

УДК 548.3

PACS 61.66.Fn

DOI: 10.24144/2415-8038.2016.40.62-67

С.І. Грабарь, А.Я. Штейфан, К.Є. Глухов, І.П. Студеняк, І.І. Небола

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

e-mail: [lilia743@gmail.com](mailto:lilia743@gmail.com)

## МОДЕЛЬНІ РОЗРАХУНКИ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ ТИПУ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Проведено *ab initio* розрахунок повної енергії та електронних спектрів надкомірки кристалів типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  із 100 атомів, із яких занятими є тільки 25. Розрахунок виконано методом функціонала густини в узагальненому градієнтному наближенні за допомогою пакета програм ABINIT.

**Ключові слова:** аргіродити, кристалічна структура, надкомірка, електронний спектр, *ab initio*.

### Вступ

Сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  відносяться до складних халькоген-галогенідних фаз, що кристалізуються у структурі аргіродиту [1]. Особливістю цих сполук є висока рухливість іонів купруму (I) у твердій фазі [2, 3], завдяки чому вони можуть знайти використання у якості матеріалів функціональної електроніки [4, 5]. Одним із можливих шляхів управління основними властивостями функціональних матеріалів такого типу є забезпечення неперервної зміни ширини забороненої зони, температур фазових переходів, рухливості носіїв заряду, питомої електропровідності та інших фізичних властивостей кристалічних структур через зміни локальної структури (координат окремих атомів і ступенів заселеності їх позицій).

Метою цієї роботи було теоретичне дослідження енергетичної структури кристалів типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  з різними координатами атомів Cu і S.

### Опис кристалічної структури кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Кристали типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  мають високотемпературну (295 К) кубічну сингонію і описуються просторовою групою  $F\text{-}43m$ . При цьому  $a=b=c=9,708 \text{ \AA}$ . При температурах 50 К і нижче вони належать до моноклінної сингонії із

просторовою групою  $Cc$ , де  $a=11.8147 \text{ \AA}$ ,  $b=6.816 \text{ \AA}$ ,  $c=11.92 \text{ \AA}$  і з кутом моноклінності  $\beta=109.5^\circ$ . Кристалізуються дані кристали у структурі аргіродиту [1] із загальною формулою:

$$A_{(12-n-x)/m}^{m+} B^{n+} X_{6-x}^{2-} Y_x, \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (1),$$

де В – катіони, що у силу їх розмірів і хімічної природи розміщуються у тетраедричних пустотах; їх число на одиничну комірку рівне 4, тобто 1/6 від числа аніонів; А – катіони можуть знаходитися у різних положеннях, їх число на одну комірку, виходячи із умов нейтральності заряду, визначається загальним числом негативно заряджених Х та Y аніонів мінус заряд В – катіонів.

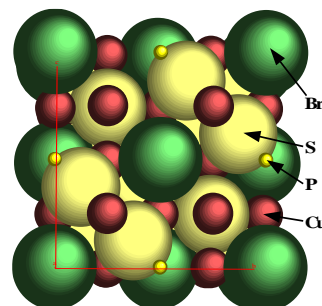


Рис.1. Елементарна комірка структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Дана структура може бути описана аналогічно до класу структур типу шпінелі, який об'єднує цілий ряд речовин із

хімічною формулою  $\text{XY}_2\text{O}_4$  [6]. Так, клас шпінелі можна віднести до сімейства з природною  $(8a \times 8a \times 8a)$ - надграткою [7]. В якості структури протокристала найбільш зручно вибрати ОЦК-гратку. Додатковий простір  $V_d$  представимо ГЦК-базисом. Отже, утворений (3+3)-вимірний простір матиме прямий та обернений базиси (2) – (3). Повна сукупність векторів модуляції охоплює 32 вектори, що розпадаються на 10 зірок, а множина 32-ох можливих позицій атомів — на 10 орбіт.

$$a_1 = (-a, a, a, 1/4b, -1/4b, -1/4b);$$

$$\begin{aligned} a_2 &= (a, -a, a, -1/4b, 1/4b, -1/4b); \\ a_3 &= (a, a, -a, -1/4b, -1/4b, 1/4b); \\ a_4 &= (0, 0, 0, 0, b, b); \\ a_5 &= (0, 0, 0, b, 0, b); \\ a_6 &= (0, 0, 0, b, b, 0); \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} a_1^* &= (0, \pi/a, \pi/a, \pi/a, 0, 0, 0); \\ a_2^* &= (\pi/a, 0, \pi/a, 0, 0, 0); \\ a_3^* &= (\pi/a, \pi/a, 0, 0, 0, 0); \\ a_4^* &= (-1/4 \pi/a, 1/4 \pi/a, 1/4 \pi/a, -\pi/b, \pi/b, \pi/b); \\ a_5^* &= (1/4 \pi/a, -1/4 \pi/a, 1/4 \pi/a, \pi/b, -\pi/b, \pi/b); \\ a_6^* &= (1/4 \pi/a, 1/4 \pi/a, -1/4 \pi/a, \pi/b, \pi/b, -\pi/b) \end{aligned} \quad (3)$$

Таблиця 1.

**Кристалографічні позиції атомів кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$**

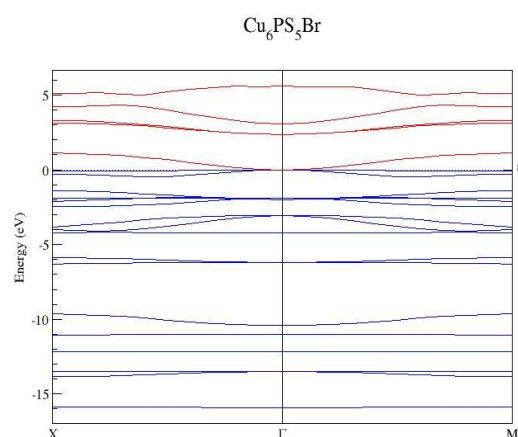
Прафаза	Ступінь заповнення	Реальна структура	Структура [8]	Ступінь заповнення
Br (0, 0, 0)	1	Br (0, 0, 0)	Br (0, 0, 0)	1
P(1/2, 1/2, 1/2)	1	P(1/2, 1/2, 1/2)	P(1/2, 1/2, 1/2)	1
S(1)(1/4, 1/4, 1/4)	1	S(1)(1/4, 1/4, 1/4)	S(1)(1/4, 1/4, 1/4)	1
S(2)(5/8, 5/8, 5/8)	1	S(2)(5/8, 5/8, 5/8)	S(2)(0.378, 0.378, 0.378)	1
Cu(1, 1/4, 1/4)	1	Cu(1) (1, 1/4, 1/4)	Cu(1)(0.976, 1/4, 1/4)	0.6
		Cu(2)(0, 5/16, 5/16)	Cu(2)(0.981, 0.19, 0.19)	0.2

**Результати розрахунків та їх обговорення**

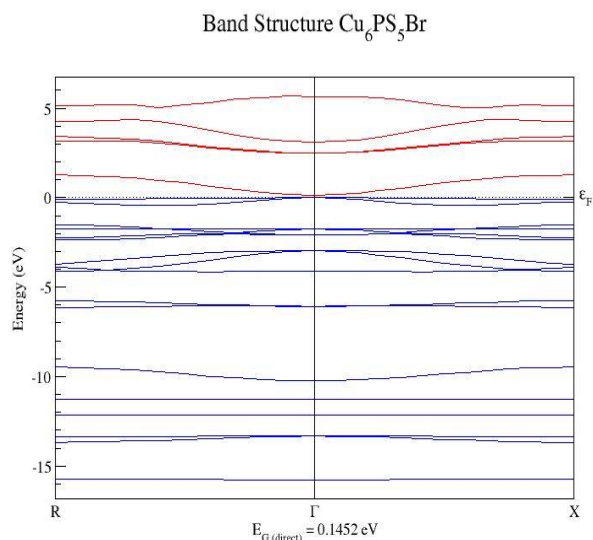
Було проведено *ab initio* розрахунки енергетичних спектрів різних модельних структур вказаних кристалів, які відрізнялися різними конфігураціями положень атомів S і Cu (Табл.2.).

Проведено розрахунок зонної структури прафази з високосиметричним розташуванням атомів і з окупації атомів Cu позиції (1, 1, 1/2) (рис.2). Із розрахунків чітко видно відсутність забороненої зони. Енергетична структура з окупацією атома Cu в позиції (0.996, 0.996, 0.5), дає ширину забороненої зони 0.14 eV (Рис.3). При подальшій зміні позицій атомів S і Cu було отримано такі зонни структури при Cu(1) у позиції (0.996, 0.503, 0.503) величина забороненої зони рівна 0.56 eV (рис.6), при S у позиції (0.865, 0.378, 0.378) величина забороненої

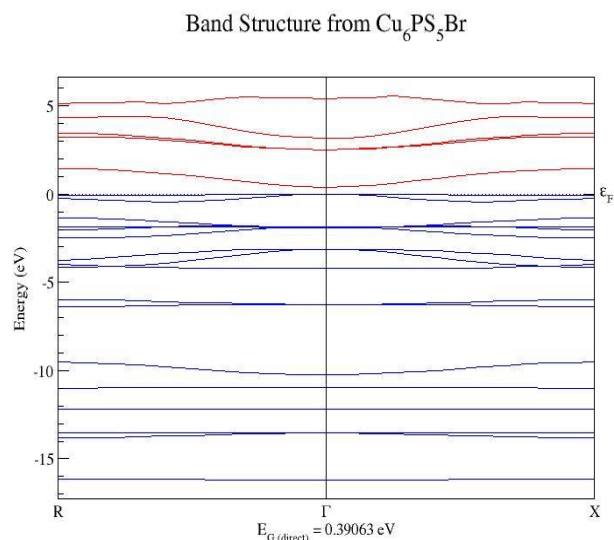
зони рівна 0.39 eV (рис.5), при Cu(1) у позиції (0.976, 0.523, 0.523) величина забороненої зони рівна 0.90 eV (рис.4), при Cu(1) у позиції (0.976, 0.523, 0.523) та S у позиціях (0.865, 0.378, 0.378) величина забороненої зони рівна 1.31 eV (рис.7).



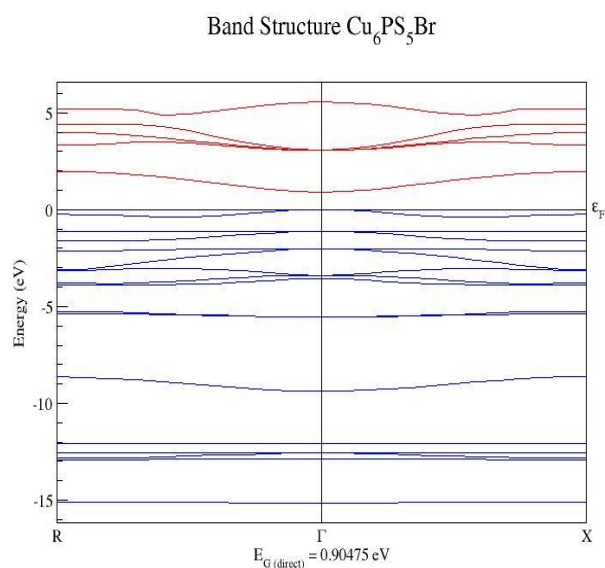
**Рис. 2. Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при високосиметричному розташуванні атомів ( $E_g = 0$  eV).**



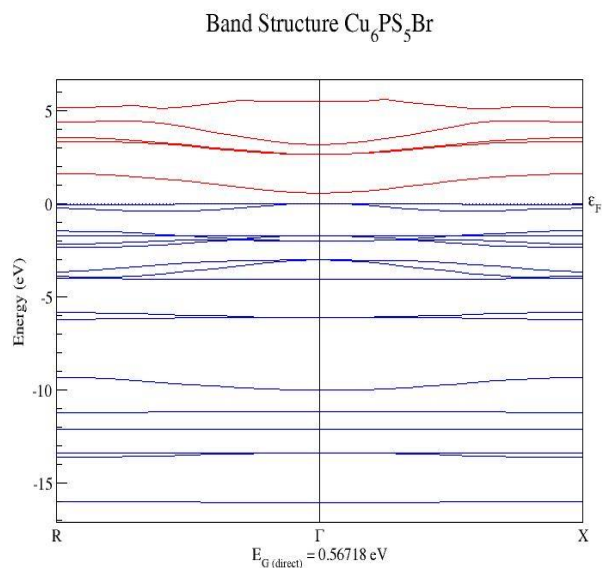
**Рис.3.** Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома Cu у позиції (0.996, 0.996, 0.5) ( $E_g = 0.14 \text{ eV}$ ).



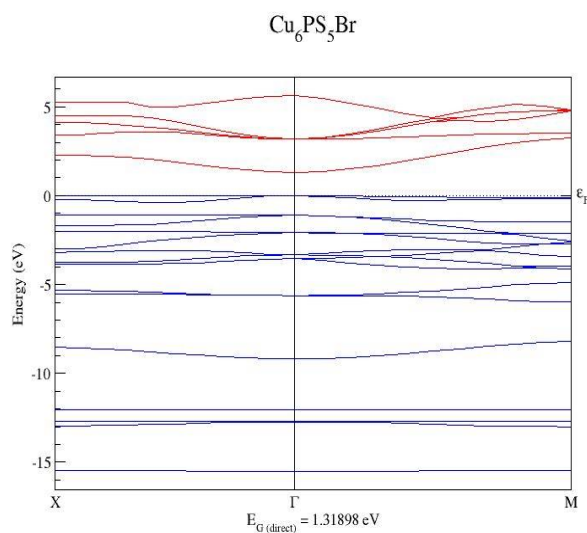
**Рис.5.** Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома S у позиції (0.865, 0.378, 0.378) ( $E_g = 0.39 \text{ eV}$ ).



**Рис.4.** Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома Cu у позиції (0.976, 0.523, 0.523) ( $E_g = 0.90 \text{ eV}$ ).



**Рис.6.** Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома Cu у позиції (0.996, 0.503, 0.503) ( $E_g = 0.56 \text{ eV}$ ).



**Рис.7. Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома Cu у позиції (0.976, 0.523, 0.523) ( $E_g = 1.31$  eV).**

### Висновки

Аналіз показує, що величина забороненої зони кристалів типу істотно чутлива до вибору положень атомів S і Cu. Розраховані значення забороненої зони змінюються від нуля до 1.32 eV. Ширина забороненої зони 0.19 eV., 0.59 eV., експериментальне значення (0.3 – 0.4 eV. [8]). Проведені розрахунки вказують на якісну стабільність загальної картини енергетичних зон при зміні конфігурацій атомів S і Cu і в той же час відображають істотну зміну величини забороненої зони, що може вказувати на лабільність енергетичних бар'єрів, що сприяє реалізації суперіонної провідності в цих кристалах.

Розрахунок виконано методом функціонала густини [9] в узагальненому градієнтному наближенні [10] за допомогою пакета програм ABINIT [11]

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The Argyrodites - a new Family of Tetrahedrally Close-Packed Structures // *Mat. Res. Bull.* – 1979. – Vol.14, №2. – P.241-248
2. Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Панько В.В., Ворошилов Ю.В. Електрохімічні процеси на границі розділу фаз  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  – електроліт // *Укр. хім. журн.* – 1998. – т.64, №7. – С.36-39
3. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Kranjcec M., Desnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. Raman scattering studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal= Cl, Br and I) fast-ion conductors // *Solid State Ionics.* – 1997. – Vol.95. – P.221-225.
4. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В., Ионика твердого тела, т.1. – СПб: Изд-во СПбУ, 2000. – 615 с.
5. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперіонные проводники. - М.: Наука, 1992. - 288 с.
6. Небола І.І., Булеца Е.П., Іваняс А.Ф., Аналіз динаміки ґратки кристалічної структури типу шпінелі. Надпросторовий підхід // *Вісник Ужгородського університету, Серія – Фізика.* – 1999. – №4. – С.83-85.
7. Небола І.І. Композиційні особливості складних кристалів та їх прояв у динаміці ґратки // *Науковий Вісник Ужгородського Університету, Серія – Фізика.* – 1998. – №2. – С.54-57.
8. Studenyak I.P., Rushchanskii K.Z., Buchuk R.Yu., Stephanovich V.O. Phonon spectra of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  superionic ferroelastic: experimental and theoretical studies // *Condensed Matter Physics.* – 2007. – Vol.10, No.1(49). – P.11-16.
9. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M. et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties // *Comput. Phys. Commun.* – 2009. – Vol.180, No.12. – P.2582-2615.
10. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol.77, No.18. – P.3865-3868.
11. *Abinit* (2014) [Online] Application. Available from: <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004–2015].

С.И. Грабарь, А.Я. Штейфан, К.Е. Глухов, И.И. Небола,  
И.П. Студеняк

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

## МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ТИПА $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Проведён *ab initio* расчёт полной энергии и электронных спектров сверхрешетки кристаллов типа  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  из 100 атомов, из которых только 25 характеризуются занятыми позициями. Расчет выполнен методом функционала плотности в обобщенном градиентном приближении с помощью пакета программ ABINIT.

**Ключевые слова:** аргиродиты, кристаллическая структура, сверхрешетка, электронный спектр, *ab initio*.

S.I. Grabar, A.Ya. Shteyfan, K.E. Glukhov, I.I. Nebola, I.P. Studenyak  
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

## MODEL CALCULATIONS OF THE ENERGY STRUCTURE FOR THE $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ CRYSTALS

**Purpose:** The compound  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  belongs to the large family of complex chalcogenides crystallizing in the argyrodite structures. The main peculiarity of copper-containing argyrodites is high solid-state ionic conductivity of the  $\text{Cu}^+$  ions, which makes it possible to use these argyrodite crystals as functional electronic materials. The main goal of the present works was to investigate the energetic structure of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  crystals.

At ambient temperature, the crystals under investigation are characterized by high symmetry: cubic syngony, space group  $F\bar{4}3m$ , lattice parameter  $a = 9.708 \text{ \AA}$ . At temperature below 50 K, these crystal belong to monoclinic syngony, space group  $Cc$ , lattice parameters  $a = 11.8147 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.816 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.92 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.5^\circ$ .

**Methods:** In the present study, the full energy and electronic spectra have been obtained in *ab initio* calculations for the superlattice of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  containing 100 atomic positions 25 of which are occupied. The calculations have been performed by using the program ABINIT, within the framework of the Density Functional Theory (DFT) in Generalized Gradient Approximation (GGA).

**Results:** Zone structures have been calculated and presented for a series of model  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  phases.

**Keywords:** argyrodites, crystal structure, superlattice, electronic spectrum, *ab initio*.

REFERENCES

1. Kuhs, W.F., Nitsche R. and Scheunemann, K. (1979), "The Argyrodites - a new Family of Tetrahedrally Close-Packed Structures", *Mat. Res. Bull.* vol.14, no.2, pp.241-248.
2. Stasiuk, Y.M., Kovach, S.K., Panko, V.V. and Voroshilov, Y.V. (1998), "Electrochemical processes at the phase separation surface  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ -electrolyte", *Ukr. Khim. Zhurn.* vol.64, no.7, pp.36-39.
3. Studenyak, I.P., Stefanovich, V.O., Kranjcec, M., Desnica, D.I., Azhnyuk, Yu.M., Kovacs, G.S. and Panko, V.V. (1997). "Raman scattering studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal= Cl, Br and I) fast-ion conductors", *Solid State Ionics*, vol.95. pp.221-225.
4. Ivanov-Shic, A.K. and Murin, I.V. (2000), *Solid State Ionics [Ionika tverdogo tela]*, vol.1, St. Petersburg Univ., St. Petersburg, Russia.
5. Gurevich, Ju.Ja. and Harkac, Ju.I. (1992), *Superionic conductors [Superionnye provodniki]*, Nauka, Moscow, Russia.
6. Nebola, I.I., Buletsa, E.P. and Ivanyas, A.F. (1999), "Analysis of lattice dynamics of spinel type crystalline structure. Superspace symmetry approach", *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.]*, vol.4, pp.83-85.
7. Nebola, I.I. (1998), "Compositional regularities of complex crystals and their appearance for lattice dynamics peculiarities", *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.]*, vol.2, pp.54-57.
8. Studenyak, I.P., Rushchanskii, K.Z., Buchuk, R.Yu. and Stephanovich, V.O. (2007), "Phonon spectra of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  superionic ferroelastic: experimental and theoretical studies", *Condensed Matter Physics*, vol.10, no.1(49), pp.11-16.
9. Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P.-M. et al. (2009), "ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties", *Comput. Phys. Commun.*, vol.180, no.12, pp.2582-2615.
10. Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996), "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, vol.77, no.18, pp.3865–3868.
11. *Abinit* (2014) [Online] Application. Available from: <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004–2015].

Стаття надійшла до редакції 15.11.2016 р.