

Н.М. БЛАШКО,¹ О.В. МАРЧУК,¹ В.М. ГРЕБ,² Р.Л. БУКЛІВ,² М.Я. РУДИШ³¹ Волинський національний університет імені Лесі Українки

(Просп. Воли, 13, Луцьк 43025; e-mail: blashko.nazarii@vnu.edu.ua)

² Національний університет "Львівська політехніка"

(Вул. Степана Бандери, 12, Львів 79000; e-mail: roksoliana.l.bukliv@lpnu.edu.ua)

³ Львівський національний університет імені Івана Франка

(Вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 7900; e-mail: myron.rudysh@lnu.edu.ua)

**КРИСТАЛОХІМІЯ, ОПТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА
СУЛЬФІДІВ $R_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ ($R - La, Ce, Pr, Nd, Tb$)**

УДК 539

За результатами рентгенівської порошкової дифрактометрії встановлено кристалохімічні параметри сульфідів складу $R_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ ($R - La, Ce, Pr, Nd, Tb$), які кристалізуються у структурному типі La_3CuSiS_7 (просторова група (ПГ) $R\bar{6}_3$). Кристалічна структура цих сполук сформована взаємопов'язаною тривимірним каркасом координаційних поліедрів різного типу, зокрема семикоординованих поліедрів $[R S_7]$, октаедрів змішаного заповнення $[M (Fe, Ga) S_6]$ і тетраедрів $[Ga S_4]$. Якісний і кількісний елементний склад синтезованих сульфідів підтверджено методами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії в поєднанні із сканувальною електронною мікроскопією (EDX/SEM). Розподіл розмірів частинок і ступінь їх однорідності в колоїдних системах (дисперсія в ізопропіловому спирті) охарактеризовано методом динамічного розсіювання світла, на основі чого визначено індекси полідисперсності. Оптичні параметри сульфідів встановлено із застосуванням методу Тауца: ширина забороненої зони становить від 1,95 до 2,50 eV для прямих міжзонних переходів і від 1,21 до 2,70 eV для непрямих, що свідчить про варіативність електронної структури залежно від складу. Для сульфідів, що містять La і Ce, проведено квантово-хімічне моделювання в рамках теорії функціонала густини (DFT, ab initio підхід), у межах якого розраховано зонну структуру.

Ключові слова: рідкісноземельні елементи, енергодисперсійний рентгенівський аналіз, порошкова рентгенівська дифрактометрія, метод графіків Тауца, метод функціонала густини.

1. Вступ

Складні халькогенідні сполуки з узагальненими формулами $R_3A_{0,45}Ga_{1,52}X_7$ і $R_3B_{0,1}Ga_{1,6}X_7$ (де R – йони рідкісноземельних елементів; A – моновалентні метали Cu або Ag; B – $3d$ перехідні метали Mn, Fe, Co, Ni; X – халькогени S або Se) є об'єктом цілеспрямованих і систематичних досліджень [1–4]. Актуальність вивчення таких об'єктів зумовле-

на їхнім багатофункціональним фізико-хімічним профілем, що охоплює широкий спектр оптичних, термічних, електричних і магнітних властивостей, зумовлених їхньою складною кристалохімією та електронною будовою.

Халькогенідні матеріали (сульфіди, селеніди, телуриди) нині займають важливе місце серед функціональних сполук для високотехнологічних застосувань. Завдяки широкому вікну прозорості та здатності проявляти значну нелінійну оптичну сприйнятливості (зокрема другого порядку в нецентросиметричних структурах) вони є ключовими для ІЧ-спектроскопії, лазерної техніки й розробки хвилеводів середнього ІЧ-діапазону [5, 6]. Окрім оптичних властивостей, ці сполуки активно досліджуються як ефективні термоелектрики

Цитування: Блашко Н.М., Марчук О.В., Греб В.М., Буклів Р.Л., Рудиш М.Я. Кристалохімія, оптичні властивості та електронна структура сульфідів $R_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ ($R - La, Ce, Pr, Nd, Tb$). *Укр. фіз. журн.* **71**, № 9, 721 (2026).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2026. Т. 71, № 9

й основа для створення енергонеалежної пам'яті, що базується на фазових переходах [7–9].

Особливу увагу привертають галієвмісні халькогеніди [10–14] з нецентросиметричною кристалічною структурою типу $P6_3$, оскільки відсутність центру інверсії є необхідною умовою для виникнення квадратичної нелінійної оптичної сприйнятливості. Це, зокрема, забезпечує можливість генерації другої гармоніки, що має ключове значення для подвоєння частоти лазерного випромінювання та процесів параметричної генерації [15]. Матеріали з такими структурними особливостями розглядаються як перспективна платформа для створення фотонних і оптоелектронних компонентів нового покоління завдяки їхній високій лазерній стійкості та великим значенням нелінійних оптичних коефіцієнтів [16].

Особливу цікавість для дослідників становлять сульфідиди типу $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$, у яких поєднання рідкісноземельних елементів із частково заповненими d - і f -електронними станами та статистичною сумішшю катіонів у кристалічній ґратці забезпечує високу чутливість електронної структури до змін складу. Це уможлиблює цілеспрямоване керування їхніми оптичними та електронними характеристиками, що є ключовим для створення функціональних матеріалів для оптоелектроніки.

2. Методика експерименту

Синтез сульфідів здійснювали методом прямого ампульного синтезу з простих речовин напівпродієвкової чистоти у кварцових контейнерах, вакуумованих до 10^{-2} Па. Наважки вихідної шихти, масою 1,0 г кожна, піддавали термічній обробці за таким режимом: нагрівання до температури 400 °C зі швидкістю 30 °C/год (витримка 4 год); нагрівання до температури 1100 °C зі швидкістю 12 °C/год (витримка 4 год); повільне охолодження (6 °C/год) до температури 500 °C. За цієї температури з метою досягнення фазової однорідності синтезованих зразків упродовж одного місяця проводили гомогенізувальний відпал. Для фіксації досягнутого структурного стану відпалені зразки гартували у воді кімнатної температури (~ 22 °C).

Структурні дослідження проводили методом порошкової рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН 4–13 з використанням CuK_{α} -випромінювання. Уточнення кристалічної структури здійснювали методом Рітвельда за допомо-

гою програмного комплексу WinCSD [17], а візуалізацію структурної моделі виконували з використанням пакета програми VESTA [18].

Гідродинамічні розміри частинок $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$, диспергованих в ізопропіловому спирті, визначали методом динамічного розсіювання світла (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/см³. Перед проведенням вимірювань суспензію диспергували ультразвуком упродовж 10 секунд. Для цього застосовували височастотний ультразвуковий пристрій УЗДН-1А (Суми, Україна) з частотою 22 кГц і потужністю 40 Вт.

Для аналізу суспензій було виконано по три серії вимірювань з п'ятихвилинним інтервалом між ними. Кожна серія складалася з десяти послідовних вимірювальних циклів, результати яких автоматично усереднювалися й оброблялися за допомогою вбудованого програмного забезпечення вимірювального приладу. Такий підхід дав змогу мінімізувати вплив випадкових коливань та отримати репрезентативні дані щодо стабільності системи. Середній гідродинамічний діаметр свідчить про відносно вузький розподіл й однорідність частинок у системі.

Полідисперсність частинок (індекс полідисперсності, PDI) обчислювали за формулою:

$$PDI = (SD)^2 / (D_h)^2, \quad (1)$$

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

Спектри дифузного відбиття синтезованих сульфідів були отримані на спектрофотометрі Shimadzu 3600i Plus з багатоцільовою приставкою для зразків MPC-603A та інтегровальною сферою в діапазоні 200–1500 нм за температури 293 К. При вимірюванні спектрів сульфат барію використовували як стандарт білого кольору. Для аналізу отриманих спектрів дифузного відбивання використовували математичну модель Кубелки–Мунка [19], яка описує залежність коефіцієнтів поглинання K і розсіювання S через функцію відбиття матеріалу $F(R)$:

$$F(R) = K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad (2)$$

і функцію Тауца [20], які дали змогу оцінити значення ширини забороненої зони досліджуваних полікристалічних сульфідів.

Функція Тауца виражається рівнянням:

$$(\alpha \cdot hv)^n = A \cdot (hv - E_g), \quad (3)$$

де α – коефіцієнт поглинання, пропорційний функції Кубелки–Мунка $F(R)$, R – значення дифузного відбивання, h – стала Планка, v – частота фотону, E_g – ширина забороненої зони, A – залежна від матеріалу константа. Коефіцієнт n залежить від природи електронного переходу й має значення $n = 2$ або $n = 1/2$ у випадку прямого й непрямого дозволеного переходу відповідно.

Зонну структуру сульфідів $R_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ (R – La, Ce) досліджували використовуючи теорію функціоналу густини в рамках формалізму Кона–Шема [21]. Практичну реалізацію вказаної теорії здійснювали за допомогою програми CASTEP [22, 23]. Для розрахунків властивостей матеріалів вихідними параметрами були кристалографічні дані для $R_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ (R – La, Ce), отримані у цій роботі методом XRD. Моделювання структури кристалів зі статистичним розміщенням атомів певних хімічних елементів здійснювалось методом змішаних атомів у наближенні віртуального кристала [24]. Перед розрахунками геометрична оптимізація не проводилась. Енергія системи визначалась шляхом самоузгодженого розв’язання рівнянь Кона–Шема. Хвильові функції валентних електронів описувались плоскими функціями Блохівського типу. Електронна конфігурація валентних електронів була такою: La – $5d^1 6s^2$; Ce – $4f^1 5s^2 5p^6 6s^2$; Ga – $3d^{10} 4s^2 4p^1$; Fe – $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$; S – $3s^2 3p^4$. Енергія обрізання плоских хвиль становила $E_{cut} = 900$ eV. Для опису остовних електронів застосовувався метод псевдопотенціалу [25]. Обмінно-кореляційна взаємодія описувалась узагальненим градієнтним наближенням (GGA) з параметризацією Пердю–Бурке–Ернзергофа (PBE). Інтегрування проводилось на k -сітці $4 \times 4 \times 6$, яка вибиралась згідно з методом Монхорста–Пака [26].

3. Результати та обговорення

Сульфіді складу $R_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ було отримано шляхом цілеспрямованої модифікації сполук $R_3Ga_{1,67}S_7$ [27–29], кристалічна структура яких належить до структурного типу La_3CuSiS_7 , про-

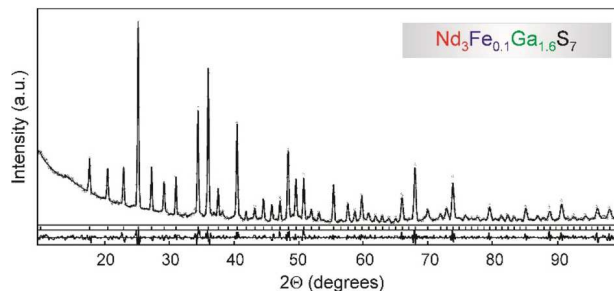


Рис. 1. Спостережувана і розрахована дифрактограми, а також різницєва між ними $Nd_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$

Таблиця 1. Координати й ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі $Nd_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$

$a = 9,9071(5) \text{ \AA}, c = 6,0690(6) \text{ \AA}, V = 515,87(9) \text{ \AA}^3,$ $R_I = 0,0747, R_P = 0,2148$					
Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \text{ \AA}^2$
Nd	6 c	0,3777(2)	0,1488(4)	0,234(2)	0,26(6)
M	2 a	0	0	–0,014(8)	0,8(5)
Ga	2 b	1/3	2/3	0,159(2)	0,3(4)
S1	6 c	0,0938(10)	0,511(3)	0,009(4)	0,6(5)
S2	6 c	0,1366(11)	0,242(2)	0,290(3)	0,4(4)
S3	2 b	1/3	2/3	0,531(7)	0,3(8)

сторова група $P6_3$ [30]. Модифікація структури полягала у частковому заміщенні атомів Ga у правильній системі точок $2a$ атомами двовалентного заліза. Унаслідок цього в позиції $2a$ формується статистична суміш атомів M ($Fe + Ga$), що забезпечує зарядову компенсацію та сприяє зменшенню локальних структурних напружень, пов’язаних із відхиленням від ідеальної стехіометрії вихідних сполук. Особливості кристалічної структури окремих представників ряду детально описані у праці авторів [3].

Спостережувану й розраховану дифрактограми, а також різницєву між ними для залізовмісного сульфідів на основі $Nd_3Ga_{1,67}S_7$ складу $Nd_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ представлено на рис. 1.

Уточнені координати й ізотропні теплові параметри атомів у структурі сульфідів подано в табл. 1.

Характерні для структур сульфідів $R_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ (R – La, Ce, Pr, Nd, Tb; M – 0,1 Fe + 0,6 Ga) елементарна комірка й координатні поліедри зображено на рис. 2.

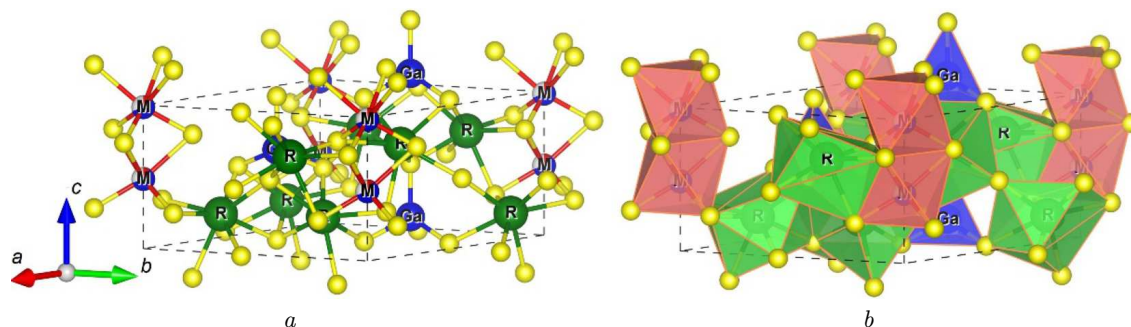


Рис. 2. Елементарна комірка (а) й координаційні поліедри (b) $[R^{(6c)} 6S^{(6c)} 1S^{(2b)}]$, $[M^{(2a)} 6S^{(6c)}]$ і $[Ga^{(2b)} 3S^{(6c)} 1S^{(2b)}]$ у структурах $R_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ (R – La, Ce, Pr, Nd, Tb; M – 0,1 Fe + 0,6 Ga)

У цих структурах реалізується впорядковане розташування атомів рідкісноземельного елемента, галію, заліза й сірки, яке формує тривимірний каркас. Атоми R локалізовані в кристалографічній позиції $6c$ і координують сім атомів сірки з утворенням деформованих тригональних призм $[R^{(6c)} 6S^{(6c)} 1S^{(2b)}]$. Ці поліедри є основними структуротворчими елементами катіонної підґратки. Правильна система точок $2a$ статистично заселена атомами M (M – 0,1 Fe + 0,6 Ga), причому вміст Fe у цій статистичній суміші є незначним. Атоми M оточені шістьма атомами сірки й утворюють октаедричні поліедри $[M^{(2a)} 6S^{(6c)}]$. Октаедри характеризуються певним ступенем спотворення, що зумовлено статистичним заселенням ПСТ $2a$ атомами різної природи та з різними йонними радіусами.

Атоми Ga локалізовані в позиції $2b$, мають тетраедричне оточення з атомами сірки й формують тетраедри $[Ga^{(2b)} 3S^{(6c)} 1S^{(2b)}]$. Тетраедрична координація є характерною для галію в халькогенідних структурах і свідчить про переважно ковалентний характер зв'язків Ga–S. Тетраедри просторово ізольовані один від одного й сполучені з поліедрами $[R^{(6c)} 6S^{(6c)} 1S^{(2b)}]$ і $[M^{(2a)} 6S^{(6c)}]$ через спільні вершини – атоми сірки.

Як видно з рис. 3, а для сполуки $La_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ характерний незначний полідисперсний характер сульфідів з радіусом частинок від ~ 577 до ~ 733 нм та їх середнім відхиленням ± 455 нм. Це явище може бути зумовлене процесом часткової седиментації частинок більшого розміру. Значення індексу полідисперсності $PDI \approx 0,156$.

Для структури $Ce_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ дисперсія частинок є стабільною та характеризується унімодальністю з радіусом частинок ~ 138 нм, середнім від-

хиленням розмірів ± 109 нм та індексом полідисперсності $PDI \approx 0,154$ (рис. 3, б).

Дисперсія частинок синтезованого сульфідів $Pr_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ (рис. 3, в) також є стабільною та характеризується унімодальністю з радіусом частинок від ~ 109 до ~ 139 нм, середнім відхиленням розмірів ± 68 нм та індексом полідисперсності $PDI \approx 0,154$.

Повністю стабільною та унімодальною є дисперсія частинок для структури $Nd_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ з радіусом частинок ~ 139 нм, середнім відхиленням розмірів ± 109 нм та індексом полідисперсності $PDI \approx 0,154$ (рис. 3, д).

Аналіз кривих рис. 3, е показує, що для структури $Tb_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$, як і для попередніх структур, дисперсія частинок є стабільною та характеризується унімодальністю з радіусом частинок ~ 59 нм, середнім відхиленням розмірів ± 238 нм та індексом полідисперсності $PDI \approx 0,154$.

Виміряні спектри дифузійного відбивання для досліджуваних порошків халькогенідів $R_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ (R – La, Ce, Pr, Nd та Tb) представлено на рис. 4. Відомо, що йони рідкісноземельних металів поглинають енергію на характерній для них довжині хвилі [31]. Для сульфідів $La_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ спектри мають вільну заборонену зону без додаткових характерних ліній, що виникають внаслідок переходів між енергетичними рівнями лантану, оскільки f -рівні, що визначають функціональні властивості, повністю порожні. Ширина забороненої зони у сполуках лантану визначається розділенням між p -станами аніона та $5d$ -станами La [32].

У спектрах сульфідів $Pr(Nd)_3Fe_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ у забороненій зоні чітко виявляються лінії Pr^{3+} і Nd^{3+} ,

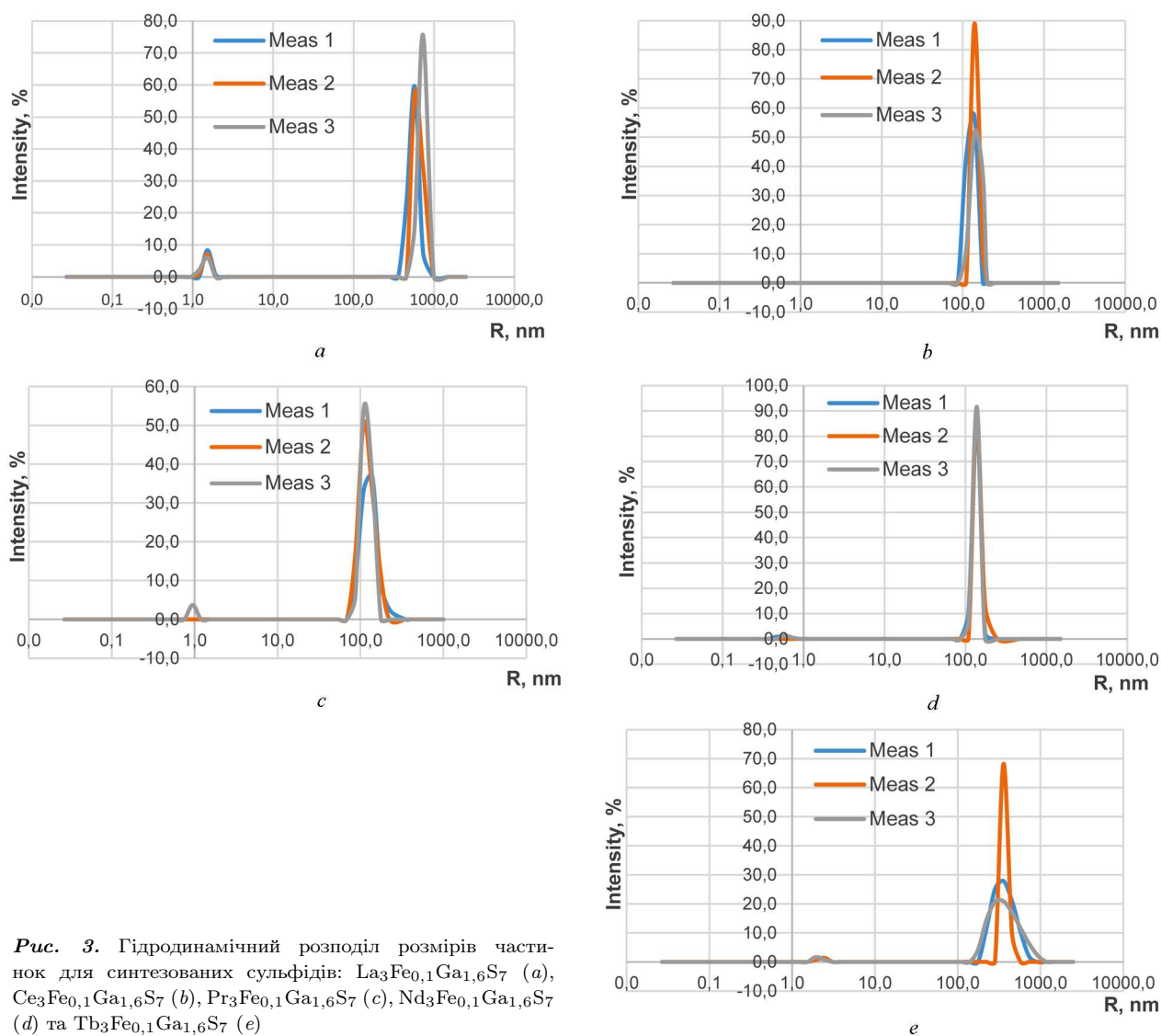


Рис. 3. Гідродинамічний розподіл розмірів частинок для синтезованих сульфідів: $\text{La}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (a), $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (b), $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (c), $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (d) та $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (e)

які можна віднести до таких переходів між рівнями: для Pr^{3+} – з основного стану до рівнів, яким відповідають 497 нм ($^3\text{P}_0$), 608 нм ($^1\text{D}_2$), 1020 нм ($^1\text{G}_4$), 1385 нм ($^3\text{F}_4$), 1405 нм ($^3\text{F}_4$) і 1485 нм ($^3\text{F}_3$) [33]; для Nd^{3+} – до рівнів, яким відповідають 530 нм ($^2\text{K}_{15/2}$, $^2\text{G}_{9/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$), 600 нм ($^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$), 690 нм ($^4\text{F}_9$), 760 нм ($^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$), 820 нм ($^2\text{H}_{9/2}$, $^3\text{F}_{5/2}$) і 890 нм ($^4\text{F}_{3/2}$) [34].

Для сульфідів $\text{Ce}(\text{Tb})_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ у спектрах не виявлено чітких характеристичних ліній Ce^{3+} або Tb^{3+} у видимій чи ближній інфрачервоній областях. Це пов'язано з тим, що електронні стани Ce^{3+} розташовані в ультрафіолетовій області (пе-

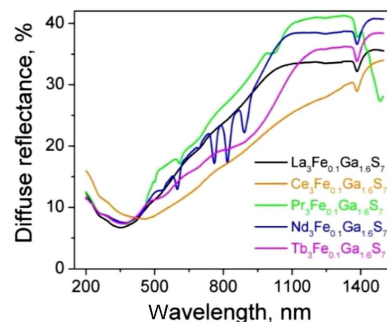


Рис. 4. Спектри дифузійного відбивання порошків сульфідів $\text{R}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (R – La, Ce, Pr, Nd, Tb) за кімнатної температури

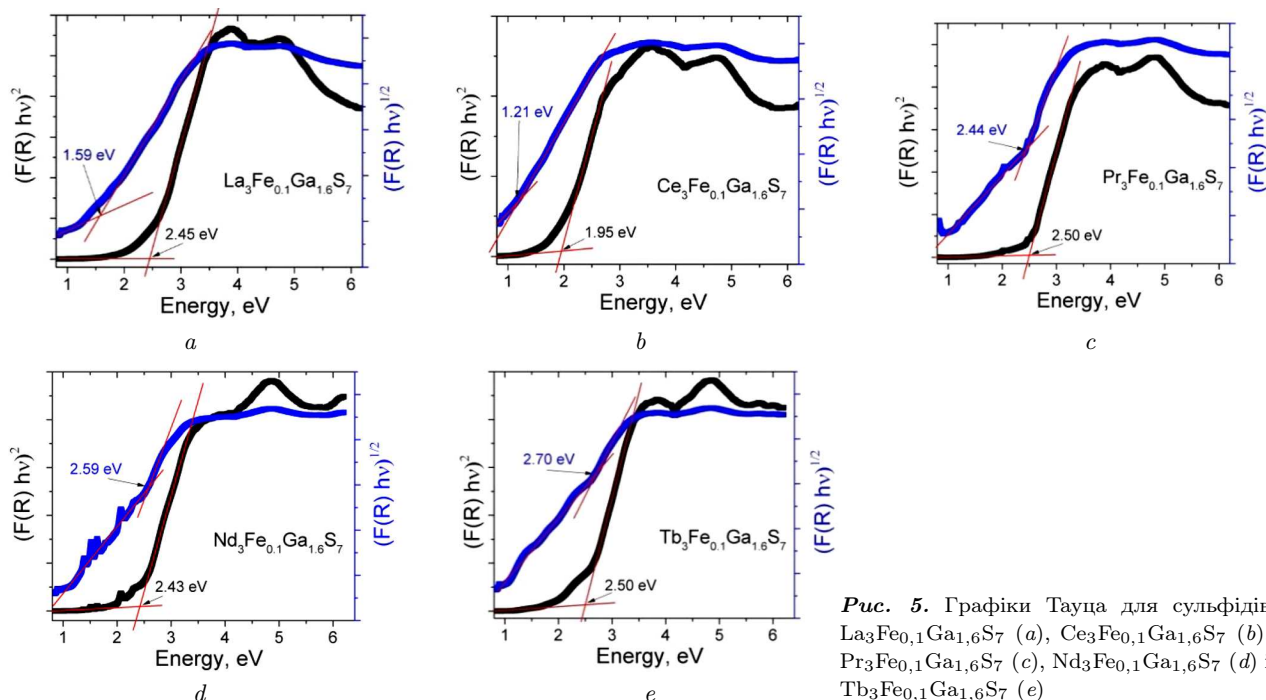


Рис. 5. Графіки Тауца для сульфідів $\text{La}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (a), $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (b), $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (c), $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (d) і $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (e)

реходи $5d-4f$ ($^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$) в області $\sim 250-350$ нм), тоді як $f-f$ -переходи Tb^{3+} у видимому діапазоні, зокрема переходи з основних станів $^7F_{0,1,2,3,4,5,6}$ до збудженого стану 5D_4 у точках ~ 488 нм (7F_6), ~ 543 нм (7F_5), ~ 584 нм (7F_4) і ~ 622 нм (7F_3), мають низьку інтенсивність і додатково розширюються під впливом кристалічного поля ґратки [35, 36].

Ширина забороненої зони сульфідів $\text{R}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (R – La, Ce, Pr, Nd, Tb) визначена шляхом екстраполяції лінійної частини графіка Тауца на вісь енергій для випадків прямого й непрямого дозволених переходів (рис. 5).

Аналіз графіків Тауца для сульфідів $\text{R}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Tb) показує, що представлення прямого переходу $(F(R)h\nu)^2$ демонструє довшу й чіткішу лінійну область порівняно з непрямым випадком. Отримані результати вказують на те, що досліджувані фази, характеризуються прямим дозволивим переходом із шириною забороненої зони приблизно 1,95–2,50 еВ. Ці значення є близькими до характеристик класичного нелінійно-оптичного халькогеніду AgGaS_2 ($\sim 2,5-2,7$ еВ) [37–39], що свідчить про потенційну перспективність цих сполук для застосування в інфрачервоній нелінійній

оптиці. Поєднання помірної ширини забороненої зони й очікувано високої поляризованості може забезпечувати сприятливий баланс між нелінійною оптичною відповіддю та лазерною стійкістю. Варто також зазначити, що серед досліджуваних сполук взіреть, що містить Се, вирізняється значно меншою шириною забороненої зони як для прямих, так і для непрямих переходів порівняно з іншими представниками досліджуваного ряду. Чіткої кореляції між хімічним складом і значеннями ширини забороненої зони не виявлено.

Розрахована зонна структура сульфідів $\text{R}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (R – La, Ce) побудована вздовж ліній, що з'єднують такі точки першої зони Брілюєна: $\Gamma \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{K} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{L} \rightarrow \Gamma$. Представлена зонна структура сульфідів побудована для діапазону енергій $-42-22$ еВ (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$) і $-62-22$ еВ (для $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$). Зонна структура кристала в діапазоні енергій від 3 до 22 еВ (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$) і від -3 до 22 еВ (для $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$) представлена набором близько розташованих смуг, що відповідають сукупності рівнів складових атомів. Ця область спектра практично безперервна в усіх зазначених діапазонах. Для розрахунків електронної структури базова лінія 0 еВ позначає максимум валентної

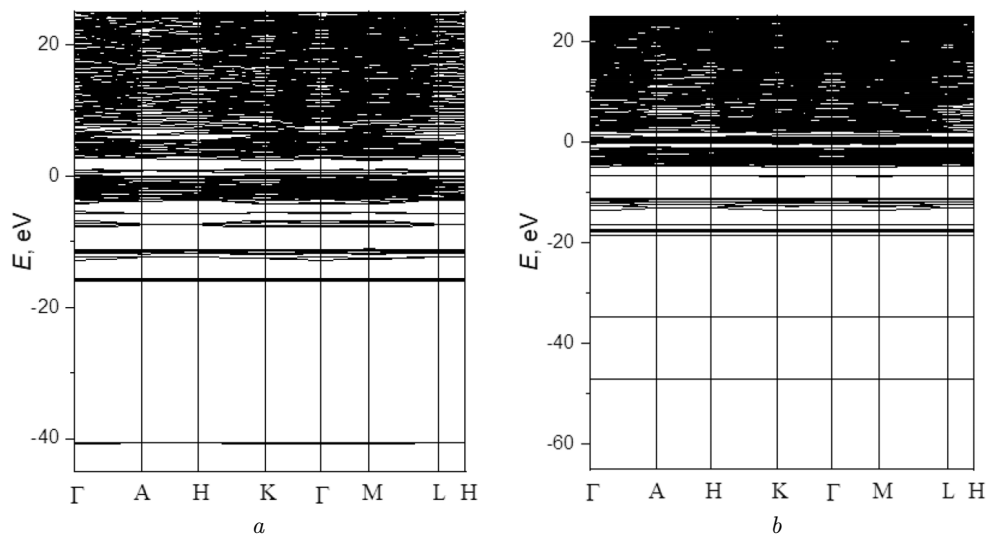


Рис. 6. Зонна структура $\text{La}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (a) та $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (b)

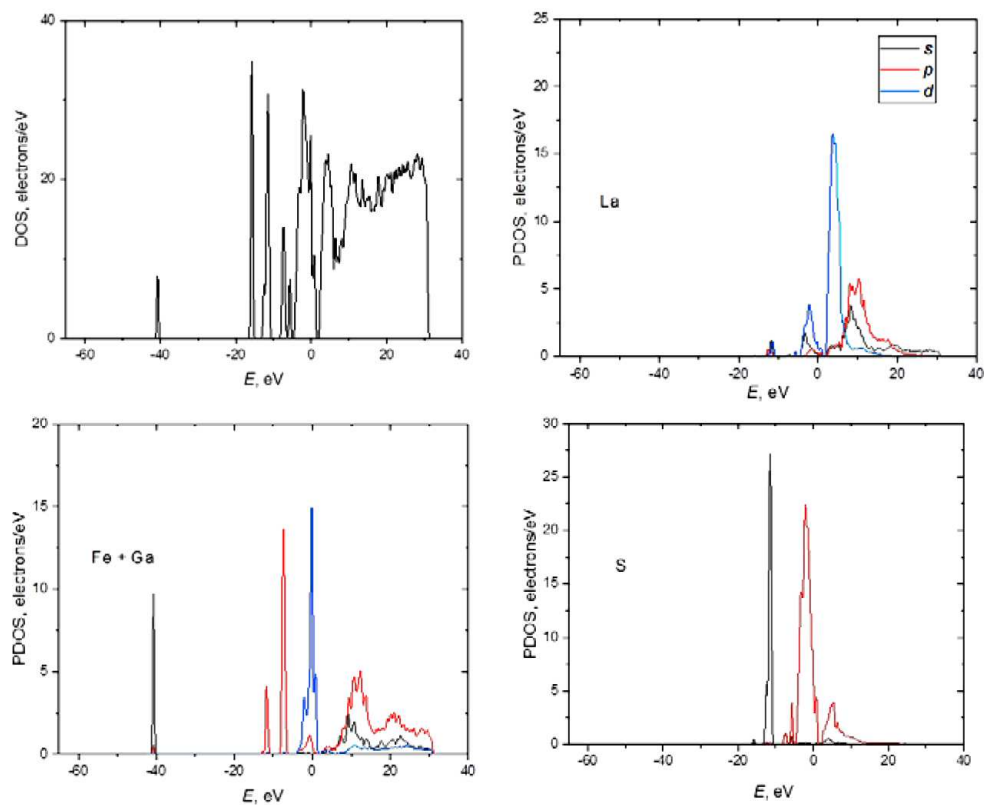


Рис. 7. Повна й парціальні густини станів [DOS/PDOS] Fe-заміщеного лантан-галієвого сульфиду $\text{La}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$, розраховані у наближенні GGA

зони та відповідає енергії Фермі. Поблизу нульової позначки виникає чіткий пучок енергетичних рівнів, що свідчить про наявність локалізованих станів. За менших енергій спостерігається набір

вузьких рівнів, що відповідають сильно зв'язаним з ядрами станам.

Зонна структура цих сульфідів представлена на рис. 6. Поблизу відмітки 0 eV, що відповідає вер-

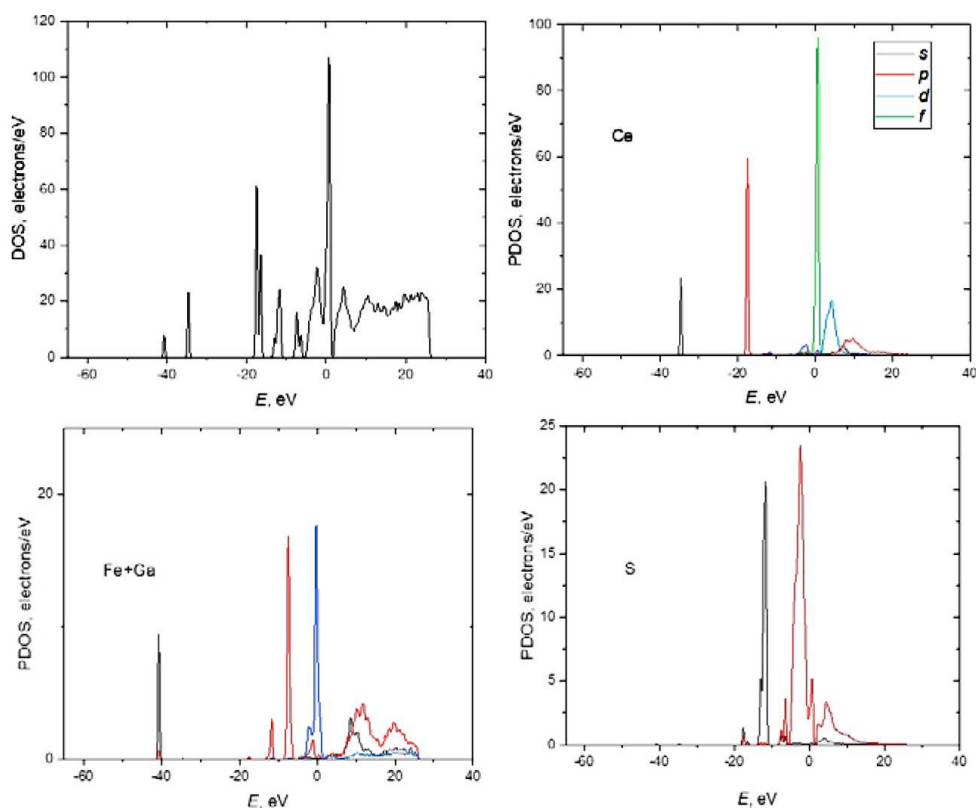


Рис. 8. Повна й парціальні густини станів [DOS/PDOS] Fe-заміщеного церій-галієвого сульфїду $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,1}\text{Ga}_{1,6}\text{S}_7$, розраховані у наближенні GGA

шині валентної зони розташована смуга, утворена локалізованими d -станами La, f -станами Ce, d -станами Fe + Ga та p -станами S. Вузькі смуги поблизу -40 eV, -16 eV і -13 eV формуються s - і p -станами Fe + Ga. На відмітці -12 eV проявляється високоінтенсивна смуга із вкладом s -станів S. В області 0 – 20 eV фіксуються смуги низької інтенсивності p -станів La та Fe + Ga. У Ce-вмісному сульфїді проявляються s - та p -стани Ce поблизу -35 eV і -18 eV відповідно.

Електронна структура цих сульфїдів відрізняється лише парціальними густинами станів РЗМ. На рис. 7 і 8 зображено повні й парціальні густини станів, розраховані у наближенні GGA.

Отримані результати свідчать, що сульфїди $\text{La}(\text{Ce})_3\text{Fe}_{0,1}\text{Ga}_{1,6}\text{S}_7$ належать до прямозонних напівпровідників із шириною забороненої зони в межах $\sim 1,95$ – $2,50$ eV, що узгоджується з характером лінійних ділянок на графіках Тауца та вказує на ефективні оптичні переходи. Розрахунки згідно з теорією функціоналу густини підтверджують напівпровідникову природу цих сполук і демонструють складну будову валентної зони, сформова-

ної переважно p -станами S з помітним внеском d -станів металів і, у випадку Ce-вмісних фаз, локалізованих f -станів. Наявність поблизу рівня Фермі відокремлених електронних станів може свідчити про потенційну чутливість електронної структури до заміщення або зовнішніх впливів.

Водночас встановлено, що заміна La на Ce не змінює загального типу зонної структури, однак зумовлює перерозподіл парціальних густин станів, що може бути використано як інструмент тонкого налаштування електронних і, відповідно, оптичних характеристик. Сукупність отриманих експериментальних і теоретичних даних дає змогу розглядати досліджувані сульфїди як перспективні функціональні матеріали для оптоелектронних застосувань, де поєднання прямої забороненої зони й складної електронної структури уможливило керування їхніми властивостями шляхом варіювання складу.

4. Висновки

Методом рентгенівської порошкової дифрактометрії вивчено кристалічну структуру сульфїдів

$R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Tb$), які кристалізуються в гексагональній сингонії (ПП $R6_3$; СТ La_3CuSiS_7).

Методом ДРС виміряно гідродинамічні розміри частинок шести синтезованих порошкових зразків сульфідів і розраховано значення їхнього індексу полідисперсності, яке є в межах $PDI \approx 0,120-0,155$. Значення вказують на високу стабільність та однорідність порошків матеріалів, завдяки чому вони можуть застосовуватись у каталізі й нанотехнологіях.

Оптичними методами визначено ширину забороненої зони з використанням графічної залежності функції Кубелки–Мунка із застосуванням графічного методу Таупа для сульфідів $La_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ ($E_g^* = 1,59$ eV; $E_g^{**} = 2,45$ eV), $Ce_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ ($E_g^* = 1,21$ eV; $E_g^{**} = 1,95$ eV), $Pr_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ ($E_g^* = 2,44$ eV; $E_g^{**} = 2,50$ eV), $Nd_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ ($E_g^* = 2,59$ eV; $E_g^{**} = 2,43$ eV), $Tb_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ ($E_g^* = 2,70$ eV; $E_g^{**} = 2,50$ eV). (E_g^* – пряма зона, E_g^{**} – непряма зона).

Нецентросиметрична будова отриманих фаз уможливорює їхнє використання в пристроях нелінійної оптики. Завдяки здатності генерувати оптичні гармоніки й проявляти ефекти самофокусування, ці сульфідні матеріали можуть слугувати базою для створення нових оптичних перетворювачів і функціональних елементів лазерних систем.

- O.V. Marchuk, N.M. Blashko, M.Ya. Rudysh, O.A. Yakymchuk. Crystal and band energy structure of $Nd_{1.5}Y(Tb)_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ sulfides. *Functional Materials* **33** (1), 15 (2026).
- N.M. Blashko, O.V. Marchuk, V.M. Kordan. Synthesis and crystal structure of the $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ selenides ($R = La, Ce, Pr, Nd$). *Phys. Chem. Solid State* **26** (3), 556 (2025).
- N.M. Blashko, O.V. Marchuk, A.O. Fedorchuk. The crystal structure of $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ chalcogenides ($R = La, Ce, Pr$ and Tb). *Phys. Chem. Solid State* **25** (4), 677 (2024).
- N.M. Blashko, O.V. Smitiukh, O.V. Marchuk. The crystal structure of $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ and $Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ compounds. *Phys. Chem. Solid State* **23** (1), 96 (2022).
- B.J. Eggleston, B. Luther-Davies, K. Richardson. Chalcogenide photonics. *Nature Photonics* **5** (3), 141 (2011).
- J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **48**, 8616 (2009).
- K. Mitchell, J.A. Ibers. Rare-earth transition-metal chalcogenides. *Chem. Rev.* **102** (6), 1929 (2002).
- M. Ohta, T. Kuzuya, H. Sasaki, T. Kawasaki, S. Hirai. Synthesis of multinary rare-earth sulfides $PrGdS_3$, $NdGdS_3$, and $SmEuGdS_4$, and investigation of their thermoelectric properties. *J. Alloys Comp.* **484**, 268 (2009).
- M. Wuttig, N. Yamada. Phase-change materials for rewritable data storage. *Nature Mater.* **6**, 824 (2007).
- A. K. Iyer, B.W. Rudyk, X. Lin, H. Singh, A.Z. Sharma, C.R. Wiebe, A. Mar. Noncentrosymmetric rare-earth copper gallium chalcogenides $RE_3CuGaCh_7$ ($RE = La-Nd$; $Ch = S, Se$): An unexpected combination. *J. Solid State Chem.* **229**, 150 (2015).
- B.W. Rudyk, S.S. Stoyko, A.O. Oliynyk, A. Mar. Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides RE_3MGaCh_7 ($M = Fe, Co, Ni$; $Ch = S, Se$). *J. Solid State Chem.* **210** (1), 79 (2014).
- A.K. Iyer, W. Yin, B.W. Rudyk, X. Lin, T. Nilges, A. Mar. Metal ion displacements in noncentrosymmetric chalcogenides $La_3Ga_{1.67}S_7$, $La_3Ag_{0.6}GaCh_7$ ($Ch = S, Se$), and La_3MGaSe_7 ($M = Zn, Cd$). *J. Solid State Chem.* **243**, 221 (2016).
- He Jianqiao, W. Zhe, Z. Xian, C. Ye, G. Yu, X. Lai, C. Zheng, J. Lin, F. Huang. Synthesis, structure, magnetic and photoelectric properties of $Ln_3M_{0.5}M'Se_7$ ($Ln = La, Ce, Sm$; $M = Fe, Mn$; $M' = Si, Ge$) and $La_3MnGaSe_7$. *RSC Adv.* **5**, 52629 (2015).
- Y. Wenlong, S. Youguo, K. Bin, D. Jianguo, Y. Jiyong, Wu Yicheng. Rare-earth transition-metal chalcogenides Ln_3MGaS_7 ($Ln = Nd, Sm, Dy, Er$; $M = Co, Ni$) and Ln_3MGaSe_7 ($Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, M = Co$; $Ln = Nd, Gd, Dy, M = Ni$). *J. Solid State Chem.* **213**, 87 (2014).
- I. Chung, M.G. Kanatzidis. Metal Chalcogenides: A Rich Source of Nonlinear Optical Materials. *Chem. Mater.* **26**, 849 (2014).
- A.K. Iyer, W. Yin, E.J. Lee, X. Lin, A. Mar. Quaternary rare-earth sulfides $RE_3M_{0.5}GeS_7$ ($RE = La-Nd, Sm$; $M = Co, Ni$) and $Y_3Pd_{0.5}SiS_7$. *J. Solid State Chem.* **250**, 14 (2017).
- L. Akselrud, Y. Grin. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* **47**, 803 (2014).
- K. Momma, F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011).
- P. Kubelka, F. Munk. An article on optics of paint layers. *Z. Tech. Phys.* **12**, 593 (1931).
- J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status Solidi* **15**, 627 (1966).
- W. Kohn, L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- S. Clark, M. Segall, C. Pickard, P. Hasnip, M. Probert, R. Refson, M. Payne. First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallographie – Crystalline Mater.* **220**, 567 (2005).
- M. Segall, P. Lindan, M. Probert, C. Pickard, S. Hasnip, S. Clark, M. Payne. First-principles simulation: Ideas,

- illustrations and the CASTEP code. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2717 (2002).
24. L. Bellaiche, D. Vanderbilt. Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. *Phys. Rev. B* **61**, 7877 (2000).
 25. D. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
 26. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
 27. H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B: Solid State.* **13**, 5188 (1976).
 28. A.M. Loireau-Lozach, M. Guittard, J. Flahaut. Systemes $\text{L}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (L = La, Ce, Dy, Er et Y). *Mat. Res. Bull.* **12**, 881, (1977).
 29. M. Patrie, M. Guittard. Chimie minerale. Sur les composés du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$. *C. R. Acad. Sci. C* **268**, 1136 (1969).
 30. M. Guittard, M. Julien-Pouzol. Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$. *Bulletin de la Societe Chimique de France* **6**, 2207 (1972).
 31. C.G. Ma, M.G. Brik, D.X. Liu, B. Feng, Ya Tian, A. Suchocki. Energy level schemes of f^N electronic configurations for the di-, tri-, and tetravalent lanthanides and actinides in a free state. *J. Lumin.* **170**, 369 (2016).
 32. S.W. Yu, M.H. Carpenter, F. Ponce, S. Friedrich, J.S. Lee. Atomic origin of $3d^9 4f^1$ configuration in La^{3+} solids. *J. Phys.: Condens. Matter.* **27**, 405501 (2015).
 33. M. Seshadri, I.T.C. Santos, M.J.V. Bell, J. Lapointe, Y. Messaddeq, V. Anjos. Near-infrared quantum cutting luminescence in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped lead bismuth borate glass. *Sci. Rep.* **12**, 19311 (2022).
 34. J.A. Jiménez, R. Amesimenu, M. Thomas. Impact of lanthanide (Nd^{3+} , Gd^{3+} and Yb^{3+}) ionic field strength on the structure and thermal expansion of phosphate glasses. *J. Phys. Chem. B* **128** (12), 2995 (2024).
 35. M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, E. Coetsee. Energy transfer study between Ce^{3+} and Tb^{3+} ions in a calcium fluoride crystal for solar cell applications. *J. Lumin.* **187**, 96 (2017).
 36. S. Kalusniak, T. Castellano-Hernández, H. Yalçinoğlu, H. Tanaka, C. Kränkel. Spectroscopic properties of Tb^{3+} as an ion for visible lasers. *Appl. Phys. B* **128**, 33 (2022).
 37. J.-H. Feng, C.-Li Hu, X. Xu, B.-X. Li, M.-J. Zhang, J.-G. Mao. AgGa_2PS_6 : A new mid-infrared nonlinear opti-

cal material with a high laser damage threshold and a large second harmonic generation response. *Chem. – A Europ. J.* **23** (46), 10978 (2017).

38. X. Huang, Q. Wu, R. Dai, J. Ning, L. Zhang, W. Wang, S. Xue, J. Yan, F. Zhang. A density functional study of the structural, electronic, optical and lattice dynamical properties of AgGaS_2 . *Results in Phys.* **35**, 105309 (2022).
39. T.-J. Wang, H.-Z. Zhang, F.-G. Wu, Z.-S. Feng, H.-Y. Zang, Z.-H. Kang, Y. Jiang, J.-Y. Gao. 3–5 μm AgGaS_2 optical parametric oscillator with prism cavity. *Laser Phys.* **19**, 377 (2009).

Одержано 27.05.26

N.M. Blashko, O.V. Marchuk,
V.M. Hreb, R.L. Bukliv, M.Ya. Rudysch

CRYSTAL CHEMISTRY, OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF $\text{R}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (R – La, Ce, Pr, Nd, Tb) SULFIDES

X-ray powder diffraction data were used to determine the crystal chemical parameters of $\text{R}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ (R – La, Ce, Pr, Nd, Tb) sulfides, which crystallize in the $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ structural type (space group (SG) P6_3). The crystal structure of these compounds is formed by an interconnected three-dimensional framework of various coordination polyhedral types, including seven-coordinated $[\text{R S}_7]$ polyhedra, mixed-occupancy $[\text{M (Fe, Ga) S}_6]$ octahedra, and $[\text{Ga S}_4]$ tetrahedra. The qualitative and quantitative elemental composition of the synthesized sulfides was confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy combined with scanning electron microscopy (EDX/SEM). Dynamic light scattering was used to characterize the particle size distribution and degree of homogeneity in colloidal systems (dispersion in isopropyl alcohol) to determine the polydispersity indices. The optical parameters of the sulfides were determined using the Tauc plot method, revealing band gaps from 1.95 to 2.50 eV for direct interband transitions and from 1.21 to 2.70 eV for indirect ones, demonstrating composition-dependent variability of the electronic structure. For the sulfides containing La and Ce, quantum-chemical modeling was performed within the framework of density functional theory (DFT; *ab initio* approach) to calculate the band structure.

Keywords: rare-earth elements (REE), energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray powder diffraction, Tauc plot method, density functional theory.