

УДК 544.225.22, 544.225.32

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

DOI: 10.24144/2415-8038.2016.40.30-40

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

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

e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Ag_2S И Ag_2GeS_3

В локальном приближении теории функционала плотности выполнены расчеты зонной структуры, полной и парциальных плотностей состояний, распределения электронной плотности в Ag_2S и Ag_2GeS_3 . По результатам расчета сделан детальный анализ структуры валентных состояний. Показано, что оба соединения являются прямозонными полупроводниками с рассчитанной шириной запрещенной зоны $E_{gd} = 0.91$ эВ для Ag_2S и $E_{gd} = 1.96$ эВ для Ag_2GeS_3 . Химическая связь в этих соединениях имеет ионную и ковалентную составляющие.

Ключевые слова: электронная структура, плотность состояний, сульфид серебра, титогерманат серебра, распределение валентного заряда.

Введение

Изучение фазовой диаграммы системы $\text{GeS}_2\text{--Ag}_2\text{S}$ методами ДТА и рентгеноструктурного анализа показало [1], что в этой системе образуются три кристаллические фазы: Ag_2GeS_3 , Ag_8GeS_6 , плавящиеся конгруэнтно при 921 ± 5 и 1223 ± 5 К, которые являются диморфными с температурами фазовых превращений 579 и 500 К соответственно; соединение Ag_4GeS_4 образуется по перетектической реакции $L + \text{Ag}_8\text{GeS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_4\text{GeS}_4$ при 1013 ± 5 К [1]. В работе [2] при изучении фазовой диаграммы псевдобинарного разреза $\text{GeS}_2\text{--Ag}_2\text{S}$ подтверждено существование в этой системе двух тройных соединений Ag_2GeS_3 , Ag_8GeS_6 и третьего соединения $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$. Кроме того, халькогениды благородных металлов известны как модификаторы стеклообразных халькогенидов германия. В результате дисульфид германия образует устойчивые стекла с сульфидом серебра (Ag_2S) в широком интервале составов от 100 до 45 мол. % GeS_2 , включая и тройное соединение Ag_2GeS_3 [3]. При нормальных условиях электропроводность стеклообразного дисульфида германия не превышает $10^{-14}\text{--}10^{-15}$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [4, 5]. Сульфид серебра имеет высокую катионную проводимость 4 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и высокие значения коэффициентов самодиффузии

сравнимые с проводимостью и диффузией в жидких электролитах, которые проявляются на фоне преимущественной электронной проводимости [6]. При комнатной температуре, $\sigma_e \approx 7.8 \cdot 10^{-2}$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и $\sigma_{\text{Ag}^+} \approx 3.4 \cdot 10^{-3}$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, т.е. вклад ионной составляющей (σ_{Ag^+}) всего лишь 4% в полную проводимость [6]. При сплавлении GeS_2 с Ag_2S и формировании стекол $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{S})_x$ их электропроводность увеличивается более чем в 10^{10} раз, и становится смешанной ионно-электронной. Так, электропроводность стеклообразного Ag_2GeS_3 при $T = 298$ К составляет $4.36 \cdot 10^{-4}$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [3] и $7.5 \cdot 10^{-3}$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [7].

Таким образом, в отличие от литий- и натрийсодержащих стеклообразных соединений типа A_2^1GeS_3 ($\text{A}^1 = \text{Li}, \text{Na}$) с чисто ионным механизмом проводимости, серебросодержащие стекла $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{S})_x$, имеют смешанный ионно-электронный тип проводимости. Высокая ионная проводимость этих стекол делает их привлекательными для прикладных задач. Как отмечалось в [3] объёмные стекла системы Ag--Ge--S по значениям удельной электропроводности и чисел переноса катионов серебра пригодные для использования в качестве наноселективных мембран в малогабаритных источниках питания [3]. Кроме того, низкая энергия кристаллизации серебра

в
стеклах

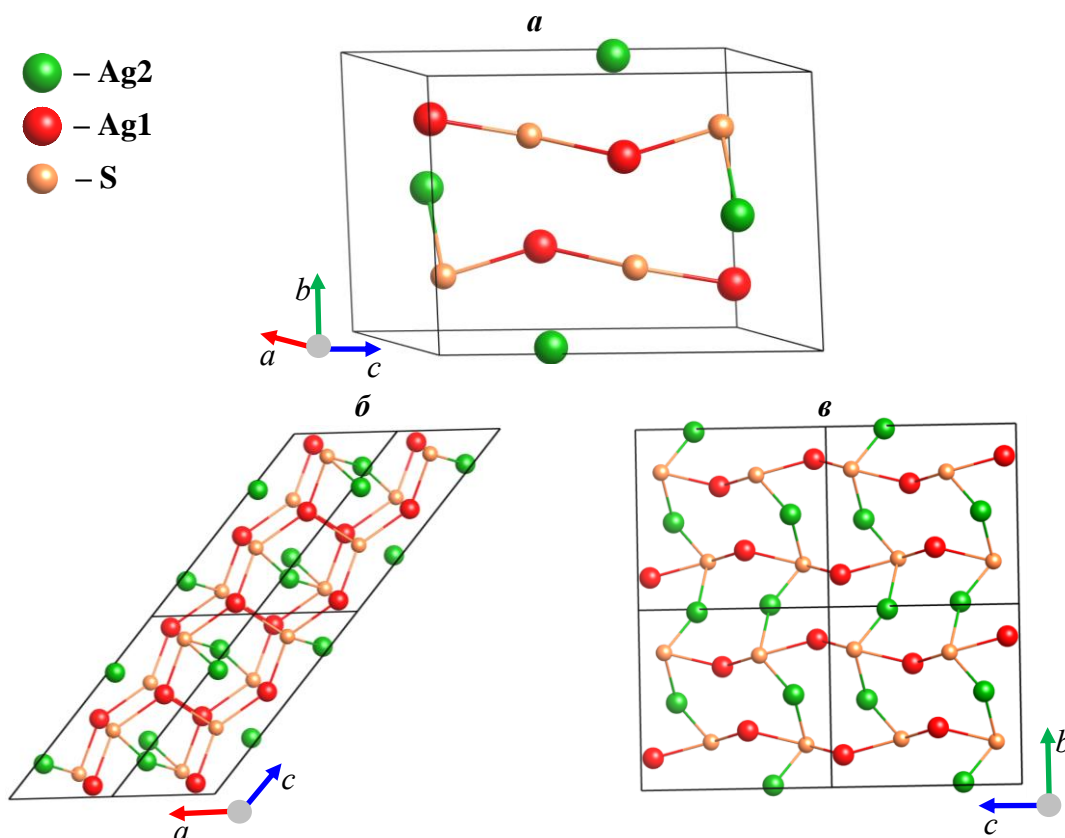


Рис. 1. Примитивная элементарная ячейка (а) и проекции структуры на плоскости XZ (б) и YZ (в).

(GeS₂)_{1-x}(Ag₂S)_x стала основой для использования фазовых превращений для оптической записи информации [8, 9]. Все это стимулирует дальнейшее изучение их физических свойств, понимание природы которых невозможно без детального исследования электронно-энергетической структуры. Знание электронного строения поможет установить характер химической связи между Ag и S, что необходимо для более глубокого понимания локальной структуры стекла и механизма ионной проводимости. При этом очень важным является сопоставление электронных структур тройного соединения Ag₂GeS₃ и бинарного Ag₂S. Структура энергетических зон Ag₂GeS₃ изучалась ранее в [10], а Ag₂S в работах [11–14].

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности в LDA- и LDA+*U*-приближениях проведены расчеты энергетической зонной структуры, полной и локальных парциальных плотностей состояний и пространственного распределения электронной плотности кристаллов Ag₂S и Ag₂GeS₃.

Кристаллическая структура

Кристаллическая структура α-Ag₂S (акантит). Стабильная при комнатной температуре низкотемпературная α-модификация кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами решетки: $a = 4.231$, $b = 6.930$, $c = 9.526$ Å и $\beta = 125.48^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$ [15]. В примитивной ячейке Ag₂S (рис. 1, а) атомы серы образуют искаженную базоцентрированную кубическую (БЦК) решетку, в которой каждый атом серы окружен четырьмя атомами серебра. Атомы серебра имеют два типа координации: искаженную треугольную ([Ag₁S₃], Ag–S 2.57–2.60 Å) и плоскую линейную (S–Ag₂–S, Ag–S 2.42–2.45 Å). В кристаллической структуре α-Ag₂S можно выделить два типа перекрестных зигзагообразных цепочек типа S–Ag–S–Ag–S. Первый тип параллельных цепочек, построенных из последовательно соединенных между собой атомов серы и атомов Ag₁, тянется вдоль оси *c* (рис. 1, б); эти цепочки пересекаются аналогичными

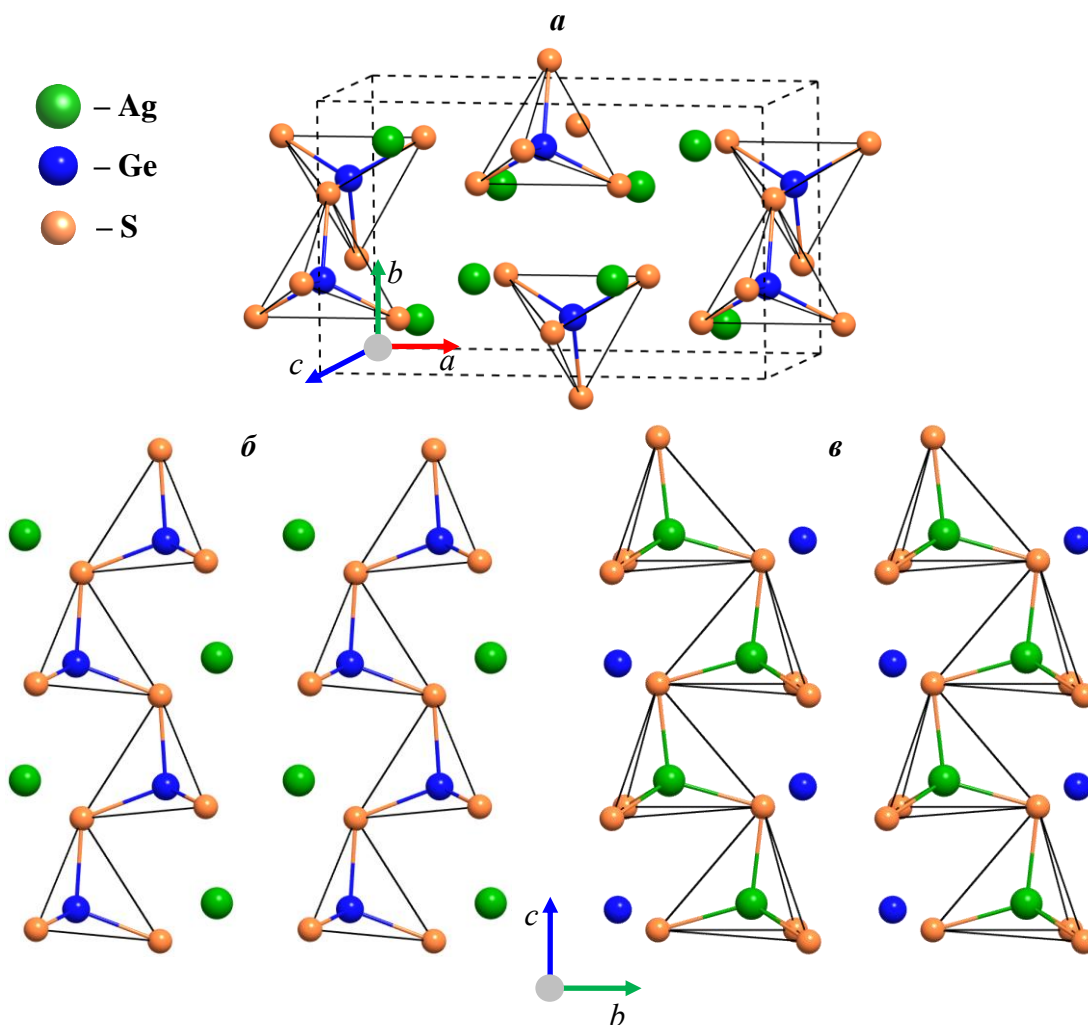


Рис. 2. Кристаллографическая элементарная ячейка (а) и проекция структуры на плоскость YZ с выделенными структурными единицами [GeS₄] (б) и [AgS₄] (в).

цепочками, но построенными уже увязанными между собой атомами серы и атомами Ag₂, которые тянутся вдоль оси *b* (рис. 1, в). Кроме того, цепочки построенные с участием атомов Ag1 пересекаются еще между собой в плоскости XZ, вследствие чего формируются треугольники [Ag₁S₃].

Кристаллическая структура Ag₂GeS₃. Тиогерманат серебра кристаллизуется в ромбической решетке с параметрами: $a = 11.791$, $b = 7.079$, $c = 6.344$ Å, симметрия которой описывается пространственной группой *Smc*₂₁ [16, 2]. Количество формульных единиц 4, а количество атомов в элементарной ячейке равно 12. Рассчитанная плотность $\rho = 4.82$ г/см³.

В структуре соединения Ag₂GeS₃ атомы катионов (Ag и Ge) окружены только атомами серы, образуя несколько деформи-

рованные тетраэдры. Атомы серы занимают восьми- (S1) и четырехкратные (S2) кристаллографические позиции и также имеют тетраэдрическое окружение, которое сформировано из атомов серебра и германия [2]. Поскольку размеры катионов существенно отличаются, то анион-центрированные тетраэдры более деформированы по сравнению с катион-центрированными. В структуре можно выделить бесконечные зигзагообразные цепочки из тетраэдров [GeS₄], простирающиеся вдоль оси *c* (рис. 2, б), в которых тетраэдры увязаны через общие вершины (мостиковые атомы серы). Каждый последующий тетраэдр [GeS₄] в цепочке повернут по отношению к предыдущему на 180°. Валентные углы связи Ge–S–Ge составляют 114.5°.

Атомы серебра локализованы между цепочками, образованными из тетраэдров

[GeS₄], также имеют тетраэдрическое окружение [AgS₄], и формируют аналогичные зигзагообразные цепочки вдоль оси *c* (рис. 2, в).

Таким образом, структура титогерманата серебра представляет собой трехмерную упорядоченную структуру из разноразмерных тетраэдров [GeS₄] и [AgS₄], объединённых в бесконечные цепочки, ориентированные параллельно кристаллографической оси *c*.

Зонная структура

Электронная структура α-Ag₂S. Рассчитанная в LDA+*U*-приближении структура энергетических зон моноклинного α-Ag₂S без учета спин-орбитального взаимодействия в точках высокой симметрии и симметричных направлениях зоны Бриллюэна (рис. 3, а), приведена на рис. 4, а, где за нуль энергии принято последнее заполненное состояние. Полная ширина валентной зоны α-Ag₂S составляет 13.47 эВ и содержит 56 энергетических уровней (дисперсионных ветвей), которые в соответствии с природой формирующих состояний разбиваются на две подзоны. Для установления природы формирования этих подзон воспользуемся расчетами полной и частичных плотностей состояний, приведенных на рис. 5, а.

При образовании соединения Ag₂S единственный 5*s*-электрон атома серебра переходит на 3*p*-оболочку атома серы, поэтому атомы серебра и серы имеют валентные электронные конфигурации

Ag⁺ 4*d*¹⁰5*s*⁰ и S⁻ 3*p*⁵. Поскольку Ag5*s*-электрон практически полностью переходит на атомы серы, обеспечивая, таким образом, ионную составляющую химического связывания атомов серебра и серы, его участие в обеспечении ковалентного связывания незначительно, и, как следствие, структура валентной зоны Ag₂S определяется, главным образом, валентными Ag4*d*- и S3*p*-состояниями. В этом случае, заполненная Ag⁺4*d*¹⁰-оболочка формирует состояния преимущественно у средней части верхней связки валентных зон, с центром тяжести при -4.01 эВ, а 3*p*⁵-оболочка атома серы определяет состояния, располагающиеся в верхней и нижней частях этой связки заполненных зон (рис. 5, а). Однако существенно и то, что 4*d*-состояния Ag и связанные с ними 3*p*-состояния серы наблюдаются вплоть до верха валентной зоны. Это означает, что в верхней части валентной зоны имеются гибридные состояния Ag4*d*-S3*p*, формирующие вершину валентной зоны. Учитывая, что 3*s*-состояния серы имеют энергии связи, превышающие энергии связи S3*p*-состояний, поэтому они практически не участвуют в химическом связывании с атомами серебра и, как следствие, формируют изолированную атомно-подобную 3*s*-зону в области (-13.47 до -12.64) энергий связи. Эта обособленная нижняя связка из четырех заполненных зон, которые имеют слабую дисперсию, отделена от верхней связки заполненных зон ионной щелью шириной 5.85 эВ.

Нижний край зоны проводимости

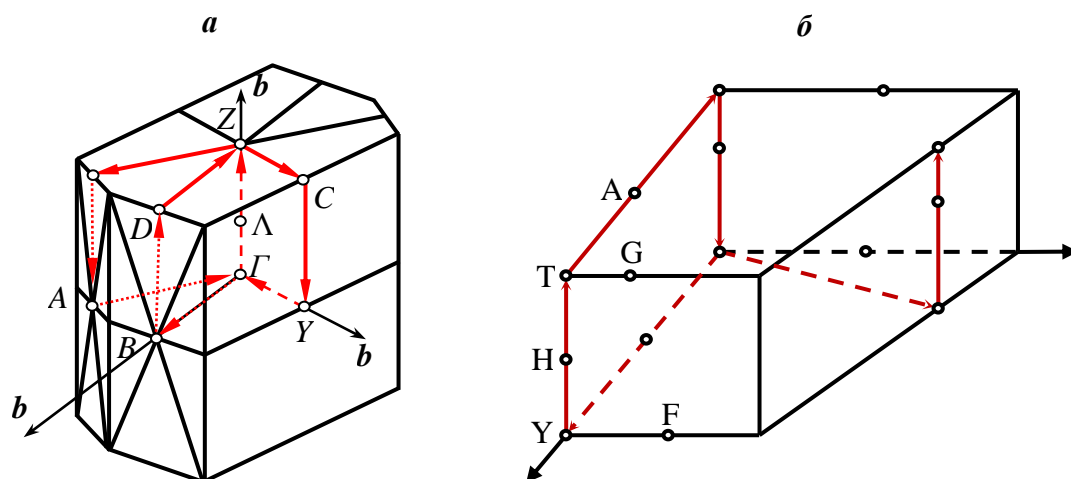


Рис. 3. Зона Бриллюэна для моноклинной (а) и ромбической фаз (б).

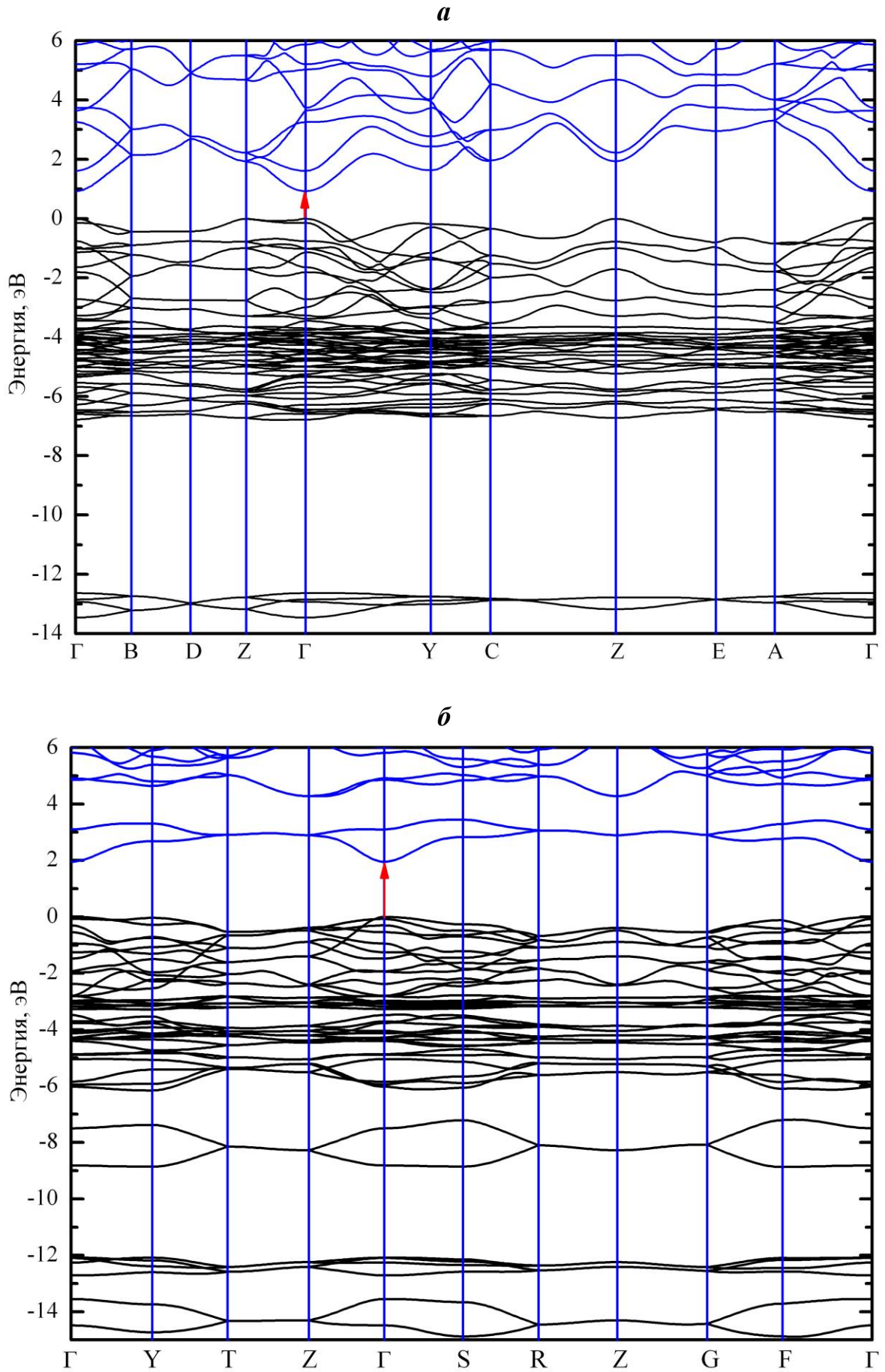


Рис. 4. Электронная структура Ag_2S (a) и Ag_2GeS_3 (б), вычисленная в LDA+ U -приближении.

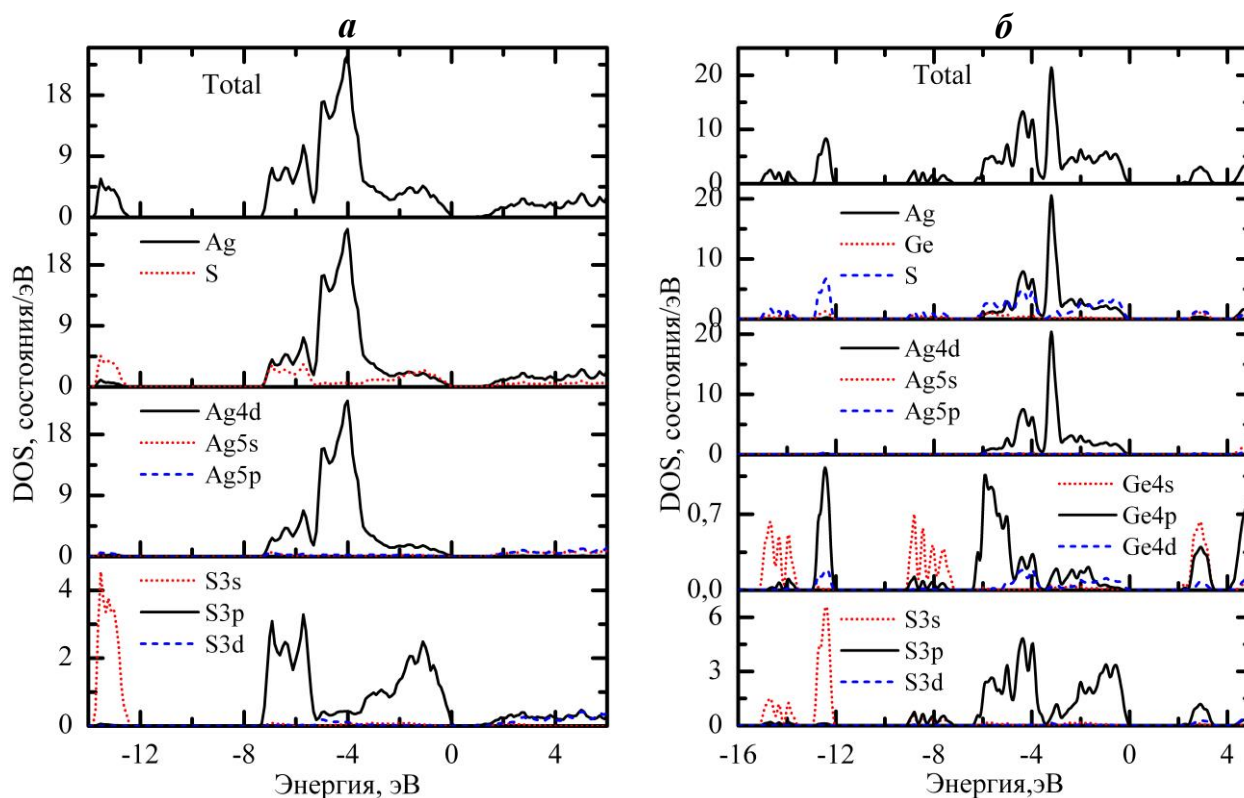


Рис. 5. Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний Ag_2S (а) и Ag_2GeS_3 (б).

имеет значительную дисперсию. Как следует из анализа парциальных плотностей состояний (рис. 5. а) основной вклад в окрестности точки Γ дна зоны проводимости вносят свободные s -, p -состояния серебра и p -состояния серы, причем суммарный вклад первых в два раза превышает вклад вторых.

Абсолютный максимум валентной зоны и абсолютный минимум зоны проводимости в α - Ag_2S находятся в центре зоны Бриллюэна в точке Γ с симметрией Γ_4 и Γ_1 соответственно. Следовательно, согласно выполненным нами расчетам зонной структуры, α - Ag_2S является прямозонным полупроводником с рассчитанной шириной запрещенной зоны $E_{gd} = 0.61$ эВ в LDA-приближении и $E_{gd} = 0.91$ эВ в LDA+ U -приближении. Последнее хорошо согласуется с экспериментальными данными по исследованию края собственного поглощения кристалла α - Ag_2S ($E_{gd} = 0.93$ эВ) [17].

Электронная структура Ag_2GeS_3 . Рассчитанная в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна ромбической решетки (рис. 3, б) в LDA+ U приближении без учета

спин-орбитального взаимодействия зонная структура для Ag_2GeS_3 приведена на рис. 4, б. За начало отсчета энергии принята вершина валентной зоны.

По природе образующих состояний, 44 энергетических уровня валентной зоны, подразделяются на четыре связки зон. Две самые низкоэнергетические связки зон, расположенные в энергетическом интервале $(-14.88 \div -13.55$ эВ) и $(-12.71 \div -12.08$ эВ), формируются преимущественно $3s$ -состояниями атомов серы. Несмотря на преобладающий характер $S3s$ -состояний, для данных двух подзон заметными являются эффекты гибридизации состояний атомов S и Ge, приводящие к появлению вкладов $4s$ -состояний атомов германия, которые оказываются в основном локализованными в области энергий первых двух зон, и вкладов $Ge4p$ -состояний в следующую связку из четырех зон, имеющих слабую дисперсию. Третья связка из двух зон, следующая за s -зонами серы, отделена от них интервалом энергий в 3.21 эВ, имеет ширину 1.67 эВ и не перекрывается с самой верхней валентной подзоной, формируя, та-

ким образом, изолированную подзону. Данная подзона имеет гибридный характер и образована в результате перекрытия $Ge4s$ – $S3p$ -состояний, играя, таким образом, заметную роль в формировании ковалентных связей $Ge-S$ в тетраэдре $[GeS_4]$.

С точки зрения ионного транспорта, наибольший интерес представляет природа формирования верхней связки из 36 занятых зон, расположенных в энергетическом интервале $-6.16 \div 0$ эВ. На этом участке спектр электронной плотности состояний $N(E)$ (рис. 5, б) формируется $S3s$ - и $Ag4d$ -атомными орбиталями с незначительной примесью $Ge4p$ -состояний. Особенностью этой части электронного спектра является расщепление $3p$ -зоны серы на две компоненты и расталкивание последних в обе стороны от положения $4d$ -полосы серебра с ярко выраженным пиком при -3.20 эВ. Следовательно, верхнюю валентную подзону Ag_2GeS_3 можно, как и в случае Ag_2S , условно разбить на три части. Нижнюю, в энергетическом интервале от -6.16 до -3.61 эВ, образованную гибридованными $Ag4d$ – $S3p$ -состояниями с незначительной примесью $4p$ -состояний германия. В средней части ($-3.61 \div -2.80$ эВ) этой подзоны доминирующий вклад вносят $4d$ -состояния серебра. Электронные состояния в окрестности вершины валентной зоны имеют смешанную анион-катионную природу с примерно одинаковыми вкладами $Ag4d$ - и $S3p$ -состояний.

Отличительной особенностью строения незанятых зон тиогерманата серебра является наличие разрыва в спектре незаполненных состояний. Самая нижняя незанятая подзона шириной 1.49 эВ в Ag_2GeS_3 отделена от последующих зон запрещенным интервалом 0.84 эВ. Эта обособленная незанятая подзона формируется в основном замешиванием свободных p -состояний атомов серы и s -, p -состояний атомов германия.

Вершина валентной зоны и дно зоны проводимости в Ag_2GeS_3 реализуются в точке Г. Таким образом, тиогерманат серебра является прямозонным полупроводником, с рассчитанной в $LDA+U$ -приближении шириной запрещенной зоны

$E_{gd} = 1.96$ эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 1.98 эВ, определенным из анализа края собственного поглощения кристалла Ag_2GeS_3 [10].

Распределение электронной плотности в кристаллах Ag_2S и Ag_2GeS_3

Электронная плотность $\rho(r)$ вычислена в плоскостях, содержащих атомы ближайших координационных сфер. На рис. 6 приведены карты для кристалла Ag_2S построенные в двух плоскостях: плоскости, проходящей вдоль линии связи $S-Ag-S$ в треугольнике $[Ag_1S_3]$ (рис. 6, а); в плоскости YZ , пересекающей две соседние цепочки (рис. 6, б). Видно, что во всех случаях электронная плотность заметно уменьшается в междоузельном пространстве.

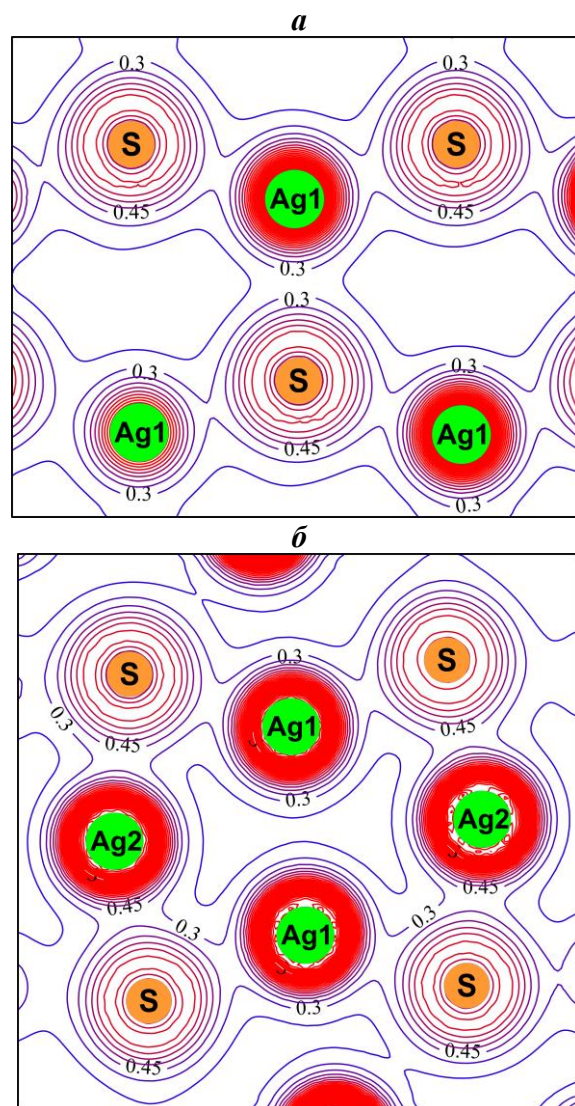


Рис. 6. Карты распределение электронной плотности в плоскости, проходящей вдоль линии связи $S-Ag-S$ в треугольнике

[Ag1S₃] (а) и в плоскости YZ (б).

Это позволяет считать, что плотность валентных электронов в рассматриваемом кристалле в значительной степени разделена на части, локализованные около узлов решетки. Сказанное соответствует представлению о том, что кристалл Ag₂S состоит из ионов.

Кристаллохимические особенности тройного соединения Ag₂GeS₃ необходимо обсуждать исходя из его тетраэдрического строения. Тетраэдрическая структура ближнего порядка Ag₂GeS₃ усложняет представление контурных карт в доступном 2D формате. В этом случае, наиболее удобно представить электронные конфигурации в плоскостях, проходящих через два атома серы и один атом Ge(Ag) (рис. 7). В тиогерманате серебра валентная плотность сосредоточена практически полностью на атомах серебра и серы.

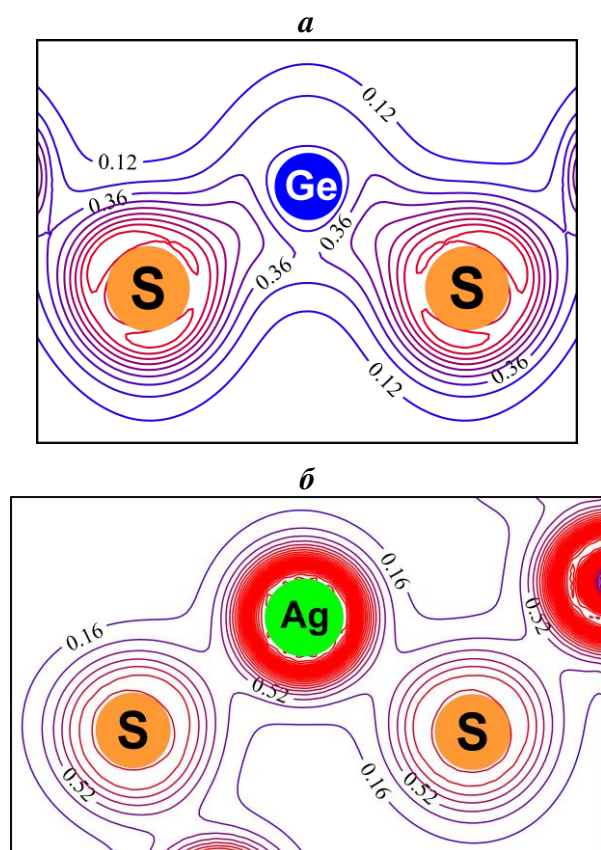


Рис. 7. Карты распределение электронной плотности в плоскостях, проходящих вдоль линии связи S–Ge–S в тетраэдре [GeS₄] (а) и S–Ag–S в тетраэдре [AgS₄] (б).

Атомы германия и серы объединены общими контурными линиями электронной

плотности, образуя таким образом молекулярную структурную единицу [GeS₄]. В результате взаимодействия серы и германия электронный заряд перераспределяется от атомов германия на атомы серы вдоль линии связи Ge–S, обеспечивая ковалентную составляющую химической связи внутри тетраэдра [GeS₄] (рис. 7, а). Наблюдаются также общие контуры электронной плотности, охватывающие атомы серебра и серы в тетраэдре [AgS₄] (рис. 7, б), что указывает на наличие между ними химической связи и является следствием гибридизации Ag4*d*- и S3*p*-состояний. Отличие химической природы атомов Ag и Ge определяет различие химических связей Ag–S и Ge–S. Связь Ag–S является более слабой, чем связь Ge–S (рис. 7).

Выводы

Ab initio методом функционала плотности в LDA и LDA+*U*-приближениях рассчитаны энергетическая зонная структура, полная и парциальные плотности состояний, а также пространственное распределение электронной плотности кристаллов Ag₂S и Ag₂GeS₃. По результатам расчета оба кристалла являются прямозонными полупроводниками с локализацией вершины валентной зоны и дна зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна. Ширина запрещенной зоны составляет $E_{gd} = 0.91$ эВ для Ag₂S и $E_{gd} = 1.96$ эВ для Ag₂GeS₃ в LDA+*U*-расчетах, что хорошо согласуется с известными экспериментальными значениями, полученными из анализа края собственного поглощения данных кристаллов. Особенности строения электронно-энергетических полос соединений Ag₂S и Ag₂GeS₃ определяют заполненные *d*-состояния атомов Ag, перекрывающиеся по энергии с делокализованными валентными состояниями *p*-симметрии атомов серы в относительной близости к вершине валентной зоны.

Вычислена электронная плотность и построены карты распределения заряда валентных электронов в кристаллах Ag₂S и Ag₂GeS₃, позволившие описать особенности формирования химической связи между атомами образующие эти кристаллы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кохан О.П. Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} = \text{S, Se}$) і властивості сполук. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Ужгород, 1996. – С. 21.
2. Олексеюк И. Д., Когут Ю.М., Федорчук А.О., [та ін.] Система $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ та кристалічна структура Ag_2GeS_3 // Наук. вісник Волинського нац. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2010. – Т. 16. – С. 25–33.
3. Robinel E., Carette B., Ribes M. Silver sulfide based glasses (I). Glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in $\text{GeS}_2-\text{Ag}_2\text{S}$ and $\text{GeS}_2-\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgI}$ systems // J. Non-Cryst. Solids. – 1983. – V. 57, № 1. – P. 49–58.
4. Блецкан Д.И. Фононные спектры и электронные явления в упорядоченных и неупорядоченных халькогенидах германия : дис. ... док. физ.-мат. наук / Ужгород. гос. ун-т. – Ужгород, 1984. – С. 450.
5. Nagels P., Tichý L., Tříska A., Tichá H. Physical properties of $(\text{GeS}_2)_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – V. 77–78, Part 2. – P. 1265–1268.
6. Morales Masis M. Resistive switching in mixed conductors: Ag_2S as a model system: Doctoral Thesis / Leiden University. – Leiden, 2012. – P. 124.
7. Owens A.P., Pradel A., Ribes M., Elliott S.R. A quasi-elastic neutron scattering study of Ag^+ ion motion in the superionic glassy system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ // J. Non-Cryst. Solids. – 1991. – V. 131–133, Part 2. – P. 1104–1108.
8. Yoshida N., Itoh M., Tanaka K. Photo- and electron-induced chemical modifications in $\text{Ag}-\text{As}(\text{Ge})-\text{S}(\text{Se})$ glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – V. 198–200, № 2. – P. 749–752.
9. Kawaguchi T., Maruno S., Elliott S.R. Optical, electrical, and structural properties of amorphous $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{S}$ and $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{Se}$ films and comparison of photoinduced and thermally induced phenomena of both systems // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79, № 12. – P. 9096–9104.
10. Reshak A.H., Auluck S., Piasecki M., [et al.] Absorption and photoconductivity spectra of Ag_2GeS_3 crystal: Experiment and theory // Spectrochim. Acta A.: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2012. – V. 93. – P. 274–279.
11. Hasegawa A. On the electronic structure of Ag chalcogenides // Solid State Ionics. – 1985. – V. 15, № 1. – P. 81–88.
12. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., [et al.] Electronic structure of Ag_2S , band calculation and photoelectron spectroscopy // Solid State Ionics. – 2003. – V.158, № 1–2. – P.167–175.
13. Gordienko A.B., Zhuravlev Yu.N., Fedorov D.G. Band structure and chemical bonding in silver sulfide // Russian Physics Journal. – 2006. – V. 49, № 8. – С. 892–894.
14. Alekberov O., Jahangirli Z., Paucar R., [et al.] Band structure and vacancy formation in $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$: Ab-initio study // Phys. Status Solidi C. – 2015. – V. 12, № 6. – P. 672–675.
15. Sadanaga R., Sueno S. X-ray study on the $\alpha\text{-}\beta$ transition of Ag_2S // Mineral. J. Jpn. – 1967. – V. 5, № 2. – P. 124–143.
16. Nagel A., Range K.-J. Verbindungsbildung im System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{AgI}$ (Compound Formation in the System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{AgI}$) // Z. Naturforsch. B. – 1978. – V. 33, № 12. – P. 1461–1464.
17. Оруджев Г.С., Абдулзаде Н.Н., Мурсакулов Н.Н. Оптические свойства и энергетические спектры Ag_2S // III Республканская конференция «Фундаментальные проблемы физики», Азербайджан, Баку, 2009, С. 189–190.

Стаття надійшла до редакції 29.08.2016

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

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА Ag_2S І Ag_2GeS_3

У локальному наближенні теорії функціонала густини виконано розрахунки зонної структури, повної і парціальних густин станів, розподілу електронної густини в Ag_2S і Ag_2GeS_3 . За результатами розрахунку проведено детальний аналіз природи валентних станів. Показано, що обидва кристали є прямозонними напівпровідниками з розрахованою шириною забороненої зони $E_{gd} = 0.91$ eV для Ag_2S і $E_{gd} = 1.96$ eV для Ag_2GeS_3 . Хімічний зв'язок в цих сполуках має іонну і ковалентну складові.

Ключові слова: електронна структура, густина станів, сульфід срібла, тіогерманат срібла, розподіл валентного заряду.

D.I. Bletskan, V.V. Vakulchak, A.V. Lukach, I.P. Studenyak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

ELECTRONIC STRUCTURE OF Ag_2S AND Ag_2GeS_3

Purpose: Interest to the study of Ag_2S and Ag_2GeS_3 crystals is caused by the presence of high ionic conductivity which nature has not yet been adequately explained. Electronic structure calculations for these compounds are very useful in this regard and their knowledge will help to establish the character of chemical bonding between Ag and S as well as between Ge and S which is necessary for the better understanding of the ionic conductivity mechanism.

Methods: This paper presents the calculations of band structure, total and partial densities of states, spatial distribution of valence charge density for Ag_2S and Ag_2GeS_3 crystals performed within density functional theory in the local density approximation (LDA and LDA+ U).

Results: It follows from the electronic structure calculations that both crystals are the direct-gap semiconductors with the band gap widths $E_{gd} = 0.91$ eV for Ag_2S and $E_{gd} = 1.96$ eV for Ag_2GeS_3 calculated in the LDA+ U -approximation. The valence band of Ag_2GeS_3 contains four energetically isolated bunches of occupied bands. Two quasi-core bands in the valence band bottom are formed mainly by sulfur 3s-states with the insignificant impurities of Ge4s-states into the lowest subband and Ge4p-states into the next subband. The second bunch of occupied bands is formed by hybridized Ge4s- and S3p-states. Most difficult is the upper valence subband. Spectrum of density of electronic states $N(E)$ in this region is formed by S3p- and Ag4d-atomic orbitals with the insignificant impurity of Ge4p-states. The results of *ab initio* of $\rho(r)$ electronic density calculations showed that the main charge in Ag_2S is concentrated on silver atoms and Ag–S bond is predominantly ionic. The nature of $\rho(r)$ contours in Ag_2GeS_3 crystal shows the ion-covalent bond type, while Ge–S bond is stronger than Ag–S.

Conclusion: From the analysis of crystal structure and valence density distribution maps of Ag_2GeS_3 it follows that this compound can be attributed to the compounds with Ag-ion transport along channels between the infinite chains formed by corner-sharing $[\text{GeS}_4]$ tetrahedra.

Keywords: electronic band structure, density of states, silver sulfide, silver thiogermanate, distribution of the valence charge.

REFERENCES

1. Kokhan, A.P. (1996) Interaction in the systems $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}}-\text{Si, Ge, Sn; X}-\text{S, Se}$) and properties compounds: Author's thesis [Vzaiemodiia u systemakh $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}}-\text{Si, Ge, Sn; X}-\text{S, Se}$) i vlasty-vosti spoluk: avtoref. dis. ... Kand. khim. nauk], Uzhhorod, 21 p.
2. Olekseyuk, I.D, Kogut, Y.M, Fedorchuk, A.O., [ta inshi] (2010), "The $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$

- system and the crystal structure of Ag_2GeS_3 " ["Systema $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ ta krystalichna struktura Ag_2GeS_3 ", Naukovyi visnyk Volynskoho natsionalnoho universytetu im. Lesi Ukrainky], No. 16, pp. 25–33.
3. Robinel E., Carette B., Ribes M. Silver sulfide based glasses (I). Glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in $\text{GeS}_2-\text{Ag}_2\text{S}$ and $\text{GeS}_2-\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgI}$ systems // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1983. – V. 57, № 1. – P. 49–58.
 4. Bletskan, D.I. (1984), Phonon spectra and electronic phenomena in ordered and disordered chalcogenides of germanium: dissertation [Fononnyye spektry i elektronnyye yavleniya v uporyadochennykh i neuporyadochennykh khalkogenidakh germaniya: dis. ... Dok. fiz.-mat. nauk], Uzhhorod, 450 p.
 5. Nagels P., Tichý L., Tříska A., Tichá H. Physical properties of $(\text{GeS}_2)_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1985. – V. 77–78, Part 2. – P. 1265–1268.
 6. Morales Masis M. Resistive switching in mixed conductors: Ag_2S as a model system: Doctoral Thesis / Leiden University. – Leiden, 2012. – P. 124.
 7. Owens A.P., Pradel A., Ribes M., Elliott S.R. A quasi-elastic neutron scattering study of Ag^+ ion motion in the superionic glassy system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – V. 131–133, Part 2. – P. 1104–1108.
 8. Yoshida N., Itoh M., Tanaka K. Photo- and electron-induced chemical modifications in $\text{Ag}-\text{As}(\text{Ge})-\text{S}(\text{Se})$ glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – V. 198–200, № 2. – P. 749–752.
 9. Kawaguchi T., Maruno S., Elliott S.R. Optical, electrical, and structural properties of amorphous $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{S}$ and $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{Se}$ films and comparison of photoinduced and thermally induced phenomena of both systems // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79, № 12. – P. 9096–9104.
 10. Reshak A.H., Auluck S., Piasecki M., [et al.] Absorption and photoconductivity spectra of Ag_2GeS_3 crystal: Experiment and theory // *Spectrochim. Acta A.: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2012. – V. 93. – P. 274–279.
 11. Hasegawa A. On the electronic structure of Ag chalcogenides // *Solid State Ionics.* – 1985. – V. 15, № 1. – P. 81–88.
 12. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., [et al.] Electronic structure of Ag_2S , band calculation and photoelectron spectroscopy // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 158, № 1–2. – P. 167–175.
 13. Gordienko A.B., Zhuravlev Yu.N., Fedorov D.G. Band structure and chemical bonding in silver sulfide // *Russian Physics Journal.* – 2006. – V. 49, № 8. – P. 892–894.
 14. Alekberov O., Jahangirli Z., Paucar R., [et al.] Band structure and vacancy formation in $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$: Ab-initio study // *Phys. Status Solidi C.* – 2015. – V. 12, № 6. – P. 672–675.
 15. Sadanaga R., Sueno S. X-ray study on the α - β transition of Ag_2S // *Mineral. J. Jpn.* – 1967. – V. 5, № 2. – P. 124–143.
 16. Nagel A., Range K.-J. Verbindungsbildung im System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{AgI}$ (Compound Formation in the System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{AgI}$) // *Z. Naturforsch. B.* – 1978. – V. 33, № 12. – P. 1461–1464.
 17. Orujov, G.S., Abdulzade, N.N., Mursakulov, N.N. (2009), Optical properties and energy spectra of Ag_2S [Opticheskiye svoystva i energeticheskiye spektry Ag_2S , III Respublikanskaya konferentsiya «Fundamentalnyye problemy fiziki»], Azerbaijan, Baku, pp. 189–190.