

УДК 538.9

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2024-1-5>

Мирон РУДИШ

кандидат фізико-математичних наук, доцент інституту фізики, Університет імені Яна Длугоша в Ченстохові, ал. Армії Крайової, 13/15, Ченстохова, Польща, 42-200

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5431-5652>

SCOPUS-AUTHOR ID: 55858314300

Галина МИРОНЧУК

доктор фізико-математичних наук, професор, директор навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9088-3825>

SCOPUS-AUTHOR ID: 36245422900

Міхал ПЯСЕЦЬКИЙ

доктор габілітований, професор інституту фізики, Університет імені Яна Длугоша в Ченстохові, ал. Армії Крайової, 13/15, м. Ченстохова, Польща, 42-200

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1040-8811>

SCOPUS-AUTHOR ID: 7004429911

Роман МАТВІЇВ

кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри експериментальної фізики, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, м. Львів, Україна, 79000

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3992-5214>

SCOPUS-AUTHOR ID: 57211640080

Денис МИРОНЧУК

аспірант навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9088-3825>

SCOPUS-AUTHOR ID: 57201743694

Бібліографічний опис статті: Рудиш, М., Мирончук, Г., Пясецький, М., Матвіїв, Р., Мирончук, Д. (2024). Електронна будова і оптичні спектри кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі. *Фізика та освітні технології*, 1, 37–47, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-1-5>

ЕЛЕКТРОННА БУДОВА І ОПТИЧНІ СПЕКТРИ КРИСТАЛА Ag_3SbS_3 У МОНОКЛІННІЙ ФАЗІ

Робота присвячена теоретичному дослідженню особливостей структури, електронних станів та оптичних властивостей потрійного халькогенідного напівпровідника Ag_3SbS_3 , що має кристалічну структуру з простою групою симетрії $P2_1/c$. Дослідження проводились з використанням методик з перших принципів. Розрахунки здійснювались у рамках теорії функціоналу густини (DFT) та формалізму Кона-Шема з використанням наближення локальної густини та узагальненого градієнтного наближення для опису обмінно-кореляційної взаємодії між електронами. З метою знаходження рівноважних параметрів ґратки та координат атомів, перед розрахунками властивостей кристала проведено геометричну оптимізацію кристалічної структури з використанням алгоритму Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шенно. Показано добре узгодження теоретично отриманих структурних параметрів кристала з експериментальними даними. Вперше проведено дослідження зонно-енергетичної структури кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі. З'ясовано, що зонна структура $E(k)$ характеризується відносно слабкою дисперсією рівнів зони провідності та валентної зони. Вершина валентної зони сформована

широкою смугою від 0 до -5 eV. Заборонена зона є непрямого типу. Розрахункові значення ширини забороненої зони E_g становлять 1,1 eV для LDA та 1,4 eV для GGA функціоналів. З розрахунків повної та парціальної густини станів кристала проаналізовано структуру електронних рівнів досліджуваної сполуки. З'ясовано, що вершина валентної зони утворена p -станами атомів сірки та сурми. Дно зони провідності формують рівні s -стани срібла та p -стани Sb. Показано значну подібність електронної структури кристала в моноклінній фазі з тетрагональною фазою. Проведено розрахунок зарядів Міллікена та заселеності зв'язків, що підтвердило їхній іонно-ковалентний характер. Розраховано та проаналізовано оптичні спектри кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі.

Ключові слова: напівпровідник, піраргірит, теорія функціоналу густини; зонна структура; діелектрична функція.

Myron RUDYSH

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of Institute of Physics, Jan Dlugosz University in Częstochowa, 13/15, Armii Krajowej Al., Częstochowa, Poland, PL-42-200

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5431-5652>

SCOPUS-AUTHOR ID: 55858314300

Galyna MYRONCHUK

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Director of the Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9088-3825>

SCOPUS-AUTHOR ID: 36245422900

Michał PIASECKI

Doktor Habilitatus, Professor of Institute of Physics, Jan Dlugosz University in Częstochowa, 13/15, Armii Krajowej Al., Częstochowa, Poland, PL-42-200

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1040-8811>

SCOPUS-AUTHOR ID: 7004429911

Roman MATVIIV

Doctor of Philosophy in Physics, Junior Research Fellow of Experimental Physics Department, Ivan Franko national University of Lviv, 8 Kyrylo and Mefodii Str., Lviv, Ukraine, 79000

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3992-5214>

SCOPUS-AUTHOR ID: 57211640080

Denis MYRONCHUK

Graduate student of the Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9088-3825>

SCOPUS-AUTHOR ID: 57201743694

To cite this article: Rudysh, M., Myronchuk, G., Piasecki, M., Matviiv, R., Myronchuk, D. (2024). Elektronna budova i optychni spektry krystalu Ag_3SbS_3 u monoklinnii fazi [Electronic structure and optical spectra of Ag_3SbS_3 crystal in the monoclinic phase]. *Physics and Educational Technology*, 1, 37–47, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-1-5>

ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL SPECTRA OF Ag_3SbS_3 CRYSTAL IN THE MONOCLINIC PHASE

The work is devoted to the theoretical study of the features of the structure, electronic states, and optical properties of the ternary chalcogenide semiconductor Ag_3SbS_3 , which has a crystal structure with a space group of symmetry $P2_1/c$. The study was conducted using the methodology from first principles. Calculations were carried out within the framework of the density functional theory (DFT) and the Kohn-Sham formalism using the local density approximation

and the generalized gradient approximation to describe the exchange-correlation interaction between electrons. In order to find the equilibrium parameters of the lattice and the atomic coordinates, before calculating the properties of the crystal, a geometric optimization of the crystal structure was carried out using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Schenno algorithm. The theoretically obtained structural parameters of the crystal are in good agreement with the experimental data. For the first time, the band-energy structure of the Ag_3SbS_3 crystal in the monoclinic phase was studied. It was found that the $E(k)$ band structure is characterized by a relatively weak dispersion of the conduction band and valence band levels. The top of the valence band is formed by a wide band from 0 to -5 eV. The band gap is of an indirect type. The calculated values of the band gap E_g are 1.1 eV for LDA and 1.4 eV for GGA functionals. The structure of the electronic levels of the investigated compound was analyzed from the calculations of the full and partial density of states of the crystal. It was found that the top of the valence band is formed by p -states of sulfur and antimony atoms. The bottom of the conduction band is formed by equal s -states of silver and p -states of Sb. A significant similarity between the electronic structure of the crystal in the monoclinic phase and the tetragonal phase is shown. Milliken charges and bond occupancy were calculated, which confirmed their ionic-covalent nature. The optical spectra of the Ag_3SbS_3 crystal in the monoclinic phase were calculated and analyzed.

Key words: semiconductor, pyrrargyrite, density functional theory, band structure, dielectric function.

Вступ. Потрійні халькогенідні сполуки є важливими матеріалами, що володіють напівпровідниковими властивостями. Різноманіття їхньої структури та фізико-хімічних властивостей зумовлює їхнє практичне використання у різних областях науки і техніки. Можливість отримання цих сполук у формі моно-, полі-, нанокристалічних об'єктів розширює спектр властивостей та дозволяє їхнє ефективне використання.

Важливими підвидом потрійних халькогенідних матеріалів є кристали групи $\text{I}_3\text{-V-VI}_3$, де $\text{I} = \text{Ag, Cu}$; $\text{V} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{VI} = \text{S, Se}$. Цікавим представником матеріалів цієї групи є кристали піраргіриту – Ag_3SbS_3 . Ця сполука може бути синтезована різними методами як кристал, тонкі плівки та наночастинки. Для росту кристалів використовують метод Бріджмена [1]. Відомо, що кристал володіє великим електрооптичним ефектом, значним двозаломленням, та слабким поглинанням в ІЧ області 0,4-15 мкм [2]. Водночас, цей кристал володіє нелінійно-оптичними властивостями ($d_{\text{eff}} = 14.34$ пм/В [3], $d_{31} = 7.8$ пм/В, та $d_{22} = 8.2$ пм/В @ 10.6 мкм [4]), що робить його перспективним для використання в пристроях оптоелектроніки.

Раніше у роботі [5] нами досліджувався кристал Ag_3SbS_3 у тригональній симетрії $3m$. Отримано монокристал методом Бріджмена-Стокбаргера та досліджено його кристалічну структуру, електронні, оптичні властивості. З'ясовано, що матеріал володіє забороненою зоною непрямого типу, а експериментальна ширина забороненої зони становить 1,91 eV [5]. Водночас повідомляється, що кристал Ag_3SbS_3 може перебувати в іншій фазі з моноклінною сингонією [6]. Властивостям

цієї кристалічної фази сполуки не приділяється значна увага науковців, тому такі дослідження є актуальним та цікавими.

Робота присвячена теоретичному вивченню зонно-енергетичної структури, особливостей хімічного зв'язку та оптичних спектрів кристала Ag_3SbS_3 у фазі з моноклінною симетрією за допомогою першопринципних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини (DFT).

Методика розрахунків. У роботі проведено першопринципні розрахунки електронної структури та властивостей з використанням програми CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package) [7]. Програма базується на теорії функціоналу густини (DFT) [8]. Для опису валентних електронів досліджуваної системи використано наступну електронну конфігурацію: $\text{S } 3s^2 3p^4$; $\text{Ag } 4d^{10} 5s^1$; $\text{Sb } 5s^2 5p^3$. Врахування квантових ефектів обміну та кореляції здійснено в рамках наближення локальної густини (LDA) з параметризацією Цаперлі-Алдера Пердю-Зунгера (CA-PZ) [9, 10] та узагальненого градієнтного наближення (GGA) [11] з параметризацією Пердю-Бурке-Ернзергофа (PBE) [11, 12]. Електрон-іонна взаємодія описувалась з допомогою ультрам'якого псевдопотенціала Вандербільта [13]. Інтегрування проводилось по k -сітці першої зони Бріллюена розміром $8 \times 6 \times 9$. Енергія відсікання плоских хвиль E_{cut} становила 500 eV. Геометрична оптимізація проводилась з використанням VFGS алгоритму [14], для якої застосовувано такі параметри збіжності: енергія – $5 \cdot 10^{-6}$ eV/атом; максимальна сила – 10^{-2} eV/Å; максимальний тиск – $2 \cdot 10^{-2}$ ГПа; максимальне зміщення – $5 \cdot 10^{-4}$ Å.

Результати та обговорення

Кристалічна структура. Для проведення розрахунків електронної структури та оптичних властивостей використовувались кристалографічні дані отримані з роботи [6]. Кристалічна ґратка належить до моноклінної симетрії з просторовою групою симетрії $P2_1/c$, та містить 28 іонів в комірці. Зображення проєкції кристалічної ґратки у площинах $xу$, xz та $уz$ представлено на рис. 1.

Експериментальні параметри кристалічної ґратки та координати атомів сполуки Ag_3SbS_3 взяті з роботи [6] зібрано у таблиці 1 та 2. Перед розрахунками фізичних властивостей досліджуваного кристала проводилась геометрична оптимізація його структури методом BFGS [14]. Вона включала релаксацію параметрів ґратки, а також знаходження рівноважних координат атомів у комірці. Оптимізовані з використанням

LDA та GGA функціоналів параметри кристалічної ґратки та відносні координати атомів зібрано в табл. 1 і 2.

Як видно з таблиці, оптимізовані параметри ґратки є досить близькими до експериментальних. Спостерігається добре відома залежність, що LDA функціонал занижує параметри ґратки, тоді як використання GGA приводить до їх завищення [15–17]. Для досліджуваного кристала недооцінка параметрів ґратки для LDA функціонала становить $\delta a = 1,9\%$, $\delta b = 4,3\%$, $\delta c = 1,58\%$, тоді як для GGA функціонала завищення є таким: $\delta a = 3,4\%$, $\delta b = 0,4\%$ та $\delta c = 2\%$. Малі значення відхилення теоретичних параметрів (менше 5%) свідчать про їхнє добре узгодження з експериментальними даними роботи [6]. Також варто зазначити, що оптимізована двома методами структура має дещо більше за експериментальне значення кута β .

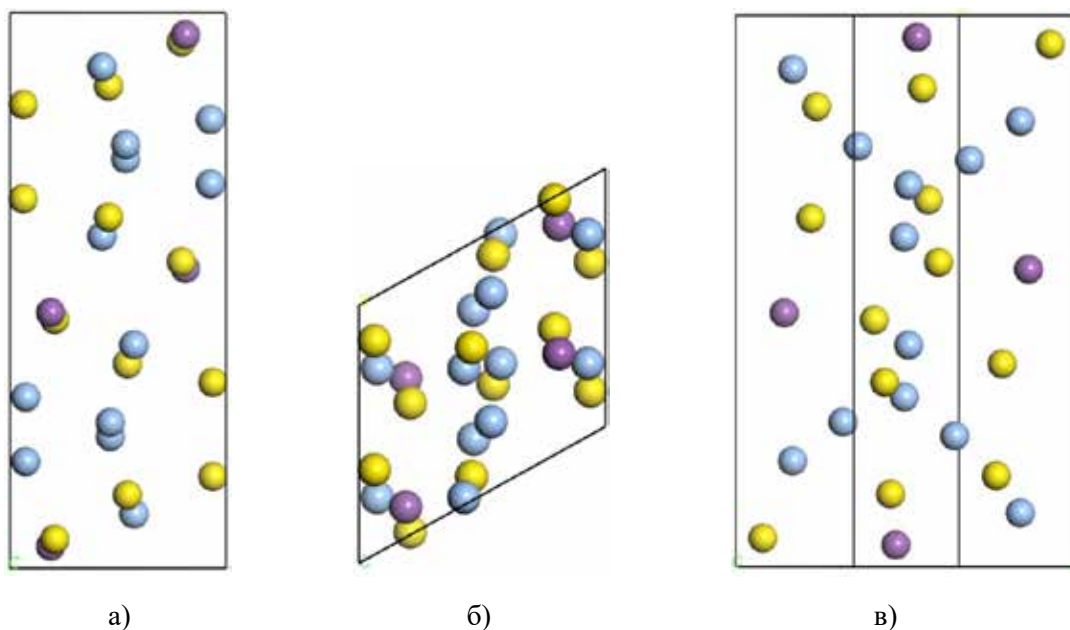


Рис. 1. Кристалічна структура кристала Ag_3SbS_3 : а) площина $xу$; б) площина xz ; в) площина $уz$

Таблиця 1

Експериментальні [6] та оптимізовані з використанням LDA та GGA функціоналу кристалографічні параметри кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі

Параметр	Експ. [6]	LDA	GGA
$a, \text{Å}$	6,8400	6,7079	7,07769
$b, \text{Å}$	15,8400	15,1532	15,9037
$c, \text{Å}$	6,2400	6,1410	6,3684
$V, \text{Å}^3$	601,583	546,077	631,79
$\alpha, ^\circ$	90	90	90
$\beta, ^\circ$	117,15	118,976	118,194
$\gamma, ^\circ$	90	90	90

Таблиця 2

Експериментальні [6] та оптимізовані з використанням LDA та GGA функціоналу відносні координати атомів у комірці кристала Ag_3SbS_3

Атом	Експ. [6]			LDA			GGA		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Ag1	0.0358	0.3147	0.2658	0.0724	0.3080	0.2836	0.0623	0.3093	0.2638
Ag2	0.4698	0.2413	0.2804	0.4646	0.2373	0.2650	0.4740	0.2423	0.2834
Ag3	-0.4038	0.0934	0.0528	-0.4259	0.0977	0.0292	-0.4129	0.0976	0.0562
Sb	0.1972	0.0522	0.3749	0.1887	0.0396	0.3824	0.1947	0.0495	0.3629
S1	0.2210	0.0570	-0.0100	0.2066	0.0521	-0.0114	0.2157	0.0566	-0.0193
S2	-0.4590	0.1350	0.5920	-0.4559	0.1319	0.5946	-0.4678	0.1356	0.5869
S3	-0.0490	0.1670	0.3250	-0.0611	0.1651	0.3297	-0.0557	0.1662	0.3135

Електронна структура та аналіз хімічних зв'язків. Електронна структура кристала отримувалась використовуючи теорію функціоналу густини, розв'язуючи рівняння Кона-Шема [18]. Зонна діаграма $E(k)$ розраховувалась вздовж ліній, що з'єднують точки високої симетрії першої зони Бріллюена (рис. 2).

Оскільки зонно-енергетична структура отримана з використанням LDA функціоналу якісно не відрізняється від отриманої з GGA, у роботі головню розглядатимуться результати отримані з градієнтним наближенням.

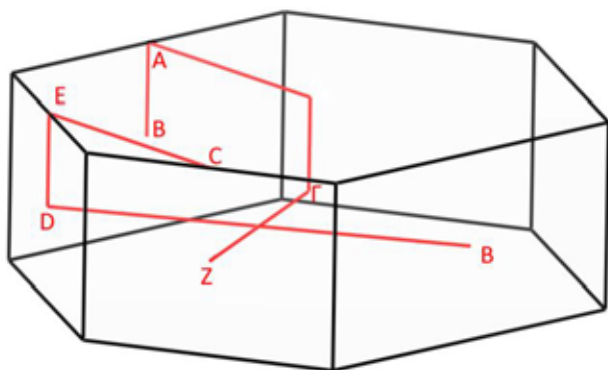


Рис. 2. Структура першої зони Бріллюена для кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі

На рис. 3 (а) зображено зонно-енергетичну структуру кристала Ag_3SbS_3 отриману з використанням GGA функціоналу. Розраховані значення ширини забороненої зони кристала становлять $E_g = 1,1$ eV для LDA та 1,4 eV для використання GGA функціоналу. Заборонена зона кристала Ag_3SbS_3 є не прямого типу. Дно зони провідності розташоване в центрі зони Бріллюена (точка Г), тоді як вершина валентної зони знаходиться в точці В. Досліджена раніше зонна структура кристала Ag_3SbS_3

з просторовою групою симетрії $3m$ (тригональна симетрія) також володіє забороненою зоною непрямого типу, однак вершина валентної зони знаходиться в центрі зони Бріллюена, а дно зони провідності локалізоване у точці М [5]. Також, розрахована у цій роботі ширина забороненої зони є більшою за значення отримані раніше для кристала в тригональній симетрії (0,35 eV, для LDA та 0,88 для GGA функціонала [5]).

Як видно з рисунка, для залежності $E(k)$ досліджуваного кристала притаманна незначна дисперсія. Рівні зони провідності представлені широкою смугою, що формується сукупністю електронних рівнів (підрівнів), що перекриваються між собою у всьому досліджуваному діапазоні енергій (від 1,4 eV до 10 eV). За початок відліку по енергетичній шкалі взято 0 eV, що є співставленим з рівнем Фермі та суміщеним з вершиною валентної зони. З рисунка видно, що валентна зона утворена широкою смугою рівнів, що формують енергетичну ділянку від 0 до -5 eV. Рівні валентної зони володіють подібною дисперсією до рівнів зони провідності. Нижчі енергетичні рівні характеризуються локалізованістю, та формують вузькі в'язки кількох електронних рівнів. За енергії -8 eV знаходиться вузька смуга, що на спектрі повної густини станів представлена піком незначної інтенсивності (рис. 3 б), яка розділена проміжком забороненої енергії від -5 до -8 eV. Наступна підзона, яка розташована за нижчих енергій є розділеною забороненою областю енергій від -8,8 до -11,9 eV. Ця підзона сформована двома близько розташованими смугами, що на DOS відповідають двом пікам з максимумами за -12,2 eV та -13,2 eV. Порівнюючи структуру валентної зони з кристалом Ag_3SbS_3

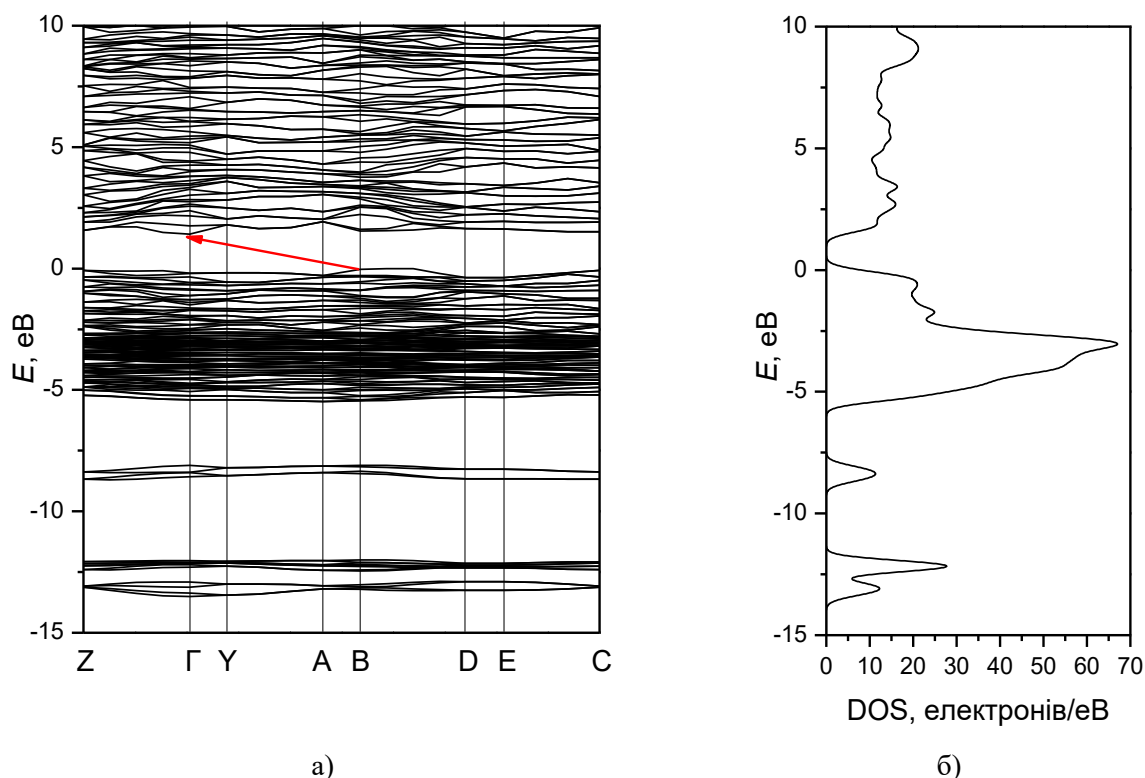


Рис. 3. Зонно-енергетична структура кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі розрахована з використанням GGA-функціонала

у тригональній симетрії, можна зауважити, що вузькі рівні за -8 eV, $-12,2$ eV та $-13,2$ eV є дещо зсунутими в бік менших енергій.

З метою детальнішого аналізу походження електронних рівнів здійснено розрахунок парціальний внесків у повну густину електронних станів. На рис. 4 зображено парціальну густину електронних станів (PDOS) для досліджуваної сполуки. Рис. 4 а відповідає парціальним внескам станів срібла у електронний спектр. З рисунка видно, що внески атомів срібла у валентну зону представлені широкою смугою d -станів розташованою від приблизно 0 до -6 eV, тобто формують смугу поблизу вершини валентної зони. У зоні провідності стани срібла представлені s - та p -станами, які утворюють широкі смуги, формуючи дно зони провідності. Стани Sb в електронному спектрі представлені широкими смугами від приблизно 0 до -5 eV, що відповідають s - та p -електронам. Смуга за енергії $-8,4$ eV утворена s -електронами атомів Sb. В зоні провідності p -стани сурми формують смугу за енергій від $1,5$ eV до 5 eV, тоді як внесок s -електронів невеликий та зростає за енергій більше 5 eV. Значний внесок у верхню частину валентної зони дають p -стани

сірки. Вони формують вершину валентної зони та по енергії перекриваються з d -станами Ag та p -станами Sb. Як видно з рисунка, широка смуга p -електронів сірки знаходиться в діапазоні енергій від 0 до -6 eV. s -стани атомів сірки формують пік за енергії $-12,2$ eV. Внесок станів сірки в зону провідності виражений, головню, p -електронами в області енергій $1,4 - 5$ eV, що також можуть формувати її дно.

Аналіз зарядів Міллікена дозволяє оцінити хімічний зв'язок між атомами та його відносну силу. Вивчення абсолютних значень зарядів дозволяє оцінити, який тип хімічного зв'язку є переважаючим у кристалічній структурі. Заряди Міллікена та орбітальні заряди для кристала Ag_3SbS_3 , розраховані з використанням LDA- та GGA-функціонала, зібрано у таблиці 3. З таблиці видно часткове перенесення зарядів, що свідчить про змішаний іонно-ковалентний тип хімічного зв'язку. Отримні у цій роботі заряди добре узгоджуються з даними попередньої роботи [5], що свідчить про подібний характер взаємодії між атомами.

У таблиці 4 зібрано результати розрахунку заселеностей хімічних зв'язків та їхні довжини для кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній

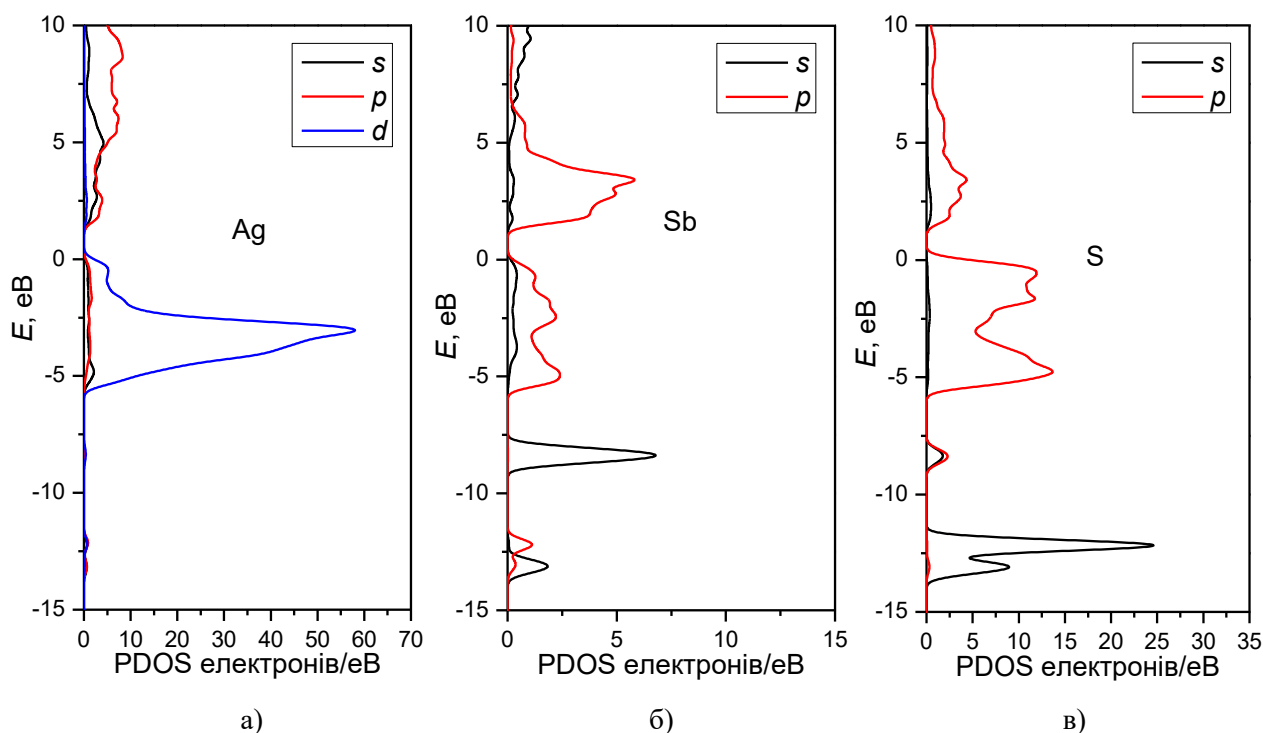


Рис. 4. Парціальна густина станів кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі розрахована з використанням GGA-функціонала

Таблиця 3
Атомні заселеності (за Міллікеном) розраховані для кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі з використанням LDA/GGA-функціоналів

Атом	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	Повний	Заряд (<i>e</i>)
Ag1	0.57/0.55	0.56/0.45	9.80/9.85	10.94/10.85	0.06/0.15
Ag2	0.58/0.60	0.60/0.53	9.80/9.83	10.98/10.96	0.02/0.04
Ag3	0.56/0.54	0.72/0.59	9.82/9.86	11.09/10.99	-0.09/0.01
Sb	1.53/1.54	2.44/2.40	0.00/0.00	3.97/3.94	1.03/1.06
S1	1.85/1.87	4.51/4.57	0.00/0.00	6.36/6.44	-0.36/-0.44
S2	1.86/1.87	4.49/4.54	0.00/0.00	6.34/6.42	-0.34/-0.42
S3	1.84/1.86	4.49/4.55	0.00/0.00	6.32/6.40	-0.32/-0.40

Таблиця 4
Заселеності перекриття зв'язків і довжини зв'язків (в Å) для кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі розраховані за допомогою LDA/GGA-функціоналів

Зв'язок	Заселеність	Довжина
Ag1 – S	0,40/0,38	2,44325/2,53240
Ag2 – S	0,43/0,45	2,42199/2,45173
Ag3 – S	0,32/0,28	2,57023/2,70513
Sb – S	0,16/0,33	2,58366/2,50684

фазі. Як видно з таблиці, для атомів срібла найменші заселеність спостерігається для хімічних зв'язків Ag3 – S, що становить 0,32 та 0,28 для LDA та GGA, відповідно. Водночас, для атомів Ag1 і Ag2 заселеність є на приблизно 30 % більшою. Варто зазначити, що порівняно з кристалом в тригональній

симетрії, моноклінна структура кристала Ag_3SbS_3 володіє більшими довжинами зв'язків Ag – S, що вказує на більшу їхню іонність. Найменша заселеність отримана для Sb – S зв'язку, що становить 0,16 та 0,33 отримана для LDA і GGA методів, відповідно. Це вказує на те, що обидва зв'язки в сполуці володіють

значною часткою іонності. Довжина зв'язка Sb – S перебуває в доброму узгодженні з результатами отриманими в роботі [5] для сполуки в тригональній симетрії. Таким чином, в моноклінній структурі можна очікувати слабше зв'язання іонів срібла з атомами сірки, що буде приводити до зростання їхньої рухливості і, як наслідок, може приводити до збільшення іонної провідності.

Оптичні спектри. В рамках теорії функціоналу густини також проведено розрахунок оптичних функцій кристала Ag_3SbS_3 із моноклінною симетрією. Уявна частина діелектричної функції ϵ_2 отримувалась з рівняння [19]

$$\mu_2(\hbar\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} \left| \langle \psi_k^c | ur | \psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E), \quad (1)$$

де E – енергія фотона; u – вектор поляризації падаючого фотона; ψ_k^c і ψ_k^v – хвильові функції у k -просторі, що відповідають станам валентної зони та зони провідності, відповідно; Ω – об'єм ґратки кристала; e – заряд електрона; ϵ_0 – діелектрична стала; r – оператор координати електрона; ω – частота фотона.

Дійсна частина діелектричної функції отримувалась із спектра уявної частини діелектричної функції використовуючи відоме рівняння Крамерса-Кроніґа [20]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega')\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (2)$$

Розраховані дійсна та уявна частини діелектричної функції кристала Ag_3SbS_3 зі структурою моноклінної симетрії зображені на рисунку 5. Згідно із симетрією кристала, оптична індиактриса описується трьома компонентами діелектричного тензора: ϵ_x , ϵ_y та ϵ_z . Тому розрахунковий спектр містить три відмінні діелектричні функції, що відповідають кристалографічним напрямкам X, Y, Z .

Рисунок 5 містить дійсну і уявну компоненти діелектричної функції в енергетичному діапазоні від 0 до 15 еВ. Можна побачити, що дійсна частина діелектричної функції ϵ_1 за малих значень енергії плавно зростає, до енергії $\sim 1,5$ еВ, що відповідає краю фундаментального поглинання кристала. Ця спектральна область відповідає оптичній прозорості кристала. За більших енергій спостерігається серія піків, що відповідає зона-зонним переходам електронів. В подальшому, зростання енергії фотона приводить до зменшення діелектричної функції. Статичні значення діелектричної функції становлять: 10,27 – для напрямку X , 10,79 – для напрямку Y ; 9,88 – для напрямку Z . Відповідні значення статичної діелектричної функції є дещо вищими за кристал Ag_3SbS_3 в тригональній фазі, що є, ймовірно пов'язаним з більшим значенням E_g .

Рисунок 5 б відображає спектральну залежність уявної частини діелектричної функції ϵ_2 . Малі значення енергії фотона відповідають

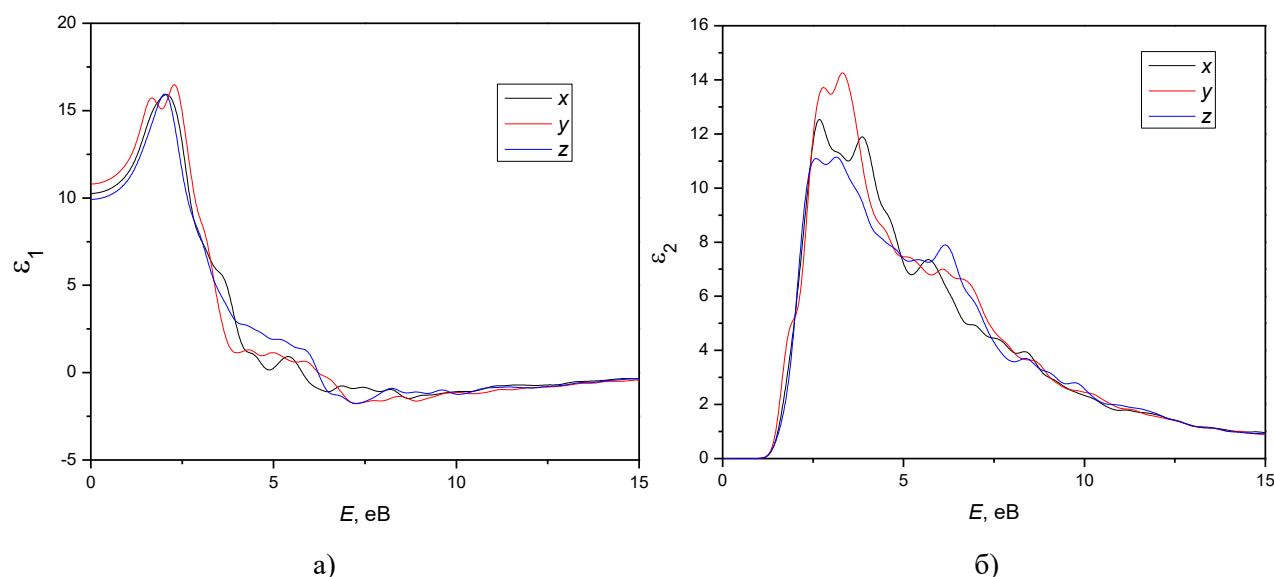


Рис. 5. Дійсна та уявна частини діелектричної функції кристала Ag_3SbS_3 , розраховані за допомогою GGA-функціонала

рівності нулю уявної частини діелектричної функції. Значне зростання ϵ_2 спостерігається за досягнення енергії рівної значенню ширини забороненої зони, що відповідає першій смузі поглинання кристала.

Висновки. Вперше в рамках теорії функціоналу густини проведено теоретичне вивчення оптико-електронних властивостей кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі. Використовуючи в якості початкових даних експериментальні результати дослідження кристалічної структури, отримані іншими авторами, проведено геометричну оптимізацію ґратки кристала методом BFGS. З'ясовано, що оптимізовані з використанням LDA функціонала параметри ґратки є заниженими ($\delta a = 1,9\%$, $\delta b = 4,3\%$, $\delta c = 1,58\%$) а з використанням GGA функціонала завищеними ($\delta a = 3,4\%$, $\delta b = 0,4\%$ та $\delta c = 2\%$). Та показують добре узгодження з експериментальними даними.

Розрахована $E(k)$ дозволила встановити значення ширини забороненої зони, що становлять 1,1 еВ і 1,4 еВ для LDA та GGA функціоналу, відповідно. Показано, що заборонена зона кристала у моноклінній фазі, як і в тригональній, є не прямого типу, однак перехід електрона

з валентної зони в зону провідності відповідає точкам зони Бріллоена $\text{B} \rightarrow \text{Г}$, тоді як для тригонального кристала – $\text{Г} \rightarrow \text{M}$. Проведено аналіз походження електронних рівнів та з'ясовано внески окремих атомів у повну густину електронних станів кристала. Показано незначний зсув найнижчих рівнів валентної зони в бік менших енергій порівняно з тригональною фазою кристала.

Розраховано спектри діелектричної функції кристала Ag_3SbS_3 у моноклінній фазі для діапазону енергій 0-15 еВ. Показано, що оптичні спектри мають три незалежні напрямки та володіють анізотропією. З'ясовано, що статичні значення діелектричної функції рівні 10,27 (для напрямку X), 10,79 (для напрямку Y) та 9,88 (для напрямку Z), і є дещо вищими за кристал Ag_3SbS_3 в тригональній фазі.

Подяки. Частина результатів, представлених у цій роботі, отримана за підтримки проєкту молодих вчених 0123U100599 Міністерства освіти і науки України та Національного центру науки Польщі, грант № NCN 2018/31/B/ST4/00924. (This work was partially supported by the National Science Centre (NCN), Poland, grant number: NCN 2018/31/B/ST4/00924.)

ЛІТЕРАТУРА:

- Schönau K. A., Redfern S. A. T. High-temperature phase transitions, dielectric relaxation, and ionic mobility of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrrargyrite, Ag_3SbS_3 , *Journal of Applied Physics*. 2002. 92 P. 7415–7424.
- Gandrud W. B., Boyd G. D., McFee J. H., Wehmeier F. H. Nonlinear optical properties of Ag_3SbS_3 , *Appl. Phys. Lett.* 1970. 16. P. 59–61.
- Petrov V., Noack F., Tunchev I., Schunemann P., Zawilski K. The nonlinear coefficient d_{36} of CdSiP_2 , in: Nonlinear Frequency Generation and Conversion: *Materials, Devices, and Applications VIII*, SPIE, 2009. P. 157–164.
- Dmitriev V. G., Gurzadyan G. G., Nikogosyan D. N., Handbook of Nonlinear Optical Crystals, *Springer*, Berlin, Heidelberg, 1999. P. 1–2.
- Rudysh M. Ya., Myronchuk G. L., Fedorchuk A. O., Marchuk O. V., Kordan V. M., Kohan O. P., Myronchuk D. B., Smitiukh O. V. Electronic structure and optical properties of the Ag_3SbS_3 crystal: experimental and DFT studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. 25. P. 22900–22912.
- Kutoglu A. Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende) Ag_3SbS_3 , *Phase Transition*. 1992. 38. P. 127–120.
- Segall M. D., Lindan P. J. D., Probert M. J., Pickard C. J., Hasnip P. J., Clark S. J., Payne M. C. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. 14. P. 2717–2744.
- Lee J. G. Computational Materials Science: An Introduction, accessed October 1, 2020).
- Ceperley D. M., Alder B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 1980. 45. P. 566–569.
- Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*. 1981. 23. P. 5048–5079.
- Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 1996. 77. P. 3865–3868.
- Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., Vydrov O. A., Scuseria G. E., Constantin L. A., Zhou X., Burke K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 2008. 100. P. 136406.

13. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B.* 1990. 41. P. 7892–7895.
14. Pfrommer B. G., Côté M., Louie S. G., Cohen M. L. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, *Journal of Computational Physics.* 1997. 131. P. 233–240.
15. Rudysh M. Ya., Shchepanskyi P. A., Fedorchuk A. O., Brik M. G., Stadnyk V. Yo., Myronchuk G. L., Kotomin E. A., Piasecki M. Impact of anionic system modification on the desired properties for $\text{CuGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions, *Computational Materials Science.* 2021. 196. P. 110553.
16. Kashuba A. I., Piasecki M., Bovgyra O. V., Stadnyk V. Yo., Demchenko P., Fedorchuk A., Franiv A. V., Andriyevsky B. Specific Features of Content Dependences for Energy Gap in $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}$ I Solid State Crystalline Alloys, *Acta Phys. Pol. A.* 2018. 133. P. 68–75.
17. Ilchuk H., Andriyevsky B., Kushnir O., Kashuba A., Semkiv I., Petrus R., Electronic band structure of cubic solid-state $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ solutions, *Ukr. J. Phys. Opt.* 2021. 22. P. 101–109.
18. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 1965. 140. P. A1133–A1138.
19. Chrunik M., Majchrowski A., Ozga K., Rudysh M. Ya., Kityk I. V., Fedorchuk A. O., Stadnyk V. Yo., Piasecki M. Significant photoinduced increment of reflectivity coefficient in $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, *Current Applied Physics.* 2017. 17. P. 1100–1107.
20. Fox M. Optical Properties of Solids, Second Edition, *Oxford University Press*, Oxford, New York, 2010.

REFERENCES:

1. Schönau, K.A., & Redfern, S.A.T. (2002). High-temperature phase transitions, dielectric relaxation, and ionic mobility of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrargyrite, Ag_3SbS_3 , *Journal of Applied Physics.* 92 P. 7415–7424.
2. Gandrud, W.B., Boyd, G.D., McFee, J.H., & Wehmeier, F.H. (1970). Nonlinear optical properties of Ag_3SbS_3 , *Appl. Phys. Lett.* 16. P. 59–61.
3. Petrov, V., Noack, F., Tunchev, I., Schunemann, P., & Zawilski, K. (2009). The nonlinear coefficient d_{36} of CdSiP_2 , in: *Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials, Devices, and Applications VIII, SPIE*, P. 157–164.
4. Dmitriev, V.G., Gurzadyan, G.G., & Nikogosyan, D.N. (1999). Handbook of Nonlinear Optical Crystals, *Springer*, Berlin, Heidelberg, P. 1–2.
5. Rudysh, M.Ya., Myronchuk, G.L., Fedorchuk, A.O., Marchuk, O.V., Kordan, V.M., Kohan, O.P., Myronchuk, D.B., & Smitiukh, O.V. (2023). Electronic structure and optical properties of the Ag_3SbS_3 crystal: experimental and DFT studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25. P. 22900–22912.
6. Kutoglu, A. (1992). Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende) Ag_3SbS_3 , *Phase Transition.* 38. P. 127–120.
7. Segall, M.D., Lindan, P.J.D., Probert, M.J., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S.J., & Payne, M.C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14. P. 2717–2744.
8. Lee, J.G. Computational Materials Science: An Introduction, accessed October 1, 2020.
9. Ceperley, D.M., & Alder, B.J. (1980). Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 45. P. 566–569.
10. Perdew, J.P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B.* 23. P. 5048–5079.
11. Perdew, J.P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77. P. 3865–3868.
12. Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., & Burke, K. (2008). Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100. P. 136406.
13. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B.* 41. P. 7892–7895.
14. Pfrommer, B.G., Côté, M., Louie, S.G., & Cohen, M.L. (1997). Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, *Journal of Computational Physics.* 131. P. 233–240.
15. Rudysh, M.Ya., Shchepanskyi, P.A., Fedorchuk, A.O., Brik, M.G., Stadnyk, V.Yo., Myronchuk, G.L., Kotomin, E.A., & Piasecki, M. (2021). Impact of anionic system modification on the desired properties for $\text{CuGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions, *Computational Materials Science.* 196. P. 110553.
16. Kashuba, A.I., Piasecki, M., Bovgyra, O.V., Stadnyk, V.Yo., Demchenko, P., Fedorchuk, A., & Franiv, A.V. (2018). Andriyevsky B., Specific Features of Content Dependences for Energy Gap in $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}$ I Solid State Crystalline Alloys, *Acta Phys. Pol. A.* 133. P. 68–75.
17. Ilchuk, H., Andriyevsky, B., Kushnir, O., Kashuba, A., Semkiv, I., & Petrus, R. (2021). Electronic band structure of cubic solid-state $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ solutions, *Ukr. J. Phys. Opt.* 22. P. 101–109.

18. Kohn, W., & Sham, L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140. P. A1133–A1138.
19. Chrunik, M., Majchrowski, A., Ozga, K., Rudysh, M.Ya., Kityk, I.V., Fedorchuk, A.O., Stadnyk, V.Yo., & Piasecki, M. (2017). Significant photoinduced increment of reflectivity coefficient in $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, *Current Applied Physics*. 17. P. 1100–1107.
20. Fox, M. (2010). *Optical Properties of Solids*, Second Edition, *Oxford University Press*, Oxford, New York.