

УДК: 544.225.22, 544.225.32

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

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.82-98

Д.И. Блецкан, И.П. Студеняк, В.В. Вакульчак

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

e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ КРИСТАЛЛА $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

Первопринципным методом теории функционала плотности (DFT) в приближении LDA+ U проведены расчеты зонной структуры, полной и парциальных плотностей электронных состояний, пространственного распределения плотности электронного заряда и оптических функций: диэлектрической проницаемости, показателя преломления, коэффициентов отражения и поглощения кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$. По результатам расчета $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ является прямым зонным полупроводником с рассчитанной шириной запрещенной зоны $E_{gd}^{calc} = 2.34$ эВ, близкой к экспериментально измеренной $E_g^{opt} = 2.25$ эВ.

Ключевые слова: аргиродит, электронная структура, плотность состояний, распределение электронной плотности, оптические функции.

Введение

Для создания нового поколения электрохимических устройств необходимы материалы с высокой ионной проводимостью. К числу таких материалов относятся медь- и серебро-содержащие суперионники типа $\text{A}_7\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_5\text{I}$ ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}$) со структурой аргиродита, обладающие высокой смешанной ионно-электронной проводимостью [1–3]. Кроме этого, данные кристаллы имеют интересные полупроводниковые свойства [4–7], что резко выделяет их среди классических суперионных проводников, проявляющих в своем большинстве чисто ионную проводимость. С практической точки зрения йодид-пентатсиоцилат меди ($\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$) вызывает интерес как материал мембраны меди-селективного электрода, что открывает возможность определения меди в кислых технологических растворах, например, растворах электрохимического нанесения меди, растворах для травления плат печатного монтажа, при контроле степени освобождения меди из промывных вод гальванического производства [8].

Для более эффективного использования этих многокомпонентных халькогенидов меди и серебра в практических приложениях необходимо кроме детального исследования свойств и характеристик проводящего состояния изучить особенности электронной структуры в виду их взаимосвязи. Сведения об электронной структуре кристаллов $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ в настоящее время отсутствуют. Знание электронной структуры поможет установить характер химической связи между Si–S, Cu–S и Cu–I, что необходимо для более глубокого понимания механизма ионной проводимости исследуемого суперионика.

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности в LDA+ U -приближении, учитывающее одноузельные кулоновские корреляции, проведены расчеты электронной структуры, плотности электронных состояний, пространственного распределения валентного заряда и оптических свойств кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Кристаллическая структура

Искусственные кристаллы $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

выращивают методом химических транспортных реакций (ХТР) в тех же кварцевых ампулах, в которых предварительно синтезируется исходная шихта путем сплавления элементарных веществ Cu, Si, S и CuI, взятых в стехиометрических соотношениях. В качестве транспортирующего агента используется CuI [6]. Рентгеноструктурные исследования кристаллического $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ показали, что данное соединение кристаллизуется в гранцентрированной

кубической решетке с параметром $a = 9.9461 \text{ \AA}$ [9], 9.952 \AA [5], симметрия которого описывается пространственной группой $F\bar{4}3m$. Элементарная ячейка состоит из четырех формульных единиц ($Z = 4$). В кристаллической структуре этого соединения для атомов Cu имеет место два типа координации: плоская треугольная $[\text{CuS}_3]$ и бипирамида $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$. Атомы Si располагаются в центрах изолированных тетраэдров $[\text{SiS}_4]$ (рис. 1, а).

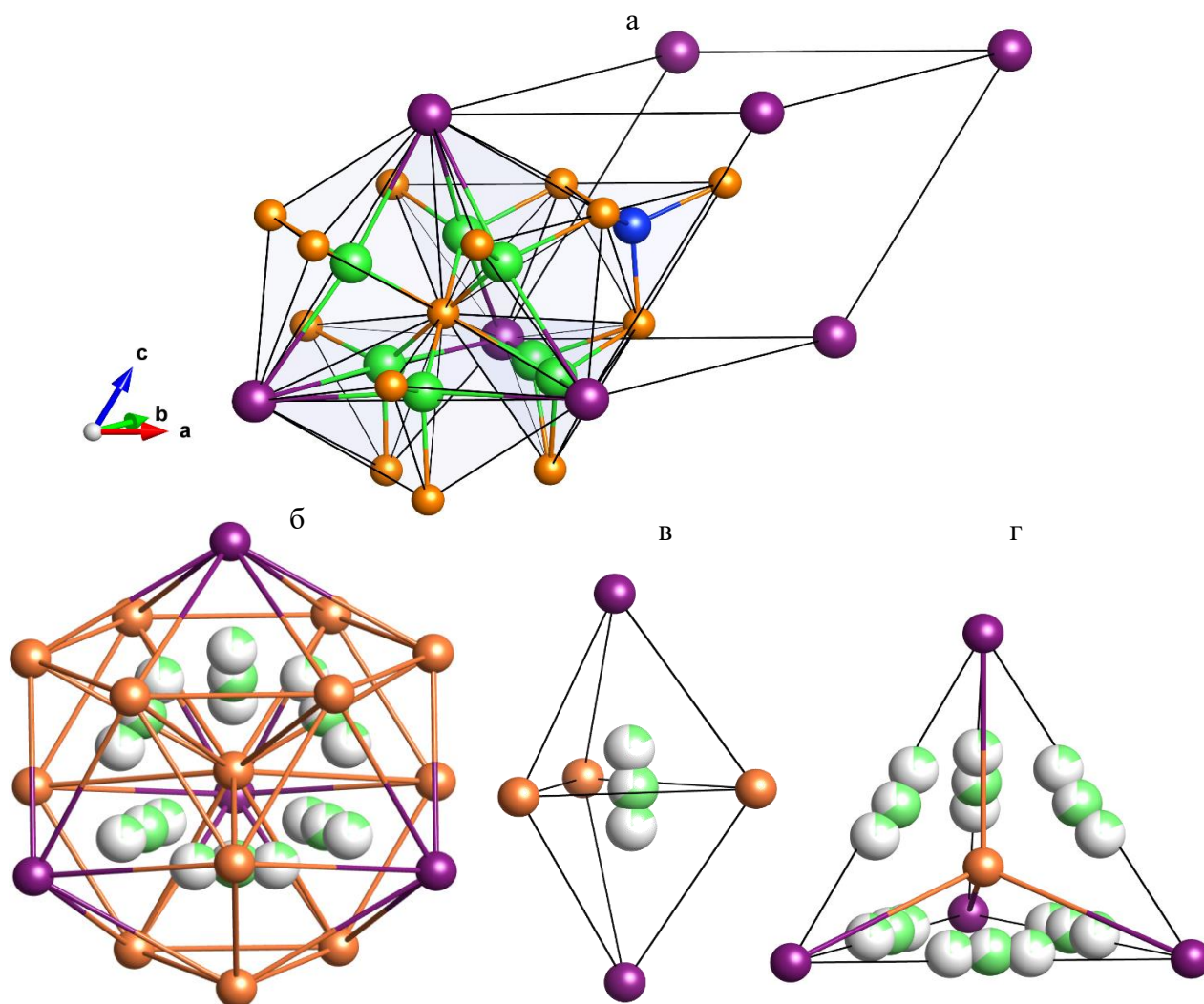


Рис. 1. Элементарна ячейка (а), полиэдр Фриауфа (б), двоянный тетраэдр (бипирамида) (в) та тетраэдр $[\text{Si}_4]$ (г) кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

В структуре соединения $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ все атомы серы являются мостиковыми. Согласно [9] кристаллическую структуру соединения $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ можно описать в рамках трех подходов, в каждом из которых отдельно рассматривается как мобильная катионная подрешетка Cu, так и жесткие

катионная подрешетка Si и анионная подрешетка. Для описания структуры типа аргиродитов авторами [9] использована модель соединенных общими гранями полиэдров Франка-Каспера с координационным числом 16, так называемых полиэдров Фриауфа (рис. 1, б).

Расположенные в окрестности позиций $4c/4d$, упомянутые полиэдры распространяются анионами на позиции $16e$ и $4a$. Четыре полиэдры Фриауфа размещены вокруг позиции катиона Si, формируя тетраэдрическую пустоту с центром в $4b$. Следует отметить, что полиэдр Фриауфа может быть представлен тригональными бипирамидами $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$ (рис. 1, *в*), которые составляют наименьшую часть жесткой подрешетки, необходимую для анализа распределения мобильных катионов Cu в аргиродитах. Три- и четыре-координированные позиции атомов Cu могут принадлежать одной из упомянутых выше бипирамид.

Метод расчета

Электронная структура и оптические свойства $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ рассчитывалась в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) [10, 11] с помощью программного пакета SIESTA [12, 13]. Основной погрешностью расчетов электронной структуры полупроводников методом функционала электронной плотности является широко известное занижение ширины запрещенной зоны. Для компенсации этой погрешности нами был использован метод введения одноцентровых поправок хаббардовского вида к кулоновским и обменным взаимодействиям в атомах в рамках $\text{LDA}+U$ -приближения [14]. Недостатком всех версий $\text{LDA}+U$ -подхода является наличие неопределенности в выборе значений параметров U кулоновского и J обменного взаимодействий. Оптимальная величина кулоновского параметра U была выбрана с использованием подхода, предложенного авторами [15]. В качестве принципиального расчетного базиса использовалась линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО). Периодическая структура кристалла учитывалась через граничные условия на границах элементарной ячейки. Для расчета использовались первопринципные атомные нормосберегающие псевдопотенциалы [16, 17]. Электронная конфигурация для атомов имеет вид: Cu – $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$, Si – $[\text{Ne}] 3s^23p^2$, S – $[\text{Ne}] 3s^23p^4$,

I – $[\text{Kr}] 5s^25p^5$.

Энергия отсечки для самосогласованного расчета составляла $E_{\text{cut}}=200$ Ry для достижения условий «сходимости» со значением порядка 10^{-6} . При этом базис насчитывал 12544 атомных орбиталей для данного соединения. Электронная плотность рассчитана методом специальных точек на сетке $4 \times 4 \times 4$ в обратном пространстве. Полная и парциальные плотности электронных состояний определялись модифицированным методом тетраэдров, для которого спектр энергии и волновые функции рассчитывались на k -сетке, которая содержала 64 точки. Интегрирование по несводимой части зоны Бриллюэна проводилось с использованием метода специальных k -точек [18, 19].

На первом этапе проведена оптимизация структуры с целью определения равновесных положений атомов. Последующие расчеты электронной структуры и оптических свойств выполнялись на структуре, полученной в ходе процедуры оптимизации.

Электронная структура

Расчет зонной структуры $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ проводился в точках высокой симметрии L, Γ , X_y , W, K, Γ и вдоль соединяющих их линий зоны Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки (рис. 2). Рассчитанная в $\text{LDA}+U$ -приближении зонная структура $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, приведена на рис. 3, *а*. Начало отсчета энергии совпадает с вершиной валентной зоны. В $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ вершина валентной зоны и абсолютный минимум зоны проводимости локализованы в центре зоны Бриллюэна (точка Γ). Следовательно, согласно выполненным нами расчетов зонной структуры, $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ является прямозонным полупроводником с рассчитанным в $\text{LDA}+U$ -приближении значением ширины запрещенной зоны $E_{gd}^{\text{calc}} = 2.34$ эВ, которое является близким к экспериментально определенному из анализа края собственного поглощения $E_g^{\text{opt}} = 2.25$ эВ [2, 7].

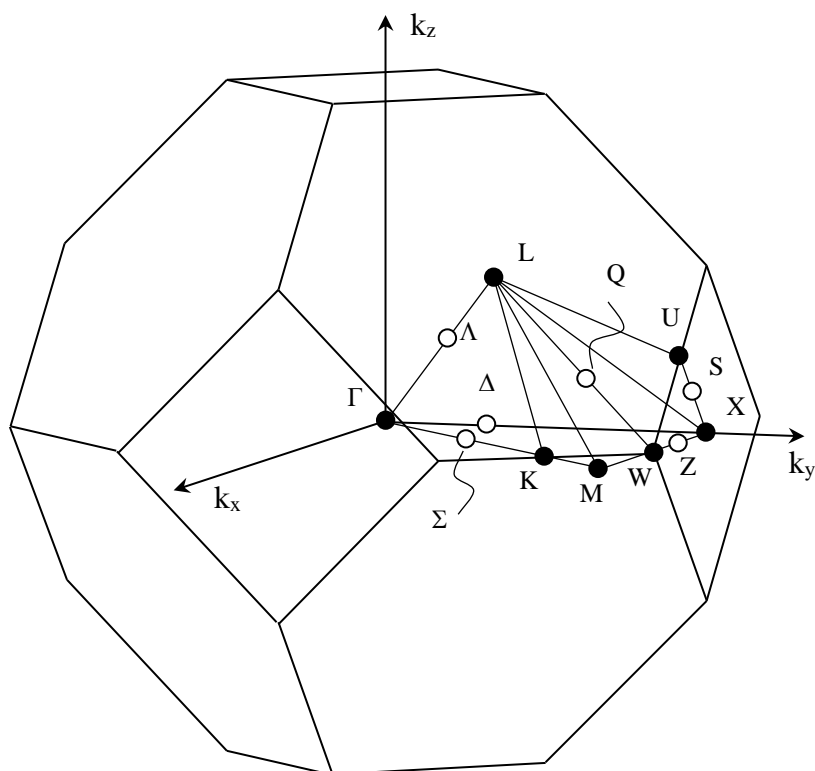


Рис. 2. Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки. (k_x , k_y , k_z – направления декартовых осей в обратной решетке). $L(0.5; 0.5; 0.5)$, $\Gamma(0.0; 0.0; 0.0)$, $X_y(0.5; 0.0; 0.5)$, $W(0.5; 0.25; 0.75)$, $K(0.25; 0.25; 0.50)$.

В валентной зоне соединения $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ полностью заполненными являются 59 энергетических зон, объединённых в четыре связки энергетических зон, разделенных запрещенными участками энергий. Информацию о вкладах атомных орбиталей в кристаллические состояния дают расчеты полной (TDOS) и локальных парциальных плотностей состояний. Профили распределения полной плотности состояний, а также вклады от отдельных состояний различных атомов для $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ приведены на рис. 3, б. Полная ширина валентной зоны в значительной мере определяется относительным расположением s - и p -состояний аниона (атомы S), которая увеличивается за счет вкладов катионов (d -состояний атомов Cu и s - и p -состояний Si) и составляет 13.85 эВ.

Из анализа энергетического распределения локальных парциальных плотностей состояний меди, кремния, серы и йода следует, что в каждую из четырех связок заполненных зон s -, p - и d -состояния дают неодинаковые вклады, отличающиеся друг от друга величиной. Характерным элементом зонной структуры $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

является группа из пяти низкоэнергетических зон, расположенных в энергетическом интервале ($-13.85 \div -11.52$ эВ), образованных преимущественно $3s$ -состояниями серы, с незначительной примесью $3s$ -состояний кремния в самую нижнюю одиночную зону и p -, d -состояний кремния в последующие четыре зоны. Вблизи этой связки заполненных зон расположена узкая $5s$ -зона атомов I. Все зоны в энергетическом интервале ($-13.85 \div -11.52$ эВ) имеют слабую дисперсию.

Полученные закономерности относительного расположения отдельных энергетических подзон серы и йода в $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ могут быть объяснены сохранением атомного генезиса этих подзон при учете эффективных зарядов на атомах в кристалле. Так, меньшая электроотрицательность атомов S ($\chi^{\text{O}^{\text{S}}} = 2.58$) по сравнению с атомами I ($\chi^{\text{O}^{\text{I}}} = 2.66$) приводит к тому, что s -состояния серы лежат глубже, чем s -состояния йода и образуют дно валентной зоны. В центральной части валентной зоны находится одна сильнодисперсная зона с

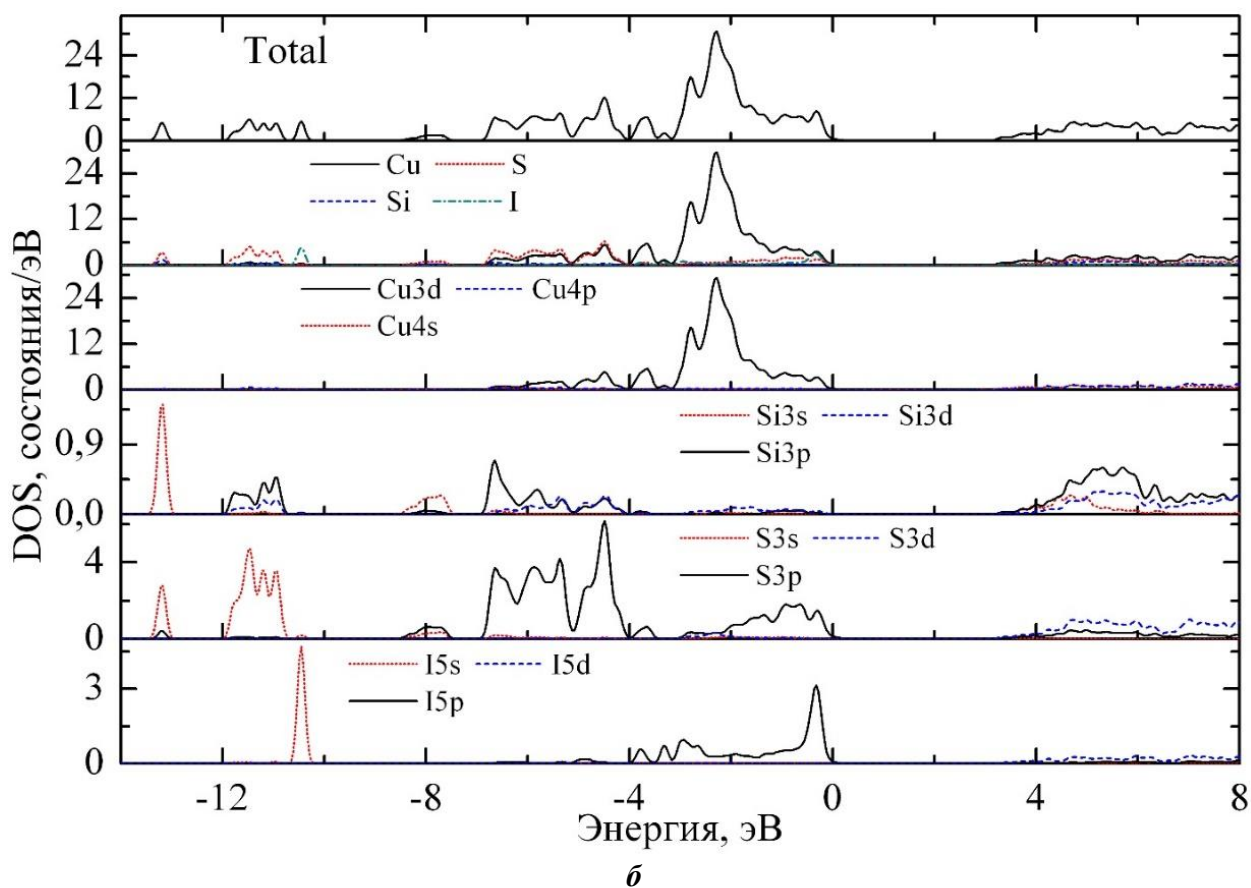
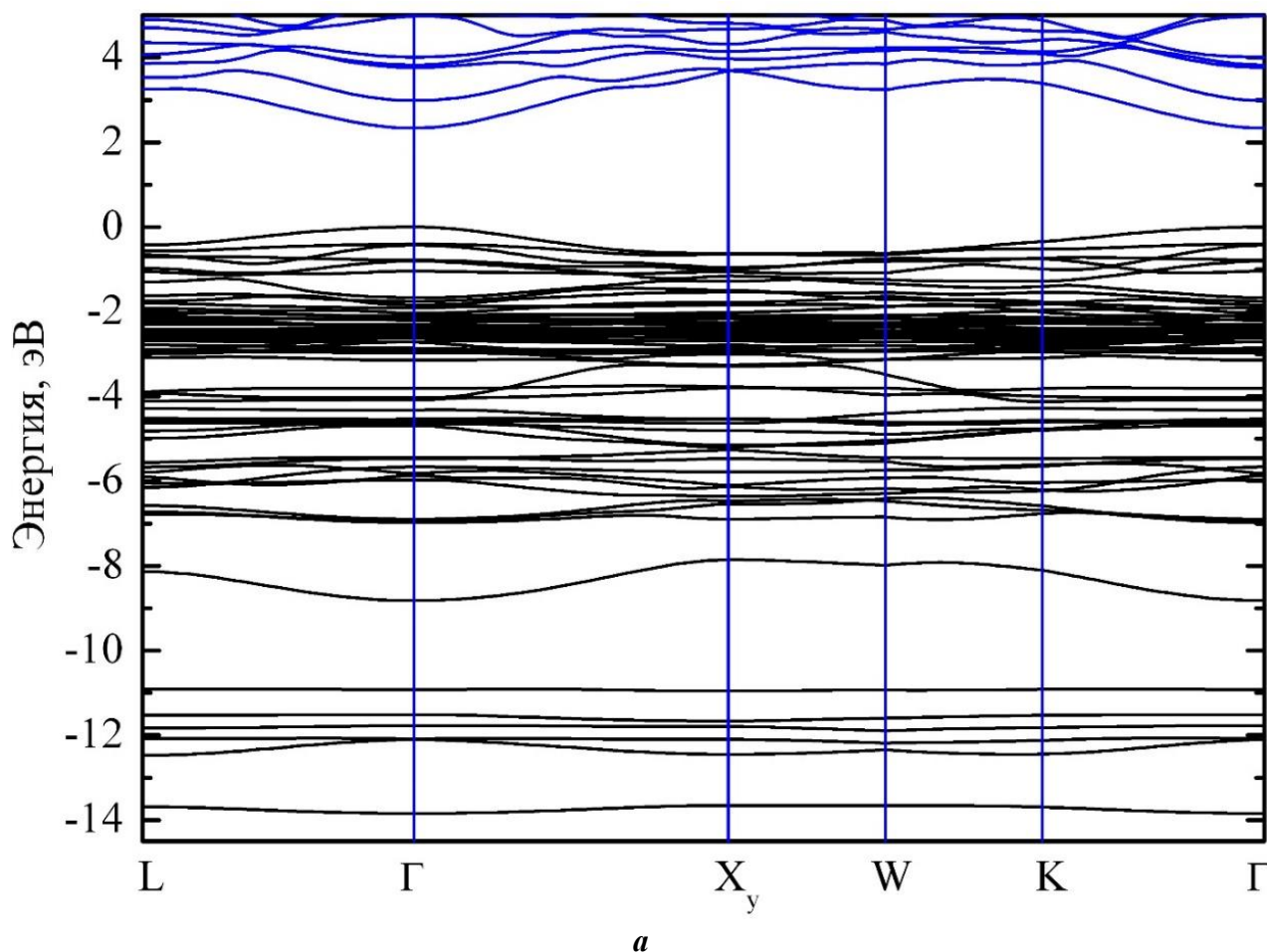


Рис. 3. Електронна структура (а), повна і локальні парціальні щільності станів (б) Cu₇SiS₅I.

энергетическим максимумом при -8 эВ, сформированная гибридованными $S3s$ -, $3p$ - $Si3s$ -состояниями.

С точки зрения ионного транспорта, наибольший интерес представляет природа верхней связки занятых состояний, состоящей из 52 дисперсионных ветвей, расположенной в энергетическом интервале от -6.98 эВ до 0 эВ. Резонансное взаимодействие d -состояний меди и p -состояний халькогена в валентной зоне бинарных [20] и тройных [21], а в нашем случае четверных халькогенидов меди приводит к расщеплению p -полосы халькогена на две компоненты и выталкиванию этих состояний из области локализации d -состояний Cu. Величина такого расщепления зависит от процентного содержания меди в соединении. Следовательно, верхнюю валентную подзону условно можно разбить на три части, из которых нижняя образована гибридованными $Cu3d$ - $S3p$ -состояниями с примешиванием к ним незначительной доли p -состояний кремния. В центральной части верхней валентной зоны ($-3.16 \div -1.16$ эВ) d -состояния Cu практически не гибридируются с p -состояниями серы и йода, вследствие чего слабо диспергируют в обратном пространстве и таким образом вносят большой вклад в общую плотность состояний, лежащих по энергии между связывающими и антисвязывающими состояниями. В верхней части валентной полосы имеет место значительное смешивание заполненных d -состояний Cu и делокализованных p -состояний серы и йода, что, несомненно, связано с наличием ковалентной составляющей химической связи атомов серы, йода с атомами меди. Таким образом, особенности строения электронно-энергетических полос кристалла Cu_7SiS_5I , как и других представителей группы соединений типа $A_7B^{IV}S_5I$ [22, 23], определяют заполненные d -состояния атомов Cu(Ag), перекрывающиеся по энергии с делокализованными валентными состояниями p -симметрии атомов S и I в относительной близости к вершине валентной зоны. Отметим, что вклады d -

состояний Cu в полную плотность состояний в верхнюю занятую полосу Cu_7SiS_5I превышают вклады p -состояний от всех остальных атомов Si, S и I более чем на порядок.

Зона проводимости Cu_7SiS_5I , как и валентная зона, по составу атомных орбиталей имеет смешанный характер и сформирована замешиванием свободных s -, p - и d -состояний всех атомов, которые являются составными данного соединения. Самая нижняя связка незаполненных зон, примыкающих к запрещенной зоне, формируется «замешиванием» незанятых p - и d -орбиталей атомов S с s - и p -орбиталями Cu и Si.

Оптические свойства

Энергетический спектр валентных электронов непосредственно определяет такие важные характеристики кристалла как спектральные зависимости коэффициентов поглощения и отражения. К настоящему времени имеются экспериментально измеренные спектральные зависимости коэффициента поглощения и диффузного отражения в области края фундаментального поглощения кристалла Cu_7SiS_5I [2, 7, 5]. Более полные сведения об электронном строении полупроводника дает комплекс спектров оптических фундаментальных функций [24]: мнимой (ϵ_2) и действительной (ϵ_1) частей диэлектрической проницаемости; коэффициентов отражения (R) и поглощения (α) показателей преломления (n) и поглощения (k) действительных ($\text{Re } \epsilon^{-1}$, $\text{Re } (1 + \epsilon)^{-1}$) и мнимых ($-\text{Im } \epsilon^{-1}$, $-\text{Im } (1 + \epsilon)^{-1}$) частей объемных и поверхностных характеристических потерь электронов и другие. При наличии экспериментального спектра отражения, измеренного в широкой области энергий, при помощи интегральных соотношений Крамерса-Кронига и соответствующих аналитических функций имеется возможность рассчитать весь комплекс оптических функций. Так как для кристалла Cu_7SiS_5I отсутствуют данные о спектре отражения в широкой области энергий, нами проведены теоретические расчеты

оптических функций исходя из рассчитанной плотности состояния.

Наиболее важной характеристикой для расчета оптического отклика кристалла на электромагнитное воздействие является комплексная диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Для расчета частотно-зависимой диэлектрической функции необходимо иметь собственные значения

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,V,C} \left| \langle \Psi_k^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_k^V \rangle \right|^2 \times \delta(E_k^C - E_k^V - \hbar\omega), \quad (1)$$

где Ω – объем элементарной ячейки, \mathbf{u} – вектор, определяющий поляризацию электрического поля светового излучения, который усредняется по всем пространственным направлениям в поликристаллическом случае, \mathbf{k} – вектор обратной решетки, а $\langle \Psi_k^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_k^V \rangle$ – матричные элементы, которые определяют вероятности переходов электронов с уровней E_k^V в валентной зоне на уровни E_k^C в зоне проводимости (моменты переходов).

Действительная часть диэлектрической функции $\varepsilon_1(\omega)$ вычислялась из мнимой части зависимости

$$n(\omega) = 1 + P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d(\omega')}{\omega' - \omega},$$

Коэффициент отражения R света, падающего нормально на поверхность исследуемого кристалла, связан с комплексным показателем преломления $n(\omega) = n - ik$ соотношением:

$$R = \left| \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (5)$$

Вычисленные действительная и мнимая части диэлектрической функции для кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ для энергий до 25 эВ представлены на рис. 4. Из спектральной зависимости мнимой части

энергии и волновые функции электронов, которые являются исходными данными для расчета зонной структуры. Мнимая часть диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ в диапазоне оптических частот рассчитывалась путем интегрирования между занятыми и незанятыми электронными состояниями, согласно выражения:

$\varepsilon_2(\omega)$ с помощью известного соотношения Крамерса-Кронига:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2)$$

Оптические постоянные – показатели преломления n и поглощения (коэффициент экстинкции) k – выражаются через действительную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости следующим образом:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1(\omega), \quad 2nk = \varepsilon_2(\omega), \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (3)$$

и связаны соотношениями Крамерса-Кронига в форме:

$$k(\omega) = -P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{n(\omega') - 1}{\omega' - \omega} \quad (4)$$

диэлектрической функции (кривая 1, рис. 4, б), можно увидеть, что первая оптическая критическая точка диэлектрической функции, которой является край фундаментального поглощения, возникает при энергии 2.35 эВ. С ростом энергии наблюдается резкое возрастание ε_2 , которое достигает максимального значения при 5.28 эВ, затем столь резко уменьшается до достижения минимального значения при 7.65 эВ, затем вновь имеет место возрастание ε_2 до достижения второго максимума (8.67 эВ) с последующим резким спадом, на котором наблюдаются особенность в виде ступеньки при 12.24 эВ.

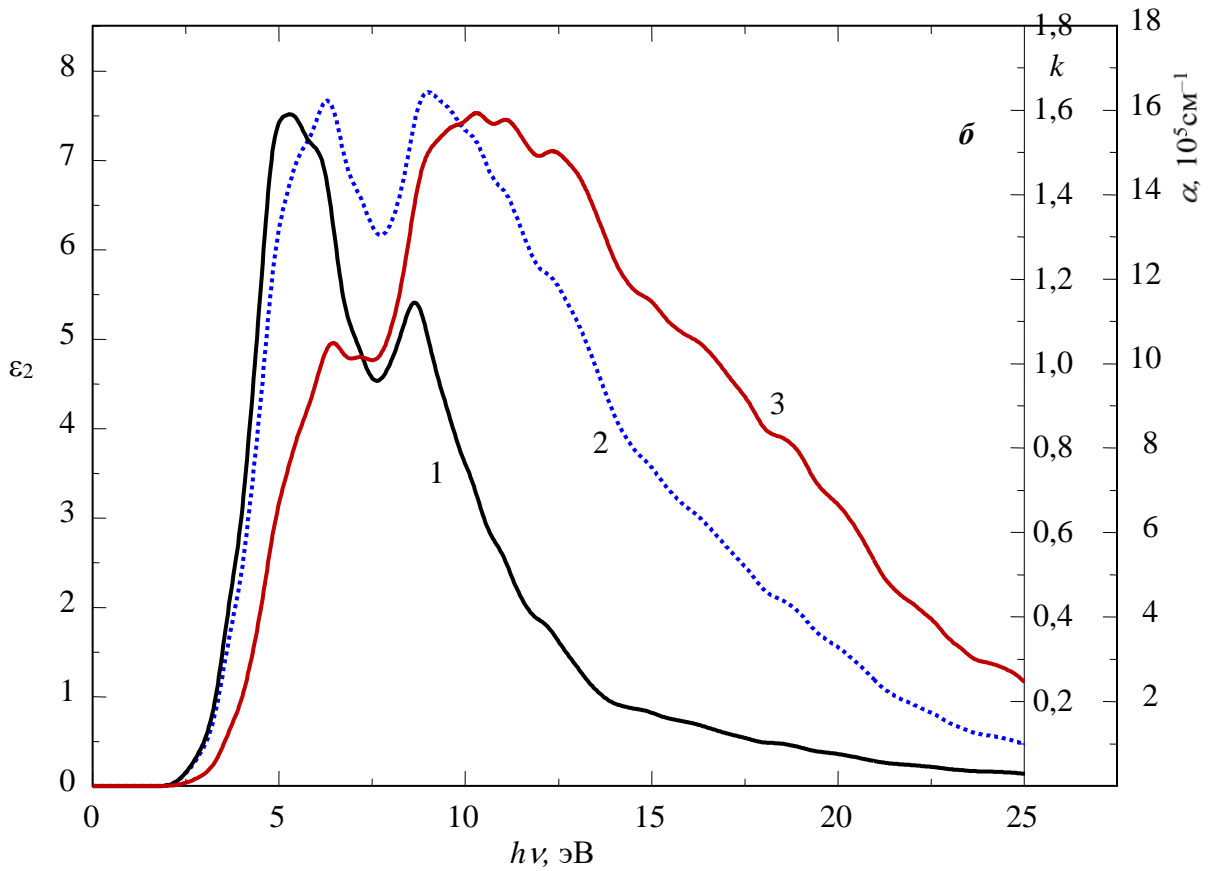
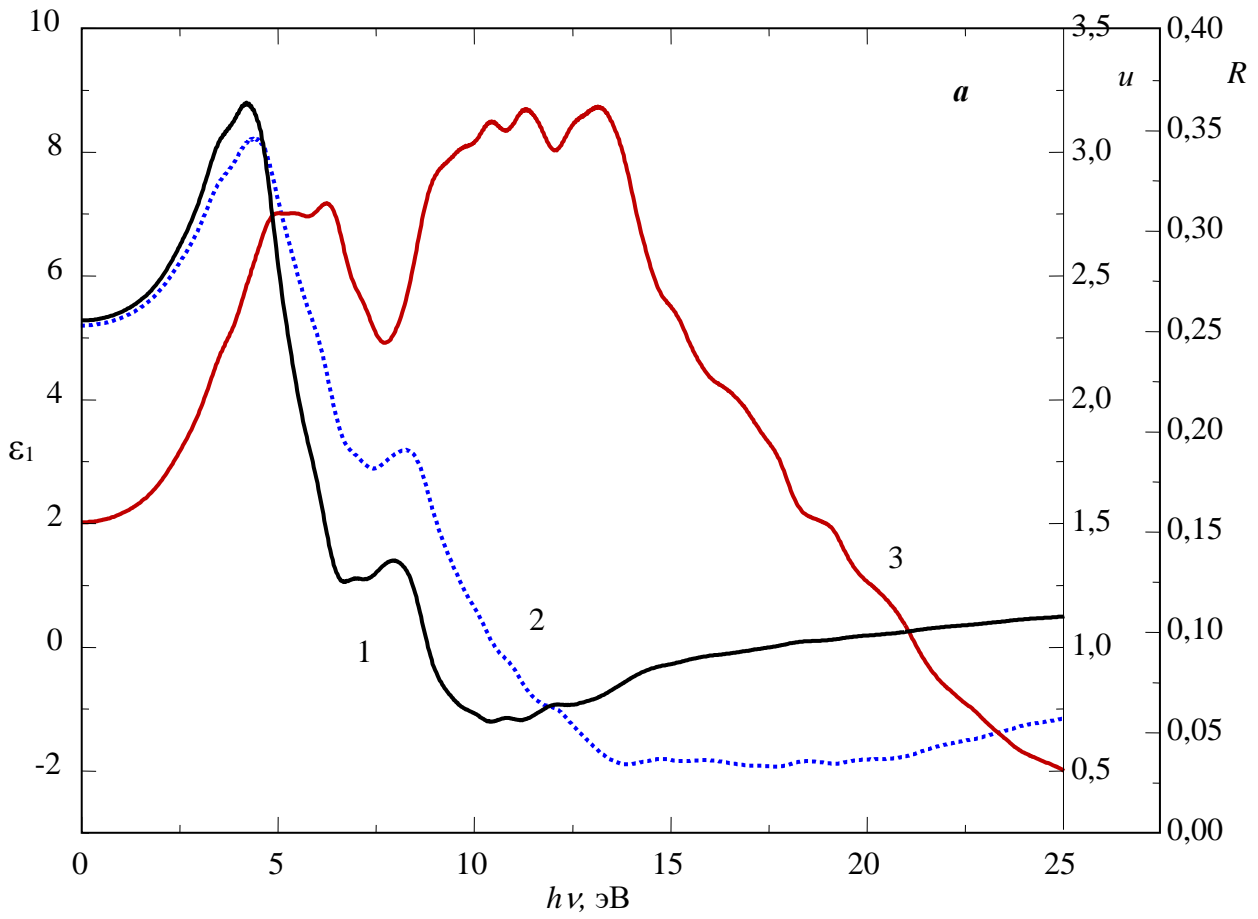


Рис. 4. Спектры оптических функций: $a - \epsilon_1$ (1), n (2), R (3); $b - \epsilon_2$ (1), k (2), α (3) кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Главный асимметричный пик на зависимости $\varepsilon_2(\omega)$, наблюдаемый при энергии фотонов $\varepsilon_2 = 5.28$ эВ, обусловлен оптическими переходами между верхом валентной зоны, сформированным замешиванием $Cu3d$ -, $I5p$ - и $S3p$ -состояниями в соотношении 1:1:0.5, и нижней связкой зоны проводимости (рис. 3, б). Рассчитанные спектральные зависимости коэффициентов поглощения (кривая 3 на рис. 4, б) и отражения данного кристалла (кривая 3 рис. 4, а) отражают основные особенности зависимости $\varepsilon_2(\omega)$ (кривая 1 на рис. 4, б).

Значение статической диэлектрической постоянной при нулевой частоте равно $\varepsilon_1(0) = 5.28$ (кривая 1 на рис. 4, а). Как правило, в случае прямозонных полупроводников $\varepsilon_1(\omega)$ возрастает в начале прямого перехода, соответствующего наименьшей энергии. В случае прямозонного кристалла Cu_7SiS_5I этот переход происходит в центре зоны Бриллюэна из потолка валентной зоны на дно зоны проводимости.

Форма рассчитанной спектральной зависимости $n(\omega)$ и энергетическое положение максимумов и минимумов показателя преломления Cu_7SiS_5I хорошо соответствует максимумам и минимумам на кривой действительной диэлектрической функции $\varepsilon_1(\omega)$ (см. кривые 1, 2 на рис. 4, а). Рассчитанный показатель преломления $n(\omega)$ при нулевой частоте равен $n(0) = 2.3$, а максимальная величина приходится на энергетический интервале $3.5 \div 8.5$ эВ.

Таким образом, как в спектре отражения, так и в спектрах диэлектрических функций Cu_7SiS_5I наблюдается сложная структура, связанная с оптическими переходами из заполненных валентных зон в незаполненные зоны проводимости.

Распределение электронной плотности

В заключение проанализируем особенности системы межатомных взаимодействий в Cu_7SiS_5I исходя из расчетов распределения электронной плотности. Учитывая, что основу суперионного кристалла Cu_7SiS_5I

составляют тетраэдр $[SiS_4]$, сдвоенный тетраэдр $[Cu_2S_3I_2]$ и треугольник $[CuS_3]$, в этом случае наиболее удобно представить контурные карты $\rho(\mathbf{r})$ в плоскостях, проходящих через два атома серы и один атом Si (Cu) в тетраэдре $[SiS_4]$ (рис. 5, а) и треугольнике $[CuS_3]$ (рис. 5, б), а также в плоскости, проходящей через два треугольника $[CuS_3]$, соединенные между собой тетраэдром $[SiS_4]$ (рис. 6), и вдоль линии связи I–Cu–S–Cu–I в сдвоенном тетраэдре $[Cu_2S_3I_2]$ (рис. 7).

Из представленных контурных карт видно, что распределение электронной плотности в Cu_7SiS_5I характеризуется наличием общих контуров электронных оболочек атомов в указанных структурных единицах, причем вклады атомов меди занимают заметно большую часть пространства, чем вклады атомов серы и йода, и тем более атомов кремния.

В тетраэдрах $[SiS_4]$ заряд валентных электронов распределен преимущественно на атомах серы с выраженной деформацией контуров в сторону атомов кремния. Ярко выраженная деформация контуров $\rho(\mathbf{r})$ от атомов серы в сторону атомов кремния вдоль линии связи S–Si и наличие общих контуров, охватывающих максимумы электронной плотности на катион-анионных связях (рис. 5, а), отражают ковалентную составляющую химической связи в тетраэдрах $[SiS_4]$. Как следует из распределения плотности электронных состояний (рис. 2, б), образование ковалентной связи между атомами Si–S происходит за счет перекрывания $Si3p$ – $S3p$ -орбиталей.

В структурных единицах, образованных с участием атомов Cu, основной заряд локализован на атомах меди, что обусловлено явным участием $3d$ -электронов Cu в данных расчетах. Облако заряда в этой области является практически сферическим с очень незначительной поляризацией в сторону атомов серы (йода) (рис. 5, б и 7). Общие контуры, охватывающие атомы катиона Cu и аниона S (I), характеризуют ковалентную составляющую химической связи в данном соединении. В структурных единицах $[CuS_3]$ и $[Cu_2S_3I_2]$ направленные

ковалентные связи реализуются за счет состояний.
 перекрытия $Cu3d-S3p$ и $Cu3d-15p$

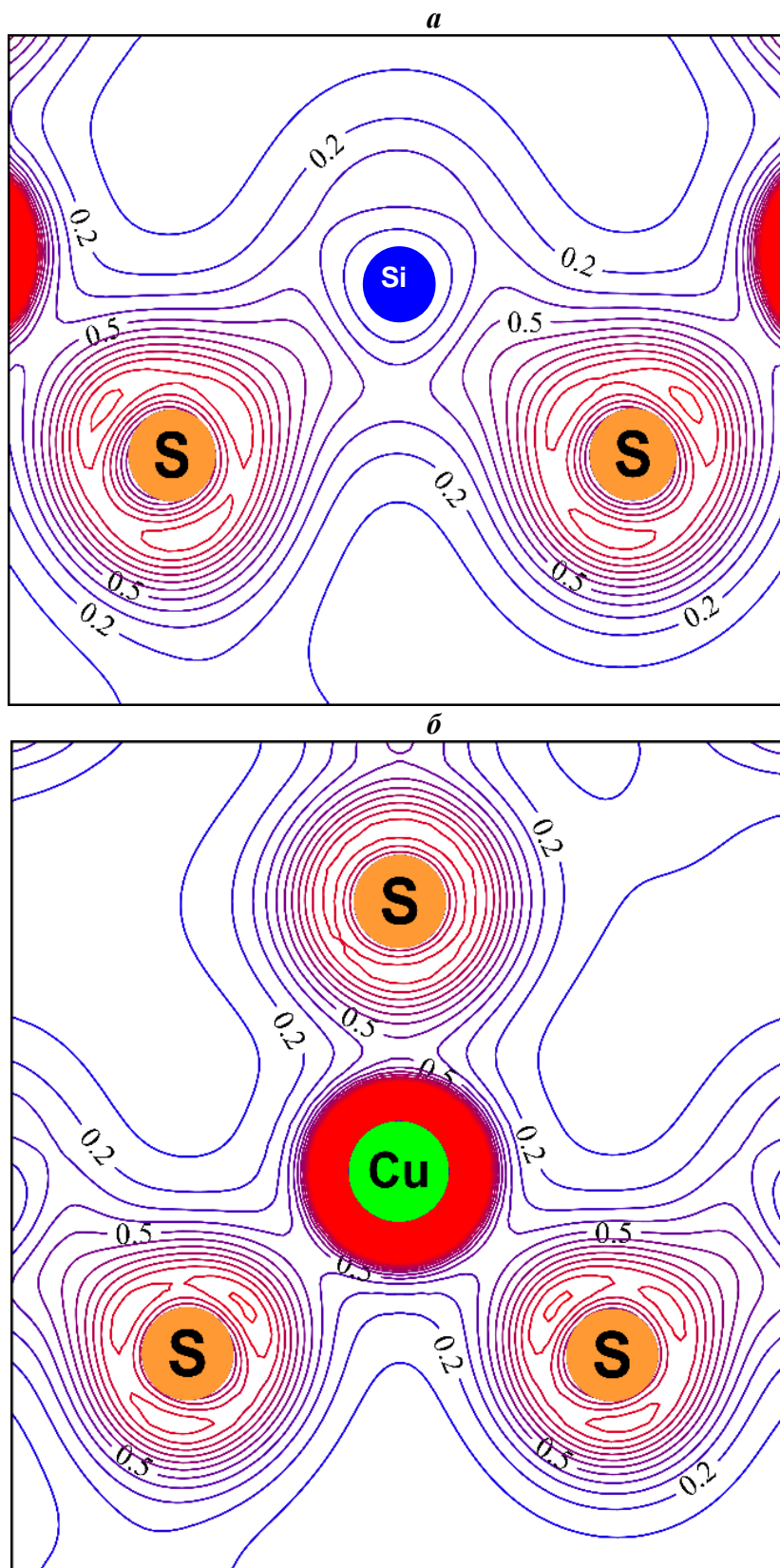


Рис. 5. Карты распределения электронной плотности в плоскостях, проходящих вдоль линий связи Si–S в тетраэдре $[SiS_4]$ (a) и Cu–S в треугольнике $[CuS_3]$ (б).

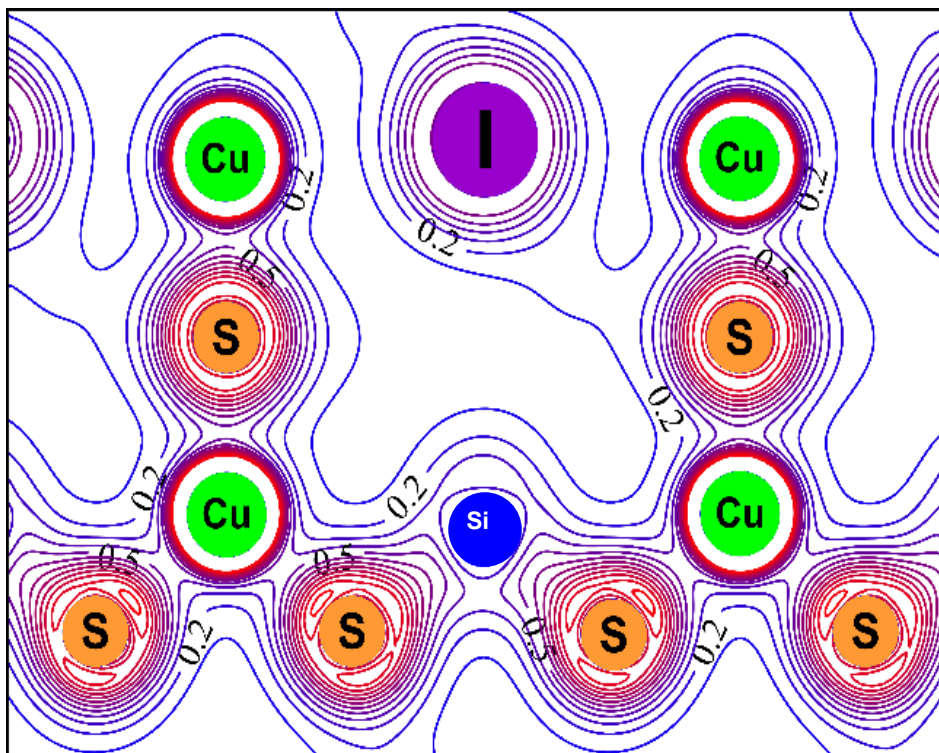


Рис. 6. Карта распределения электронной плотности в плоскости, проходящей через соединенные между собой через общую вершину тетраэдр $[\text{SiS}_4]$ и треугольник $[\text{CuS}_3]$.

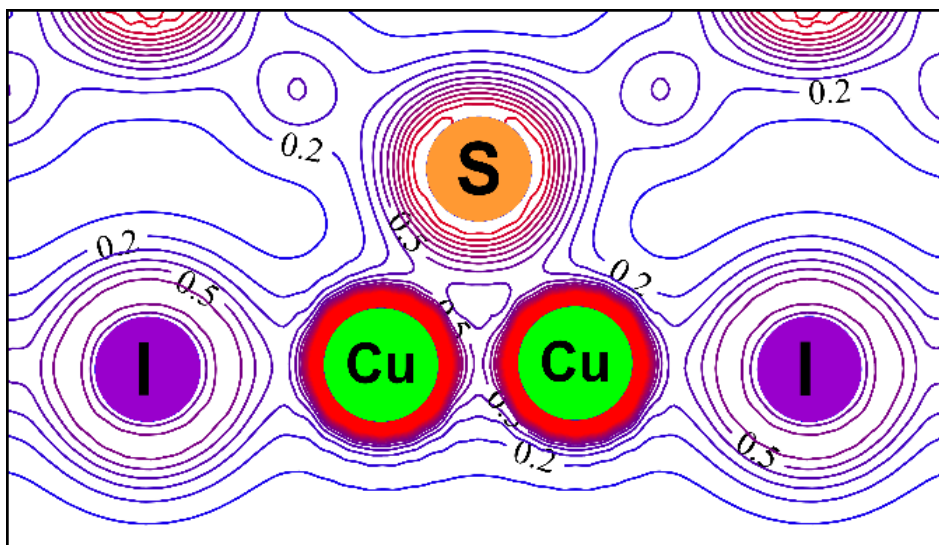


Рис. 7. Карта распределения электронной плотности в плоскости, проходящей вдоль линий связи I–Cu–S–Cu–I в вдвоенном тетраэдре (бипирамиде) $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$.

Кроме того, на рис. 6 хорошо видно, что валентная электронная плотность имеет общие контуры для различных структурных единиц, связанных между собой через мостиковые атомы серы. Однако характер деформации контуров на линиях связи анион-катион вокруг общих атомов серы, соединяющих соседние тетраэдры $[\text{SiS}_4]$ и треугольники $[\text{CuS}_3]$,

существенно отличается. Так, вдоль линии связи S–Si контуры вокруг халькогена более деформированы в направлении атома кремния, чем вдоль линии связи S–Cu (рис. 6).

Большое различие размеров анионов и катионов и их электроотрицательностей вызывает значительную передачу заряда от катионов к анионам и, как следствие,

образование ионной составляющей химической связи в четверном соединении $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Ионные связи возникают как между разнородными атомами в каждой структурной единице, так и между соседними молекулярными структурными единицами. Отличие химической природы атомов Cu и Si определяет различие химических связей Cu–S, Cu–I и Si–S. Связи Cu–S (I) являются более ионными, чем связь Si–S, при этом связи Cu–S (I) являются более слабыми, чем связь Si–S. Слабая связь ионов Cu^+ с анионами $\text{S}(\text{I})^-$ обеспечивает возможность их перемещения между кристаллообразующими двойными тетраэдрами $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$ и треугольниками $[\text{CuS}_3]$.

Суммируя изложенное, следует заключить, что в $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ реализуется сложная система смешанных ионно-ковалентных связей.

Выводы

Впервые неэмпирическим методом теории функционала плотности в приближении LDA+*U* выполнены расчеты электронной структуры, полной и парциальных плотностей состояний, пространственного распределения плотности электронного заряда и оптических функций суперионика со структурой аргиродита $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Расчет и анализ полной и парциальных плотностей электронных состояний $N(E)$ кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ позволил определить генезис отдельных подзон и его зонной структуры в целом. Особенность строения электронно-энергетической структуры данного суперионика определяют заполненные *d*-

состояния атомов меди, которые перекрываются по энергии с делокализованными валентными состояниями *p*-симметрии атомов S и I в непосредственной близости от вершины валентной зоны.

Из расчетов зонной структуры следует, что соединение $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ является прямозонным полупроводником с рассчитанной в LDA+*U*-приближении шириной запрещенной зоны $E_{gd}^{calc} = 2.34$ эВ, близкой к экспериментально определенной.

Рассчитанные спектральные зависимости коэффициентов поглощения и отражения данного кристалла отображают основные особенности мнимой части диэлектрической проницаемости, а максимумы энергетического распределения показателя преломления практически совпадают с положениями центров тяжести полос действительной части комплексной диэлектрической проницаемости. Наблюдаемые особенности оптических функций $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ идентифицируются с учетом природы электронных состояний.

Полученное распределение электронного заряда в виде контурных карт характеризует соединение $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ как ионно-ковалентное. Ионная компонента обусловлена переносом зарядовой плотности между катионами и анионами за счет разницы их электроотрицательности. Величина ионной проводимости в $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ определяется электронным строением, соотношением масс подвижного катиона и анионов, поляризуемостью и степенью ионности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)-synthesis and electrical studies // Solid State Ionics. – 1987. – V. 23, № 1–2. – P. 21–26.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
 5. 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.
 6. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Панько В.В., Ковач С.К. Одержання і електрохімічні властивості твердих розчинів системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія. – 2003. – Вип. 10. – С. 22–25.
 7. Біланчук В.В., Раті Й.Й., Студеняк І.П., Баніс Ю. Електрична провідність та край поглинання кристалів $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2013. – Вип. 34. – С. 34–39.
 8. МПК: G01N 27/333. Патент України на винахід № 84215. Застосування монокристалів купрум йодиду-пентатіосилікату $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ як матеріалу мембрани іоноселективного електрода для визначення купруму в кислих розчинах. Оpub. 25.09.2008, Бюл. № 18. Гречин М.І., Кохан О.П., Студеняк І.П., Ковач С.К., Стасюк Ю.М., Панько В.В.
 9. 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.
 10. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, № 3. – P. B864–B871.
 11. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140, № 4. – P. A1133–A1138.
 12. 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/>.
 13. 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.
 14. 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.
 15. 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.
 16. 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.
 17. 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.
 18. Chadi D.J., Cohen M.L. Special Points in the Brillouin Zone // *Phys. Rev. B.* – 1973. – V. 8, № 12. – P. 5747–5753.
 19. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13, № 12. – P. 5188–5192.
 20. Lukashev P., Lambrecht W. R. L., Kotani T., van Schilfgaarde M. Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : Full-potential electronic structure calculations // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 195202-1–

195202-14

21. Блецкан Д.І., Кампов Ю.В. Електронна структура Cu_2SiS_3 // Сьомий семінар «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем». – Україна, Ужгород, 24 квітня, 2017 р., С. 22–23.
22. Блецкан Д.І., Студеняк І.П., Вакульчак В.В., Блецкан М.М. Електронна структура і хімічний зв'язок суперіонного провідника $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2017. – Вип. 41. – С. 41–50.
23. Bletskan D., Studenyak I., Bletskan M., Vakulchak V. Electronic structure of $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ superionic compound // 2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2017). AIP Conf. Proc. – 2018. – V. 1953 C. – P. 110014-1–110014-4.
24. Соболев В.В., Немошкаленко В.В. Электронная структура твердых тел в области фундаментального края поглощения. – Киев: Наук. думка, 1992. – 568 с.

Стаття надійшла до редакції 03.12.2018 р.

Д.І. Блецкан, І.П. Студеняк, В.В. Вакульчак

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

ЕНЕРГЕТИЧНА ЗОННА СТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК КРИСТАЛЛА $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

Першопринципним методом теорії функціонала густини (DFT) в наближенні $\text{LDA}+U$ проведені розрахунки зонної структури, повної і парціальних густин електронних станів, просторового розподілу густини електронного заряду і оптичних функцій: діелектричної проникності, показника заломлення, коефіцієнтів відбивання і поглинання кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$. За результатами розрахунку $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ є прямозонним напівпровідником з розрахованою шириною забороненої зони $E_{dg}^{calc} = 2.34$ еВ, близькою до експериментально визначеної $E_g^{opt} = 2.25$ еВ.

Ключові слова: аргіродит, електронна структура, густина станів, просторовий розподіл валентного заряду, оптичні функції.

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

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

ENERGY BAND STRUCTURE, OPTICAL PROPERTIES AND CHEMICAL BONDING OF $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ CRYSTAL

Purpose: Interest in the study of crystalline $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ caused by the presence of high ionic conductivity, which nature has not yet been properly explained. The calculation of $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ 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 results of calculations of the band structure, the state density distribution of the electron density and such optical functions as real ϵ_1 and imaginary ϵ_2 part of the dielectric permittivity, reflectivity R , absorption coefficient α and refractive index n of $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ crystal.

Results: The total valence band with width of 13.85 eV for $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ consists from four subbands separated by forbidding intervals. The analysis of partial contributions into the density of electronic states allowed to identify the genetic origin of different subbands of the valence band, and also to obtain the formation of a chemical bond in the crystal under study. The most important feature of the electronic spectrum of the $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ crystal is the presence of an intense peak in the density of states $N(E)$ formed by Cu3d-like zone.

The calculated spectral dependences of the absorption and reflection coefficients show the main features of the $\epsilon_2(E)$ dependence, and the maxima of the energy distribution of the refractive index practically coincide in position with the centers of gravity of the bands of the real part of the complex permittivity.

The electron density $\rho(\mathbf{r})$ is calculated as well as the maps of the spatial distribution of charge of the valence electrons in the tetrahedron $[\text{SiS}_4]$, triangle $[\text{CuS}_3]$ and bipyramid $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$ are plotted.

Conclusion: According to charge density of valence electrons, calculated using pseudo waves functions, the features of the chemical bond in the crystal $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ are studied. The observed features of the optical functions of $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ are identified taking into account the nature of the electronic states. Analysis of the distribution of electron density indicates that a mixed ion-covalent type of chemical bond is realized in this compound. The ion component is due to the transfer of the charge density between cations and anions due to the difference in their electronegativities.

Keywords: argyrodite, electronic band structure, density of states, spatial distribution of valence charge, optical functions.

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

REFERENCES

1. Laqibi, M., Cros, B., Peytavin, S., Ribes M. (1987), "New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($X = \text{Si, Ge, Sn}$; $Y = \text{S, Se}$; $Z = \text{Cl, Br, I}$)-synthesis and electrical studies", *Solid State Ionics*, Vol. 23, No 1–2, pp. 21–26.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Kokhan, A.P., Stasyuk, Yu.M., Panyko, V.V., Kovach, S.K. (2003), "Obtaining and electrochemical properties of solid

- solutions in system $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ["Oderzhannia i elektrokhimichni vlastyivosti tverdykh rozchyniv systemy $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ "], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Chemistry, No 10, pp. 22–25.
7. Bilanchuk, V.V., Rati, Y.Y., Studenyak, I.P., Banys, J. (2013), "Electrical conductivity and absorption edge in $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ crystal" ["Elektrychna providnist ta kraji pohlynannia krystaliv $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ "], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics, No 34, pp. 34–39.
 8. МПК: G01N 27/333. Патент України на винахід № 84215. Застосування монокристалів купрум йодиду-пентатіосилікату $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ як матеріалу мембрани іоноселективного електрода для визначення купруму в кислих розчинах. Оpub. 25.09.2008, Бюл. № 18. Гречин М.І., Кохан О.П., Студеняк І.П., Ковач С.К., Стасюк Ю.М., Панько В.В.
 9. 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.
 10. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, Vol. 136, No 3, pp. B864–B871.
 11. Kohn, W., Sham, L.J. (1965), "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, Vol. 140, No 4, pp. A1133–A1138.
 12. "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/>.
 13. 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.
 14. 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.
 15. 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.
 16. 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.
 17. 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.
 18. Chadi, D.J., Cohen, M.L. (1973), "Special Points in the Brillouin Zone", *Phys. Rev. B.*, Vol. 8, No 12, P. 5747–5753.
 19. Monkhorst, H.J., Pack, J.D. (1976), "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B.*, Vol. 13, No 12, pp. 5188–5192.
 20. Lukashev, P., Lambrecht, W.R.L., Kotani T., van Schilfgaarde, M. (2007), "Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : Full-potential electronic structure calculations", *Phys. Rev. B.*, Vol. 76, pp. 195202-1–195202-14.
 21. Bletskan, D.I., Kampov, J.V. (2017), "Electronic structure of Cu_2SiS_3 " ["Elektronna struktura Cu_2SiS_3 "], 7th seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", Ukraine, Uzhhorod, pp. 22–23.
 22. Bletskan, D.I., Studenyak, I.P., Vakulchak, V.V., Bletskan, M.M. (2017), "Electronic structure and chemical bonding of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ superionic conductor" ["Elektronna struktura i khimichniy zviazok superionnoho providnyka $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ "], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics, No 41, pp. 41–

- 50.
23. Bletskan, D., Studenyak, I., Bletskan, M., Vakulchak, V. (2018), "Electronic structure of $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ superionic compound", 2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2017). AIP Conf. Proc., Vol. 1953 C, pp. 110014-1–110014-4.
24. Sobolev, V.V., Nemoshkalenko, V.V. (1992), Electronic structure of solids in the region of the fundamental absorption edge [Elektronnaya struktura tverdykh tel v oblasti fundamental'nogo kraya pogloshcheniya], Naukova Dumka, Kiev, 568 p.

© Ужгородський національний університет