

УДК 544.225.22, 544.225.32  
 PACS 31.10.+z, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq  
 DOI 10.24144/2415-8038.2019.46.54-75

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

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54  
 crystal\_lab457@yahoo.com

## Вплив катіонного заміщення на електронно-енергетичну структуру і оптичні властивості сполук типу $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ ( $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )

Першопринципним методом теорії функціонала густини (DFT) в наближенні локальної електронної густини з врахуванням сильних електронних кореляцій в  $d$ -оболонці іона міді (метод LDA+ $U$ ) проведені розрахунки зонної структури, повної і парціальних густин електронних станів та просторового розподілу густини електронного заряду, а також оптичних функцій: діелектричної проникності, показника заломлення, коефіцієнтів відбивання і поглинання моноклінних кристалів типу  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ . Згідно проведених розрахунків моноклінні кристали  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  є прямозонними напівпровідниками, ширина забороненої зони яких монотонно зменшується зі збільшенням атомного номера катіона  $\text{B}^{\text{IV}}$  ( $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ ; 2.46 eV  $\rightarrow$  1.5 eV  $\rightarrow$  0.93 eV).

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

### Вступ

Подальший розвиток оптоелектроніки і сонячної енергетики істотним чином пов'язаний з пошуком, одержанням та використанням нових напівпровідникових матеріалів із заданим набором властивостей. До числа таких перспективних матеріалів, які можуть бути використані в якості поглинаючих шарів сонячних батарей, відносяться потрійні напівпровідникові халькогеніди типу  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  ( $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) [1–5] та тверді розчини на їх основі [6–8]. Переважна більшість цих потрійних сполук є прямозонними напівпровідниками, мають високий коефіцієнт оптичного поглинання ( $10^4$ – $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ ), ширина забороненої зони яких знаходиться в межах 0.9–1.5 eV, що є близькою до енергії в максимумі спектра випромінювання Сонця. Більшість фундаментальних властивостей потрійних напівпровідників обумовлені особливостями їх електронно-енергетичної будови, однак теоретичні розрахунки й експериментальні дані з вивчення електрон-

ної структури сполук типу  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  мають обмежений характер [9–13]. Разом з тим, в останні роки, завдяки істотному прогресу в комп'ютерних технологіях, квантово-хімічні методи відіграють важливу роль як у вивченні енергетичного спектра електронних станів, так і визначення їх просторового розподілу. Останнє особливо важливо, оскільки саме розподіл електронного заряду дає можливість описати механізм утворення хімічного зв'язку, що експериментально для таких складних кристалічних систем досить проблематично.

Дана робота присвячена розрахункам із перших принципів за допомогою теорії функціонала електронної густини в наближенні локальної електронної густини з поправкою на сильні кореляції в  $d$ -оболонці іона міді (метод LDA+ $U$ ) зонної структури, густини електронних станів і зв'язаних з ними оптичних властивостей, а також природи хімічних зв'язків за допомогою карт електронної густини ізоструктурних сполук типу  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ .

## Кристалічна структура

Кристалічна структура потрійних сполук  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ , які кристалізуються в моноклінній фазі та описуються просторовою групою  $C_s$ , характеризується тривимірною впорядкованою структурою (рис. 1). Параметри ґратки наведені в табл. 1. Основними структурними елементами є різні за розмірами та ступенем деформації тетраедри  $[\text{CuS}_4]$  і  $[\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_4]$ , оскільки довжини зв'язків  $\text{Cu-S}$  і  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-S}$  істотно різняться. Як видно з табл. 2, в тетраедрі  $[\text{CuS}_4]$  є одна довга ( $\text{Cu-S1}$  тип) і три короткі ( $\text{Cu-S2}$  і  $\text{Cu-S3}$  типи) довжини зв'язків  $\text{Cu-S}$ . Натомість, в тетраедрі  $[\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_4]$  наявні дві довгі ( $\text{B}^{\text{IV}}\text{-S1}$  тип) та дві короткі ( $\text{B}^{\text{IV}}\text{-S2}$  і  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-S3}$  типи) довжини зв'язків  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-S}$ . У структурі  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  однотипні тетраедри, ув'язуються між собою спільними вершинами та формують нескінченні зигзагоподібні ланцюжки уздовж осі  $c$ . У площині  $YZ$  можна виділити послідовне чергування двох однотипних зигзагоподібних ланцюжків із тетраедрів  $[\text{CuS}_4]$  та одного ланцюжка із тетраедрів  $[\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_4]$ . Елементарна примітивна комірка  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  містить чотири нееквівалентні атоми міді (позиція Викофа  $4a$ ), два нееквівалентні атоми  $\text{B}^{\text{IV}}$  ( $4a$ ) і шість нееквівалентних атомів сірки ( $4a$ ). Головна особливість будови кристалів з такою структурою полягає в тому, що всі атоми сірки є тетраедрично координовані.

## Методика розрахунку

Електронна структура та оптичні властивості кристалів типу  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  розраховувалися в рамках теорії функціонала електронної густини (DFT) [17, 18] за допомогою програмного пакету SIESTA [19]. Оскільки використання методів, які базуються на теорії функціонала електронної густини, у більшості випадків приводить до недооцінки ширини забороненої зони, то для коректного опису електронного спектра кристалів  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  потрібно внести поправку на сильні кореляції в  $d$ -оболонці іона міді, що може бути досягнуто в методі DFT з врахуванням внутрішньоатомної кулонівської взаємодії в рамках

LDA+ $U$ -наближення [20]. Оптимальна величина кулонівського параметра  $U$  була вибрана з використанням підходу, запропонованого авторами [21].

Енергія відсікання плоских хвиль для самоузгодженого розрахунку вибиралася таким чином, щоб одержати збіжність по повній енергії комірки не гірше  $0,001 \text{ Ry/atom}$ , і дорівнювала  $E_{cut} = 40 \text{ Ry}$ . При цьому базис нараховував порядку 10496 атомних орбіталей для даних сполук. Густина сітки  $k$ -точок в оберненому просторі для самоузгодженого розрахунку вибиралася з таких самих міркувань. 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 для всіх досліджуваних кристалів. Інтегрування по незвідній частині зони Брилюена проводилося з використанням методу спеціальних  $k$ -точок [22, 23].

## Результати і обговорення

### Структура енергетичних зон моноклінних фаз $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$

Для правильного розрахунку зонної структури того чи іншого кристала, дуже важливим є правильний вибір зони Брилюена. Наявні в літературі розрахунки зонних структур моноклінних фаз  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  виконані для різних послідовностей високосиметричних точок  $A-M-Z-\Gamma-Y-L-\Gamma$  [10],  $\Gamma-Z-M-A-\Gamma-V$  [11] та  $X-\Gamma-Z-M-\Gamma-N$  [12] і не вказується для якої саме зони Брилюена відносяться відповідні точки, а також не приведені координати цих точок. Для моноклінної фази, симетрія якої описується просторовою групою  $C_s$ , правильна зона Брилюена приведена в роботі [24] і зображена на рис. 2, а, де вказані координати високосиметричних точок.

Розрахунки зонних структур  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  проводилися нами в точках високої симетрії та вздовж ліній, які їх з'єднують ( $N \rightarrow \Gamma \rightarrow P_1 \rightarrow P' \rightarrow N \rightarrow N_1 \rightarrow F_1 \rightarrow \Gamma \rightarrow Q \rightarrow N$ ), саме в зоні Брилюена моноклінної ґратки, наведеної на рис. 2. На рис. 3–5

Табл. 1: Кристалоструктурні дані  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  ( $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )

Сполука	Сингонія, просторова група, число формульних одиниць	Параметри елементарної комірки, Å	Координати атомів				Позиція Викофа	Література
			Атом	$x$	$y$	$z$		
$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$	Моноклінна, $C_2$ , $Z = 4$	$a = 6.332$ (6.329); $b = 11.230$ (11.118); $c = 6.273$ (6.225); $\beta = 107.49^\circ$ ( $\beta = 106.68^\circ$ );	Cu1	0.000 (0.001)	0.409 (0.405)	0.000 (0.002)	4a	[14]
			Cu2	0.003 (0.002)	0.246 (0.238)	0.497 (0.495)		
			Si	0.026 (0.024)	0.083 (0.081)	0.021 (0.020)		
			S1	0.371 (0.374)	0.083 (0.085)	0.114 (0.118)		
			S2	0.385 (0.380)	0.265 (0.261)	0.616 (0.610)		
			S3	0.503 (0.500)	0.243 (0.238)	0.017 (0.012)		
$\text{Cu}_2\text{GeS}_3$	Моноклінна, $C_2$ , $Z = 4$	$a = 6.449$ (6.411); $b = 11.319$ (11.310); $c = 6.428$ (6.423); $\beta = 108.37^\circ$ ( $\beta = 107.61^\circ$ );	Cu1	0.379 (0.377)	0.248 (0.242)	0.641 (0.635)	4a	[15]
			Cu2	0.387 (0.381)	0.413 (0.410)	0.139 (0.135)		
			Ge	0.360 (0.364)	0.086 (0.092)	0.119 (0.124)		
			S1	0.000 (0.000)	0.421 (0.426)	0.000 (0.000)		
			S2	0.004 (0.010)	0.084 (0.081)	0.019 (0.021)		
			S3	0.503 (0.500)	0.243 (0.238)	0.017 (0.012)		
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	Моноклінна, $C_2$ , $Z = 4$	$a = 6.653$ (6.624); $b = 11.537$ (11.525); $c = 6.665$ (6.658); $\beta = 109.39^\circ$ ( $\beta = 108.61^\circ$ );	Cu1	-0.0253 (-0.0250)	0.4125 (0.4121)	-0.0181 (-0.0183)	4a	[16]
			Cu2	-0.0133 (-0.0129)	0.2563 (0.2555)	0.4984 (0.4981)		
			Sn	0.000 (0.001)	0.0898 (0.0895)	0.000 (0.002)		
			S1	0.3779 (0.3782)	0.0905 (0.0907)	0.1185 (0.1189)		
			S2	0.3589 (0.3546)	0.2379 (0.2368)	0.6179 (0.6241)		
			S3	0.3545 (0.3515)	0.4222 (0.4217)	0.1123 (0.1173)		

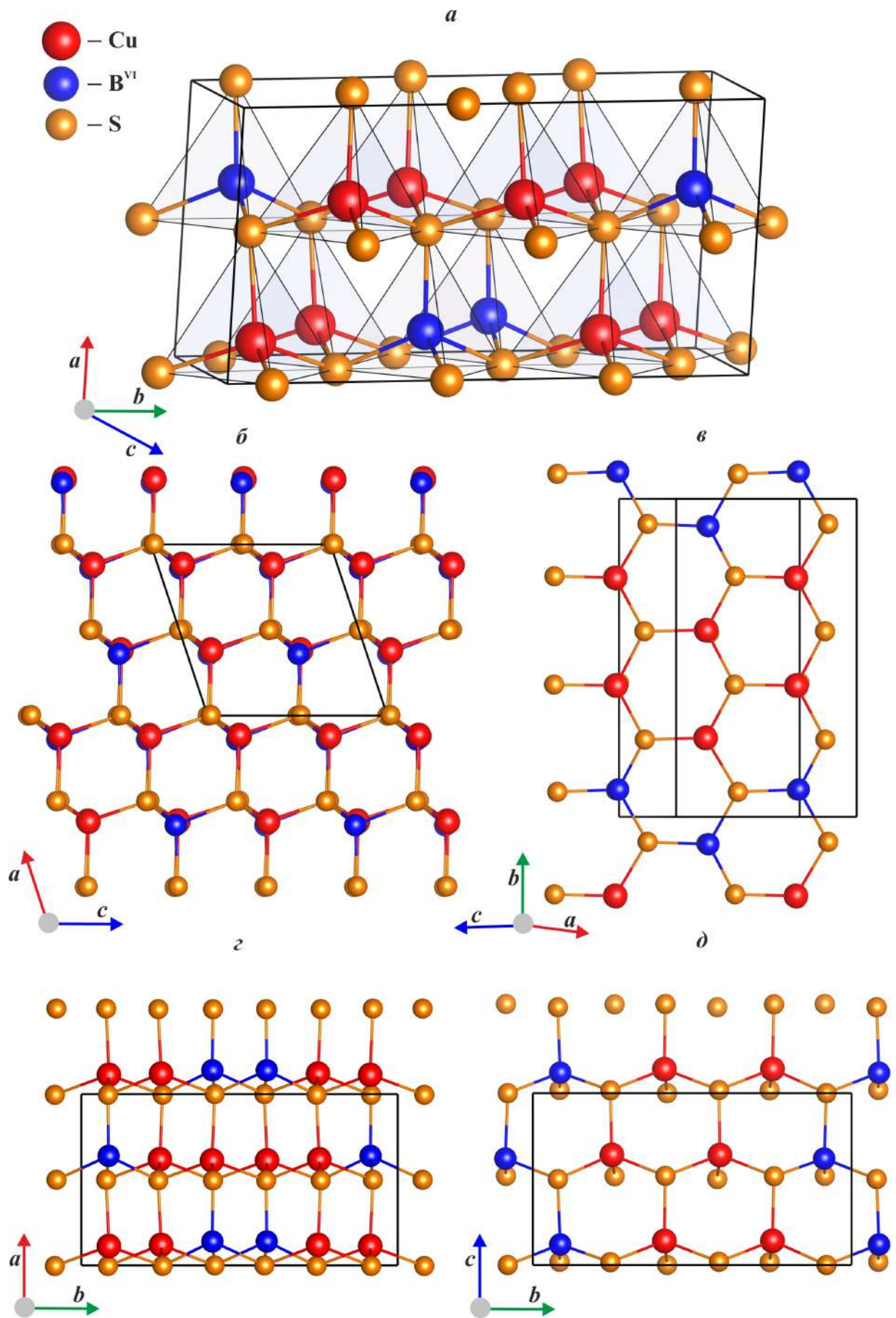


Рис. 1: Елементарна комірка (а) та проєкції кристалічної структури моноклінного  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  на площини: б –  $XZ$ ; в – вздовж напрямку зв'язку  $(301)$ ; г –  $XY$ ; д –  $YZ$ .

Табл. 2: Довжини зв'язків  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  ( $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Зв'язок	Довжина зв'язку, Å
$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$					
Cu1-S2	2.2913	Cu2-S2	2.2829	Si1-S3	2.2114
Cu1-S1	2.3138	Cu2-S3	2.3634	Si1-S3	2.2249
Cu1-S1	2.3028	Cu2-S1	2.2980	Si1-S2	2.0876
Cu1-S3	2.3875	Cu2-S2	2.3187	Si1-S1	2.0824
$\text{Cu}_2\text{GeS}_3$					
Cu1-S3	2.308	Cu2-S1	2.373	Ge1-S2	2.185
Cu1-S2	2.293	Cu2-S2	2.300	Ge1-S1	2.303
Cu1-S3	2.294	Cu2-S3	2.293	Ge1-S1	2.328
Cu1-S1	2.354	Cu2-S2	2.312	Ge1-S3	2.198
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$					
Cu1-S1	2.291	Cu2-S2	2.393	Sn1-S3	2.391
Cu1-S2	2.211	Cu2-S1	2.162	Sn1-S3	2.444
Cu1-S1	2.419	Cu2-S3	2.456	Sn1-S2	2.437
Cu1-S3	2.386	Cu2-S2	2.346	Sn1-S1	2.372

наведені результати розрахунків зонних структур і густин станів усіх трьох сполук з чотирма молекулами (24 атомами) в елементарній комірці, одержані з використанням обмінно-кореляційних потенціалів в LDA+ $U$ -наближенні. Початок відліку шкали енергій співпадає з вершиною валентної зони, яка у всіх трьох кристалах локалізована в точці  $\Gamma$ .

Як видно із рис. 3—5,  $a$ , зонні структури ізоструктурних сполук  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  демонструють кількісну і якісну близькість і включають чотири зв'язки енергетичних зон, що пояснюється в рамках моделі жорстких зон [25]. Згідно цієї моделі, для ізоструктурних сполук характерна подібна структура енергетичних зон, зумовлена однаковою атомною будовою даних сполук. В даних кристалах повна ширина валентної зони задається відносним розташуванням  $s$ - і  $p$ -станів аніона (атом S) і збільшується за рахунок внесків катіонів ( $d$ -станів Cu і  $s$ -,  $p$ -станів атомів Si(Ge, Sn)) і складає 14.3 eV в  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ , 13.76 eV в  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  та 13.39 eV в  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Відповідно до результатів розрахунків зонної структу-

ри в LDA+ $U$ -наближенні, моноклінні фази  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  є прямозонними напівпровідниками (вершина валентної зони і дно зони провідності локалізовані в центрі зони Брилюена) з розрахованими величинами ширини забороненої зони  $E_{gd}^{calc} = 2.46$  eV,  $E_{gd}^{calc} = 1.5$  eV та  $E_{gd}^{calc} = 0.93$  eV відповідно, що добре узгоджується з експериментальними значеннями, одержаними із аналізу краю власного поглинання:  $E_{gd}^{opt} = 2.48$  eV [26] для  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ,  $E_{gd}^{opt} = 1.53$  eV [8]; 1.51 eV [12] для  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  і  $E_{gd}^{opt} = 0.93$  eV [12,27] для  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

Таким чином, основні відмінності зонних структур моноклінних фаз  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  проявляються у зменшенні загальної ширини валентної зони, фундаментальної щільності (табл. 3) та інтенсивностей піків в спектрах повної та парціальних густин станів при заміні Si→Ge→Sn, що зумовлено різним ступенем гібридизації валентних Si 3s-, 3p-(Ge 4s-, 4p-; Sn 5s-, 5p-) і S 3s-, 3p-станів, а також різними розмірами структурних одиниць – тетраєдрів  $[\text{SiS}_4]$ ,  $[\text{GeS}_4]$  і  $[\text{SnS}_4]$ . Основні кількісні параметри електронних спектрів цих кристалів наведені в табл. 3.

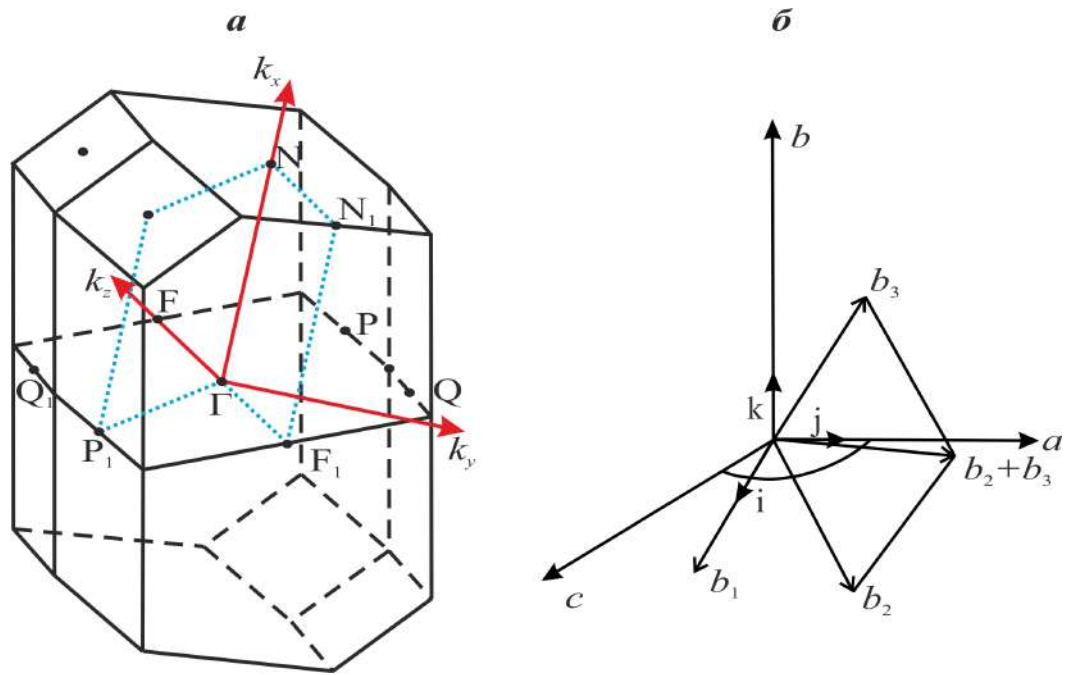


Рис. 2: Перша зона Брилюена для моноклінної ґратки з виділеними точками симетрії (а) і схематична взаємна орієнтація векторів прямої і оберненої ґраток (б) [24]. Координати високосиметричних точок:  $N$  (1/2; 0; 0);  $\Gamma$  (0; 0; 0);  $P_1$  (0; 0; -1/2);  $P'$  (1/2; 0; -1/2);  $N$  (1/2; 0; 0);  $N_1$  (1/2; 1/2; -1/2);  $F_1$  (0; 1/2; -1/2);  $\Gamma$  (0; 0; 0);  $Q$  (0; 1/2; 0.0);  $N$  (1/2; 0; 0).

Табл. 3: Параметри зонного спектра кристалів  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  (в еВ)

Сполука	$E_{\text{VB}}$ ,	$E_{\text{gd}}$ ,	$E_{\text{gi}}$ ,	$E_{\text{VB1}}$ ,	$E_{\text{VB2}}$ ,	$E_{\text{VB3}}$ ,	$E_{\text{VB4}}$ ,	$\Delta E_1$ ,	$\Delta E_2$ ,	$\Delta E_3$ ,	$E_{\text{CB}}$ ,
$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ (LDA)	15.60	1.07	1.19	2.47	3.07	1.39	2.35	1.30	0.99	4.03	1.42
$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ (LDA+U)	14.30	2.46	2.51	2.16	2.95	1.64	2.76	1.79	0.54	2.48	1.10
$\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ (LDA)	15.42	0.20	0.10	2.71	2.77	1.17	2.18	1.16	1.76	3.67	0.65
$\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ (LDA+U)	13.76	1.50	1.64	2.31	2.68	1.42	2.82	1.74	0.84	1.95	1.34
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (LDA)	15.09	0.09	0.10	2.52	2.68	1.33	2.03	1.12	1.37	4.04	1.55
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (LDA+U)	13.39	0.93	1.14	2.33	2.48	1.45	2.44	1.6	0.73	2.36	1.47

В табл. 3 прийняті наступні позначення:  $E_{\text{VB}}$  – повна ширина валентної зони;  $E_{\text{VB1}}$ ,  $E_{\text{VB2}}$ ,  $E_{\text{VB3}}$ ,  $E_{\text{VB4}}$  – значення ширин дозволених смуг енергій для першої, другої, третьої та четвертої підзони валентної зони, нумерація смуг ведеться від її вершини;  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ ,  $\Delta E_3$  – значення ширин заборонених смуг енергій;  $E_{\text{CB}}$  – ширина нижньої незайнятої підзони;  $E_{\text{gi}}$  – значення ширини непрямої забороненої зони;  $E_{\text{gd}}$  – значення ширини прямої забороненої зони.



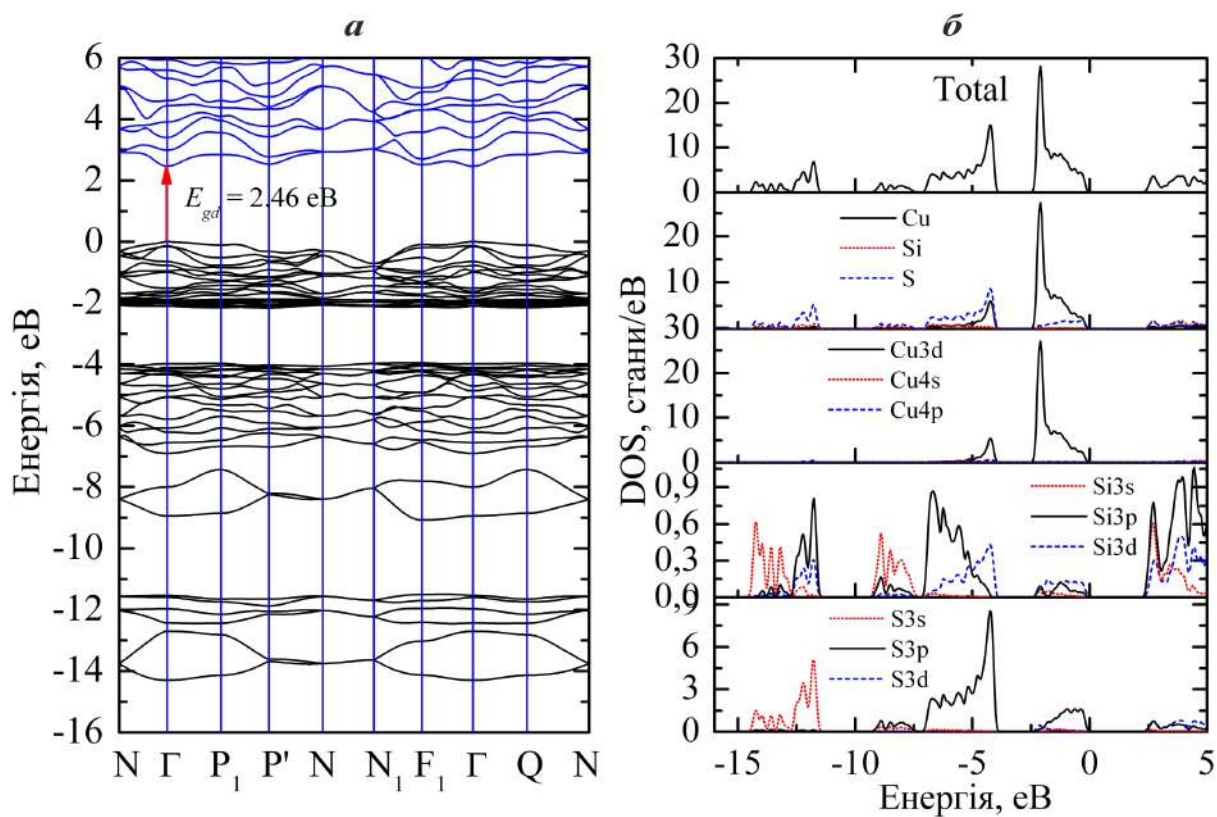


Рис. 3: Електронна структура (а), повна та локальні парціальні густини станів (б)  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .

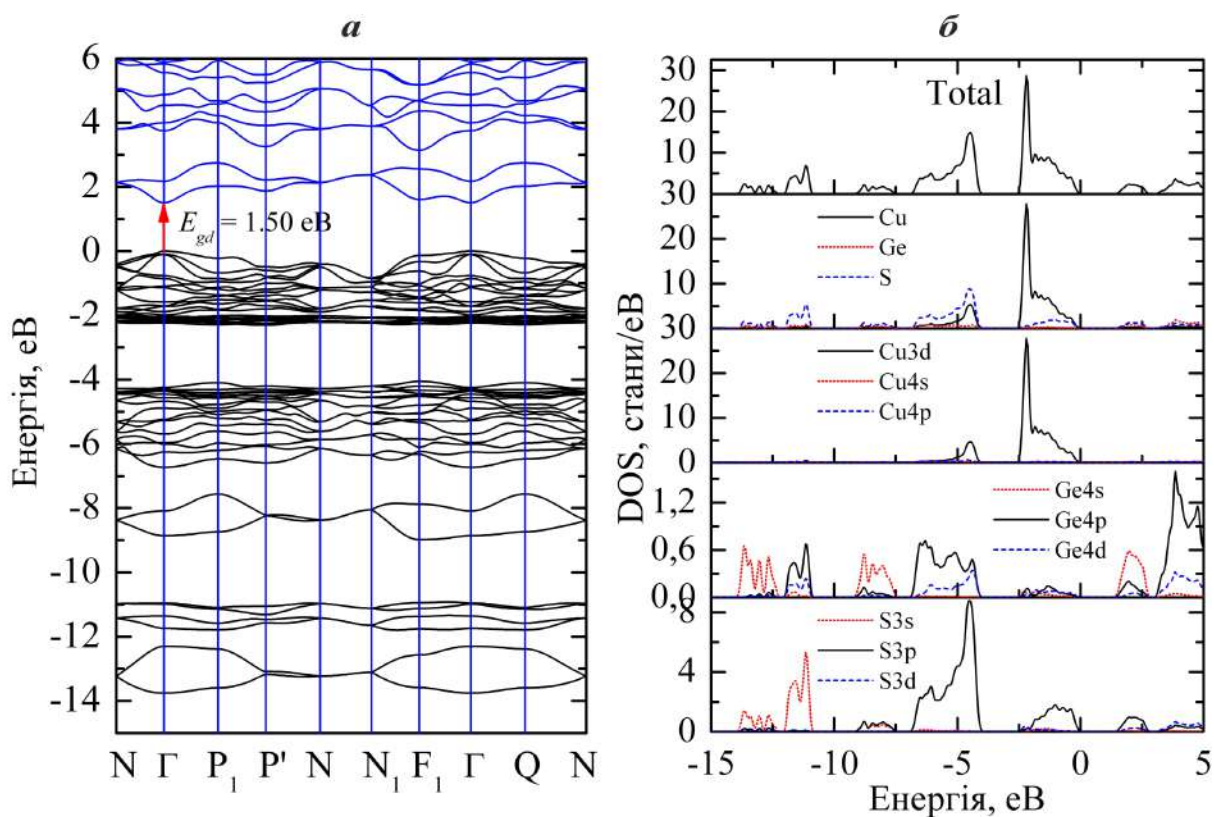
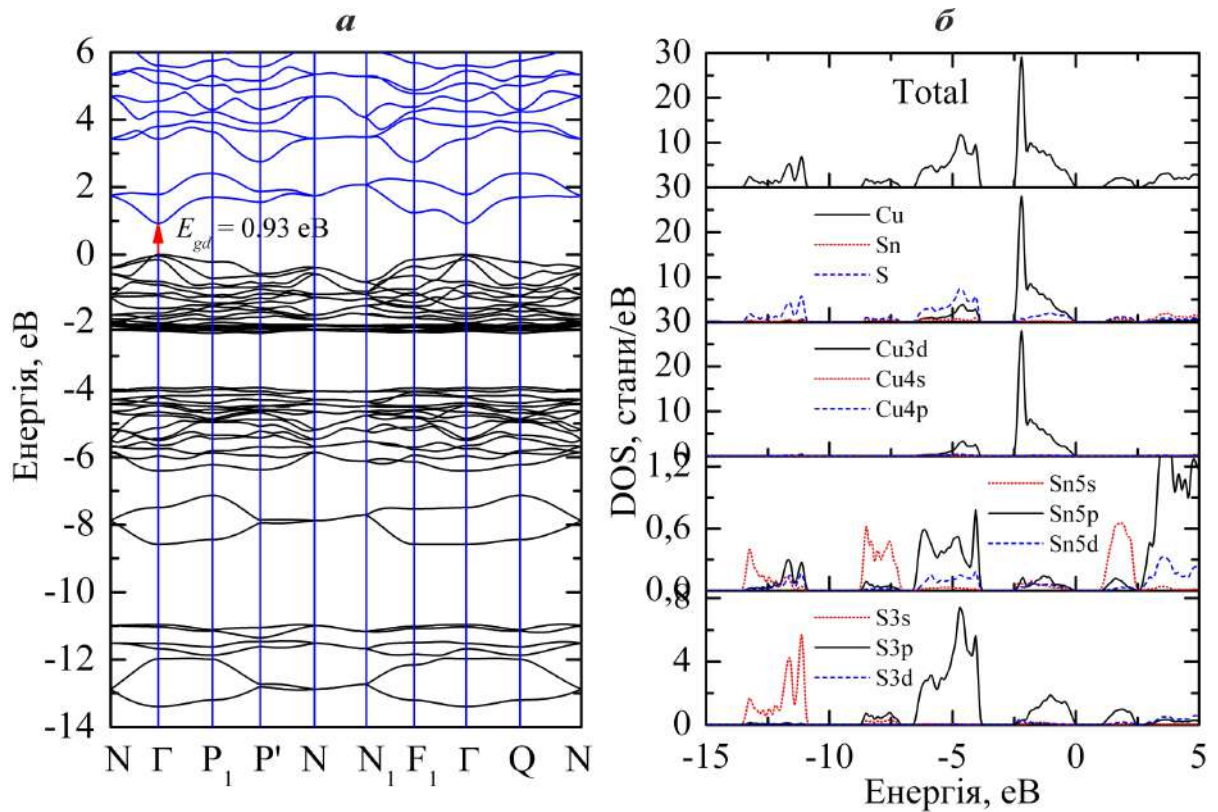


Рис. 4: Електронна структура (а), повна та локальні парціальні густини станів (б)  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ .


 Рис. 5: Електронна структура (а), повна та локальні парціальні густини станів (б)  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

Для встановлення генезису кристалічних орбіталей із атомних станів елементів, які входять до складу відповідного кристала, проведемо аналіз профілів розподілу повних густин станів  $N(E)$ , а також внесків від окремих станів різних атомів для сполук  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ , наведених на рис. 3—5, б. Основні закономірності розподілу густин електронних станів однакові для всіх трьох кристалів. Із аналізу енергетичного розподілу локальних парціальних густин станів міді, кремнію (германію, олова) і сірки випливає, що у кожну із чотирьох зв'язок зон  $s$ -,  $p$ - і  $d$ -стани дають різні внески, які відрізняються один від одного величиною. Співпадання піків у спектрах локальних парціальних густин станів атомів міді (кремнію, германію, олова) і сірки (рис. 3—5, б) вказує на існування резонансних  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -взаємодій катіонів з  $s$ -,  $p$ -орбіталями сірки валентного типу. Особливо яскраво ця взаємодія проявляється між  $\text{Cu}3d$ -орбіталями і  $\text{S}3p$ -орбіталями.

Аналіз атомних внесків у склад кристалічних орбіталей показує (рис. 3—5, б), що в досліджуваних кристалах сама нижня зв'язка із шести зон формується переважно

$3s$ -станами атомів сірки. Не дивлячись на домінуючий характер  $3s$ -станів сірки для даної зв'язки зон, помітними є ефекти гібридизації станів атомів  $\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})$  і  $\text{S}$ , що приводять до появи внесків  $s$ -станів атомів елементів  $\text{B}^{\text{IV}}$ , які виявляються локалізованими в області енергій двох самих нижніх зон і внесків  $p$ -,  $d$ -станів цих самих атомів в наступні чотири зони, які мають порівняно невелику дисперсію. Наступна зв'язка із двох зон сформована гібридизованими  $\text{S}3p$ – $\text{Si}3p(\text{Ge}4p, \text{Sn}5p)$ -станами. Таким чином, природа формування двох нижніх валентних підзон в потрібних сполуках типу  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  така сама, як у вихідних бінарних дисульфідах кремнію, германію та олова. Найбільш істотні зміни мають місце у верхній частині валентної зони потрібних сполук. У дисульфідах кремнію, германію та олова сама верхня смуга зайнятих станів є неперервною і сформована переважно  $3p$ -станами  $\text{S}$  з домішуванням  $p$ - і  $d$ -станів катіона. При сплавленні  $\text{SiS}_2$  ( $\text{GeS}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ ) з  $\text{Cu}_2\text{S}$  і утворенні потрібних сполук  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  верхня підзона за участю  $3p$ -станів сірки розщеплюється на дві частини і розсувається з утворенням щілини



1.79 eV в  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ , 1.74 eV в  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  і 1.6 eV в  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Таке саме близьке по енергії розщеплення спостерігається і в розрахованій парціальній густині  $d$ -станів атомів міді у цих потрійних сполуках. Причому, для зайнятих станів парціальна густина  $3d$ -станів Cu практично співпадає за формою з повною густиною станів в  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , відповідно. Таким чином, у верхній частині валентної зони  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  відбувається значна гібридизація заповнених  $3d$ -станів Cu і делокалізованих  $3p$ -станів S, що буде забезпечувати значне число прямих міжзонних переходів із верхньої валентної зони в зону провідності і відкриває перспективи використання даних потрійних напівпровідників в якості ефективних поглиначів сонячних комірків.

Структура валентних зон усіх трьох моноклінних кристалів містить ефекти, зумовлені головним чином взаємодією в тетраедрах  $[\text{CuS}_4]$  і  $[\text{SiS}_4]$  ( $[\text{GeS}_4]$ ,  $[\text{SnS}_4]$ ) з переважно ковалентним типом зв'язків Cu–S і Si(Ge, Sn)–S. Електронні стани структурних одиниць  $[\text{SiS}_4]$  ( $[\text{GeS}_4]$ ,  $[\text{SnS}_4]$ ) описуються одноелектронними молекулярними орбіталями, які формуються в результаті ковалентного замішування Si(Ge, Sn)  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбіталей з комбінаціями  $3p$ -орбіталей атомів сірки, які мають відповідну симетрію. Оскільки в тетраедрі  $[\text{CuS}_4]$   $4s$ -електрон атома міді переходить в  $3p$ -оболонку атома сірки, тому заповнена  $3d^{10}$ -оболонка атома міді визначає стани, які розташовуються в нижній частині самої верхньої валентної зони, як це має місце в бінарному  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Особливістю енергетичних зон досліджуваних кристалів, є наявність у зоні провідності двох відокремлених нижніх рівнів енергії, що добре видно із рис. 4, *a* і 5, *a*. Із розрахунків парціальних густин станів встановлено, що ця зв'язка зон формується в основному із  $p$ -станів аніона S, з домішкою  $s$ - і  $p$ -станів катіона Si(Ge, Sn).

### Оптичні властивості

Енергетичний спектр валентних електронів безпосередньо визначає такі важливі характеристики кристала, як спектральна зале-

жність коефіцієнта поглинання та відбивання. На теперішній час наявні роботи [8, 12, 26, 27], в яких експериментально досліджені неполяризовані спектри краю власного поглинання тільки для тонких плівок  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ .

Більш повні відомості про електронну будову напівпровідника дає комплекс спектрів оптичних фундаментальних функцій [28]: уявної ( $\varepsilon_2$ ) та дійсної ( $\varepsilon_1$ ) частин діелектричної проникності; коефіцієнтів відбивання ( $R$ ) і поглинання ( $\alpha$ ); показників заломлення ( $n$ ) і поглинання ( $k$ ); дійсних ( $\text{Re } \varepsilon^{-1}$ ,  $\text{Re}(1 + \varepsilon)^{-1}$ ) та уявних ( $-\text{Im } \varepsilon^{-1}$ ,  $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$ ) частин об'ємних і поверхневих характеристичних втрат електронів та інші. Усі ці функції взаємозв'язані, але кожна з них має самостійне значення. Фізичний зміст та їх взаємозв'язок безпосередньо впливають із загальних рівнянь Максвелла та інтегральних співвідношень Крамерса-Кроніга.

Найбільш поширені методи одержання повного комплексу оптичних функцій полягають в розрахунках за спеціальними програмами на основі відомого експериментального спектра відбивання в широкій області енергії. Програми розрахунків складають за допомогою інтегральних співвідношень Крамерса-Кроніга і формул, які зв'язують оптичні функції між собою. За умови відсутності експериментальних спектрів відбивання  $R(E)$  або  $\varepsilon_2(E)$ , як це має місце у нашому випадку для кристалів  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ , розрахувати оптичні характеристики можна за допомогою розрахованих густин станів.

Оптичні постійні, такі як діелектрична проникність  $\varepsilon$ , показник оптичного поглинання  $k$  і показник заломлення  $n$ , були розраховані нами з використанням зонних станів, розрахованих за допомогою LDA+ $U$ -наближення. Уявну частину діелектричної функції  $\varepsilon_2(\omega)$  розраховували із власних значень енергії та оптичних матричних елементів електронних переходів згідно з виразом:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,c,v} |\langle \Psi_k^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_k^v \rangle|^2 \times \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - E), \quad (1)$$

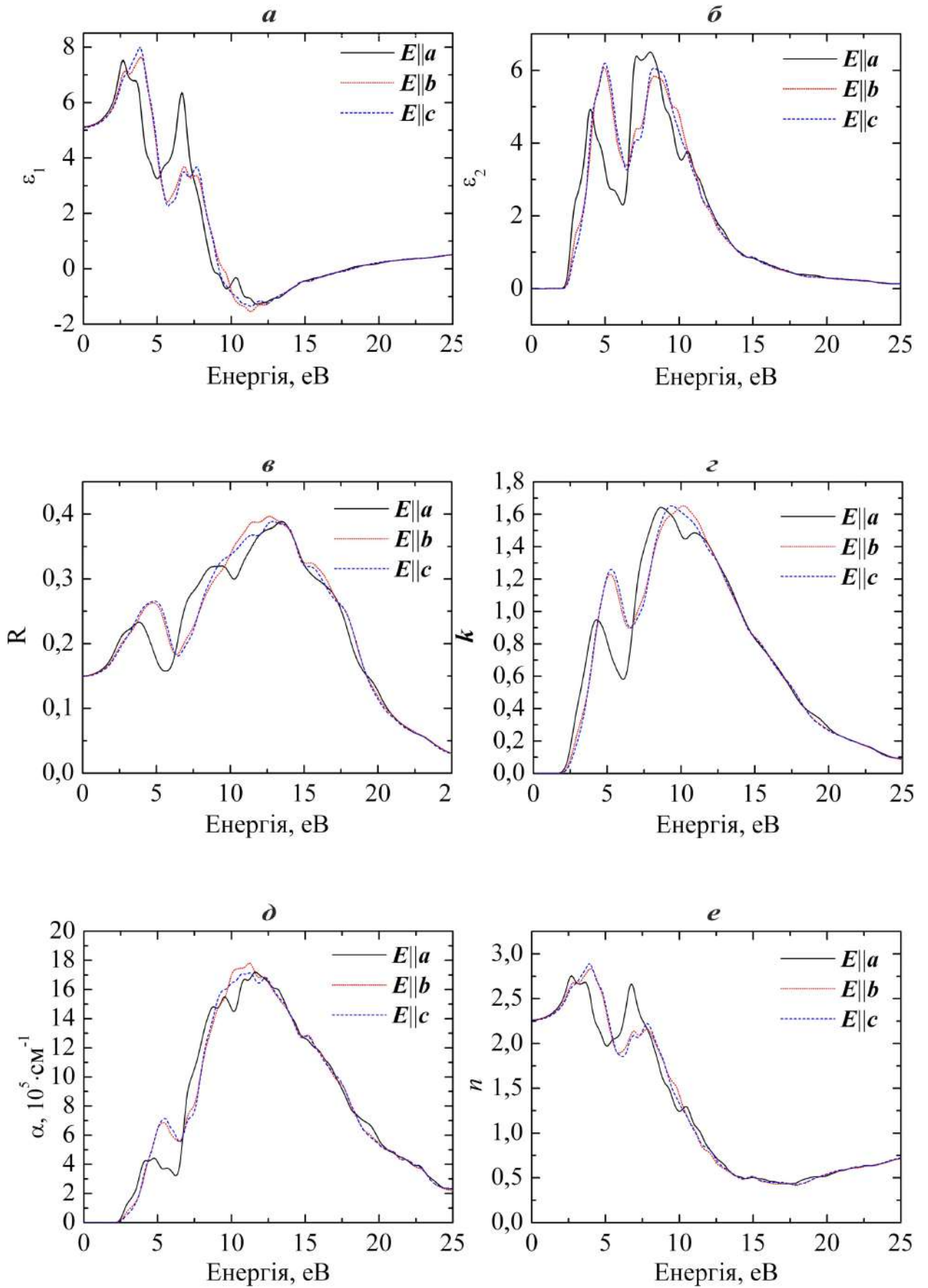


Рис. 6: Спектри оптичних функцій  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  для світла, поляризованого уздовж головних осей  $a, b, c$ .

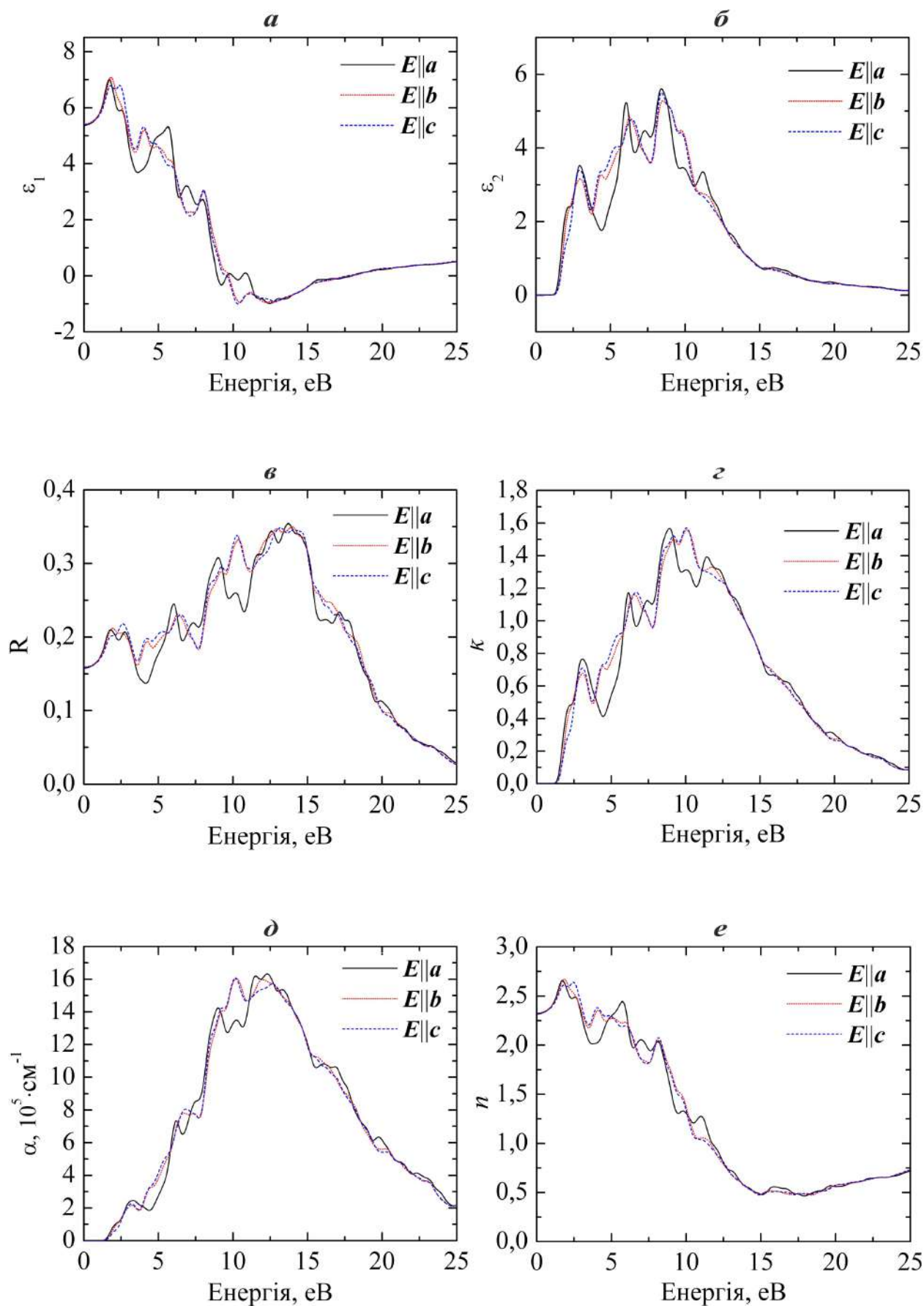


Рис. 7: Спектри оптичних функцій  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  для світла, поляризованого уздовж головних осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

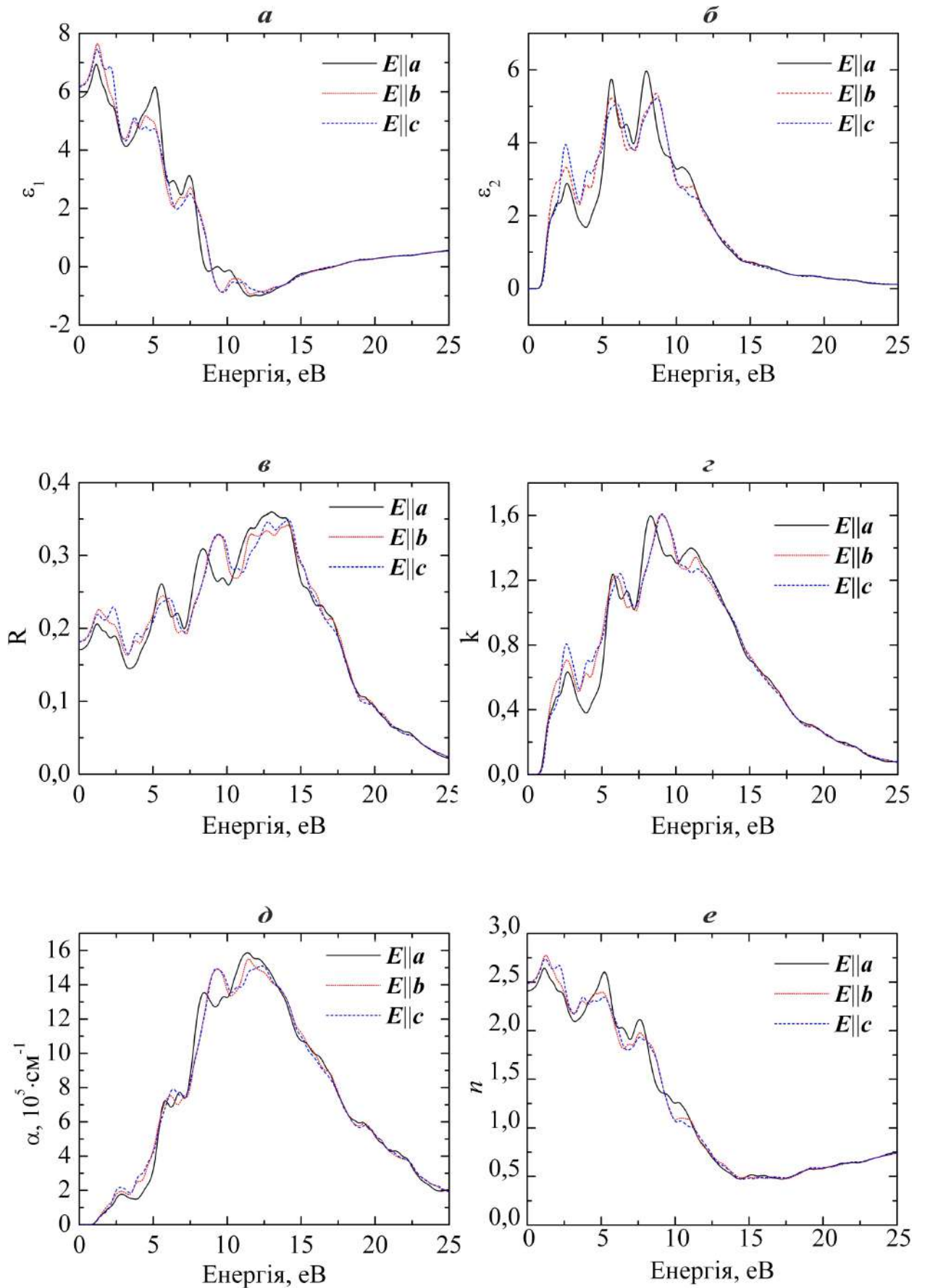


Рис. 8: Спектри оптичних функцій  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  для світла, поляризованого уздовж головних осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

де  $\Omega$  – об'єм елементарної комірки,  $\mathbf{u}$  – вектор, який визначає поляризацію електричного поля світлового випромінювання,  $\mathbf{k}$  – вектор оберненої ґратки, а  $\langle \Psi_k^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_k^v \rangle$  – матричні елементи, які визначають імовірності збуджень електронів з рівнів  $E_v(\mathbf{k})$  у валентній зоні на рівні  $E_c(\mathbf{k})$  в зоні провідності (моменти переходів).

Дійсну частину діелектричної проникності  $\varepsilon_1(\omega)$  розраховували із залежності  $\varepsilon_2(\omega)$  з використанням інтегрального дисперсійного співвідношення Крамерса-Кроніґа:

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

де символом  $P$  позначено інтеграл в розумінні головного значення.

Оптичні постійні – показники заломлення  $n$  і поглинання (коефіцієнт екстинкції)  $k$  – виражаються через дійсну і уявну частини комплексної діелектричної проникності наступним чином:

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

і пов'язані співвідношеннями Крамерса-Кроніґа у формі:

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

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

Коефіцієнт відбивання  $R$  світла, що падає нормально на поверхню досліджуваного кристала, пов'язаний з комплексним показником заломлення співвідношенням:

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

Одержані в результаті виконаних розрахунків дисперсійні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності  $\varepsilon_1(\omega)$ ,  $\varepsilon_1(\omega)$ , коефіцієнтів відбивання  $R(\omega)$  і

екстинкції  $k(\omega)$  кристалів  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  для енергій до 25 еВ наведені на рис. 6—8 для трьох різних поляризацій оптичного випромінювання ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ). Як видно з рис. 6—8 оптичні функції досліджуваних кристалів мають найбільш значну залежність від напрямку вектора  $\mathbf{E}$  електромагнітної хвилі в інтервалі енергій  $\sim 2$ –12 еВ.

Значення статичної діелектричної постійної для кристалів  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  при нульовій частоті наступні:  $\varepsilon_1^{xx}(0) = 5.124$ ,  $\varepsilon_1^{yy}(0) = 5.122$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 5.10$  для  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  (рис. 6, а);  $\varepsilon_1^{xx}(0) = 5.37$ ,  $\varepsilon_1^{yy}(0) = 5.417$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 5.399$  для  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  (рис. 7, а);  $\varepsilon_1^{xx}(0) = 5.81$ ,  $\varepsilon_1^{yy}(0) = 6.21$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 6.18$  для  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (рис. 8, а). Розраховані спектри  $\varepsilon_2(\omega)$  починаються з енергії 2.46 еВ ( $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ), 1.5 еВ ( $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ) і 0.93 еВ ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ), які визначають положення довгохвильового краю фундаментального поглинання в цих кристалах [8, 12, 26, 27].

Спираючись на результати розрахунків зонних структур (рис. 3—5, а) наявні особливості в спектрах  $\varepsilon_2(\omega)$  і  $R(\omega)$  в області до 6 еВ ми пов'язуємо з міжзонними переходами між рівнями верхньої частини валентної зони, утвореними в результаті гібридизації  $p_x, p_y$ -станів S з  $d$ -станами Cu, і нижніми рівнями зони провідності.

### Розподіл заряду валентних електронів

Вивчення електронної густини  $\rho(\mathbf{r})$  є дуже важливим при інтерпретації теоретичних і експериментальних результатів дослідження фізико-хімічних властивостей кристалів  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ , оскільки вона наочно описує природу хімічних зв'язків. Інформацію про розподіл електронної густини в цих кристалах можна одержати, побудувавши контури постійної густини. Оскільки електронна густина  $\rho(\mathbf{r})$  кристала є функцією в тривимірному просторі, то зазвичай контури будують на відповідним чином обраних площинах. Результати розрахунків у вигляді контурних карт  $\rho(\mathbf{r})$  для площин, які проведені уздовж зв'язків B<sup>IV</sup>-S і Cu-S в тетрадрах [B<sup>IV</sup>S<sub>4</sub>] та [CuS<sub>4</sub>] наведені на рис. 9, оскільки кристалохімічні особливості цих потрійних кристалів необхідно аналізувати виходячи саме з їх



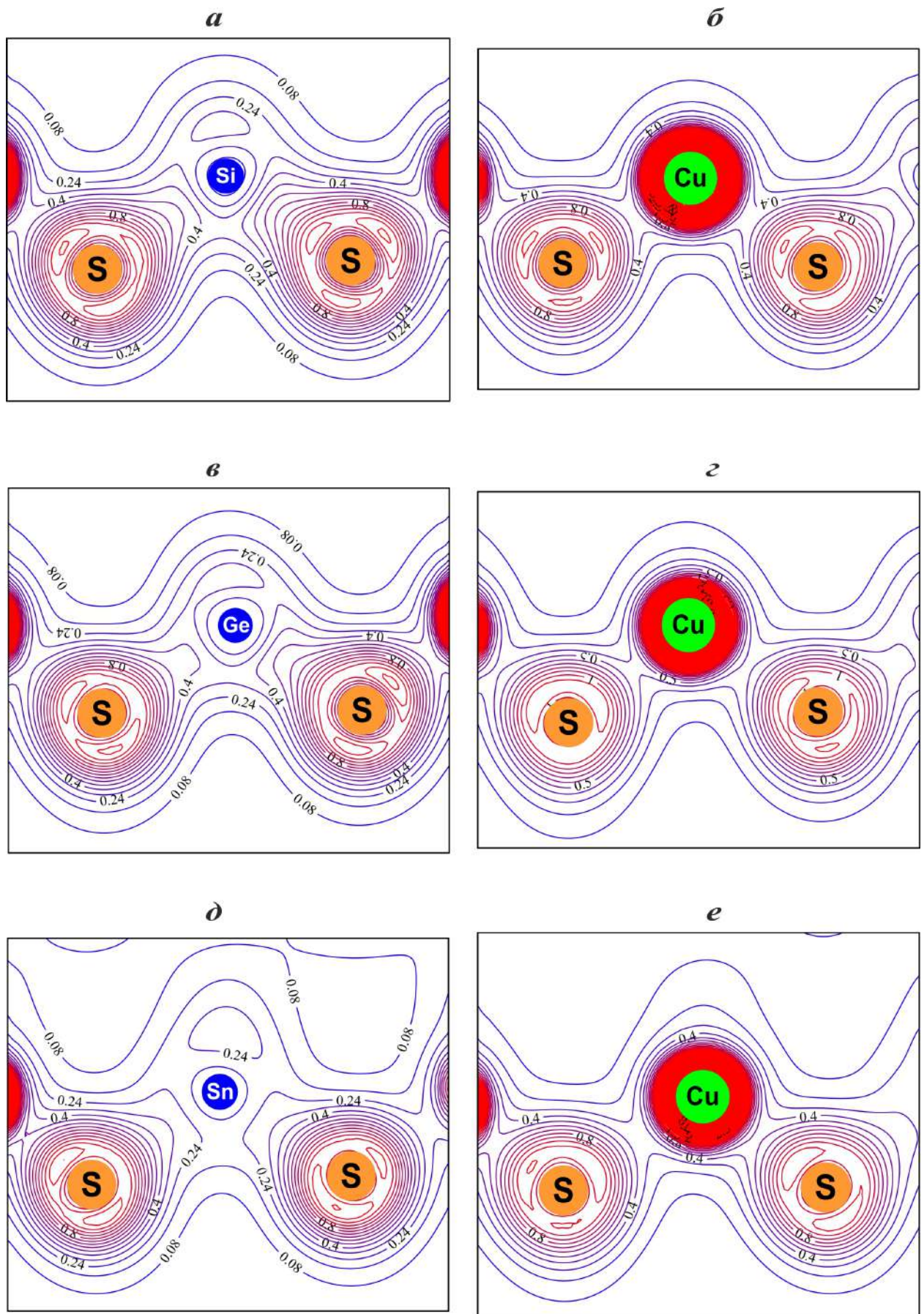


Рис. 9: Карти електронної густини у площині, яка проходить через два атоми сірки та один атом катіону в тетраедрах  $[\text{SiS}_4]$  (а),  $[\text{GeS}_4]$  (б),  $[\text{SnS}_4]$  (д) та  $[\text{CuS}_4]$  (б, з, е) в  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ .



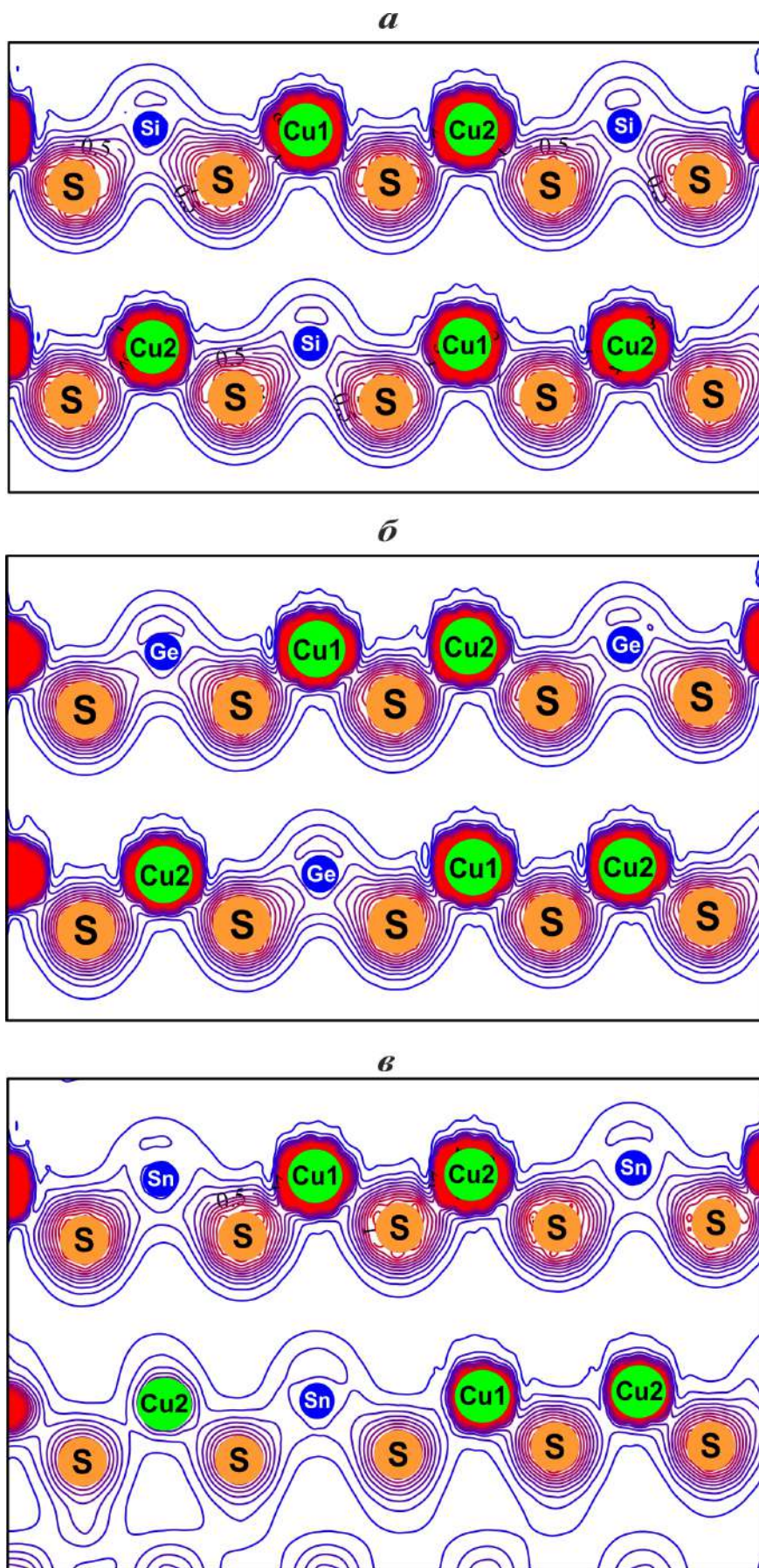


Рис. 10: Карты електронної густини у площині, яка відображає ув'язування сусідніх тетрадрів  $[B^{IV}S_4]$  та  $[CuS_4]$  уздовж послідовності зв'язків S–Cu1–Cu2–S– $B^{IV}$ –S в  $Cu_2SiS_3$  (а),  $Cu_2GeS_3$  (б) та  $Cu_2SnS_3$  (в).

тетраедричної будови. Порівняння карт розподілу електронної густини для ізоструктурних моноклінних фаз  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  показує, що ці карти якісно подібні, а їх кількісні відмінності зумовлені різними параметрами ґратки цих кристалів. Із рис. 9 видно, що зарядова густина в тетраедрах  $[\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_4]$  має чітко виражений локальний максимум в околі аніона, тоді як поблизу катіона ( $\text{B}^{\text{IV}}$ ) вона менш виражена. У тетраедрі  $[\text{CuS}_4]$  навпаки, основний заряд сконцентрований на атомі міді і має форму замкнених і практично сферичних контурів з дуже незначною поляризацією у бік атомів сірки (рис. 9, б, г, е). Завдяки тому, що  $4s$ -електрон міді практично повністю переходить на атом сірки виникає електростатична взаємодія, чим і забезпечується іонна складова міжатомного зв'язку  $\text{Cu-S}$  в тетраедрах  $[\text{CuS}_4]$ . Крім того, існує кілька типів зв'язуючих і антизв'язуючих ковалентних взаємодій. Найбільш важливими із них є зв'язки  $d$ -електронів міді та  $p$ -електронів сірки. Спільні контури, які охоплюють атоми міді і сірки в тетраедрах  $[\text{CuS}_4]$ , якраз і характеризують ковалентну складову хімічного зв'язку у даній структурній одиниці потрійних сполук, яка хоча і є слабкою, але тим не менше, має місце.

Кarti розподілу електронної густини заряду в кристалах  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  у площині, яка містить атомні ланцюжки  $\text{S-Cu1-Cu2-S-B}^{\text{IV}}\text{-S}$ , наведені на рис. 10, а-в. На цих рисунках добре видно, що електронна густина має спільні контури для різних структурних одиниць, ув'язаних між собою через місткові атоми сірки. Проте, характер деформації контурів на лініях зв'язку аніон-катіон поблизу спільних атомів сірки, які з'єднують сусідні тетраедри  $[\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_4]$  і  $[\text{CuS}_4]$  істотно відрізняється. Так, уздовж лінії зв'язку  $\text{S-B}^{\text{IV}}$ , контури навколо сірки більш деформовані у напрямку атома кремнію (германію, олова), аніж уздовж лінії зв'язку  $\text{S-Cu}$ . Відмінність хімічної природи атомів  $\text{Cu}$  і  $\text{B}^{\text{IV}}$  визначає відмінність хімічних зв'язків  $\text{Cu-S}$  і

$\text{B}^{\text{IV}}\text{-S}$ . Зв'язок  $\text{Cu-S}$  є більш слабким, аніж зв'язки  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-S}$ , ковалентний характер яких прослідковується на картах розподілу заряду валентних електронів, наведених на рис. 9, 10. Не спостерігається загальних ліній рівня  $\rho(\mathbf{r})$  для атомів сусідніх ланцюжків, що свідчить про слабе перекриття їх хвильових функцій.

Таким чином, характер контурів повної електронної густини  $\rho(\mathbf{r})$  у кристалах  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  показує іонно-ковалентний тип зв'язку. Відмінність хімічної природи атомів  $\text{Cu}$  і  $\text{B}^{\text{IV}}$  визначає відмінність хімічних зв'язків  $\text{Cu-S}$  і  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-S}$ . Зв'язок  $\text{Cu-S}$  є більш іонним, аніж зв'язок  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-S}$ , при цьому зв'язок  $\text{Cu-S}$  є більш слабким, у порівнянні із зв'язком  $\text{B}^{\text{IV}}\text{-S}$ .

## Висновки

В рамках єдиного неімперичного зонного методу DFT з врахуванням одновузлових кулонівських кореляцій розраховані електронні структури, повні і парціальні густини станів та оптичні функції моноклінних фаз потрійних халькогенідних напівпровідників типу  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ . В результаті квантово-хімічних розрахунків встановлено, що структури енергетичних зон моноклінних кристалів  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  якісно подібні між собою, містять однакоку кількість заповнених зон (44) та мають характерну топологію, в якій простежуються чотири дозволені області енергій. Згідно проведених розрахунків в LDA+U наближенні всі три кристали є прямозонними напівпровідниками, ширина забороненої зони яких монотонно зменшується зі збільшенням атомного номера катіона  $\text{B}^{\text{IV}}$  ( $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ ; 2.46 eV  $\rightarrow$  1.5 eV  $\rightarrow$  0.93 eV). Спектри оптичних функцій даних кристалів характеризуються значною поляризаційною анізотропією і якісно подібні між собою.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ -based thin film solar cells by sulfurization of  $\text{Cu/Ge}$  stacked precursors / H. Araki , K. Chino , K. Kimura, N. Aihara , K. Jimbo , H. Katagiri // Jpn.

- Appl. Phys. — 2014. — V. 53, № 5S1. — P. 05FW10–1–05FW10–4.
- [2] Multistep deposition of  $\text{Cu}_2\text{Si}(\text{S}, \text{Se})_3$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$  high band gap absorber materials for thin film solar cells / ElAnzeery H., Buffière M., Ben Messaoud K., Oueslati S., Brammertz G., El Daif O., Cheyens D., Guindi R., Meuris M., Poortmans J. // *Phys. Status Solidi (RRL)*. — 2015. — V. 9, № 6. — P. 338–343.
- [3] Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin-film solar cells with power conversion efficiency of over 4% / Ayaka Kanai, Kotoba Toyonaga, Kotaro Chino, Hironori Katagiri, Hideaki Araki // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2015. — V. 54, № 8S1. — P. 08KC06–1–08KC06–4.
- [4]  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  based solar cell with 3% efficiency / Chierchia R., F. Pigna, M. Valentini, C. Malerba, E. Salza, P. Mangiapane, T. Polichetti, A. Mittiga // *Phys. Stat. Sol. (c)*. — 2016. — V. 13, № 1. — P. 35–39.
- [5] Secondary phase formation during monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  growth for solar cell application / De Wild J., Robert E.V.C., ElAdib B., Abou-Ras D., P.J.Dale // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* — 2016. — V. 157. — P. 259–265.
- [6] Toyonaga K. Preparation and characterization of  $\text{CuSi}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$  / K. Toyonaga, H. Araki // *Phys. Stat. Sol. (c)*. — 2015. — V.12, № 6. — P. 753–756.
- [7] Syntheses and X-ray Diffraction, Photochemical, and Optical Characterization of  $\text{CuSi}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ) for Photovoltaic Applications / Lafond, A., Cody, J. A., Souilah, M., Guillot-Deudon, C., Kiebach, R., Bensch, W. // *Inorg. Chem.* — 2007. — V. 46, № 4. — P. 1502–1506.
- [8] Chen Q. Optical properties and electronic structures of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ , and their solid solution  $\text{Cu}_2(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_3$  / Q.Chen, T.Maeda, T.Wada // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2018. — V. 57, № 8S3. — P. 08RC20–1–08RC20–8.
- [9] Structural diversity and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{SnX}_3$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ): A first-principles investigation / Zhai, Y.-T., Chen, S., Yang, J.-H., Xiang, H.-J., Gong, X.-G., Walsh, A., Wei, S.-H. // *Phys. Rev. B.* — 2011. — V. 84, №7. — P. 075213–1–075213–6.
- [10] Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{XS}_3$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ): Prospects for photovoltaics / Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Borisenko V.E., Lazzari J.-L. // *Sci. Lett. J.* — 2012. — V. 1, № 15. — P. 1–5.
- [11] Shigemi A. First principles calculation of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and related compounds / A. Shigemi, T. Maeda, T. Wada // *Phys. Status Solidi (b)*. — 2015. — V. 252, № 6. — P. 1230–1234.
- [12] Valence band splitting in  $\text{Cu}_2(\text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si})\text{S}_3$ : Effect on optical absorption spectra / de Wild J., Kalesaki E., Wirtz L., Dale P.J. // *Phys. Status Solidi (RRL)*. — 2017. — V. 11, № 2. — P. 1–5.
- [13] Dielectric function and double absorption onset of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ : Origin of experimental features explained by first-principles calculations / Crovetto, A., Chen, R., Ettliger, R. B., Cazzaniga, A. C., Schou, J., Persson, C., Hansen, O. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* — 2016. — V. 154. — P. 121–129.
- [14] Synthesis, structure, and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{SiQ}_3$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}$ ) / Chen X.-a., Wada H., Sato A., Nozaki H. // *J. Alloys Compd.* — 1999. — V. 290. — P. 91–96.

- [15] De Chalbaud L.M. Synthesis and single-crystal structural study of  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  / L.M. de Chalbaud , G.D. de Delgado , J.M.Delgado // *Mater. Res. Bull.* — 1997. — V32, № 10. — P. 1371–1376.
- [16] Crystal structure and twinning of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  / M.Onoda, X.Chen, A.Sato, H.Wada // *Mater. Res. Bull.* — 2000. — V. 35, № 9. — P. 1563–1570.
- [17] Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P.Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* — 1964. — V. 136, № 3. — P. B864–B871.
- [18] Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* — 1965. — V. 140, № 4. — P. A1133–A1138.
- [19] 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 : [departments.icmab.es/leem/siesta/](http://departments.icmab.es/leem/siesta/).
- [20] Anisimov V.I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ $U$  method / V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A.I. Lichtenstein // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 1997. — V. 9, № 4. — P. 767–808.
- [21] LDA+ $U$ /GGA+ $U$  calculations of structural and electronic properties of CdTe: Dependence on the effective  $U$  parameter / Y. Wu, G. Chen, Y. Zhu, W.-J. Yin, Y.Yan, M. Al-Jassim, S.J.Pennycook // *Comput. Mater. Sci.* — 2015. — V. 98. — P. 18–23.
- [22] Chadi D.J. Special Points in the Brillouin Zone / D.J.Chadi and M.L.Cohen // *Phys. Rev. B.* — 1973. — V. 8, № 12. — P. 5747–5753.
- [23] Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J.Monkhorst and J.D.Pack // *Phys. Rev. B.* — 1976. — V. 13, № 12. — P. 5188–5192.
- [24] Bercha D.M. Non-standard anisotropy of the energy spectrum of a layered  $\text{TlGaSe}_2$  crystal / D.M.Bercha, K.E.Glukhov and M.Sznajder // *Phys. Status Solidi (b).* — 2011. — V. 248, № 6. — P. 1446–1452.
- [25] Зейман Дж. Принципы теории твердого тела / Дж. Зейман. — М.: Мир. 1974. — 472 с.
- [26] Aruga A. Structure and Photoacoustic Spectra of Ag-doped  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  particles / A.Aruga and Y. Okamoto // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2006. — V. 45, № 5B. — P. 4616–4620.
- [27] Thin film solar cells based on the ternary compound  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  / D.M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, G. Zoppi, S. Siebentritta, P.J. Dalea // *Thin Solid Films.* — 2012. — V. 520, № 19. — P. 6291–6294.
- [28] Соболев В.В., Немошкаленко В.В. Электронная структура твердых тел в области фундаментального края поглощения / В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. — Киев: Наук. думка, 1992. — 568 с.

Стаття надійшла до редакції 20.11.2019



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

Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, ул. Волошина, 54  
crystal\_lab457@yahoo.com

## Влияние катионного замещение на электронно-энергетическую структуру и оптические свойства соединений типа $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ ( $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )

Первопринципным методом теории функционала плотности (DFT) в приближении локальной электронной плотности с учетом сильных электронных корреляций в  $d$ -оболочке иона меди (метод LDA+ $U$ ) проведены расчеты зонной структуры, полной и парциальных плотностей электронных состояний и пространственного распределения плотности электронного заряда, а также оптических функций: диэлектрической проницаемости, показателя преломления, коэффициентов отражения и поглощения моноклинных кристаллов типа  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ . Согласно проведенных расчетов моноклинные кристаллы  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  является прямозонными полупроводниками, ширина запрещенной зоны которых монотонно уменьшается с увеличением атомного номера катиона  $\text{B}^{\text{IV}}$  ( $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ ; 2.46 eV  $\rightarrow$  1.5 eV  $\rightarrow$  0.93 eV).

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

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

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54  
crystal\_lab457@yahoo.com

## Influence of cationic substitution on the electronic-energy structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$ ( $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) compounds

*Purpose.* Ternary  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  ( $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) compounds are promising materials that can be used as absorbing layers of solar cells.

*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  $\varepsilon_1$  and imaginary  $\varepsilon_2$  part of the dielectric permittivity, reflectivity  $R$ , absorption coefficient  $\alpha$  and refractive index  $n$  of  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  compounds.

*Results.* According to the results of the band structure calculations in the LDA+ $U$  approximation, the monoclinic phases  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  are direct-gap semiconductors with the calculated band gaps of 2.46 eV, 1.5 eV and 0.93 eV, respectively, which agrees well with the experimental values obtained from the analysis of the intrinsic absorption edge. Valence band with for monoclinic phases  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  consists of 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 crystals under investigation. For optimized structures of  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , the spectra of optical functions in the wide range energy of fundamental absorption were calculated for the first time using a unified technique. The spectra of the

optical functions of these crystals are characterized by significant polarization anisotropy and are qualitatively similar to each other. The electron density was calculated and maps of the distribution of charge of valency electrons in the planes along the Cu-S and  $B^{IV}$ -S bond lines in various structural units of  $Cu_2B^{IV}S_3$  crystals were constructed, which made it possible to describe the features of the formation of a chemical bond between atoms forming the corresponding crystal.

*Conclusions.* : As a result of quantum-chemical calculations, it was established that the structure of the energy bands of monoclinic  $Cu_2B^{IV}S_3$  crystals is qualitatively similar to each other, contain the same number of filled bands (44) and have a characteristic topology in which traced four allowed energy region. According to the calculations in the LDA+U approximation, all three crystals are direct-gap semiconductors, the bandgap of which decreases monotonically with increasing atomic number of the cation  $B^{IV}$  (Si→Ge→Sn; 2.46 eV → 1.5 eV → 0.93 eV). It has been established that the monoclinic phases  $Cu_2B^{IV}S_3$  are semiconductors with a complex system of covalent-ionic interatomic bonds.

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

## REFERENCES

- [1] Araki, H., Chino, K., Kimura, K., Aihara, N., Jimbo, K., Katagiri, H. (2014), "Fabrication of  $Cu_2GeS_3$ -based thin film solar cells by sulfurization of Cu/Ge stacked precursors", *Jpn. Appl. Phys.*, V. 53, № 5S1, pp. 05FW10-1 – 05FW10-4.
- [2] ElAnzeery, H., Buffière, M., Ben Messaoud, K., Oueslati, S., Brammertz, G., El Daif, O., Cheyns, D., Guindi, R., Meuris, M., Poortmans, J. (2015), "Multistep deposition of  $Cu_2Si(S, Se)_3$  and  $Cu_2ZnSiSe_4$  high band gap absorber materials for thin film solar cells", *Phys. Status Solidi (RRL)*, V. 9, № 6, pp. 338 – 343.
- [3] Kanai, A., Toyonaga, K., Chino, K., Katagiri, H., Araki, H. (2015), "Fabrication of  $Cu_2SnS_3$  thin-film solar cells with power conversion efficiency of over 4%", *Jpn. J. Appl. Phys.*, V. 54, № 8S1, pp. 08KC06-1 – 08KC06-4.
- [4] Chierchia, R., Pigna, F., Valentini, M., Malerba, C., Salza, E., Mangiapane, P., Polichetti, T., Mittiga, A. (2016), " $Cu_2SnS_3$  based solar cell with 3% efficiency", *Phys. Stat. Sol. (c)*, V. 13, № 1, pp. 35 – 39.
- [5] De Wild, J., Robert, E.V.C., ElAdib, B., Abou-Ras, D., Dale, P.J. (2016), "Secondary phase formation during monoclinic  $Cu_2SnS_3$  growth for solar cell application", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, V. 157, pp. 259 – 265.
- [6] Toyonaga, K., Araki, H. (2015), "Preparation and characterization of  $CuSi_xSn_{1-x}S_3$ ", *Phys. Stat. Sol. (c)*, V.12, № 6, pp. 753 – 756.
- [7] Lafond, A., Cody, J. A., Souilah, M., Guillot-Deudon, C., Kiebach, R., Bensch, W. (2007), "Syntheses and X-ray Diffraction, Photochemical, and Optical Characterization of  $CuSi_xSn_{1-x}S_3$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ) for Photovoltaic Applications", *Inorg. Chem.*, V. 46, № 4, pp. 1502 – 1506.
- [8] Chen, Q., Maeda, T., Wada, T. (2018), "Optical properties and electronic structures of  $Cu_2SnS_3$ ,  $Cu_2GeS_3$ , and their solid solution  $Cu_2(Ge, Sn)S_3$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, V. 57, № 8S3, pp. 08RC20-1 – 08RC20-8.
- [9] Zhai, Y.-T., Chen, S., Yang, J.-H., Xiang, H.-J., Gong, X.-G., Walsh, A., Wei, S.-H. (2011), "Structural diversity and electronic properties of  $Cu_2SnX_3$  (X = S, Se): A first-principles investigation", *Phys. Rev. B*, V. 84, №7, pp. 075213-1 – 075213-6.

- [10] Shaposhnikov, V.L., Krivosheeva, A.V., Borisenko, V.E., Lazzari, J.-L. (2012), "Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{XS}_3$  (X = Si, Ge, Sn): Prospects for photovoltaics", *Sci. Lett. J.*, V. 1, № 15, pp. 1–5.
- [11] Shigemi, A., Maeda, T., Wada, T. (2015), "First principles calculation of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and related compounds", *Phys. Status Solidi (b)*, V. 252, № 6, pp. 1230–1234.
- [12] De Wild, J., Kalesaki, E., Wirtz, L., Dale, P.J. (2017), "Valence band splitting in  $\text{Cu}_2(\text{Sn, Ge, Si})\text{S}_3$ : Effect on optical absorption spectra", *Phys. Status Solidi (RRL)*, V. 11, № 2, pp. 1–5.
- [13] Crovetto, A., Chen, R., Ettliger, R.B., Cazzaniga, A.C., Schou, J., Persson, C., Hansen, O. (2016), "Dielectric function and double absorption onset of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ : Origin of experimental features explained by first-principles calculations", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, V. 154, pp. 121–129.
- [14] Chen, X.-a., Wada, H., Sato, A., Nozaki, H. (1999), "Synthesis, structure, and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{SiQ}_3$  (Q = S, Se)", *J. Alloys Compd.*, V. 290, pp. 91–96.
- [15] De Chalbaud L.M., de Delgado, G.D., Delgado, J.M. (1997), "Synthesis and single-crystal structural study of  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ", *Mater. Res. Bull.*, V. 32, № 10, pp. 1371–1376.
- [16] Onoda, M., Chen, X., Sato, A., Wada H. (2000), "Crystal structure and twinning of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ", *Mater. Res. Bull.*, V. 35, № 9, pp. 1563–1570.
- [17] Hohenberg, P., Kohn, W, "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, V. 136, № 3, pp. B864–B871.
- [18] Kohn, W., Sham, L.J (1965), "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, V. 140, № 4, pp. A1133–A1138.
- [19] 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 [Электронный ресурс] / Режим доступа: [departments.icmab.es/leem/siesta/](http://departments.icmab.es/leem/siesta/).
- [20] 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.*, V. 9, № 4, pp. 767–808.
- [21] Wu, Y., Chen, G., Zhu, Y., Yin, W.-J., Yan, Y., Al-Jassim, M., Pennycook, S.J. (2015), "LDA+ $U$ /GGA+ $U$  calculations of structural and electronic properties of CdTe: Dependence on the effective  $U$  parameter", // *Comput. Mater. Sci.*, V. 98, pp. 18–23.
- [22] Chadi, D.J., Cohen, M.L. (1973), "Special Points in the Brillouin Zone", *Phys. Rev. B.*, V. 8, № 12, pp. 5747–5753.
- [23] Monkhorst, H.J., Pack, J.D. (1976), "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B.*, V. 13, № 12, pp. 5188–5192.
- [24] Bercha, D.M., Glukhov, K.E., Sznajder, M. (2011), "Non-standard anisotropy of the energy spectrum of a layered  $\text{TlGaSe}_2$  crystal", *Phys. Status Solidi (b)*, V. 248, № 6, pp. 1446–1452.
- [25] Ziman J.M. (1974), *Principles of the Theory of Solid* [Printsiypi teorii tverdogo tela], World, Moscow, 472 p.

- [26] Aruga, A., Okamoto, Y. (2006), "Structure and Photoacoustic Spectra of Ag-doped  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  particles", Jpn. J. Appl. Phys., V. 45, № 5B, pp. 4616–4620.
- [27] Berg, D.M., Djemour, R., Gütay, L., Zoppi, G., Siebentritta, S., Dalea, P.J. (2012), "Thin film solar cells based on the ternary compound  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ", Thin Solid Films, V. 520, № 19, pp. 6291–6294.
- [28] Sobolev V.V., Nemoshkalenko V.V. (1992), Electronic structure of solids in the region of the fundamental absorption edge [Elektronnaya struktura tverdyih tel v oblasti fundamentalnogo kraia pogloscheniya], Naukova Dumka, Kiev, 568 p.

©Ужгородський національний університет