

[5] Mullen D. J. E., Nowacki W. Refinement of the crystal structures of realgar AsS and orpiment As₂S₃. *Phase Transition*. 1992. Vol. 38. P. 127–220.

Ce₃Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se₇: ВІД СТРУКТУРИ ДО ВЛАСТИВОСТЕЙ

Блашко Н.М.¹, Марчук О.В.¹, Буклів Р.Л.², Венгрин Б.Я.², Рудиш М.Я.³

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, Луцьк, 43025

²Національний університет «Львівська політехніка», вул. С.Бандери 12, Львів, 79013

³Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, Львів, 79005

blashko.nazarii@vnu.edu.ua

Складні халькогенідні сполуки з узагальненими формулами R₃A_{0.45}Ga_{1.52}X₇ та R₃B_{0.1}Ga_{1.6}X₇ (де R – іони рідкісноземельних елементів; А – моновалентні метали Cu або Ag; В – 3d-метали Mn, Fe, Co, Ni; X – халькогени S або Se) є об'єктом цілеспрямованих та систематичних досліджень. Актуальність вивчення таких об'єктів обумовлена їхнім багатofункціональним фізико-хімічним профілем, який включає значний спектр оптичних, термічних, електричних і магнітних властивостей, що визначається їхньою складною кристалохімією та електронною будовою.

Халькогенідні матеріали зазначеного типу становлять інтерес як перспективні функціональні сполуки для застосування в різних галузях високих технологій, зокрема в інфрачервоній спектроскопії, лазерній техніці, нелінійній оптиці, термоелектричних перетворювачах, а також у пристроях для зберігання інформації. Серед них особливу увагу привертають селеніди з нецентросиметричною кристалічною структурою типу Р6₃, що забезпечує умови для прояву виражених нелінійно-оптичних ефектів, таких як генерація другого гармонічного випромінювання. Наявність подібних структурних характеристик дає підстави розглядати ці матеріали як потенційні кандидати для створення компонентів у фотоніці, оптоелектроніці та лазерній техніці нового покоління.

Зразок Ce₃Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se₇ синтезували сплавленням шихти, що була приготовлена із простих речовин з високим ступенем чистоти (99.99 %) у вакуумованих (10⁻² Па) кварцевих контейнерах. Максимальна температура синтезу становила 1420 К, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 К. Фазовий аналіз здійснювали за рентгенограмою, отриманою на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах 2Θ = 10 - 100° (CuKα – випромінювання, крок сканування – 0.02°, експозиція у кожній точці – 20 с). Розрахунок кристалічної структури проводили методом Рітвельда, який дозволяє отримати точні параметри структури шляхом аналізу дифракційних даних. Для цього використовували програмний пакет WinCSD [1], що забезпечує автоматизовану обробку та інтерпретацію результатів рентгенівської дифракції. Для візуалізації та детального аналізу структури використовували програму VESTA [2].

Теоретично розраховану, експериментально отриману та різницеву між ними дифрактограми селеніду Ce₃Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se₇ представлено на рисунку 1. Уточнення координат атомів у досліджуваній структурі та їх ізотропних теплових параметрів привело до задовільних значень R-факторів.

На рисунку 2 представлено укладку поліедрів в структурі селеніду Ce₃Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se₇ [ПГ Р6₃, No 173; СТ La₃CuSiS₇ (*a* = 10.310(5) Å; *c* = 5.794(2) Å); СП hP23.9; *a* = 10.4484(10) Å; *c* = 6.3489(8) Å; *V* = 604.8(2) Å³; *R*₁ = 0.0998, *R*_p = 0.2363], а також координаційні багатогранники атомів Ce, М (Ag + Ga) та Ga. У структурі досліджуваного селеніду атоми Се локалізовані в правильній системі точок (ПСТ) 6с (х у z) та координують по сім атомів Se (КЧ = 7), утворюючи тригональні призми [Ce 7Se] з одним

додатковим атомом. Ці призми утворюють “блоки” 3 [Ce 7Se] в яких вони між собою з’єднані ребрами. Для атомів Ga, що займають ПСТ 2a (0 0 z), характерною є октаедрична координація (КЧ = 6). Октаедри [Ga 6Se] є досить симетричні [$KЧ_{\text{сф}} = 5.98$] за рахунок незначного вмісту Ag, мають спільні грані та в напрямку осі *c* утворюють нескінченні колони. Атоми статистичної суміші М складу 46.4% Ag та 53.6% Ga центрують тетраедри з атомів Se. Ці тетраедри є ізольовані один від одного.

При “вмонтуванні” атомів Ag у структуру $\text{Ce}_3\text{Ga}_{1.65}\text{Se}_7$ параметри комірок прогнозовано збільшуються. Параметр *a* від 10.41(3) до 10.4484(10) Å; параметр *c* від 6.18(2) до 6.3489(8) Å; параметр *V* від 579.99 до 604.8(2) Å³.

Введення у структуру РЗМ-вмісних халькогенідів атомів хімічних елементів різної природи, сприяє геометричній кореляції параметрів поліедрів. Таким чином можна синтезувати матеріали з наперед заданою кристалічною структурою та фізичними властивостями.

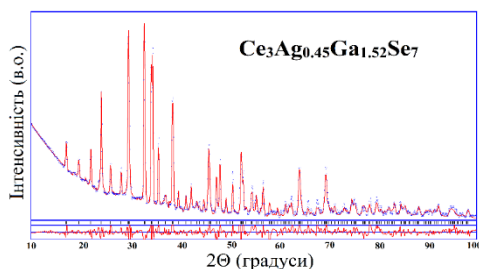


Рис. 1. Теоретична (—), експериментальна (°°°) та різницева між ними дифрактограми для $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ [CuK α -випромінювання ($\lambda = 1.54185$ Å)]

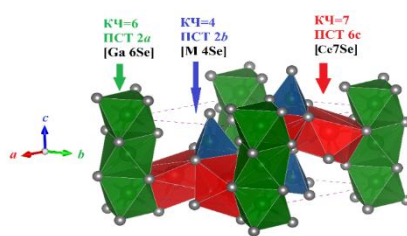


Рис. 2. Укладка поліедрів у структурі $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$

Гідродинамічні розміри частинок $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$, диспергованих в ізопропіловому спирті, визначали методом динамічного світлорозсіювання (ДРС, вимірюванням випадкових змін інтенсивності світла, розсіяного в суспензії) з використанням приладу DynaProNanoStar (Wyatt Technology, США) за технологією неінвазивного зворотного розсіювання світла за температури 298 К. Концентрація зразків становила 5 мг/мл. Перед проведенням вимірювань суспензію піддавали ультразвуковому диспергуванню протягом 10 секунд. Для цього застосовували височастотний ультразвуковий пристрій УЗДН-1А (Суми, Україна) з частотою 22 кГц і потужністю 40 Вт.

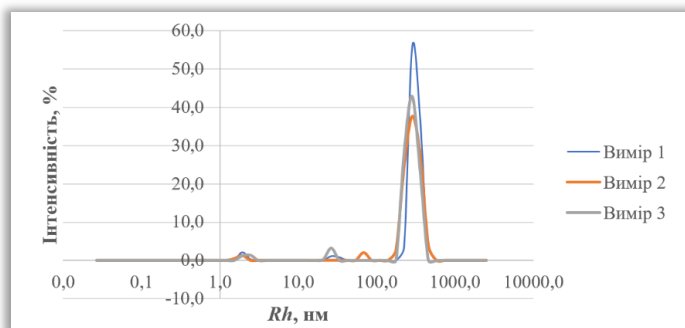


Рис. 3. Гідродинамічні розміри частинок $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$

Для аналізу суспензії було виконано три серії вимірювань з п’ятихвилинним інтервалом між ними. Кожна серія включала десять послідовних вимірювальних циклів, результати яких автоматично усереднювалися та оброблялися за допомогою вбудованого

програмного забезпечення вимірювального приладу. Такий підхід дав змогу мінімізувати вплив випадкових коливань та отримати репрезентативні дані щодо стабільності системи. Згідно з отриманими результатами (рисунк 3), частинки у зразку характеризуються стабільною дисперсією та унімодальним розподілом розмірів. Середній гідродинамічний діаметр становить приблизно 566 нм, а стандартне відхилення – ± 223 нм, що свідчить про відносно вузький розподіл та однорідність частинок у системі.

Полідисперсність частинок (індекс полідисперсності, PDI) обчислювали за формулою

$$PDI = (SD)^2 / (D_h)^2,$$

де SD – середнє відхилення розмірів частинок, нм; D_h – середній діаметр, визначений методом ДРС, нм.

Для досліджуваного зразка значення PDI становило приблизно 0.155. Отриманий результат свідчить про достатньо високу унімодальність частинок після ультразвукової обробки.

Зонно-енергетичну структуру селеніду $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ досліджували використовуючи теорію функціоналу густини в рамках формалізму Кона-Шема [3] за допомогою програми CASTEP.

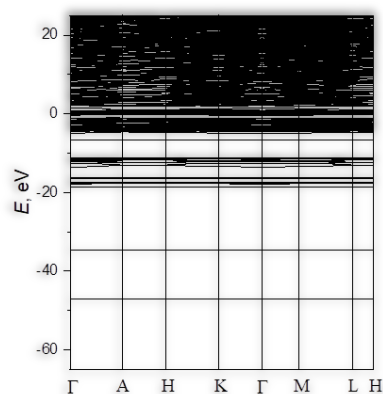


Рис. 4. Зонно-енергетична структура селеніду $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$

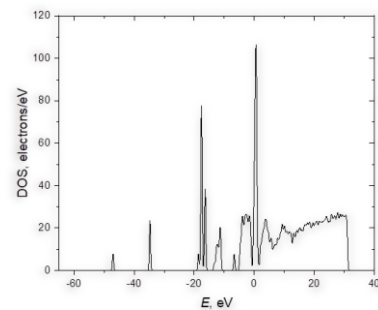
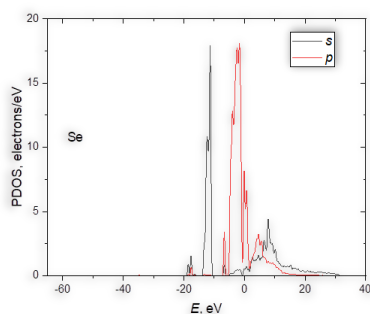
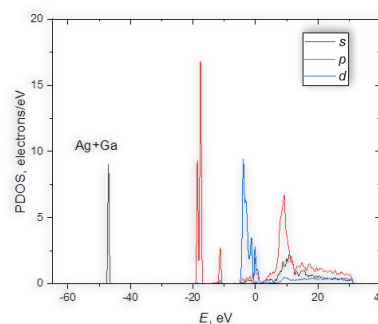
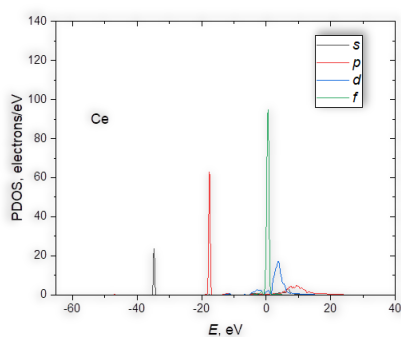


Рис. 5. Повна та локальні парціальні густини станів (DOS/PDOS) $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ розраховані у наближенні GGA

Для розрахунків вихідними параметрами були кристалографічні дані для кристалів. Моделювання структури здійснювалось методом змішаних атомів. Перед розрахунками геометрична оптимізація не проводилась. Енергія системи отримувалась із самоузгодженого розв'язання рівнянь Кона-Шема. Хвильові функції валентних електронів описувались плоскими функціями Блохівського типу. Електронна конфігурація валентних електронів була такою: Ga:1 $3d^{10} 4s^2 4p^1$; Ga:2 $3d^{10} 4s^2 4p^1$; Se:1 $4s^2 4p^4$; Ag:1 $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$; Ce:1 $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Енергія обрізання плоских хвиль становила $E_{cut} = 900$ еВ. Для опису остовних електронів застосовувався метод нормозберігаючого псевдопотенціалу. Обмінно-кореляційнона взаємодія описувалась узагальненим градієнтним наближенням (GGA) з параметризацією Пердю-Бурке-Ернзергофа (PBE) [4]. Інтегрування проводилось по k -сітці $4 \times 4 \times 6$, яка вибиралась по методу Монхорста-Пака [5].

На рисунку 4 зображено розраховану зонно-енергетичну структуру кристала $Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ побудовану вздовж ліній, що з'єднують такі точки першої зони Бріллюена: $\Gamma \rightarrow A \rightarrow H \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow L \rightarrow H$. Представлена зонна структура кристала побудована для діапазону енергій -65 – 25 еВ. Зонна структура кристала в діапазоні енергій від -5 до 25 еВ представлена набором близько розташованих смуг, що відповідають сукупності рівнів складових атомів. Ця частина електронного спектру є практично неперервною у вказаному діапазоні. В розрахунках відмітка 0 еВ відповідає вершині валентної зони матеріалу і співпадає з рівнем Фермі. Поблизу енергії 0 еВ спостерігається дещо відокремлена в'язка електронних рівнів, що може відповідати локалізованим електронним станам. За менших енергій спостерігається набір вузьких рівнів, що відповідають сильно зв'язаним з ядрами станам.

Детальніший аналіз структури електронних станів кристала $Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ можна здійснити розглядаючи парціальні внески в повну густину станів. Рисунок 5 містить повну та локальні парціальні густини станів (DOS/PDOS) $Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ розраховані у наближенні GGA. Поблизу відмітки 0 еВ розташовано вузьку смугу великої інтенсивності, що відповідає f станам атома Се. Ця смуга утворена локалізованими електронами з енергією, що відповідає межі валентна зона-зона провідності. За більших енергій, поблизу 3 еВ знаходиться смуга утворена сумішшю d -станів Се та p -станів Се. Вищі рівні зони провідності матеріалу формуються перекриванням в енергетичній шкалі s , p та d станів складових атомів.

Валентна зона поблизу відмітки 0 еВ утворена смугою, що знаходиться в діапазоні від 0 до -5 еВ та походить від d -станів статистичної суміші атомів Ag + Ga та p -станів селену. За енергії -11 еВ знаходиться вузька смуга s -станів Се а за -18 еВ – p -станів суміші атомів Ag + Ga. s -стани атомів Се у валентній зоні спостерігаються за енергії -35 еВ тоді як найнижчі рівні розташовані за енергії -47 еВ і походять від s -електронів суміші Ag + Ga.

З аналізу електронної будови досліджуваної сполуки можна сказати наступне. Досліджуваний матеріал характеризується відносно слабкою анізотропією електронних станів у k -просторі та низькою дисперсією, що обернено пропорційно пов'язане з ефективною масою носіїв заряду. Вузькі локалізовані рівні валентної зони вказують на сильну їхню взаємодію з ядром. Особливий інтерес викликає розташування f -рівнів Се та d -рівнів Се, що формують стани поблизу 0 еВ. Беручи до уваги обмеження та особливості методу DFT в комбінації з використанням GGA функціоналом можна припустити, що досліджуваний матеріал може відноситись до вузькозонних матеріалів. Цікавими для подальшого досліджень є вивчення оптичних спектрів кристала та теоретичне моделювання з використанням інших підходів, що дозволить встановити природу електронних переходів та положення f -станів Се, що може вказати на інші властивості та способи практичного використання цієї сполуки.

[1] L. Akselrud, Y. Grin, *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*, J. Appl. Cryst., 47, 803 (2014); <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>

[2] K. Momma, F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, J. Appl. Cryst., 44, 1272 (2011); <https://doi.org/10.1107/S002188981103897>

[3] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev., 140, 1133, (1965)