286–1289.
2. Gorochov O., Flahaut J. Les composés Ag_8MX_6 avec $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ et $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ // C. R. Acad. Sci. Ser. C. – 1967. – V. 264. – P. 2153–2155.
3. Mandt J., Krebs B. Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1976. – V. 420, № 1. – P. 31–39.
4. Venkatraman M., Blachnik R., Schlieper A. The phase diagrams of $\text{M}_2\text{X-SiX}_2$ (M is Cu, Ag; X is S, Se) // Thermochem. Acta. – 1995. – V. 249. – P. 13–20.
5. Кохан О.П. Взаємодія у системах $\text{Ag}_2\text{X-B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} = \text{S, Se}$) і властивості сполук : автореф. дис. ... канд. хім. наук / Ужгород. держ. ун-т. – Ужгород, 1996. – С. 21.
6. Pradel A., Taillades G., Ribes M.,

- Eckert H. ^{29}Si NMR structural studies of ionically conductive silicon chalcogenide glasses and model compounds // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – V. 188, № 1–2. – P. 75–86.
7. Peng H., Machida N., Shigematsu T. Preparation of silver ion conducting amorphous materials in the system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ by mechanical milling processes // J. Mater. Chem. – 2002. – V.12. – P. 1094–1098.
 8. Zhibankov O., Fedorchuk A., Kityk I., Olekseyuk I., Parasyuk O. Crystal structure of the Ag_2SiS_3 compound // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509, № 12. – P. 4372–4374.
 9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. – 1964. – V. 136, № 3. – P. B864–B871.
 10. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. – 1965. – V. 140, № 4. – P. A1133–A1138.
 11. Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – V. 9, № 4. – P. 767–808.
 12. Cococcioni M., de Gironcoli S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 035105-1–035105-16.
 13. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14, № 11. – P. 2745–2779.
 14. SIESTA is both a method and its computer program implementation, to perform efficient electronic structure calculations and ab initio molecular dynamics simulations of molecules and solids [Електронний ресурс] / Режим доступу : <http://icmab.cat/leem/siesta>.
 15. Chadi D.J., Cohen M.L. Special Points in the Brillouin Zone // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8, № 12. – P. 5747–5753.
 16. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13, № 12. – P. 5188–5192.
 17. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S. Electronic structure of Ag_2S , band calculation and photoelectron spectroscopy // Solid State Ionics. – 2003. – V. 158, № 1-2. – P. 167–175.

Стаття надійшла до редакції 29.06.2016

Д.І. Блецкан, В.В. Вакульчак, А.В. Лукач, І.П. Студеняк
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА Ag_2SiS_3

Вперше *ab initio* методом функціонала густини в LDA і LDA+U-наближеннях розраховані енергетична зонна структура, повна і парціальні густини станів кристала Ag_2SiS_3 . Даний кристал є непрямозонним напівпровідником з розрахованою в LDA+U-наближенні шириною забороненої зони $E_{gd} = 2.55$ еВ. Валентна зона Ag_2SiS_3 містить чотири енергетично відокремлені групи заповнених підзон. Особливістю будови електронно-енергетичної структури кристала Ag_2SiS_3 є перекривання по енергії заповнених *d*-станів атомів Ag, з делокалізованими валентними станами *p*-симетрії атомів сірки у відносній близькості до вершини валентної зони.

Ключові слова: електронна зонна структура, густина станів, теорія функціонала густини, просторовий розподіл валентного заряду, хімічний зв'язок.

PACS 31.10.+z, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq

D.I. Bletskan, V.V. Vakulchak, A.V. Lukach, I.P. Studenyak

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

ELECTRONIC STRUCTURE OF Ag_2SiS_3

Purpose: Interest in the study of crystalline and glassy Ag_2SiS_3 caused by the presence of high ionic conductivity, the nature of which has been not properly explained. Very useful in this regard can be the calculation of Ag_2SiS_3 electronic structure, knowledge of which will help to establish the nature of the chemical bonding between Ag and S, which is necessary for a better understanding of the glass local structure and the mechanism of ion conductivity.

Methods: In this paper the first principle calculations of the energy band structure, density of states and the charge density distribution of the valence electrons of Ag_2SiS_3 monoclinic crystal were performed by the method of density functional in LDA and LDA+U-approximations.

Results: From calculations of the electronic structure follows that this is an indirect-gap semiconductor with calculated in LDA+U-approaching band gap $E_{gi} = 2.55$ eV. Ag_2SiS_3 valence band contains four separate bundles of energy-allowed areas. Two of quasi core subzones forming the bottom of the valence band, formed mostly by 3s-states of sulfur with small amount of 3s-states of silicon into the lowest sub-band and 3s-, 3p-states into the subsequent sub-band. The second bundle of valence bands formed by hybridized Si3s- S3p-states. The most complicated is the upper valence sub-band. At this region the electronic density of states $N(E)$ is formed and S3s-Ag4d-atomic orbitals with a small admixture of Si3p-states.

The results of *ab initio* calculations of electron density $\rho(r)$ showed that the main charge in $[\text{SiS}_4]$ tetrahedra is located on sulfur atoms, which form preferably a covalent bond with silicon atom. Corresponding contour $\rho(r)$ deformed in the direction of S-Si, whereby this bond is of polarized ion-covalent character. The Ag-S bond can also be considered as an ion-covalent, but with predominant ionic component.

Conclusion: Thus, from the analysis of the crystal structures and the valence density distribution maps of Ag_2SiS_3 , by conductivity this compound can be related to materials with Ag-ion transport

Keywords: electronic band structure, density of states, density functional theory, spatial distribution of the valence charge, chemical bonding.

PACS NUMBER: 31.10.+z, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq

REFERENCES

1. Boivin, J.-C., Thomas, D., Tridot, G. (1967), "Contribution a l'etude des systemes: sulfure de silicium et sulfure de cuivre ou d'argent", C. R. Acad. Sci. Ser. C, Vol. 264, pp. 1286–1289.
2. Gorochev, O., Flahaut, J. (1967), "Les composés Ag_8MX_6 avec $M = \text{Si, Ge, Sn}$ et $X = \text{S, Se, Te}$ ", C. R. Acad. Sci. Ser. C, Vol. 264, pp. 2153–2155.
3. Mandt, J., Krebs, B. (1976), "Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ ", Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 420, No 1, pp. 31–39.
4. Venkatraman, M., Blachnik, R., Schlieper, A. (1995), "The phase diagrams of $\text{M}_2\text{X-SiX}_2$ (M is Cu, Ag; X is S, Se)", Thermochem. Acta, Vol. 249, pp. 13–20.
5. Kokhan, A.P. (1996) Interaction in the systems $\text{Ag}_2\text{X-B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} = \text{S, Se}$) and properties compounds [Vzaiemodiia u systemakh $\text{Ag}_2\text{X-B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} = \text{S, Se}$) i vlastyvoli spoluk: avtoref. dis. ... Kand. khim. nauk], Uzhhorod, 21 p.
6. Pradel, A., Taillades, G., Ribes, M., Eckert, H. (1995), " ^{29}Si NMR structural studies of ionically conductive silicon chalcogenide glasses and model

- compounds", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 188, No 1–2, pp. 75–86.
7. Peng, H., Machida, N., Shigematsu, T. (2002), "Preparation of silver ion conducting amorphous materials in the system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ by mechanical milling processes", *J. Mater. Chem.*, Vol. 12, pp. 1094–1098.
 8. Zhubankov, O., Fedorchuk, A., Kityk, I., Olekseyuk, I., Parasyuk, O. (2011), "Crystal structure of the Ag_2SiS_3 compound", *J. Alloys Compd.*, Vol. 509, No 12, pp. 4372–4374.
 9. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, Vol. 136, No 3, pp. B864–B871.
 10. Kohn, W., Sham, L.J. (1965), "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, Vol. 140, No 4, pp. A1133–A1138.
 11. Anisimov, V.I., Aryasetiawan, F., Lichtenstein, A.I. (1997), "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method", *J. Phys.: Condens. Matter.*, Vol. 9, No 4, pp. 767–808.
 12. Cococcioni, M., de Gironcoli, S. (2005), "Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method", *Phys. Rev. B.*, V. 71, pp. 035105-1–035105-16.
 13. Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D. (2002) "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation", *J. Phys.: Condens. Matter.*, Vol. 14, No 11, pp. 2745–2779.
 14. "SIESTA is both a method and its computer program implementation, to perform efficient electronic structure calculations and ab initio molecular dynamics simulations of molecules and solids", available at: <http://icmab.cat/leem/siesta>.
 15. Chadi, D.J., Cohen, M.L. (1973), "Special Points in the Brillouin Zone", *Phys. Rev. B.*, Vol. 8, No 12, pp. 5747–5753.
 16. Monkhorst, H.J., Pack, J.D. (1976), "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B.*, Vol. 13, No 12, pp. 5188–5192.
 17. Kashida, S., Watanabe, N., Hasegawa, T., Iida, H., Mori, M., Savrasov, S. (2003), "Electronic structure of Ag_2S , band calculation and photoelectron spectroscopy", *Solid State Ionics*, Vol. 158, No 1-2, pp. 167–175.