

УДК 544.225

Д.И. Блецкан, В.В. Вакульчак, А.В. Лукач

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

e-mail: crystal\_lab457@yahoo.com

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Проведены численные зонные расчеты энергетической структуры халькогенидов щелочных металлов:  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{Se}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$ , кристаллизующихся в структуре антифлюорита. По результатам расчета сделан детальный анализ структуры валентных состояний. Для  $\text{Na}_2\text{S}$  результаты расчета полной плотности состояний  $N(E)$  сопоставлены с экспериментальным рентгеновским фотоэлектронным спектром.

**Ключевые слова:** халькогениды щелочных металлов, зонная структура, электронная плотность, химическая связь.

### Введение

Широкозонные халькогениды щелочных металлов  $\text{M}_2\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) с решеткой (структурой) антифлюорита, обладая ионной проводимостью [1], являются хорошими модификаторами кристаллических и стеклообразных дихалькогенидов кремния и германия, обеспечивая им высокую ионную проводимость [2–4]. Для существования ионной проводимости необходимо наличие туннелей в кристаллической решетке матрицы, по которым перемещаются ионы щелочных металлов. Полезную информацию о наличии таких туннелей можно получить в результате расчета зонной структуры и, особенно, путем построения карт электронной плотности. Кроме того, сульфид лития, активированный переходными металлами ( $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ), является перспективным катодным материалом для литий-ионных батарей [5].

Исследования электронной структуры халькогенидов щелочных металлов в течение последних двух десятилетий проводилось неоднократно [6–14]. Хотя конкретное расположение зон зависит от деталей расчета, общие черты воспроизводятся во всех указанных работах, однако описание электронной структуры этих соединений все еще остается неполным.

Так, ни в одной из указанных работ, в расчетах зонной структуры не учитывалось спинорбитальное взаимодействие.

В настоящей работе в рамках теории функционала локальной плотности методом псевдопотенциала выполнен расчет зонного спектра  $E(\mathbf{k})$ , плотности состояний, распределения электронной плотности халькогенидов щелочных металлов.

### Кристаллическая структура халькогенидов щелочных металлов

При нормальных условиях халькогениды щелочных металлов кристаллизуются в кубической структуре типа антифлюорита (*ant*- $\text{CaF}_2$ -type), пространственная группа № 225,  $\text{Fm } 3\text{m}$  –  $\text{O}_h^5$  (рис. 1) [15]. Кроме задания пространственной группы тип кристаллической структуры характеризуется также распределением атомов по позициях Выкоффа. При описании типа кристаллической структура приводится число формульных единиц в кристаллографической ячейке  $Z$ , так как  $Z$  определяется кратностью занятых атомами позиций в кристаллографической ячейке. Параметры элементарных кристаллографических ячеек (рис. 1, а) и координаты атомов соединений  $\text{M}_2\text{X}$ , кристаллизующихся в структуре антифлюорита, приведены в табл. 1.

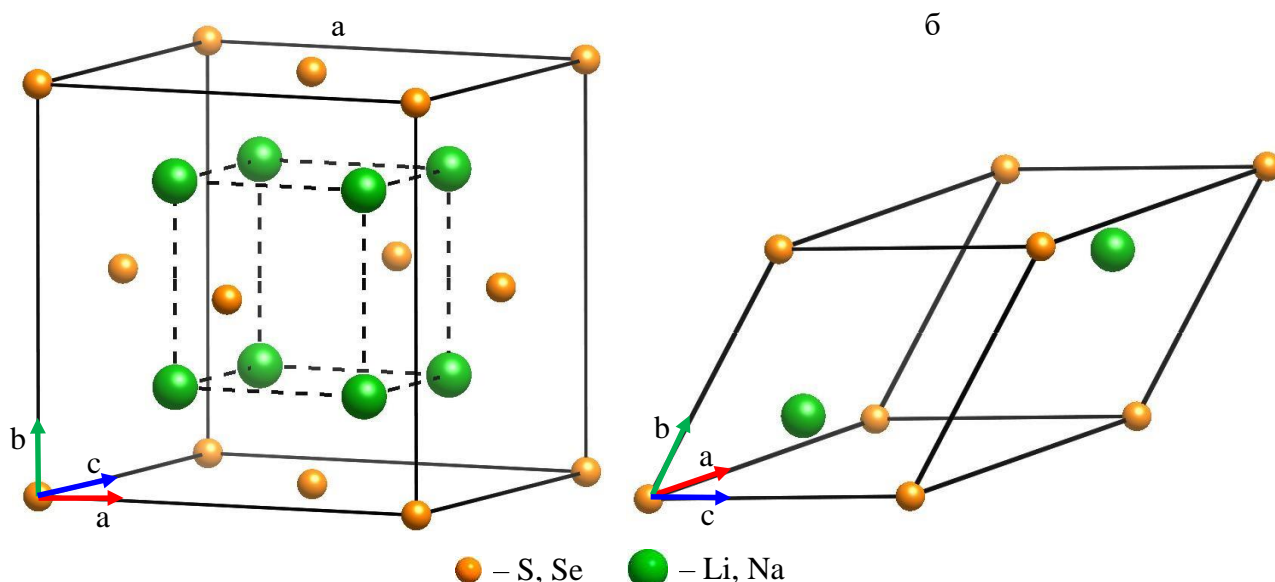


Рис. 1. Элементарная кристаллографическая (а) и примитивная (б) ячейки соединений  $M_2X$  со структурой антифлюорита.

Таблица 1.

**Кристаллоструктурные параметры халькогенидов щелочных металлов [15]**

Соединение	Сингония, пространственная группа, число формульных единиц	Параметры элементарной ячейки, Å	Координаты атомов				Позиции Выкофа
			Атом	x	y	z	
Li <sub>2</sub> S	Кубическая, $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ , Z = 4	a = 5.708	S	0.00	0.00	0.00	4a
			Li	0.25	0.25	0.25	8c
a = 6.526		Na	0.25	0.25	0.25	8c	
		S	0.00	0.00	0.00	4a	
Na <sub>2</sub> S		a = 6.005	Se	0.00	0.00	0.00	4a
Li <sub>2</sub> Se			Li	0.25	0.25	0.25	8c
Na <sub>2</sub> Se	a = 6.809	Na	0.25	0.25	0.25	8c	
		Se	0.00	0.00	0.00	4a	

Структура антифлюорита является обратной структуре флюорита в смысле взаимной замены анионов и катионов. В структуре антифлюорита небольшие по размеру ионы щелочных металлов  $Li^+$ ,  $Na^+$  занимают тетраэдрические ( $F^+$ ) позиции в  $CaF_2$ , а более крупные ионы  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  занимают восемь координированных  $Ca^{2+}$  позиции. Таким образом, в структуре антифлюорита каждый атом халькогена окружен восемью атомами щелочного

металла, а каждый атом  $Li(Na)$  – четырьмя атомами  $S(Se)$ , расположенными в вершинах тетраэдра. Атомы халькогена образуют плотноупакованную ГЦК решетку, все тетраэдрические пустоты которой заняты атомами щелочного металла. Так как структура антифлюорита (рис. 1, а) содержит катионы в тетраэдрической координации и анионы с координационным числом 8, то это позволяет рассматривать данную структуру или как трехмерный каркас из тетраэдров

(рис. 2, а), или как трехмерный каркас из кубов (рис. 2, б) [1]. Следовательно, кристаллографическая элементарная ячейка может состоять из восьми тетраэдров  $[MX_4]$ , либо из четырех кубов  $[XM_8]$ .

Сочленение тетраэдров в каркас осуществляется общими ребрами, при этом каждое ребро принадлежит двум тетраэдрам. Кубы же сочленяются

вершинами, и каждая вершина является общей только для четырех кубов (максимальное число кубов, которое может соединиться с одной вершиной, равно 8). Кубы также соединяются по ребрам, но каждое ребро – общее только для двух кубов, тогда как в предельном случае по общему ребру может сочленяться четыре куба.

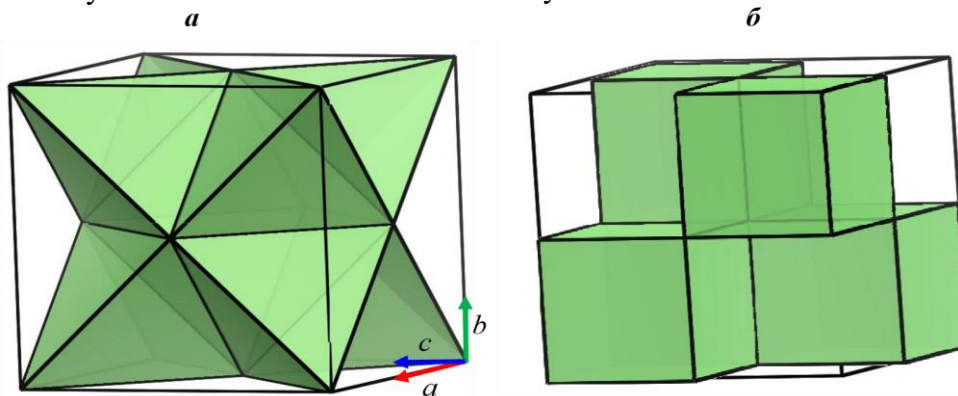


Рис. 2. Кристаллографическая элементарная ячейка соединений  $M_2X$ , построенная с тетраэдров  $[MX_4]$  (а) и кубов  $[XM_8]$  (б) [1].

### Метод расчета

Расчеты энергетической зонной структуры выполнены в рамках теории функционала плотности [16–17] в локальном приближении для учета эффектов обмена и корреляции [18–19], с использованием программных пакетов ABINIT и SIESTA [20–23].

В качестве принципиального расчетного базиса использовались плоские волны и линейные комбинации атомных орбиталей соответственно программных пакетов ABINIT и SIESTA. Периодическая структура кристалла учитывалась через граничные условия на границах элементарной ячейки. В расчете использовались первопринципные атомные нормосберегающие псевдопотенциалы [24, 25]. В набор атомных орбиталей (АО), используемых для построения блоховских функций кристалла, включались валентные  $ns$ -,  $np$ - и  $(n-1)d$ -АО Li, Na, S, Se,  $n = 1, 3, 4$ .

На первом этапе проведена полная оптимизация идеальных структур по условиям минимизации полной энергии  $E_{tot}$  ( $<10^{-7}$  а.е.) и сил, действующих на атомы. Исходная симметрия кристаллов при этом сохранялась.

Плотность электронных состояний рассчитывалась методом специальных точек на сетке  $8 \times 8 \times 8$  для  $Li_2X$ ,  $7 \times 7 \times 7$  для  $Na_2X$  в обратном пространстве. Полная и парциальные плотности электронных состояний определялись модифицированным методом тетраэдров, для которого спектр энергии и волновые функции рассчитывались на  $k$ -сетке, содержащей 256 точек для  $Li_2X$  и 196  $Na_2X$ . Интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна проводилось с использованием метода специальных  $k$ -точек [26, 27].

### Энергетическая структура и природа электронных состояний

Первая зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки имеет форму четырнадцатигранника–октаэдра с отсеченными шестью вершинами (рис. 3). Для классификации состояний кристалла особое значение имеют высокосимметричные точки и направления зоны Бриллюэна. Среди указанных на рис. 3 симметричных точек наибольший интерес представляют точки  $\Gamma$  (0,0,0), L (1/2, 1/2, 1/2),

W (1/2, 1/4, 3/4), X (1/2, 0, 1/2), M (1/4, 1/4, 1/2).

Электронные структуры халькогенидов щелочных металлов, рассчитанные без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия в точках высокой симметрии и по всем симметричным направлениям зоны Бриллюэна (рис. 3), приведены на рис. 4, 5 а и б соответственно.

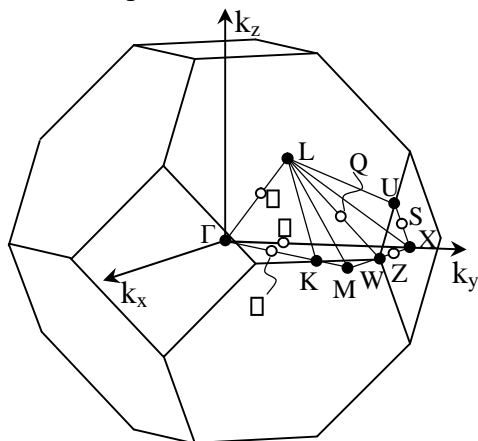


Рис. 3. Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки. ( $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  – направления декартовых осей в обратной решетке).

За начало отсчета шкалы энергии выбрано положение вершины валентной зоны, которая во всех рассматриваемых соединениях реализуется в точке  $\Gamma$ . Поскольку примитивная элементарная ячейка соединений типа  $M_2X$  (рис. 1, б) содержит два одновалентных катиона и один шестивалентный анион, следовательно,

число валентных электронов равно восьми, а валентных (заполненных) зон – четыре.

В гранецентрированной кубической фазе халькогенидов лития с решёткой антифлюорита наивысший уровень валентной зоны трехкратно вырожден (в отсутствие спин-орбитального расщепления) и имеет симметрию  $\Gamma_{15}$ , а дно зоны проводимости локализовано в точке X (симметрии  $X_1$ ). Таким образом,  $Li_2X$  являются непрямозонными широкозонными кристаллами (табл. 2). В зоне проводимости  $Li_2X$  кроме абсолютного минимума, имеется еще один ближайший (по энергии) минимум, расположенный в точке  $\Gamma$  (симметрии  $\Gamma_1$ ). Следовательно, прямой переход в  $Li_2X$  имеет место в точке  $\Gamma$  (переход  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ ). В халькогенидах натрия абсолютному максимуму валентной зоны и минимуму зоны проводимости отвечают состояния  $\Gamma_{15}$  и  $\Gamma_1$ , следовательно халькогениды натрия являются прямозонными кристаллами (переход  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ ).

Основные параметры электронных спектров халькогенидов щелочных металлов приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, в рассматриваемом ряду соединений  $M_2X$  ширина запрещенной зоны уменьшается, а общая ширина валентной зоны и ширина ионной псевдощели наоборот возрастает с увеличением атомного номера катиона (аниона). Эти изменения по большей части обусловлены тем фактом, что s-уровни стремятся быть ниже относительно p- и других уровней в более тяжелых атомах.

Таблица 2.

Параметры зонных спектров соединений типа  $M_2X$

Соединение	$E_{VB}$ , эВ	$k_V$	$k_C$	$E_{gi}$ , эВ	$E_{gd}$ , эВ	$E_{VB1}$ , эВ	$E_{VB2}$ , эВ	$\Delta E_1$ , эВ	$E_{CB1}$ , эВ
$Li_2S$	11.03	$\Gamma$	X	3.15	3.98	2.96	0.59	7.48	2.84
$Na_2S$	10.16	$\Gamma$	$\Gamma$	3.66	2.23	1.77	0.33	8.06	3.07
$Li_2Se$	11.49	$\Gamma$	X	2.80	3.16	2.96	0.49	8.04	2.54
$Na_2Se$	10.65	$\Gamma$	$\Gamma$	3.36	1.82	1.81	0.24	8.6	3.08

В таблице  $E_{VB}$  – полная ширина валентной зоны,  $k_V$  – точка ЗБ – максимум валентной зоны,  $k_C$  – дно нижней незанятой зоны;  $E_{VB1}$ ,  $E_{VB2}$  – ширины разрешенных полос энергии для первой и второй подзон валентной зоны, нумерация полос ведется от ее вершины;  $\Delta E_1$  – значение ширины запрещенной полосы энергии;  $E_{CB1}$  – ширина нижней незанятой подзоны;  $E_{gi}$  – непрямо запрещенная зона;  $E_{gd}$  – прямо запрещенная зона.

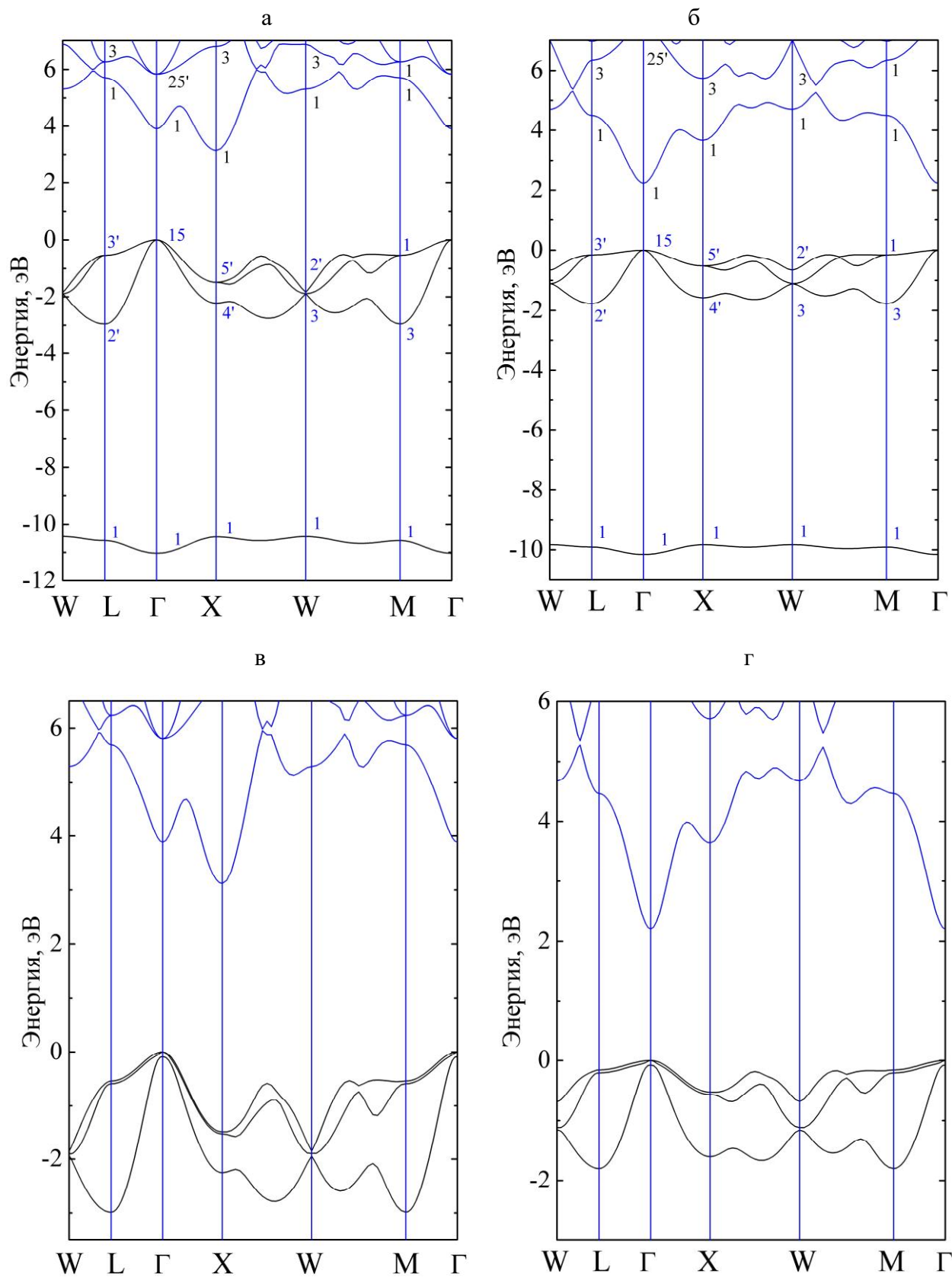


Рис. 4. Зонная структура без учета (а, б) и с учетом (в, г) спин-орбитального взаимодействия  $\text{Li}_2\text{S}$  (а, в) та  $\text{Na}_2\text{S}$  (б, г).

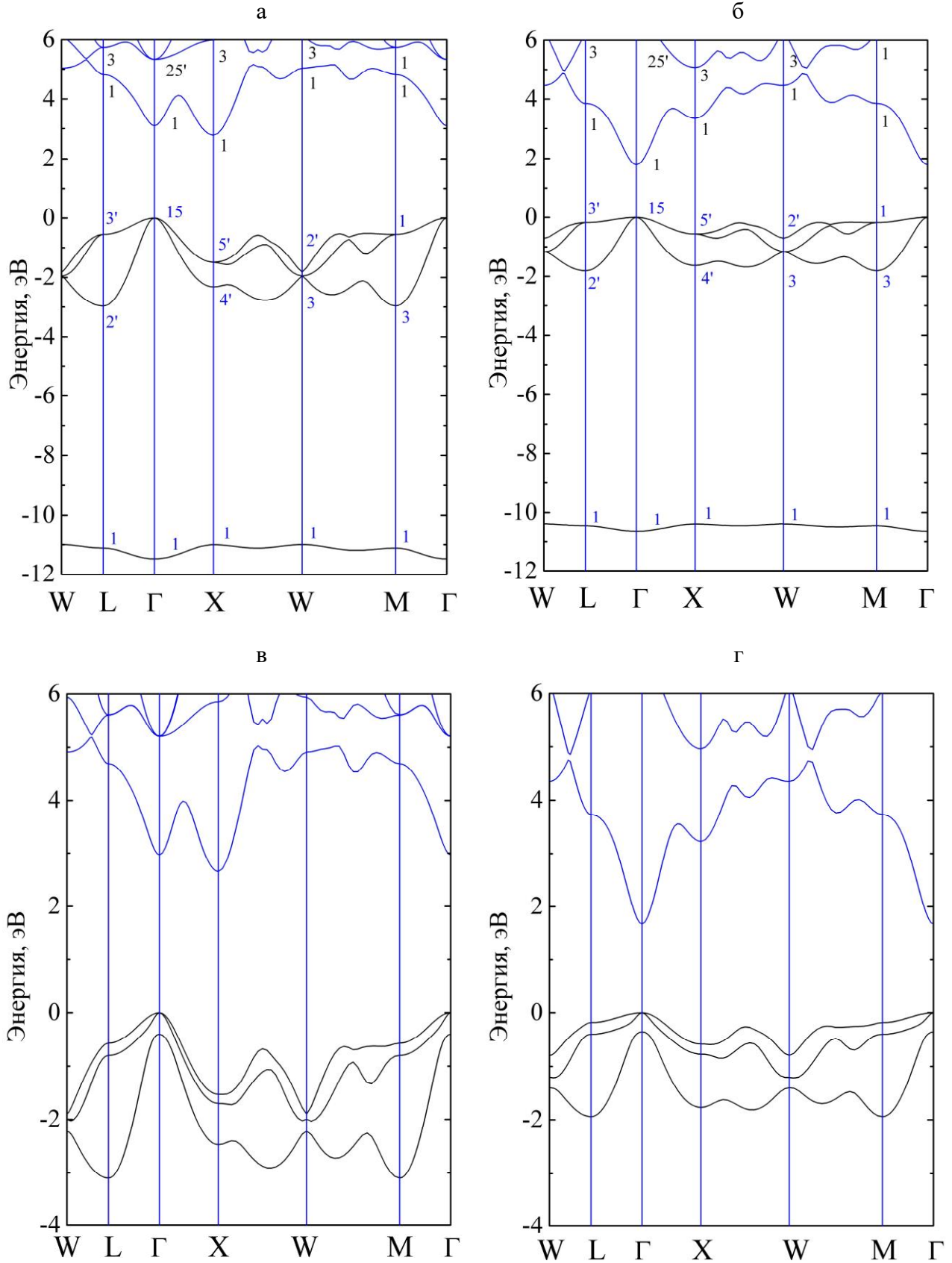


Рис. 5. Зонная структура без учета (а, б) та с учетом (в, г) спин-орбитального взаимодействия  $\text{Li}_2\text{Se}$  (а, в) та  $\text{Na}_2\text{Se}$  (б, г).

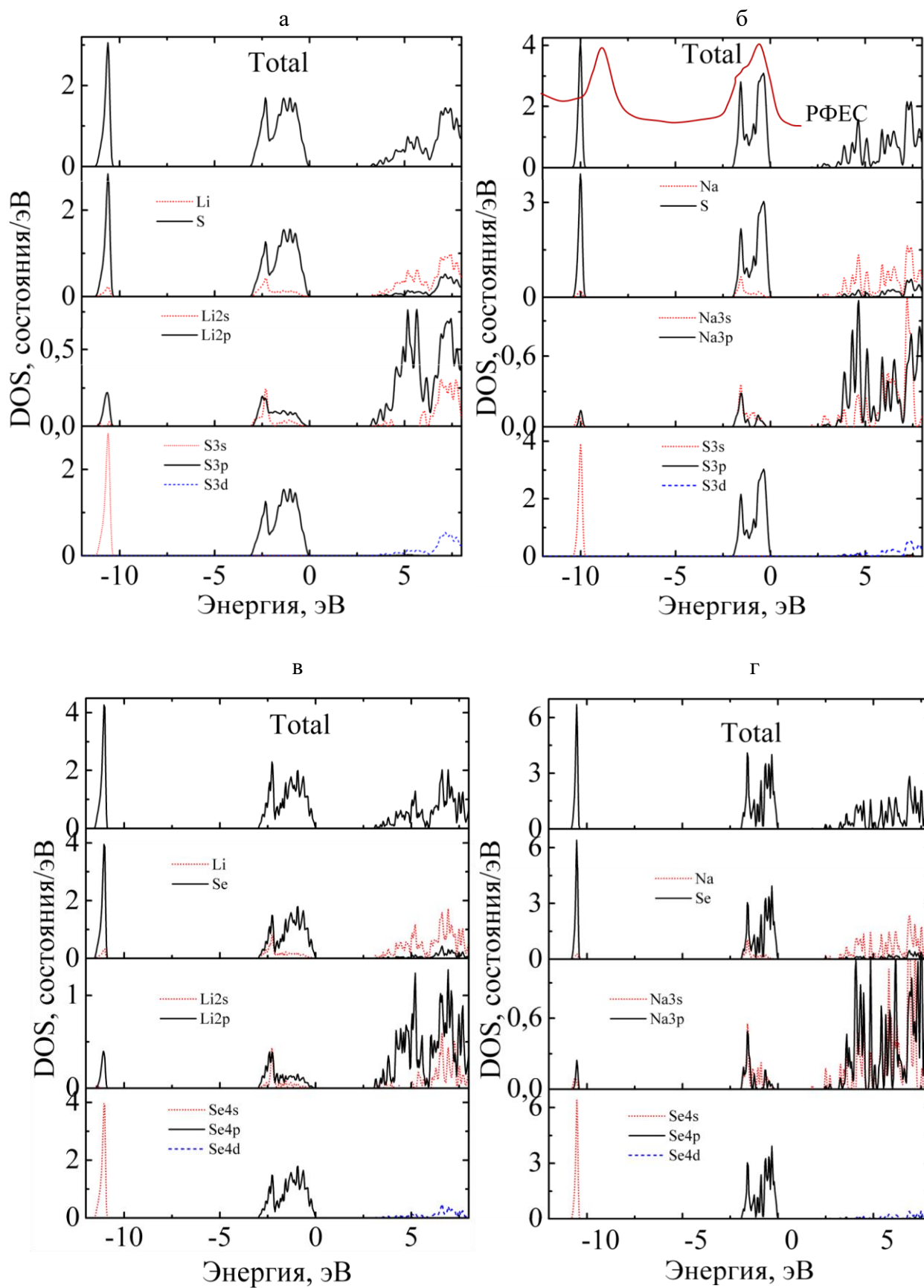


Рис. 6. Полная та локальные парциальные плотности электронных состояний в Li<sub>2</sub>S (а), Na<sub>2</sub>S (б), Li<sub>2</sub>Se (в) та Na<sub>2</sub>Se (г).

Учет спин-орбитального псевдопотенциала приводит к расщеплению двухкратно вырожденной верхней валентной полосы по всей зоне Бриллюэна, исключая точку  $\Gamma$  и к частичному снятию трехкратного вырождения в точке  $\Gamma$  (рис. 4 в, г и 5 в, г). Спин-орбитальное расщепление вырожденной валентной полосы в кристаллах  $M_2X$  определяется r-компонентой спин-орбитального псевдопотенциала халькогена. Величина спинов-орбитального расщепления ( $\Delta_0$ ) верхней валентной зоны в точке  $\Gamma$  для соединений  $M_2X$  практически совпадают с таковой для свободных атомов S, Se. С увеличением атомного номера щелочного металла в ряду соединений  $M_2X$  величина  $\Delta_0$  уменьшается, что вызвано усиливающимся переносом заряда от щелочного атома к более электроотрицательным атомам халькогена. Ширина запрещенной щели при учете спин-орбитального взаимодействия уменьшается на 0.02 эВ в сульфидах лития и натрия и на 0.12 эВ в селенидах щелочных металлов. Для установления генезиса зонной структуры соединений типа  $M_2X$  воспользуемся расчетами полной и парциальных плотностей состояний. Профили распределения полных DOS, а также вкладов от отдельных состояний различных атомов для халькогенидов лития и натрия представлены на рис. 6. При анализе энергетического спектра и связанной с ним плотности энергетических состояний p- и s-зоны халькогена во всех четырех соединениях можно рассматривать как относительно независимые. В бинарных соединениях  $M_2X$  заполненные состояния включают две группы энергетических зон, разделенных ионной щелью (рис. 4, 5). Как и для большинства других ионных кристаллов, состояния валентной зоны халькогенидов лития и натрия формируются преимущественно за счет состояний аниона. Нижняя обособленная одинокая зона, составленная преимущественно из  $S3s$ -( $Se4s$ )-состояний с небольшой

примесью s- и p-состояний атома щелочного металла, отделена широкой гетерополярной щелью от верхней полосы занятых зон. Верхняя связка из трех заполненных зон имеет преимущественно  $S3p$  ( $Se4p$ ) характер с малыми примесями s- и p-виртуальных состояний катиона. У всех рассматриваемых нами халькогенидах щелочных металлов вершина валентной зоны в точке  $\Gamma$  (симметрии  $\Gamma_{15}$ ) образована исключительно p-состояниями халькогена.

Электронная низкоэнергетическая структура незаполненных электронных состояний в антифлюоритных кристаллах халькогенидов щелочных металлов, как следует из настоящих расчетов, формируется в основном «замешиванием» свободных состояний s-, p-электронов атомов щелочного металла. Незначительный вклад в эту структуру вносят свободные состояния d-электронов халькогена.

Об адекватности модельного описания электронной структуры  $Na_2S$  можно судить по удовлетворительному соответствию относительного положения пиков рассчитанной общей плотности состояний  $N(E)$  и рентгеновского фотоэлектронного спектра (РФЭС), взятого из работы [28], и представленного на рис. 6, б. Из трех полос в спектре РФЭС наиболее низкоэнергетическая образована  $3s$ -состояниями атомов серы, а парциальный вклад  $3p$ -состояний атомов серы в две более высокоэнергетические полосы, соответствующие верхней части валентной зоны, является определяющим в нижнюю, и подавляющим в верхнюю полосу.

### Распределение валентной электронной плотности

Важную информацию об особенностях химической связи в кристаллах дает распределение электронной плотности заряда  $\rho(r)$ . Наиболее подходящей плоскостью для вычисления полной электронной плотности халькогенидов щелочных металлов



является плоскость (110), расположенная по диагонали элементарного куба.

Результаты вычислений электронной плотности кристаллов халькогенидов

щелочных металлов для плоскости (110) приведены на рис. 7 (карты  $\rho(r)$  приведены в единицах  $e \cdot \text{Å}^3$ , где  $e$  – заряд электрона).

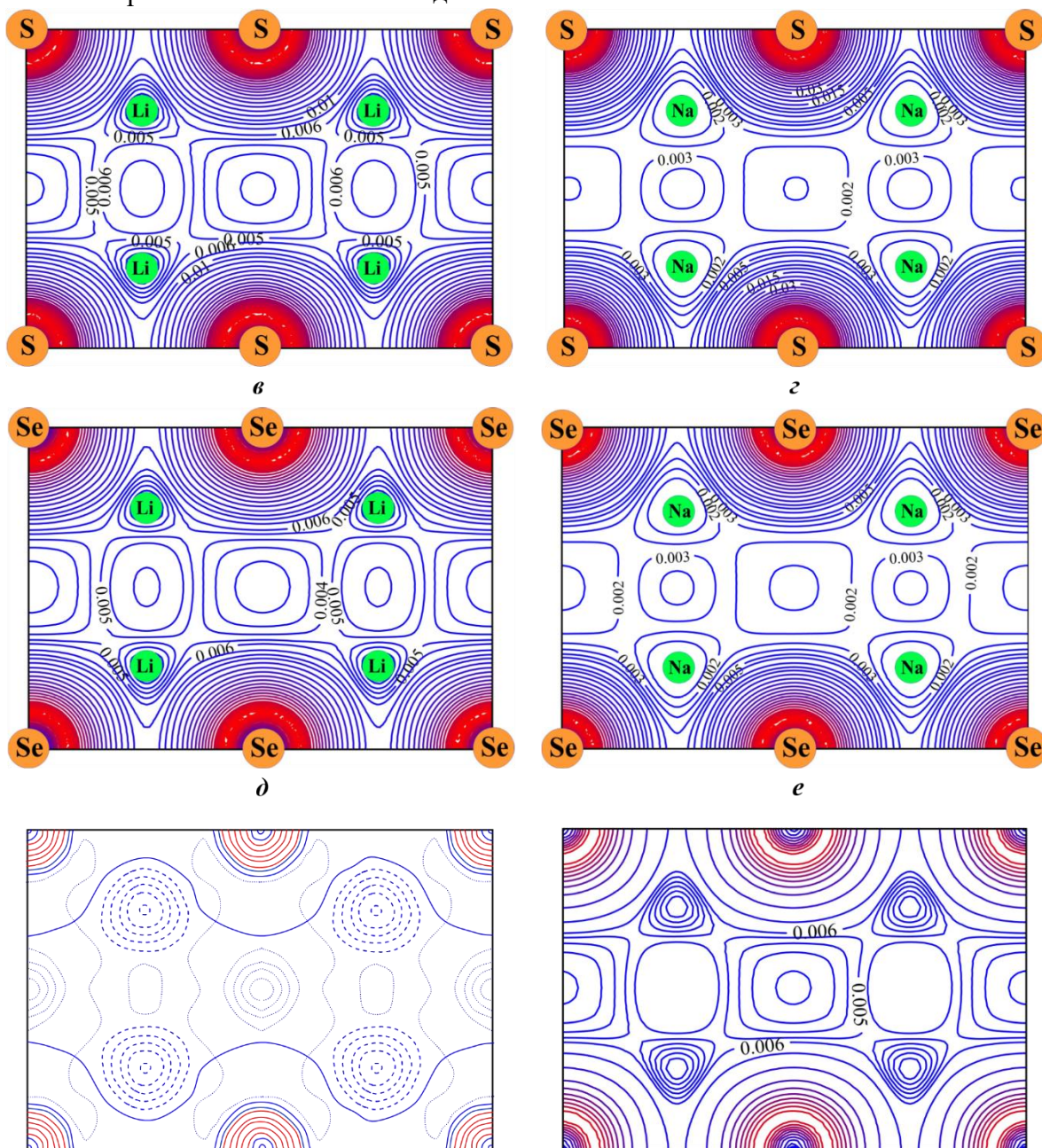


Рис. 7. Распределение электронной плотности в плоскости  $(1\ 1\ 0)$  для  $\text{Li}_2\text{S}$  (а, б),  $\text{Na}_2\text{S}$  (в),  $\text{Li}_2\text{Se}$  (г),  $\text{Na}_2\text{Se}$  (д) и экспериментальная карта деформационной плотности  $\text{Li}_2\text{S}$  (д) [30].

Видно, что для всех четырех соединений распределение зарядовой плотности имеет сходный характер и свидетельствует об ионном характере химической связи между атомами щелочного металла и халькогена. Сравнение карт полной электронной

плотности  $\rho(r)$  для сульфидов и селенидов щелочных металлов показывает, что они качественно подобны, а их количественные отличия обусловлены разными постоянными решетки этих соединений. Большое различие размеров анионов и катионов и их электроотрицательностей

вызывает значительную передачу заряда от катиона к аниону и сильную ионность образующихся химических связей. Поэтому электронная плотность минимальна на катионе, а в основном сосредоточена вокруг позиций анионов.

В настоящее время значительно расширились экспериментальные возможности, позволяющие найти функции распределения электронной плотности в кристаллах. При этом, практический интерес вызывает не полная электронная плотность, а ее видоизменение при внесении атома в кристалл – так называемая деформационная плотность [29]. В работе [30] методом дифракции нейтронов выполнены исследования деформационной плотности  $\text{Li}_2\text{S}$ . Деформационная плотность характеризует суммарный эффект перераспределения электронов между разными атомами, которые входят в состав бинарного соединения  $\text{Li}_2\text{S}$ , и перехода электронов из позиции атомов в междоузельное пространство.

На рис. 7, д и е сопоставлена рассчитанная нами карта полной электронной плотности в плоскости (110) для  $\text{Li}_2\text{S}$  с экспериментальной картой деформационной плотности, взятой из работы [30]. Как видно из этого рисунка, за расположением и очертанием максимумов и минимумов рассчитанная нами электронная

плотность оказалась довольно близкой к экспериментальной деформационной плотности.

### Выводы

В рамках теории функционала локальной плотности методом неэмпирического псевдопотенциала в базе численных псевдоорбиталей проведено теоретическое исследование электронного строения халькогенидов лития и натрия с решёткой антифлюорита. Показано, что зонная структура этих соединений имеет качественно подобный вид. Наблюдаются различия в местах локализации верха валентной зоны и дна зоны проводимости: халькогениды лития являются непрямозонными, а халькогениды натрия – прямозонными кристаллами. Учет спин-орбитального взаимодействия не меняет тип перехода во всех соединениях, а приводит только к расщеплению вырожденной валентной полосы, которое определяется р-компонентой спин-орбитального псевдопотенциала халькогена. По данным расчета полной и парциальной плотности электронных состояний определены вклады атомных орбиталей в кристаллические орбитали, а также получены данные о формировании химической связи в исследуемых кристаллах.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 558 с.
2. Ribes M., Barrau B., Souquet J.L. Sulfide glasses: Glass forming region, structure and ionic conduction of glasses in  $\text{Na}_2\text{S}-\text{XS}_2$  (X = Si; Ge),  $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  and  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  systems // J. Non-Cryst. Sol. – 1980. – V. 38–39, № 1. – P. 271–276
3. Bletskan D.I., Vakulchak V.V., Glukhov K.E., Mykaylo O.A. Electronic structure of the equilibrium and metastable phases of  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$  superionic // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2013. – V. 16, № 1. – P. 48–54.
4. Bletskan D.I., Vakulchak V.V., Kabatsii V.M. Electronic structure of sodium thiogermanate // Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials. – 2015. – V. 5, № 2. – P. 31–39.
5. Luo G., Zhao J., Wang B. First-principles study of transition metal doped  $\text{Li}_2\text{S}$  as cathode materials in lithium batteries // Journal of Renewable and Sustainable Energy. – 2012. – V. 4. – P. 063128-1–7.

6. Koyama Y., Yamata Y., Tanaka I., Nishitani S.R., Adachi H., Murayama M., Kanno R. Evaluation of migration energy of lithium ions in chalcogenides and halides by first principles calculations // *Materials Transactions*. – 2002. – V. 43, № 7. – P. 1460–1463.
7. Dobson J.C., Himchcliffe A. S.C.F. calculations  $\text{Li}_2\text{S}$  II. Analysis of wavefunction // *Molecular Physics*. – 1975. – V. 29, № 5. – P. 1315–1322.
8. Azavant P., Lichanot A., Rerat M., Pisani C. Ab initio Hartree–Fock study of lithium and sodium sulfides: electronic and scattering properties // *Acta Crystallographica Section B*. – 1994. – V. 50, № 3. – P. 279–290.
9. Журавлев Ю. Н., Кособуцкий А. В., Поплавной А. С. Генезис энергетических зон из подрешеточных состояний в сульфидах щелочных металлов с решеткой антифлюорита // *Известия вузов. Физика*. – 2005. – Т. 48, № 2. – С. 30 – 34.
10. Eithiraj R.D., Jaiganesh G., Kalpana G., Rajagopalan M. First-principles study of electronic structure and ground-state properties of alkali-metal sulfides –  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  and  $\text{Rb}_2\text{S}$  // *Physica status solidi (b)*. – 2007. – V. 244, № 4. – P. 1337–1346.
11. Pandit P., Rakshit B., Sanyal S.P. Electronic and elastic properties of alkalimetal sulphides- $\text{Li}_2\text{S}$  and  $\text{Na}_2\text{S}$  // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2009. – V. 47, № 11. – P. 804–807.
12. Khachai H., Khenata R., Bouhemadou A., Haddou A., Reshak Ali H., Amrani B., Rached D., Soudini B. FP-APW + lo calculations of the electronic and optical properties of alkali metal sulfides under pressure // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – V. 21. – P. 095404-1–095404-9.
13. Alay-e-Abbas S.M., Sabir N., Saeed Y., A. Shaukat. Electronic and optical proerties of alkali metal selenides in antiCaF<sub>2</sub> crystal structure from firstprinciples // *Journ. of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 503, № 1. – P. 10– 18
14. Ali Roshan, Khanata R., Amin Bin, Murtaza G., Bin Omran S. Structural, elastic, electronic, chemical bonding and optical properties of  $\text{M}_2\text{Se}$  (M = Li, Na, K, Rb) through first principle study// *Int. J. Mod. Phys. B*. – 2013. – V. 27, № 30. – P. 1350170-1–1350170-17.
15. Zintl E., Harder A., Dauth B. Gitterstruktur der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride des Lithiums, Natriums und Kaliums // *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. – 1934. – V. 40, № 8, P. 588–593.
16. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140, №4. – P. A1133–A1138.
17. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, №3. – P. B864–B871.
18. Ceperley D. M., Alder B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45, № 7. – P. 566–569.
19. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B*. – 1981. – V. 23, №10. – P. 5048–5079.
20. <http://www.abinit.org/>
21. Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R., Detraux F., Fuchs M., Rignanese G.-M., Sindic L., Verstraete G., Zerah G., Jollet F., Torrent M., Roy A., Mikami M., Ghosez Ph., Raty J.-Y., Allan D.C. Firstprinciple computation of material properties: the ABINIT software project // *Comp. Mat. Sci. B*. – 2002. – V. 25, № 3. – P. 478– 492.
22. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garc'ia A., Junquera J., Ordej'on P., S'anchezPortal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. – V. 14, № 11. – P. 2745–2779.
23. <http://www.icmab.es/siesta-joomla/>
24. Bachelet G. B., Hamann D. R., and Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu // *Phys. Rev. B*. – 1982. – V. 26, № 8. – P. 4199–4228.

25. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, №7. – P. 3641–3662.
26. Chadi D.J., Cohen M.L. Special Points in the Brillouin Zone // *Phys. Rev. B.* – 1973. – V. 8, № 12. – P. 5747–5753.
27. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13, № 12. – P. 5188–5192.
28. Foix D., Martinez H., Pradel A., Ribes M., Gonbeau D. XPS valence band spectra and theoretical calculations for investigations on thiogermanate and thiosilicate glasses // *Chemical Physics.* – 2006. – V. 323, № 2-3. – P. 606–616.
29. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. Вычисление электронной плотности  $MgCO_3$  по методу подрешеток // *ФТТ.* – 2001. – Т. 43, № 11. – С. 1984–1987.
30. W. Buehrer, F. Altorfer, J. Mesot, H. Bill, P. Carron, H. G. Smith Lattice dynamics and the diffuse phase transition of lithium sulphide investigated by coherent neutron scattering // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1991. – V. 3, № 9. – P. 1055–1064.

Стаття поступила в редакцію 04.11.2015

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

Uzhgorod National University, Voloshyn Str. 54, Uzhgorod, 88000

## ELECTRONIC STRUCTURE OF ALKALI METAL CHALCOGENIDES

The numerical calculations of energy band structure were carried out for alkali metal chalcogenides:  $Li_2S$ ,  $Na_2S$ ,  $Li_2Se$ ,  $Na_2Se$  crystallized in antiferroite structure. Based on the calculation results, the detailed analysis of the structure of valence states was performed. The calculated total density of states  $N(E)$  of  $Na_2S$  is compared with its experimental X-ray photoelectron spectrum.

Keywords: alkali metal chalcogenides, band structure, electron density, chemical bond.

Д.І. Блецкан, В.В. Вакульчак, А.В. Лукач

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

## ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНІДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Проведені чисельні зонні розрахунки енергетичної структури халькогенідів лужних металів:  $Li_2S$ ,  $Na_2S$ ,  $Li_2Se$ ,  $Na_2Se$ , які кристалізуються в структурі антифлюориту. За результатами розрахунку зроблено детальний аналіз структури валентних станів. Для  $Na_2S$  результати розрахунку повної густини станів  $N(E)$  зіставлені з експериментальним рентгенівським фотоелектронним спектром.

Ключові слова: халькогеніди лужних металів, зонна структура, електронна густина, хімічний зв'язок.