

УДК 544.225.22, 544.225.32

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

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.41-50

Д.І. Блецкан, І.П. Студеняк, В.В. Вакульчак, М.М. Блецкан  
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54  
e-mail: crystal\_lab457@yahoo.com

## ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА І ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК СУПЕРІОННОГО ПРОВІДНИКА $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Першопринципним методом теорії функціонала густини (DFT) в наближенні локальної електронної густини з врахуванням поправки Хабарда (LDA+ $U$ ) для обмінно-кореляційного потенціалу проведені розрахунки зонної структури, повної і парціальних густин електронних станів та просторового розподілу густини електронного заряду кристала  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . За результатами розрахунку  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  є прямозонним напівпровідником з розрахованою шириною забороненої зони  $E_{\text{gd}} = 2.13$  еВ. Встановлено генетичне походження складових електронних станів в різних підзонах валентної зони.

**Ключові слова:** аргіродит, електронна структура, густина станів, просторовий розподіл валентного заряду

### Вступ

Підвищений інтерес до вивчення кристалів  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  зі структурою аргіродиту викликаний їх високою електричною провідністю при кімнатній температурі ( $\sigma = 6.98 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), що відкриває можливості використання їх в якості твердотільних електролітів для нового покоління електрохімічних джерел енергії [1]. Проте природа аномально високої електричної провідності цих кристалів ще не отримала належного пояснення. Разом з тим, добре відомо, що багато важливих фізичних властивостей суперіоніків обумовлені особливостями їх кристалічної та електронної структур.

На сьогодні вивчено деякі електрохімічні, електричні та оптичні властивості кристалів  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  [2–4]. Дослідження краю власного поглинання показали, що він має урбахівську форму, а енергетична ширина краю визначається ефектами температурного розупорядкування (теплові коливання ґратки та динамічне структурне розупорядкування катіонної підґратки) та статичного структурного розупорядкування [4]. Відомості про електронну структуру кристала  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  на теперішній час відсутні. Знання електронної структури допоможе встановити характер хімічного

зв'язку між Ge–S, Cu–S і Cu–I, що необхідно для більш глибокого розуміння механізму іонної провідності досліджуваного суперіоніка.

У даній роботі в рамках теорії функціонала густини в LDA+ $U$ -наближенні, яке враховує одновузельні кулонівські кореляції, проведені розрахунки електронної структури, густини станів і просторового розподілу валентного заряду кристала  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

### Кристалічна структура

$\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  плавиться конгруентно при температурі 1240 К. Сполука  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  належить до родини аргіродитів і кристалізується в гранецентрованій кубічній ґратці ( $a = 10.0181 \text{ \AA}$ ) з примітивною коміркою, яка включає чотири формульні одиниці ( $Z = 4$ ), симетрія якої описується просторовою групою  $F\bar{4}3m$  [5]. Координати атомів для кристала  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  наведені в табл. 1. У кристалічній структурі  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  атоми Cu мають два типи координації: плоску трикутну  $[\text{CuS}_3]$  і біпірамідальну  $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$ . Атоми германію розташовані в центрах ізольованих тетраєдрів  $[\text{GeS}_4]$ . У структурі  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  усі атоми сірки є мостиковими.

Згідно роботи [5] кристалічну структуру  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  можна описати в рамках

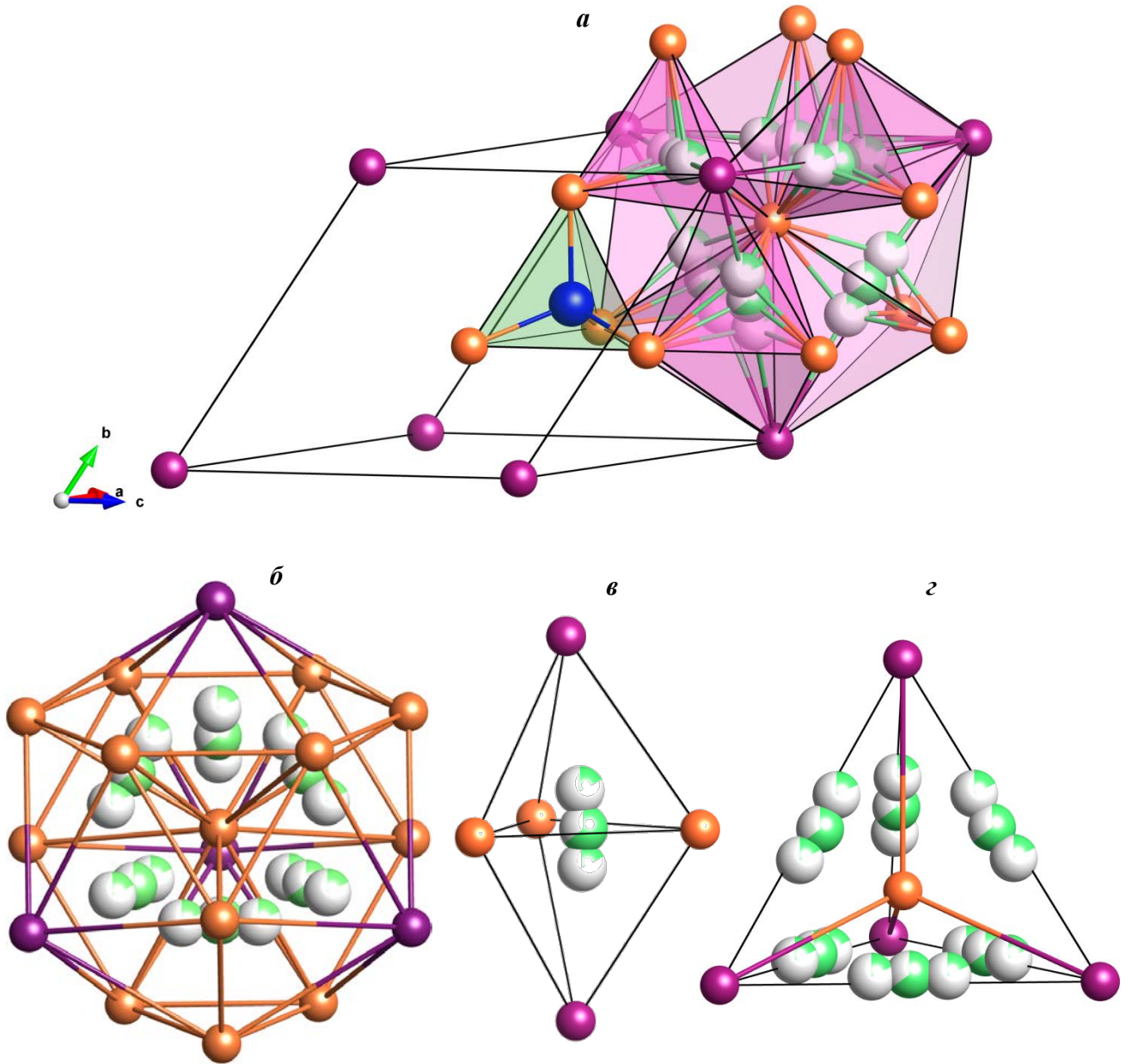


Рис. 1. Елементарна комірка (а), поліедр Фріауфа (б), здвоєний тетраедр (біпіраміда) (в) та тетраедр  $[\text{SI}_4]$  (г) кристала  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Таблиця 1

Атомні координати  $x, y, z$  для кристала  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  [5]

Атом	Позиція	$x$	$y$	$z$	Заселеність позиції
Cu1	24g	0.0246	0.2500	0.2500	0.770
Cu2	48h	-0.0110	0.1762	0.1762	0.197
Cu3	48h	0.0116	0.1917	0.1917	0.004
Ge	4b	0.0000	0.5000	0.0000	1.000
S1	16e	0.6265	0.6265	0.6265	1.000
S2	4c	0.2500	0.2500	0.2500	0.945
S3	4a	0.0000	0.0000	0.0000	0.053
I1	4c	0.2500	0.2500	0.2500	0.055
I2	4a	0.0000	0.0000	0.0000	0.947

трьох підходів, у кожному з яких окремо розглядається мобільна катіонна підгратка Cu і жорсткі катіонна Ge та аніонна S(I) підгратки. Для опису структури аргіродитів авторами [5] використано модель ув'язаних спільними гранями поліедрів Франка-Каспера з координаційним числом 16, так званих поліедрів Фріауфа (рис. 1, б). Розташовані в околі позицій  $4c/4d$ , вказані поліедри простягаються аніонами на позиції  $16e$  та  $4a$ . Чотири поліедри Фріауфа розміщені навколо позиції катіона Ge, формуючи тетраедричну пустоту з центром при  $4b$ . Слід зазначити, що поліедр Фріауфа може бути представлений тригональними біпірамідами, які складають найменшу частину жорсткої підгратки, необхідну для аналізу розподілу мобільних катіонів Cu в аргіродитах. Три- та чотирикоординовані позиції атомів міді можуть належати одній із згаданих вище біпірамід (рис. 1, в).

### Метод розрахунку

Електронну структуру кристалів розраховують з використанням різних спеціалізованих програмних пакетів, в основі яких лежить теорія функціонала густини. До числа таких програмних пакетів належить SIESTA [6, 7], яка використовувалась нами для розрахунку зонної структури кристала  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . Всі розрахунки енергетичних зонних структур були проведені в рамках теорії функціонала густини (DFT) [8, 9] в LDA+ $U$ -наближенні, яке враховує внутріатомні кулонівські і обмінні взаємодії [10]. Оптимальна величина кулонівського параметра  $U$  була вибрана з використанням підходу, запропонованого авторами [11]. У ролі принципового розрахункового базису використовувалась лінійна комбінація атомних орбіталей (ЛКАО). Періодична структура кристала враховувалась через граничні умови на границях елементарної комірки. Для розрахунку використовувались першопринципні атомні нормозберігаючі псевдопотенціали [12, 13]. Електронна конфігурація для атомів має вигляд: Cu – [Ar]  $3d^{10}4s^1$ , Ge – [Ar]  $4s^24p^2$ , S – [Ne]  $3s^23p^4$ , I – [Kr]  $5s^25p^5$ .

Енергія відсікання для самоузгодже-

ного розрахунку складала  $E_{cut} = 200$  Ry для досягнення умов «збіжності» зі значенням порядку  $10^{-6}$ . При цьому базис нараховував 12544 атомних орбіталей для даної сполуки. Електронна густина розрахована методом спеціальних точок на сітці  $4 \times 4 \times 4$  в оберненому просторі. Повна і парціальні густини електронних станів визначалися модифікованим методом тетраедрів, для якого спектр енергії та хвильові функції розраховувалися на  $k$ -сітці, яка містила 64 точки. Інтегрування по незвідній частині зони Брилюена проводилось з використанням методу спеціальних  $k$ -точок [14, 15].

### Електронна структура та густина станів

Розрахунок зонної структури  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  проводився в точках високої симетрії L,  $\Gamma$ ,  $X_y$ , W, K,  $\Gamma$  та вздовж ліній, які їх з'єднують, зони Брилюена гранецентрованої кубічної ґратки, наведеної на рис. 2. Розрахована з використанням обмінно-кореляційних потенціалів в LDA+ $U$  наближенні без врахування спин-орбітальної взаємодії зонна структура  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  наведена на рис. 3. Профілі розподілу повної густини станів, а також внески від окремих станів різних атомів для  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  наведені на рис. 4. Початок відліку енергії співпадає з вершиною валентної зони.

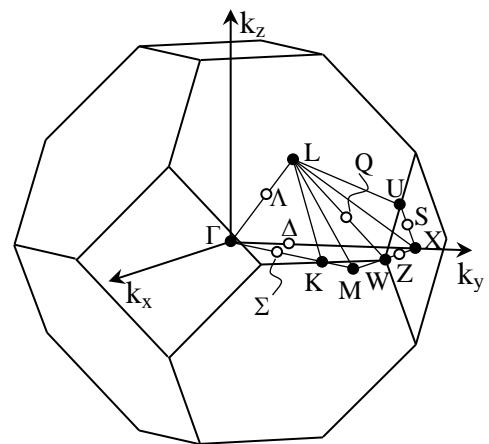


Рис. 2. Зона Брилюена гранецентрованої кубічної ґратки. ( $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  – напрямки декартових осей в оберненій ґратці). L(0.5; 0.5; 0.5),  $\Gamma$ (0.0; 0.0; 0.0),  $X_y$ (0.5; 0.0; 0.5), W(0.5; 0.25; 0.75), K(0.25; 0.25; 0.50).

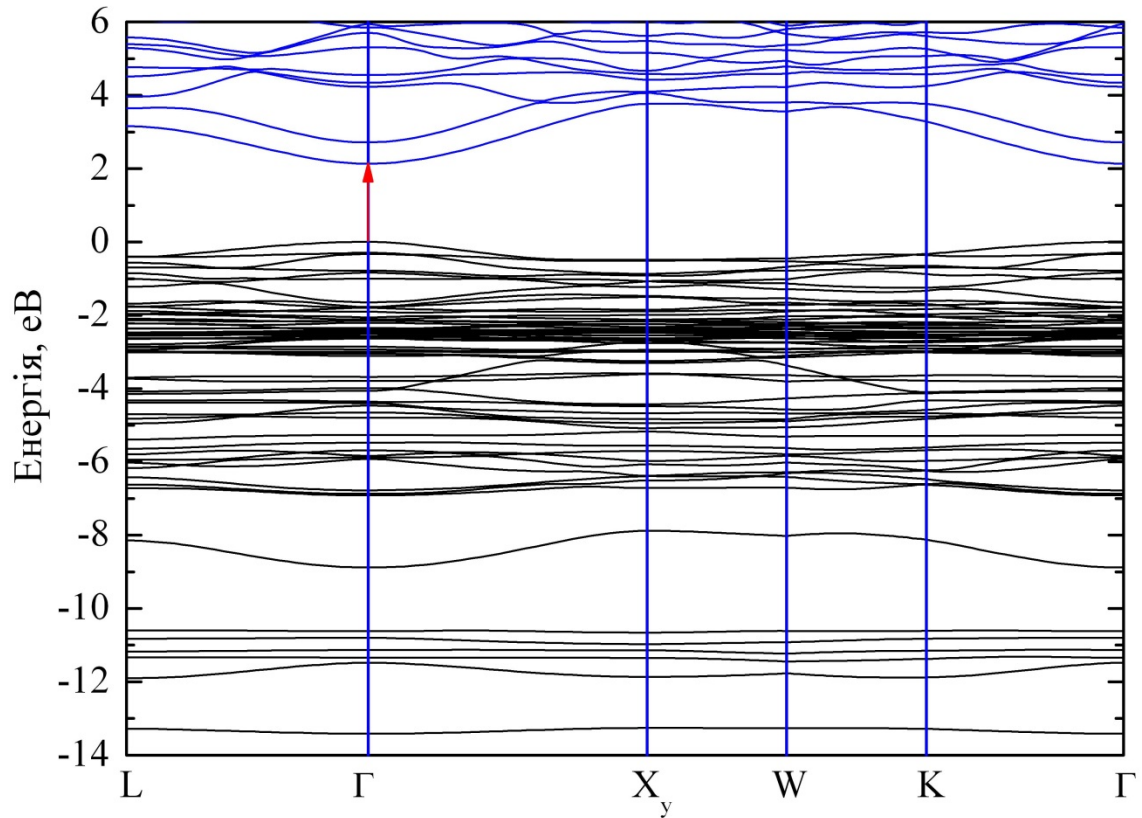


Рис. 3. Електронна структура Cu<sub>7</sub>GeS<sub>5</sub>I, розрахована в LDA+*U*-наближенні.

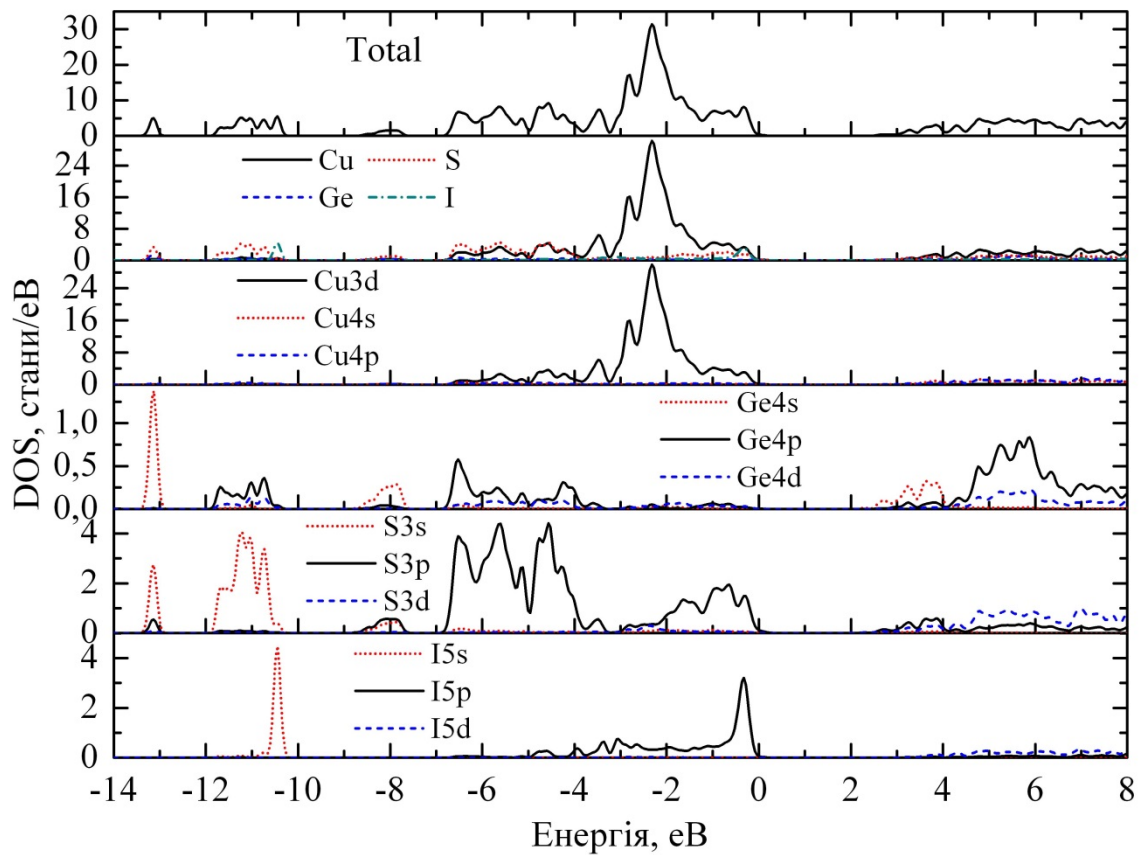


Рис. 4. Повна і локальні парціальні густини електронних станів Cu<sub>7</sub>GeS<sub>5</sub>I, розраховані в LDA+*U*-наближенні.

Валентний комплекс  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  загальною шириною 13.41 eV складається з чотирьох окремих зв'язок зон, розділених забороненими проміжками. Аналіз парціальних внесків в електронну густину дозволив ідентифікувати генетичне походження різних підзон валентної зони (рис. 4). З аналізу енергетичного розподілу локальних парціальних густин станів міді, германію, сірки та йоду випливає, що в кожену з чотирьох зв'язок заповнених зон  $s$ -,  $p$ - і  $d$ -стани дають неоднакові внески, які різняться один від одного величиною. У низькоенергетичній області розташована смуга  $3s$ -станів сірки, яка розщеплюється на дві самостійні підзони: одну з домішкою  $4s$ -станів германію ( $-13.41 \div -13.25$  eV) і другу з домішкою  $4p$ -,  $4d$ -станів германію ( $-11.91 \div -10.81$  eV). До верхньої частини другої підзони примикає дисперсійна вітка, сформована  $5s$ -станами йоду.

Отримані закономірності відносного розташування окремих енергетичних підзон сірки та йоду в  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  можуть бути пояснені збереженням атомного генезису цих підзон при врахуванні ефективних зарядів на атомах в кристалі. Так, менша електронегативність атомів S у порівнянні з атомами I (табл. 2) приводить до того, що  $s$ -стани сірки лежать глибше, ніж  $s$ -стани йоду, і утворюють дно валентної зони. У центральній частині валентної зони знаходиться одна дисперсійна вітка  $E(\mathbf{k})$  з енергетичним максимумом при  $-8$  eV, сформована гібридизованими  $S3s$ -,  $3p$ - $Ge4s$ -станами.

Найбільш складною за будовою є сама верхня зв'язка із 52 дисперсійних віток, розташованих в енергетичному інтервалі від  $-6.92$  до  $0$  eV, яку за своєю природою атомних орбіталей умовно можна розділити на три частини: нижню (від  $-6.92$  до  $-3.84$  eV) з приблизно однаковими внесками  $\text{Cu}3d$ - і  $\text{S}3p$ -станів та з незначною домішкою  $p$ -станів германію та йоду; середню (від  $-3.84$  до  $-1.32$  eV) з переважним внеском  $\text{Cu}3d$ -станів з домішуванням  $\text{S}3p$ - і  $\text{I}5p$ -станів; верхню (від  $-1.32$  до  $0$  eV), сформовану гібридизованими  $\text{Cu}3d$ -,  $\text{I}5p$ - і  $\text{S}3p$ -станами.

Таким чином, аналіз повної та парціальних густин станів вказує на значне за-

мішування  $\text{Ge} s$ - і  $\text{Sp}$ -станів та  $\text{Cu} d$ - і  $\text{Sp}$ -,  $\text{Ip}$ -станів відповідно в координаційних тетраедри  $[\text{GeS}_4]$  і трикутнику  $[\text{CuS}_3]$  – структурних одиницях  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Найбільш важливою особливістю електронного спектра кристала  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  є наявність інтенсивного піку в густині станів  $N(E)$ , утвореного  $\text{Cu}3d$ -подібною зоною, характерного для бінарного  $\text{Cu}_2\text{S}$  [16].  $\text{Cu}3d$ -зони мають сильну дисперсію  $E(k)$ , визначаючи тим самим значну швидкість носіїв (іонів), і є відповідальними за суперіонні властивості  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Зона провідності  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , як і валентна зона, за складом атомних орбіталей має змішаний характер і сформована замішуванням вільних  $s$ -,  $p$ - і  $d$ -станів всіх атомів, що є складовими даної сполуки. Сама нижня смуга незаповнених зон, що примикає до забороненої зони в точці  $\Gamma$ , формується «замішуванням» незайнятих  $p$ - і  $d$ -орбіталей атомів S з  $s$ - і  $p$ -орбіталами Cu та Ge.

Абсолютний мінімум зони провідності і максимум валентної зони знаходяться в центрі зони Брилюена. Таким чином, згідно проведених розрахунків  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  є прямозонним напівпровідником з розрахованою шириною забороненої зони  $E_{dg}^{calc} = 2.13$  eV в LDA+ $U$ -наближенні, що є близькою до значення, отриманого з аналізу краю власного поглинання  $E_g^{opt} = 2.125$  eV даного кристала [1].

### Карти електронної густини

Властивості кристала визначаються просторовою і енергетичною електронними структурами. При цьому особливий інтерес представляє електронна структура валентних електронів, яка характерним чином змінюється при виникненні хімічного зв'язку між атомами. Для точного опису хімічного зв'язку необхідно знати загальну картину просторового розподілу електронної густини  $\rho(\mathbf{r})$ . Однак, для такої складної структури кристала  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  експериментальними методами розсіювання рентгенівських променів та нейтронів це здійснити досить складно. Значно простіше і зручніше провести теоретичні роз-

рахунки розподілу електронної густини. Розрахована електронна густина дозволяє побудувати карти просторового розподілу електронної густини в різних структурних одиницях  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

В даному випадку найбільш зручно представити електронні конфігурації в площинах, які проходять через два атоми сірки та один атом Ge (Cu) в тетраедрі  $[\text{GeS}_4]$  (рис. 5, *a*) і трикутнику  $[\text{CuS}_3]$  (рис. 5, *б*), а також у площині, яка проходить через два трикутники  $[\text{CuS}_3]$ , ув'язані між собою тетраедром  $[\text{GeS}_4]$  (рис. 6), та вздовж лінії зв'язку I–Cu–S–Cu–I у здвоєному тетраедрі  $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$  (рис. 7). З наведених контурних карт видно, що зарядова густина концентрується в основному в зазначених структурних одиницях, причому внески атомів міді займають помітно більшу частину простору, ніж внески атомів сірки та йоду, і тим більше атомів германію.

У тетраедрах  $[\text{GeS}_4]$  заряд валентних електронів розподілений переважно на атомах сірки з вираженою деформацією контурів у напрямку атомів германію. З карт також видно, що на зв'язках Ge–S в тетраедрах  $[\text{GeS}_4]$  є локалізовані максимуми, які об'єднані між собою спільними контурами. Яскраво виражена деформація контурів  $\rho(r)$  від атомів сірки в напрямку атомів германію вздовж лінії зв'язку Ge–S і наявність спільних контурів, що охоплюють максимуми електронної густини на катіон-аніонних зв'язках (рис. 5, *a*), відображають ковалентну складову хімічного зв'язку в тетраедрах  $[\text{GeS}_4]$ , обумовлену гібридизацією  $\text{Ge}4s$ -,  $4p$ - і  $\text{S}3p$ -станів (рис. 4). Іонна компонента хімічного зв'язку в тетраедрах  $[\text{GeS}_4]$  обумовлена частковим перенесенням зарядової густини від атомів германію до більш електронегативних атомів сірки. На картах електронної густини це відображається більшою густиною валентних електронів поблизу місць локалізації атомів сірки.

У структурних одиницях, утворених за участі атомів міді, основний заряд зосереджений на атомах міді і має форму замкнених і практично сферичних контурів з дуже незначною поляризацією у бік атомів сірки та йоду (рис. 5, *б*). Перенесення за-

ряду від атомів міді до атомів сірки (йоду) приводить до електростатичних взаємодій і утворює іонну складову міжатомного зв'язку. Крім цього, існує кілька типів зв'язуючих і антизв'язуючих ковалентних взаємодій. Найбільш важливими з них є зв'язки  $d$ -електронів міді і  $p$ -електронів сірки та йоду. Спільні контури, які охоплюють атоми катіона Cu і аніона S(I), якраз і характеризують ковалентну складову хімічного зв'язку в даній сполуці, яка хоча і є малою, але, тим не менше, має місце.

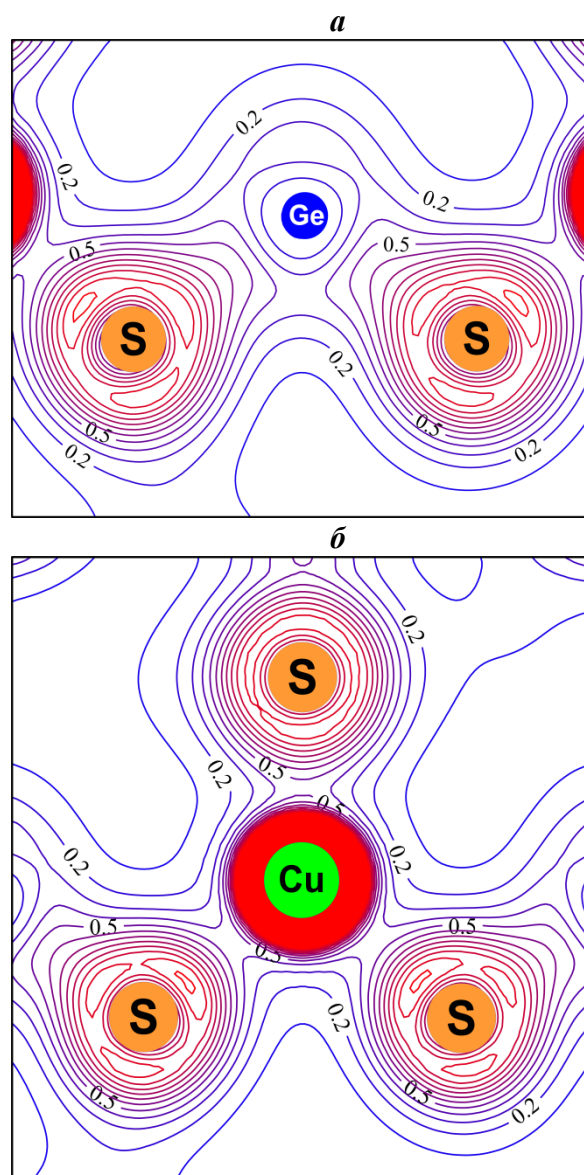


Рис. 5. Карти розподілу електронної густини в площинах, які проходять уздовж ліній зв'язку Ge–S в тетраедрі  $[\text{GeS}_4]$  (*a*) і трикутнику  $[\text{CuS}_3]$  (*б*).

Крім того, на рис. 6 добре видно, що валентна електронна густина має спільні

контури для різних структурних одиниць, зв'язаних між собою через місткові атоми S. Однак, характер деформації контурів на лініях зв'язку аніон-катіон навколо спільних атомів сірки, що з'єднують сусідні тетраедри  $[\text{GeS}_4]$  і трикутники  $[\text{CuS}_3]$ , істотно відрізняється. Так, уздовж лінії зв'язку S–Ge контури навколо сірки більш деформовані у напрямку атома германію, ніж уздовж лінії зв'язку S–Cu (рис. 6).

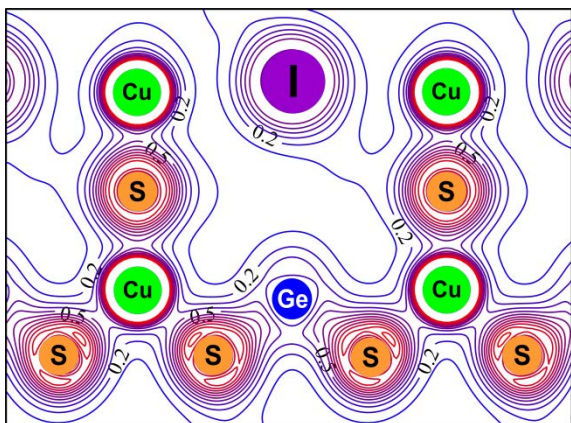


Рис. 6. Карта розподілу електронної густини в площині, яка проходить через з'єднанні між собою тетраедр  $[\text{GeS}_4]$  і трикутник  $[\text{CuS}_3]$ .

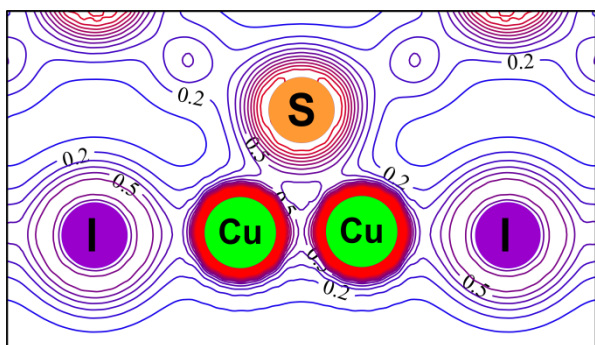


Рис. 7. Карта розподілу електронної густини в площині, яка проходить через лінії зв'язку I–Cu–S–Cu–I у здвоєному тетраедрі (біпіраміді)  $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$ .

Таким чином, характер контурів повної електронної густини  $\rho(\mathbf{r})$  в кристалі  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  свідчить про іонно-ковалентний тип зв'язку. Відмінність хімічної природи атомів Cu і Ge визначає відмінність хімічних зв'язків Cu–S, Cu–I і Ge–S. Зв'язки Cu–S(I) є більш іонними, ніж зв'язок Ge–S, при цьому зв'язки Cu–S(I) є більш слабшими, ніж зв'язок Ge–S.

Як впливає із проведених розрахунків, в  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  відбувається перерозподіл заряду між катіонами Cu, Ge та аніонами

S, I (табл. 2). Такий перерозподіл заряду є підтвердженням наявності іонної складової хімічного зв'язку.

Таблиця 2

### Малікенівські заряди та відносні електронегативності (ЕН) атомів в кристалі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

АТОМ	$Q_{\text{atom}}$	ЕН	АТОМ	$Q_{\text{atom}}$	ЕН
Cu1	10.844	1.9	Ge	3.732	2.01
Cu2	10.844		S1	6.199	2.58
Cu3	10.844		S2	6.199	
Cu4	10.844		S3	6.215	
Cu5	10.846		S4	6.215	
Cu6	10.919		S5	6.443	
Cu7	10.919		I	6.937	2.66
$Q_{\text{tot}}(\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}) = 118$					

### Висновки

Вперше неімперичним методом теорії функціонала густини в наближенні LDA+U виконані розрахунки електронної структури, повної та парціальних густин станів і просторового розподілу густини електронного заряду перспективного суперіоніка зі структурою аргіродиту  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . Особливість будови електронно-енергетичної структури даного суперіоніка визначають заповнені  $d$ -стани атомів міді, які перекриваються по енергії з делокалізованими валентними станами  $p$ -симетрії атомів S та I у безпосередній близькості до вершини валентної зони. Розрахована електронна густина  $\rho(\mathbf{r})$  та побудовані карти просторового розподілу заряду валентних електронів в різних структурних одиницях кристалічної структури  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . Отриманий розподіл електронного заряду характеризує сполуку  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  як іонно-ковалентну з переважною концентрацією заряду на зв'язках Ge–S, Cu–S і Cu–I. Іонна компонента обумовлена перенесенням зарядової густини між катіонами і аніонами за рахунок різниці їх електронегативності. Значна локалізація заряду спостерігається, насамперед, на атомах міді, що обумовлено явним врахуванням  $3d$ -електронів Cu в проведених розрахунках.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.Sh., Desnica-Frankovic I.D., Molnar A.A., Panko V.V., Slivka V.Yu. Electrical and optical absorption studies of  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  fast-ion conductor // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2002. – V. 63. – P. 267–271.
2. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Bilanchuk V.V., Panko V.V. Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of  $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$  superionic solid solutions // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2007. – V. 68. – P. 1881–1884.
3. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Hrechyn M.I., Panko V.V. Crystal growth and phase interaction studies in the  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  superionic system // *Journal of Crystal Growth.* – 2007. – V. 306, № 2. – P. 326–329.
4. Studenyak I.P., Kranjčec M., Bilanchuk V.V., Dziaugys A., Banys J., Orliukas A.F. Influence of cation substitution on electrical conductivity and optical absorption edge in  $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$  mixed crystals // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2012. – V. 15, № 3. – P. 227–231.
5. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.* – 2005. – V. 220. – P. 281–294.
6. 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/>.
7. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. [et al.] The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14, №11. – P. 2745–2779.
8. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, № 3. – P. B864–B871.
9. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140, № 4. – P. A1133–A1138.
10. 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.
11. Wu Y., Chen G., Zhu Y. [et. al] LDA+*U*/GGA+*U* calculations of structural and electronic properties of CdTe: Dependence on the effective *U* parameter // *Comp. Mat. Sci.* – 2015. – V. 98. – P. 18–23.
12. Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V. 26, № 8. – P. 4199–4228.
13. 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.
14. Chadi D.J., Cohen M.L. Special Points in the Brillouin Zone // *Phys. Rev. B.* – 1973. – V. 8, № 12. – P. 5747–5753.
15. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13, № 12. – P. 5188–5192.
16. Lukashev P., Lambrecht W. R. L., Kotani T., van Schilfhaarde M. Electronic and crystal structure of  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ : Full-potential electronic structure calculations // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 195202-1–195202-14.

Стаття надійшла до редакції 3.03.2017



Д.И. Блецкан, И.П. Студеняк, В.В. Вакульчак, М.М. Блецкан  
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Первопринципным методом теории функционала плотности (DFT) в приближении локальной электронной плотности с учетом поправки Хаббарда (LDA+ $U$ ) для обменно-корреляционного потенциала проведены расчеты зонной структуры, полной и парциальных плотностей электронных состояний и пространственного распределения плотности электронного заряда кристалла  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . По результатам расчета  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  является прямозонным полупроводником с рассчитанной шириной запрещенной зоны  $E_{gd} = 2.13$  эВ. Установлено генетическое происхождение составляющих электронных состояний в разных подзонах валентной зоны.

**Ключевые слова:** аргиродит, электронная структура, плотность состояний, пространственное распределение валентного заряда

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

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.41-50

D.I. Bletskan, I.P. Studenyak, V.V. Vakulchak, M.M. Bletskan

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

## ELECTRONIC STRUCTURE AND CHEMICAL BONDING OF $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ SUPERIONIC CONDUCTOR

**Purpose:** Interest in the study of crystalline  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  caused by the presence of high ionic conductivity, which nature has not yet been properly explained. The calculation of  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  electronic structure can be very useful in this regard, its knowledge will help to establish the nature of chemical bonding between Cu and S(I), which is necessary for the better understanding of ionic conductivity mechanism.

**Methods:** This paper presents the first-principle calculations of energy band structure, density of states and valence charge density distribution of  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  cubic crystal performed by the density functional theory in the LDA+ $U$ -approximation.

**Results:** According to performed calculations,  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  is the direct-gap semiconductor with the calculated band gap width  $E_{dg} = 2.13$  eV in the LDA+ $U$ -approximation. Valence band of  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  consists of four separate bunches of energy-allowed bands divided by the forbidden gaps. The analysis of partial contributions into the density of electronic states allowed to identify the genetic origin of different subbands of the valence band as well as to obtain the data of chemical bond formation in the investigated crystal. In the upper part of  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  valence band, it was found the significant hybridization of occupied  $d$ -states of copper and delocalized  $p$ -states of sulfur and iodine, which is undoubtedly associated with the covalent nature of chemical bonding between S, I and Cu atoms.

*Ab initio* calculation results of electron density  $\rho(\mathbf{r})$  distribution have shown that the main charge in  $[\text{GeS}_4]$  tetrahedra is located on sulfur atoms, which preferably form the covalent bonds with germanium atoms. Corresponding contours  $\rho(\mathbf{r})$  are deformed along S–Ge direction, whereby this bond has the polarized ion-covalent character. Cu–S and Cu–I bonds can also be considered as an ion-covalent, but with the predominant ionic component. The main charge in the structural units formed with the participation of Cu atoms is concentrated on copper atoms and it has the form of closed and almost spherical contours with very insignificant polarization in the direction to sulfur and iodine atoms.

**Conclusion:** Thus,  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  compound can be assigned as the material with Cu-ion transport conductivity mechanism by the analysis of crystal structure and valence density distribution maps.

**Keywords:** argyrodite, electronic band structure, density of states, spatial distribution of valence charge, chemical bonding.

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

## REFERENCES

1. Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Kovacs, Gy.Sh., Desnica-Frankovic, I.D., Molnar, A.A., Panko, V.V., Slivka, V.Yu. (2002), "Electrical and optical absorption studies of  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  fast-ion conductor", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 63, pp. 267–271.
2. Studenyak, I.P., Kokhan, O.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V.V., Panko, V.V. (2007), "Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of  $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$  superionic solid solutions", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 68, pp. 1881–1884.
3. Studenyak, I.P., Kokhan, O.P., Kranjčec, M., Hrechyn, M.I., Panko, V.V. (2007), "Crystal growth and phase interaction studies in the  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  superionic system", *J. Cryst. Growth*, Vol. 306, No 2, pp. 326–329.
4. Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V.V., Dziaugys, A., Banys, J., Orliukas, A.F. (2012), "Influence of cation substitution on electrical conductivity and optical absorption edge in  $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$  mixed crystals", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, Vol. 15, No 3, pp. 227–231.
5. Nilges, T., Pfitzner, A. (2005), "A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors", *Z. Kristallogr.*, Vol. 220, pp. 281–294.
6. "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/>.
7. Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D. [et al.] (2002), "The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation", *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 14, No 11, pp. 2745–2779.
8. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, Vol. 136, No 3, pp. B864–B871.
9. Kohn, W., Sham, L.J. (1965), "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, Vol. 140, No 4, pp. A1133–A1138.
10. 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.
11. Wu, Y., Chen, G., Zhu, Y. [et. al] (2015), "LDA+*U*/GGA+*U* calculations of structural and electronic properties of CdTe: Dependence on the effective *U* parameter", *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 98, pp. 18–23.
12. Bachelet, G.B., Hamann, D.R., Schlüter, M. (1982), "Pseudopotentials that work: From H to Pu", *Phys. Rev. B.*, Vol. 26, No 8, pp. 4199–4228.
13. Hartwigsen, C., Goedecker, S., Hutter, J. (1998), "Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn", *Phys. Rev. B.*, Vol. 58, No 7, pp. 3641–3662.
14. Chadi, D.J., Cohen, M.L. (1973), "Special Points in the Brillouin Zone", *Phys. Rev. B.*, Vol. 8, No 12, P. 5747–5753.
15. Monkhorst, H.J., Pack, J.D. (1976), "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B.*, Vol. 13, No 12, pp. 5188–5192.
16. Lukashev, P., Lambrecht, W.R.L., Kotani T., van Schilfgaarde, M. (2007), "Electronic and crystal structure of  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ : Full-potential electronic structure calculations", *Phys. Rev. B.*, Vol. 76, pp. 195202-1–195202-14.