

ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ INFORMATION TECHNOLOGY, COMPUTER SCIENCE AND MANAGEMENT



УДК 538.915;538.958

Оригинальное теоретическое исследование

<https://doi.org/10.23947/2687-1653-2026-26-1-2283>

Особенности электронной структуры сложных халькогенидов, галогенидов и оксидов, определенные по результатам квантово-механических расчетов



EDN: IAAMVK

 А.А. Лаврентьев¹ , Б.В. Габрельян¹ , Туан Ву Ван^{2,3} , К.Ф. Калмыкова¹ 
¹ Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Российская Федерация² Институт вычислительной науки и искусственного интеллекта,

Университет Ван Ланг, Хошимин, Вьетнам

³ Технологическая школа, Университет Ван Ланг, Хошимин, Вьетнам✉ alavrentyev@donstu.ru

Аннотация

Введение. Современная квантовая и оптоэлектроника, нелинейная оптика предъявляют высокие требования к физико-химическим характеристикам используемых материалов. Это заставляет в том числе искать новые материалы, которые обладали бы свойствами, необходимыми в той или иной области применения. Но при таком подходе могут усложняться состав и кристаллическая структура полученных соединений. Электронная структура сложных соединений определяет их электрические, оптические, магнитные, химические свойства. Эти свойства являются индивидуальными для каждого соединения. Тем не менее, известно, что разные, но близкие по каким-то важным параметрам соединения, например изоэлектронные, обладают подобием в строении своих электронных оболочек. Накопление такой информации по отдельным соединениям и их группам приводит к необходимости обобщения полученных данных. И цель настоящей работы — рассмотреть некоторые общие характеристики электронной структуры, проявляемые группами разных соединений (халькогенидов, галогенидов и оксидов).

Материалы и методы. Предметом изучения были три группы соединений: халькогениды Tl_3TaS_4 , Tl_3PS_4 , $Sn_2P_2S_6$, $InPS_4$, Cu_2CdGeS_4 , Ag_2CdSnS_4 , Ag_2HgSnS_4 , галогениды Cs_2HgX_4 ($X = Cl, Br, I$), группа APb_2Br_5 ($A = K, Rb$) и оксиды $La_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$, $Eu_2Zr_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$. Метод исследования — квантово-механические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности с различными обменно-корреляционными потенциалами. Использовались потенциалы, позволяющие учитывать сильные корреляции d- и f-электронов и получать значение ширины запрещенной зоны, близкое к экспериментальному.

Результаты исследований. Проведены квантово-механические расчеты плотностей электронных состояний и оптических характеристик ряда халькогенидов, галогенидов и оксидов. Приведены парциальные и полные плотности электронных состояний (Densities of States — DOS). Выполнено сравнение полной плотности состояний с экспериментальными рентгеноэлектронными спектрами (X-ray photoelectron Spectra — XPS). Подтверждена адекватность результатов проведенных расчетов. Вершину валентной полосы формируют р-состояния наиболее электроотрицательных элементов (S, Se, Te, Br, O), в то время как дно валентной полосы образовано s-состояниями также электроотрицательных элементов.

Обсуждение. По результатам проведенных расчетов сделаны обобщающие выводы о сходстве в строении валентной полосы рассмотренных соединений. На примере соединения Tl_3TaS_4 показано, что в твердом теле, по сравнению с энергиями в свободном атоме, для электроотрицательных элементов энергия связи уровней значительно уменьшается, а для электроположительных — увеличивается. Редкоземельный элемент (в качестве примера взят $Eu_2Zr_2O_7$) вносит существенные дополнения в картину электронно-энергетического строения, так что

электронные состояния редкоземельного элемента (4f-, 5p-) и 5s-состояния европия (Eu) изменяют строение валентной полосы пироклора ($\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Рассчитанные в работе полные и парциальные плотности электронных состояний (DOS) сравнивались с экспериментальными рентгеновскими и рентгеноэлектронными (XPS) спектрами, которые подтвердили адекватность проведенных расчетов, при этом на рассчитанных кривых DOS имеются многочисленные элементы тонкой структуры, «замаскированные» за счет аппаратного искажения на экспериментальных кривых. Таким образом, расчет очень хорошо дополняет эксперимент, давая более детальную картину электронно-энергетического строения исследованных соединений.

Заключение. Достигнута цель исследования — рассмотрены некоторые общие характеристики электронной структуры, проявляемые группами разных соединений (халькогенидов, галогенидов и оксидов). Решены задачи выявления состояний определяющих особенности электронной структуры и оптических характеристик исследованных групп соединений. Исследование может быть использовано при моделировании новых материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: пироклоры, электронно-энергетическая структура, метод функционала плотности, обменно-корреляционные потенциалы, оптические свойства

Благодарности. Авторы выражают благодарность рецензентам, чья критическая оценка представленных материалов и высказанные предложения по их совершенствованию способствовали значительному повышению качества статьи.

Для цитирования. Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Туан Ву Ван, Калмыкова К.Ф. Особенности электронной структуры сложных халькогенидов, галогенидов и оксидов, определенные по результатам квантово-механических расчетов. *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don)*. 2026;26(1):2283. <https://doi.org/10.23947/2687-1653-2026-26-1-2283>

Original Theoretical Research

Electronic Structure Characteristics of Complex Chalcogenides, Halides, and Oxides from Quantum-Mechanical Calculations

Anatoliy A. Lavrentyev¹  , Boris V. Gabrelian¹ , Vu Van Tuan^{2,3} , Kseniya F. Kalmykova¹ 

¹ Don State Technical University, Russian Federation

² Institute of Computational Science and Artificial Intelligence, Van Lang University, Ho Chi Minh City, Socialist Republic of Vietnam

³ School of Technology, Van Lang University, Ho Chi Minh City, Socialist Republic of Vietnam

✉ alavrentyev@donstu.ru

Abstract

Introduction. Modern quantum and optoelectronics, as well as nonlinear optics, place high demands on the physical and chemical properties of the materials used. This necessitates, among other things, the search for new materials that possess the properties required for a given application. At the same time, this approach can complicate the composition and crystal structure of the resulting compounds. The electronic structure of complex compounds determines their electrical, optical, magnetic, and chemical properties. These properties are unique to each compound. However, it is known that different compounds that are similar in some important parameters, for example isoelectronic ones, exhibit similarities in the structure of their electronic shells. The accumulation of such information on individual compounds and their groups necessitates generalizing the data obtained. The research objective is to consider some general characteristics of the electronic structure exhibited by groups of different compounds (chalcogenides, halides, and oxides).

Materials and Methods. The subject of study was three groups of compounds: chalcogenides Ti_3TaS_4 , Ti_3PS_4 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, InPS_4 , $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$, $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$, halides Cs_2HgX_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), group APb_2Br_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}$), and oxides $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. The research method involved quantum-mechanical calculations within the framework of density functional theory with various exchange-correlation potentials. Potentials were used that allowed for strong correlations between d- and f-electrons and yield a band gap value close to the experimental value.

Results. Quantum-mechanical calculations of the electronic state densities and optical characteristics of a number of chalcogenides, halides, and oxides were performed. Partial and total electron densities of states (DOS) were presented. The total density of states was compared with experimental X-ray photoelectron spectra (XPS). The validity of the calculation results was confirmed. The top of the valence band was formed by the p-states of the most electronegative elements (S, Se, Te, Br, O), whereas the bottom of the valence band was formed by the s-states of these same electronegative elements.

Discussion. Based on the calculations, general conclusions were drawn regarding the similarities in the valence band structure of the compounds considered. Using the compound Tl_3TaS_4 as an example, it was shown that in a solid, compared to the energies in a free atom, the binding energy of the levels for electronegative elements was significantly reduced, while for electropositive elements, it was increased. A rare-earth element (using $Eu_2Zr_2O_7$ as an example) significantly altered the electron-energy structure, such that the electron states of the rare-earth element (4f-, 5p-) and the 5s-states of europium (Eu) altered the structure of the valence band of pyrochlore ($Eu_2Zr_2O_7$). The calculated total and partial DOS were compared with experimental X-ray and X-ray photoelectron spectra, which confirmed the accuracy of the calculations. However, the calculated DOS curves contained numerous fine-structure elements that were obscured by instrumental distortion in the experimental curves. Thus, the calculation complemented the experiment very well, providing a more detailed picture of the electron-energy structure of the studied compounds.

Conclusion. The research objective was achieved: some general characteristics of the electronic structure exhibited by groups of different compounds (chalcogenides, halides, and oxides) were examined. The problems of identifying the states that determined the features of the electronic structure and optical characteristics of the studied groups of compounds were solved. This research can be used in the modeling of new materials with desired properties.

Keywords: pyrochlores, electron-energy structure, density functional theory, exchange-correlation potentials, optical properties

Acknowledgements. The authors would like to thank the reviewers whose critical assessment of the submitted materials and suggestions for their improvement contributed to a significant increase in the quality of the article.

For Citation. Lavrentyev AA, Gabrelian BV, Vu Van Tuan, Kalmykova KF. Electronic Structure Characteristics of Complex Chalcogenides, Halides, and Oxides from Quantum-Mechanical Calculations. *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don)*. 2026;26(1):2283. <https://doi.org/10.23947/2687-1653-2026-26-1-2283>

Введение. В задачи полупроводникового материаловедения входит получение на основе квантово-механических расчетов и привлечения экспериментальных рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров достоверной информации об электронно-энергетической структуре и химической связи, а также об оптических характеристиках сложных полупроводников. Преимуществом применения расчетных моделей является возможность проведения исследований гипотетических, еще не синтезированных [1] соединений, а также отсутствие необходимости в создании подходящих образцов до начала исследований. Целью настоящей работы является обобщение результатов изучения разных групп соединений с помощью надежных, имеющих широкую апробацию вычислительных моделей. В расчетах использовались различные обменно-корреляционные потенциалы, но результаты, наиболее близкие к экспериментальным данным, были ранее получены с модифицированным Tran and Blaha потенциалом Becke-Johnsona (modified Becke-Johnson — mBJ), с добавлением Хаббардовской U-поправки на сильное взаимодействие электронов в d- и f-оболочках, а также с учетом спин-орбитального взаимодействия (Spin-Orbit Coupling — SOC), особенно для оболочек тяжелых элементов. Все ссылки на оригинальные статьи авторов сделанных приближений в расчетах можно найти в работах [1–4].

По всем исследованным соединениям проведен полномасштабный литературный обзор свойств и всех исследований электронной структуры как экспериментальными, так и теоретическими расчетными методами. Обзор показал следующее. Соединение Tl_3TaS_4 относится к материалам, используемым в устройствах, основанных на применении поверхностных акустических волн (ПАВ) [5], и находящим широкое применение в нелинейной оптике и устройствах связи, таких как мобильная телефонная и телевизионная связь [6]. Для удовлетворения современных технологических требований исследования по совершенствованию ПАВ-материалов должны продолжаться и дальше. Ранее было проведено несколько экспериментов с целью изучения края оптического поглощения, электронной структуры, особенностей химической связи в Tl_3TaS_4 [7]. Однако на точность получаемых экспериментальных значений оптической запрещенной щели, коэффициента поглощения существенно влияют трудности наблюдения d-орбиталей в широком энергетическом интервале и ряд внешних факторов [8]. Электронная структура, а также оптические свойства Tl_3TaS_4 могут быть подробно изучены на основе ab initio расчетов, которые интенсивно развивались и доказали свою способность воспроизводить достоверные свойства материалов [9]. Соединение $Eu_2Zr_2O_7$ относится к группе пирохлоров с общей формулой $A_2B_2O_7$, где A и B — металлические катионы, которые могут быть трехвалентными (Eu) и четырехвалентными (Zr) [10]. Пирохлоры обладают значительной диэлектрической проницаемостью, проявляют уникальные магнитные [11], химические, механические, электрические свойства [12]. Благодаря этому их можно использовать как керамические покрытия термобарьеров, газовых сенсоров, металлооксидных транзисторов, твердых электролитов в токсичных элементах [13], как иммобилизационных носителей актиноидов в ядерных отходах и катализаторов окислительных реакций [14]. Для создания более эффективных, надежных и функциональных устройств на основе пирохлоров [15] проводились исследования с учетом развития новых технологий в области лазерной техники, оптики и материаловедения [15]. Расчеты электронно-энергетической структуры различных пирохлоров велись и в рамках теории функционала плотности [16],

с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении локальной плотности (LDA) и обобщенного градиентного приближения (GGA). В [16] отмечалось важность учета поправки Хаббарда U при расчете энергии d - и f -состояний. Однако получить в расчетах значения ширины запрещенной щели E_g , сравнимые с экспериментальными, не удалось (расчетные значения занижены, по сравнению с экспериментальными).

Чтобы получить достоверную картину электронно-энергетических полос в исследуемом пирохлоре $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а затем рассчитать оптические характеристики этого кристалла, потребовалось использовать другие приближения к обменно-корреляционному потенциалу.

Таким образом, судя по данным представленной научной литературы, расчетов было проведено много, но они требуют улучшения используемых приближений (особенно это касается обменно-корреляционных потенциалов), вот почему в ранних работах авторами использовался потенциал Беке-Джонсона (mBJ). Кроме того, в вышеуказанных публикациях приведены для сравнения с расчетными кривыми и экспериментальные кривые рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров, полученных авторами [1] и соавторами [2–4]. Цель настоящей работы — рассмотреть характеристики электронной структуры, проявляемые группами разных соединений (халькогенидов, галогенидов и оксидов).

Материалы и методы. На основе полнопотенциального, полноэлектронного метода присоединенных плоских волн (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves — FPLAPW), реализованного в программном комплексе Wien2k [17], ранее были проведены модельные квантово-механические расчеты электронно-энергетического строения следующих трех групп полупроводниковых соединений:

- халькогенидов Tl_3TaS_4 [1], Tl_3PS_4 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, InPS_4 , $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$, $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ [2];
- галогенидов Cs_2HgX_4 (X — Cl, Br, I), группа APb_2Br_5 (A — K, Rb) [2];
- оксидов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [3]; $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) [4].

В элементарной ячейке кристалла каждый атом окружался muffin-tin сферой (mt-сфера), в результате чего весь ее объем разбивался на области, занятые mt-сферами, и остальное междусферное пространство, а затем рассчитывался кристаллический потенциал как в mt-сферах, так и в междусферье. Междусферный потенциал рассчитывался по методике, описанной в [18].

Для атомов соединения использовались следующие mt-радиусы: $R_{mt}^{\text{Eu}} = 2,24$ а.е.; $R_{mt}^{\text{Zr}} = 1,96$ а.е.; $R_{mt}^{\text{O}} = 1,77$ а.е. (а.е. — атомная единица длины).

Расчет обменно-корреляционного потенциала проводился в приближении GGA-PBE [19] или в приближении mBJ (модифицированный потенциал Беке-Джонсона [20]). В соединении $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ редкоземельный элемент Eu имеет недостроенную $4f^7$ -оболочку, и для учета сильного кулоновского взаимодействия $4f$ -электронов на одном узле использовался Хаббардовский параметр U , что привело к обменно-корреляционному потенциалу PBE + U [21] и mBJ + U [22]. Как и для других соединений с $4f$ -оболочкой, расчет ЭЭС в $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ был спин-поляризованным.

Электронная структура соединений с валентными s -, p -, d -электронами обсуждался в дальнейшем на примере соединения Tl_3TaS_4 , кристаллизующегося в кубической структуре с пространственной группой $I-43m$, и значением параметра решетки $a = 7,67$ Å [1].

Кристаллическая структура всех исследованных пирохлоров $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), соединений с валентными f -электронами одинакова и принадлежит кубической решетке с пространственной группой $\text{Fd}3m$. В расчетах $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ использовалось значение параметра решетки $a = 10,5438$ Å, координаты атомов [4] приведены в таблице 1.

Таблица 1

Координаты атомов в элементарной ячейке соединения $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Атом	Символы Вайкоффа	x/a	y/a	z/a
63 Eu	16 <i>d</i>	0,5	0,5	0,5
40 Zr	16 <i>c</i>	0	0	0
8 O1	48 <i>f</i>	$x = 0,33888$	0,125	0,125
8 O2	8 <i>b</i>	0,375	0,375	0,375

На рис. 1 показана кристаллическая структура и окружение атомов в пирохлоре $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [4].

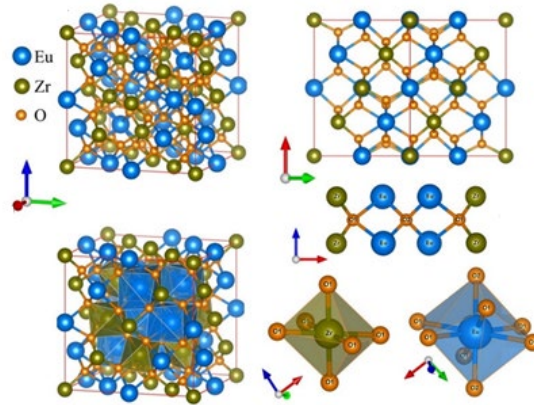


Рис. 1. Кристаллическая структура и ближайшее окружение атомов в пирохлоре $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Расстояния между атомами: $\text{Eu-O1} = 2,5224 \text{ \AA}$, $\text{Eu-O2} = 2,2828 \text{ \AA}$, $\text{Zr-O1} = 2,0858 \text{ \AA}$

По занятым электронным состояниям в валентной полосе и свободным электронным состоянием в полосе проводимости можно рассчитать комбинированную плотность состояний

$$J(\hbar\omega) = \int N(E') N(E' + \hbar\omega) dE', \quad (1)$$

и далее, используя матричные элементы перехода из валентной полосы в полосу проводимости (рассматриваются только прямые дипольные переходы с $\Delta l = 1$ соответствующих состояний отдельного атома, перекрестные переходы, как маловероятные, игнорируются), можно рассчитать мнимую часть тензора диэлектрической проницаемости [23].

$$\epsilon_2^{ij}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega m^2 \omega^2} \times \sum_{mn'\sigma} \langle kn\sigma | p_i | kn'\sigma \rangle \langle kn'\sigma | p_j | kn\sigma \rangle f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega), \quad (2)$$

где E_{kn} — собственная энергия системы с кристаллическим импульсом \vec{k} и спином σ ; m и e — масса и заряд электрона соответственно; V , p , $|kn\rangle$ — объем элементарной ячейки, оператор импульса, волновая функция кристалла, функция распределения Ферми.

Действительная часть $\epsilon_1(\omega)$ диэлектрической функции рассчитывалась по формуле Крамерса-Кронига:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3)$$

где P — главное значение интеграла.

Коэффициент поглощения $a(\omega)$, показатель преломления $n(\omega)$, коэффициент экстинкции $k(\omega)$, оптический коэффициент отражения $R(\omega)$ и спектр энергетических потерь электрона $L(\omega)$ выводятся из мнимой $\epsilon_2(\omega)$ и действительной $\epsilon_1(\omega)$ частей тензора диэлектрической проницаемости и рассчитываются, соответственно, по следующим формулам [23].

Коэффициент поглощения:

$$\alpha^{ij}(\omega) = \frac{2\omega k^{ij}(\omega)}{c}. \quad (4)$$

Показатель преломления:

$$n^{ij}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^{ij}(\omega)^2 + \epsilon_2^{ij}(\omega)^2} + \epsilon_1^{ij}(\omega) \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Коэффициент экстинкции:

$$k^{ij}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^{ij}(\omega)^2 + \epsilon_2^{ij}(\omega)^2} - \epsilon_1^{ij}(\omega) \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Оптический коэффициент отражения:

$$R^{ij}(\omega) = \frac{(n^{ij} - 1)^2 + k^{ij2}}{(n^{ij} + 1)^2 + k^{ij2}} = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1^{ij} + i\epsilon_2^{ij}} - 1}{\sqrt{\epsilon_1^{ij} + i\epsilon_2^{ij}} + 1} \right|^2. \quad (7)$$

Функция энергетических потерь:

$$L^{ij}(\omega) = -\text{Im}(\epsilon^{-1})^{ij} = \frac{\epsilon_2^{ij}(\omega)}{\epsilon_1^{ij}(\omega)^2 + \epsilon_2^{ij}(\omega)^2}. \quad (8)$$

Результаты исследования. Электронная структура соединений с валентными s-, p-, d-состояниями на примере Tl_3TaS_4 . Рассмотрены результаты исследования электронной энергетической структуры (ЭЭС) в соединении Tl_3TaS_4 из работы [1], затем сделаны некоторые обобщения по проведенным исследованиям ЭЭС вышеуказанных групп халькогенидов, галогенидов и оксидов.

На рис. 2 показано сравнение рассчитанных полной и парциальных плотностей электронных состояний с рентгеновским K- и $L_{2,3}$ -спектрами эмиссии и SK-спектром поглощения.

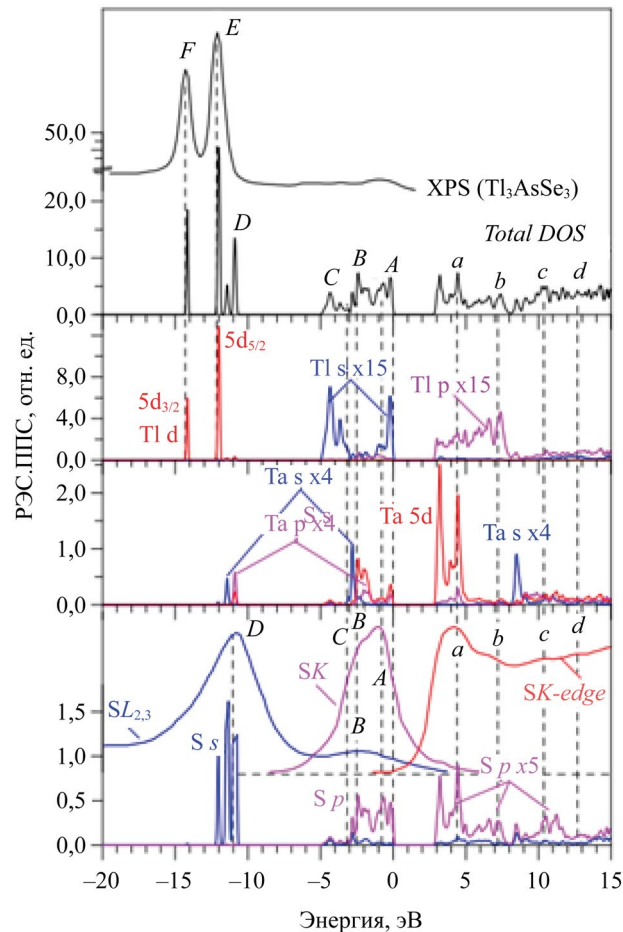


Рис. 2. Полная и парциальные плотности состояний Tl_3TaS_4 , рассчитанные методом $mBJ+U+SOC$, в сравнении с экспериментальными XPS, рентгеновскими эмиссионными $S K\beta_{1,3}$ и $S L_{2,3}$ спектрами и рентгеновским спектром $S K$ -поглощения

Рассчитанное в приближении $mBJ+U+SOC$ значение ширины запрещенной щели $E_g = 2,842$ эВ близко к экспериментальному значению $E_g = 2,7$ эВ [24].

Исходя из положения по энергии главных максимумов рентгеновских эмиссионных спектров (SK- и $SL_{2,3}$ -полос) и максимумов рассчитанных плотностей электронных состояний в полупроводниковом соединении Tl_3TaS_4 (рис. 2), была построена энергетическая диаграмма максимумов основных энергетических полос этого соединения (рис. 3) в сравнении с энергетическими уровнями в свободном атоме из работы [25], причем отсчет последних велся от вакуумного нуля. Вакуумный нуль отделен от нуля, соответствующего вершине валентной полосы (E_v) в Tl_3TaS_4 , величиной работы выхода (ϕ) и половиной ширины запрещенной полосы (E_g). Для родственных полупроводников найдены следующие значения работы выхода: для $TlAsS_4$ и Tl_3AsS_3 $\phi = 5,5$ эВ, для Tl_3AsS_4 $\phi = 5,5$ эВ [26], что позволило предположить значение $\phi = 5,5$ эВ и для Tl_3TaS_4 .

Как видно на рис. 3, наблюдается симбатное уменьшение энергии связи валентных 3p- и 3s-уровней серы, наиболее электроотрицательного (ЭО) элемента соединения Tl_3TaS_4 (ЭО = 2,44). В свободном атоме энергии связи 3p- и 3s-уровней равны $-10,36$ и $-20,20$ эВ соответственно (таблица 2), в то время как в кристалле Tl_3TaS_4 средние значения энергий максимумов полос этих состояний равны для 3p-состояний примерно $-1,5 \div -2$ эВ и для 3s-состояний $-11 \div 12$ эВ.

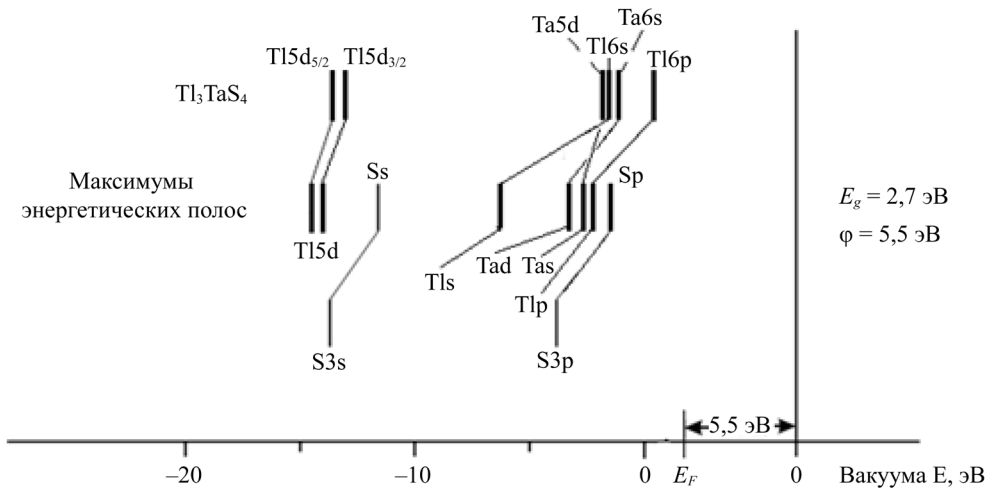


Рис. 3. Энергетические уровни в свободном атоме [25] и максимумы экспериментальных энергетических полос в полупроводниковом соединении Tl_3TaS_4 относительно вакуумного нуля. Ноль на шкале энергии соответствует вершине валентной полосы (E_v), E_F — энергия Ферми, взятая посередине запрещенной щели и на расстоянии работы выхода от вакуумного нуля

В твердом теле электронная плотность оттягивается к более электроотрицательному атому (в данном случае к сере S), что приводит к увеличению экранировки ядра этого атома, а значит, как следствие, к понижению энергии связи как 3p-уровней, так и 3s-уровней, по сравнению с их значениями в свободном атоме (таблица 2).

Таблица 2

Энергии связи валентных и полуостовных электронов в свободных атомах, входящих в соединение Tl_3TaS_4 (в эВ) [25]

16 S	$3s^2$	$3p^4$	
	M_1	M_2	
	20,20	10,36	
73 Ta	$5d^3$	$5s^2$	
	O_4	P_1	
	8,3	7,9	
81 Tl	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^1$
	$O_4 - O_5$	P_1	P_2
	21 — 19	8	6,11

Как указано в монографии Блохина [27], эффективный заряд ядер определяется не только внутренними, но и внешними по отношению к данной оболочке электронами, т. е. всеми электронами атома. Согласно этим представлениям, $Z_{эф} = Z - \sigma_1$, где σ_1 — постоянная полного экранирования. Определение постоянной экранирования не входило в задачи настоящей работы и является весьма сложной теоретической задачей.

Для иллюстрации на рис. 4 приведено схематическое изображение сдвигов внутренних уровней для положительного и отрицательного ионов, по сравнению с изолированными атомами: $hv_3 < hv_1 < hv_2$

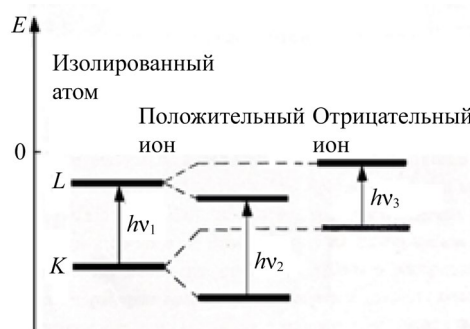


Рис. 4. Схематическое изображение химических сдвигов внутренних уровней для положительного и отрицательного ионов, по сравнению с изолированными атомами: $hv_3 < hv_1 < hv_2$

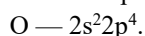
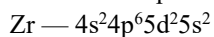
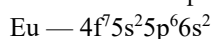
Действительно, у более электроположительных элементов в Tl_3TaS_4 , а именно Tl и Ta, энергии связи их валентных уровней увеличиваются, по сравнению с энергиями в свободном атоме (рис. 3 и таблица 2). Экранировка у Tl и Ta становится меньше за счет оттягивания электронной плотности к атому S, и это приводит к увеличению энергии связи валентных и полувалентных уровней металлов.

Подобные выводы о поведении электронных состояний можно сделать по всем исследованным соединениям (результаты опубликованы в работах [1–4]).

Таким образом, электронные р- состояния наиболее электроотрицательных атомов (S, Se, Te, Br, O) в исследуемых халькогенидах, галогенидах и оксидах формируют верхнюю часть валентной полосы, что связано с существенным уменьшением энергии связи этих состояний, по сравнению с их значениями в свободном атоме. Такое уменьшение энергии связи р- состояний можно объяснить перетеканием электронной плотности к более электроотрицательному атому, а значит, и увеличению экранировки этих состояний от ядра. Электронные s- состояния наиболее электроотрицательных атомов (S, Se, Te, Br, O) в халькогенидах, галогенидах и оксидах образуют дно валентной полосы, и их энергия связи также уменьшается, по сравнению с энергией в свободном атоме.

Электронная структура соединений с валентными f-состояниями на примере пирохлора $Eu_2Zr_2O_7$. Чтобы сделать обобщающие выводы по электронно-энергетической структуре и оптическим характеристикам пирохлоров $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) [3, 4], было рассмотрено соединение $Eu_2Zr_2O_7$.

Валентные конфигурации элементов, входящих в соединение $Eu_2Zr_2O_7$, следующие:



На рис. 5 приведены полные плотности электронных состояний со спином вверх (spin-up) и спином вниз (spin-down) для двух разных приближений: в приближении GGA-PBE+U и GGA-PBE+U+SOC с $U = 5$ эВ для 4f-состояний Eu. Добавление спин-орбитального взаимодействия (SOC) приводит к расщеплению 5p⁶-состояний Eu на 5p_{1/2} и 5p_{3/2}-состояния, а также к расщеплению 4p⁶-состояний Zr на 4p_{1/2} и 4p_{3/2}-состояния.

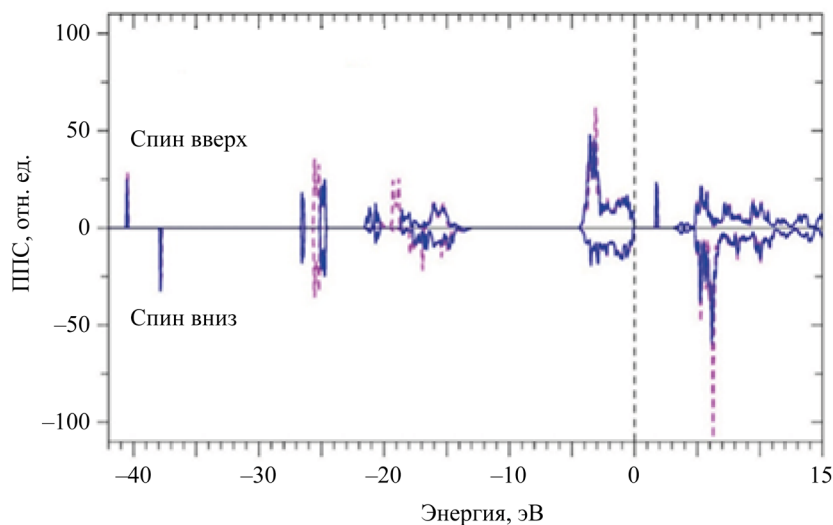


Рис. 5. Рассчитанные полные плотности электронных состояний со спином вверх (spin-up) и спином вниз (spin-down): пунктир (-----) — расчет в приближении GGA-PBE+U; сплошная линия — расчет в приближении GGA-PBE+U+SOC; $U = 5$ эВ для 4f- состояний Eu. Нуль на шкале энергии соответствует вершине валентной полосы E_v

По полным плотностям электронных состояний была проведена оценка ширины запрещенной полосы в $Eu_2Zr_2O_7$, данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Ширина запрещенных полос E_g для разных приближений расчета со спином вверх и спином вниз в $Eu_2Zr_2O_7$

Приближение	E_g , эВ	
	спин вверх	спин вниз
GGA-PBE	0	0
GGA-PBE+U	1,705	3,219
GGA-PBE+U+SOC	1,667	

Значение U для 4f-состояний Eu равно 5 эВ.

Отличие полной плотности электронных состояний со спином вверх и спином вниз на рис. 5 можно объяснить, используя парциальные плотности электронных состояний со спином вверх (рис. 6) и спином вниз (рис. 7)

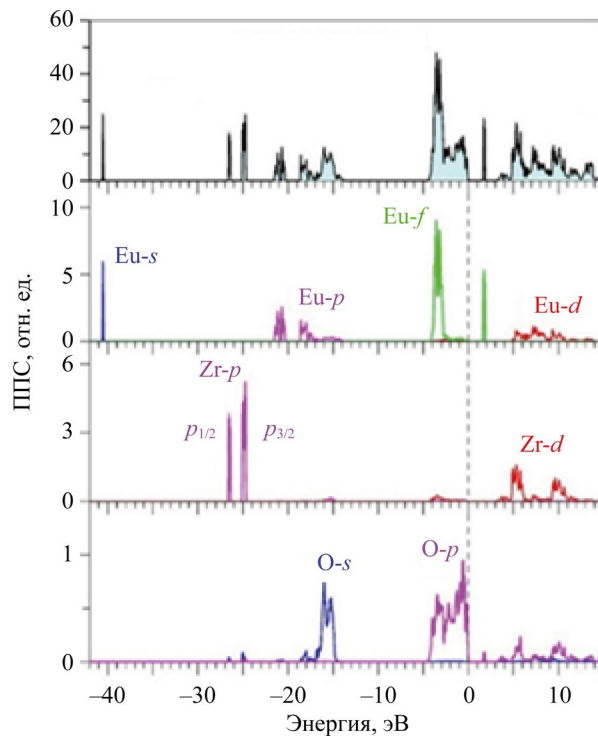


Рис. 6. Рассчитанные в приближении GGA-PBE+U+SOC полная и парциальные плотности электронных состояний для спина вверх (spin-up) в $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Нуль шкалы энергии соответствует вершине валентной полосы E_v

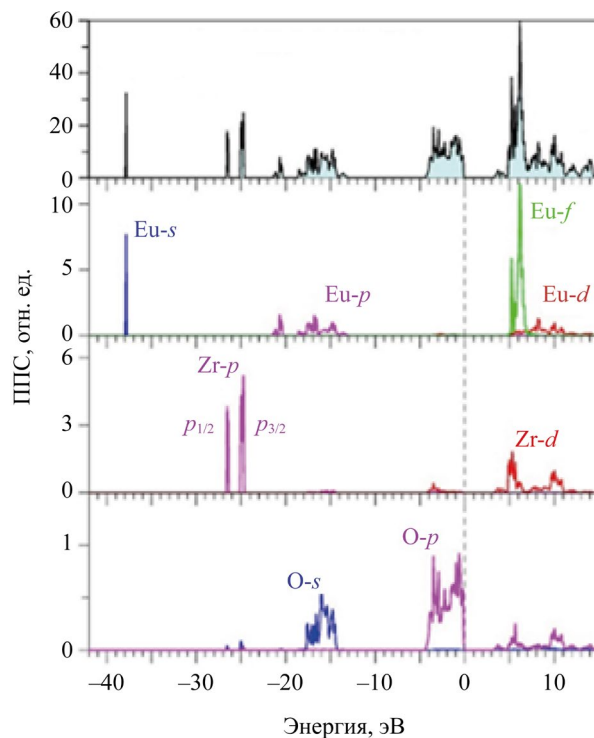


Рис. 7. Рассчитанные в приближении GGA-PBE+U+SOC полная и парциальные плотности электронных состояний для спина вниз (spin-down) в $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Нуль ширины энергии соответствует вершине валентной полосы E_v

Как видно на рис. 6 и 7, верхнюю часть валентной полосы $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ формируют в основном 2p-состояния кислорода (область от 0 до 4,5 эВ). Некоторую примесь к 2p-состояниям O дают 4d- и 5s-состояния Zr, а также 6s-состояния редкоземельного элемента Eu. Наиболее значительной примесью в верхней части валентной полосы являются 4f-состояния Eu (область от -2 до -4 эВ). В недоразобранной 4f-оболочке Eu имеется 7 электронов, спины которых выстраиваются по правилу Хунда в одном направлении: в данном расчете это спин вверх.

Спин-орбитальное расщепление (SOC) 5p-состояний Eu можно видеть и на парциальных плотностях со спином вверх и спином вниз (рис. 6 и 7). Поскольку 5p-состояния Eu углублены по отношению к 2s-состояниям O, то взаимодействие этих состояний уже не такое значительное, по сравнению с другими пирохлорами ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$).

Незанятые 4f-состояния Eu появляются в настоящем расчете в полосе проводимости и со спином вверх (узкий пик на 2 эВ) и со спином вниз (узкий пик в области от 5 до 7 эВ).

Следует отметить еще одну важную, отличную от предыдущих пирохлоров особенность — пик 4f-состояний Eu со спином вверх расщепился на два небольших пика, что связано со спин-орбитальным взаимодействием $4f^7$ -электронов. Это $4f_{5/2}$ - и $4f_{7/2}$ -состояния. У пирохлоров $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ этого не наблюдается.

Несмотря на то, что 4f-оболочка находится внутри 5s, 5p и 6s-оболочек, т. е. является внутренней оболочкой в атоме редкоземельного элемента (Nd, Sm, Eu, Gd), по энергии 4f-состояния в твердом теле, по данным настоящих расчетов, попадают в верхнюю часть валентной полосы, причем выше находятся только 6s-состояния. Объяснить такое энергетическое положение 4f-состояний можно значительным «центробежным» вкладом в потенциальную энергию: $V(r) + l(l + 1)\hbar^2/2mr^2$, поскольку у 4f-электронов самое большое значение орбитального квантового числа ($l = 3$).

Глубже по энергии находятся 2s-состояния O (область энергии от $-14,5$ до $-18,5$ эВ). Еще глубже по энергии находятся Eu 5p-состояния. Уже в атоме заполненная 5p-подоболочка Eu расщепляется за счет спин-орбитального взаимодействия (SOC) на $5p_{1/2}$ (терм O_2) с энергией 30 эВ и на $5p_{3/2}$ (терм O_3) с энергией 26 эВ, что отражено в таблице 2. Спин-орбитальное расщепление (SOC) 5p-состояний Eu можно видеть и на парциальных плотностях со спином вверх и спином вниз (рис. 6 и 7). Поскольку 5p-состояния углублены по отношению к 2s-состояниям O, то взаимодействие этих состояний уже не такое значительное, по сравнению с предыдущими пирохлорами ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Однако и в случае $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ можно отметить примешивание 2s-состояний кислорода к 5p-состояниям редкоземельного элемента Eu, что связано с ковалентностью химсвязи Eu-O2.

В области энергий 25–27 эВ расположены расщепившиеся из-за спин-орбитального взаимодействия $4p^6$ -состояния Zr. Эти состояния можно считать уже полуостовными, не участвующими в химической связи Zr и O1. Полуостовные 5s-состояния Eu оказываются самыми глуболежащими из рассчитанных в настоящей работе валентных состояний. По правилу Паули два 5s-электрона Eu имеют разное направление спина, что приводит к различию по энергии этих 5s-состояний Eu из-за действия на них магнитного поля $4f^7$ -электронов Eu. 5s-электрон Eu со спином вверх углубляется до $-40,5$ эВ, а со спином вниз имеет энергию -38 эВ. Энергетическое расщепление для этих состояний 5s-электронов $\Delta E = 2,5$ эВ.

Проведенные расчеты показали, что электронные состояния 5s-симметрии со спином вверх и со спином вниз расщепляются по энергии, что можно объяснить действием внутреннего магнитного поля 4f-электронов, спины которых выстраиваются по правилу Хунда и действуют на 5s-электроны со спином вверх и спином вниз (эффект Зеемана).

Увеличение числа 4f-электронов от 4 в Nd до 6 в Sm и до 7 в Eu ($\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) приводит к увеличению магнитного поля в 4f-оболочке и, как следствие, к увеличению расщепления 5s-состояний редкоземельного элемента со спином вверх и спином вниз (таблица 4).

Таблица 4

Величина расщепления ΔE 5s-состояний редкоземельного элемента со спином вверх и со спином вниз

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
$\Delta E = 1,5$ эВ	$\Delta E = 2,5$ эВ	$\Delta E = 3,3$ эВ

На рис. 8 приведены полные плотности электронных состояний со спином вверх и спином вниз в сравнении с экспериментальным рентгеноэлектронным спектром (XPS). Все особенности тонкой структуры XPS хорошо отражены на рассчитанных теоретически плотностях электронных состояний. Верхняя часть валентной полосы от 0 до -5 эВ формируется 2p-состояниями кислорода, что отражено на теоретической и экспериментальной кривых.

Наиболее интенсивный пик А на XPS соответствует 4f-состояниям Eu, поскольку сечение фотоионизации 4f-состояний значительно превосходит сечение фотоионизации 2p-состояний кислорода. На энергии ≈ -4 эВ находится интенсивный пик, как раз и отражающий 4f-состояния Eu.

Пологий пик В на XPS соответствует в основном 2s-состояниям кислорода, а также небольшой доле $5p_{3/2}$ -состояний Eu. Пик С на XPS в основном образован $5p_{1/2}$ -состояниями Eu с небольшой примесью 2s-состояний кислорода. Пик D на XPS соответствует расщеплению за счет спин-орбитального взаимодействия (SOC) 4p-состояний Zr. Пик D на XPS имеет явную асимметрию, что как раз и связано со спин-орбитальным расщеплением $4p^6$ -электронов на $4p_{1/2}$ и $4p_{3/2}$ -состояния.

И, наконец, широкий пологий горб E на рентгеноэлектронном спектре (XPS) образован 5s-состояниями Eu, у которых происходит расщепление электронных состояний со спином вверх и спином вниз, «замазанное» на спектре из-за аппаратного искажения.

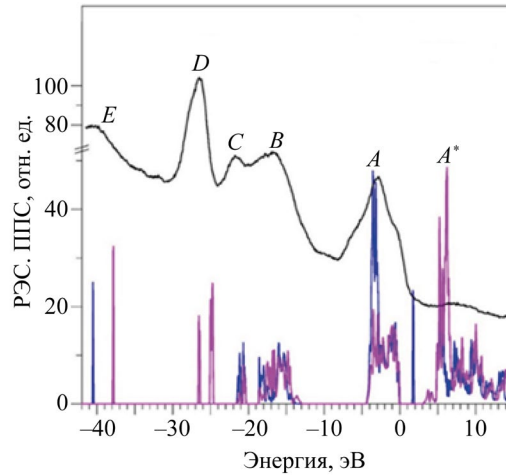


Рис. 8. Рассчитанные в приближении GGA-PBE+U+SOC полные плотности электронных состояний со спином вверх и спином вниз, в сравнении с экспериментальным рентгеноэлектронным спектром (XPS). Нуль на шкале энергии соответствует вершине валентной полосы E_v

Расчеты оптических характеристик на примере $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Выходные данные расчетов ЭЭС соединения $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а именно дисперсионные кривые $E(\vec{k})$ и плотность электронных состояний (DOS), использовались для вычисления частотно-зависимой комплексной диэлектрической функции $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. На первом этапе расчета диэлектрической функции вычислялась мнимая часть тензора диэлектрической функции $\epsilon_2(\omega)$ по формуле (2). На рис. 9 приведена мнимая часть диэлектрической функции $\epsilon_2(\omega)$ в зависимости от энергии фотона (частоты). Указаны основные пики и детали тонкой структуры кривой $\epsilon_2(\omega)$: A, B, C, D, E, F, энергии которых даны в таблице 5.

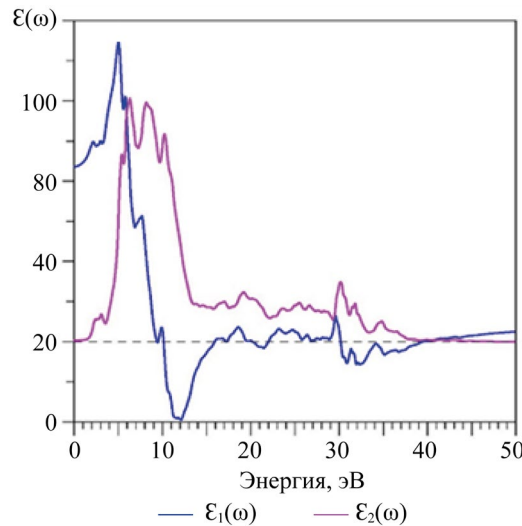


Рис. 9. Рассчитанная мнимая (ϵ_2) и действительная (ϵ_1) части диэлектрической проницаемости в $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Вместе с $\epsilon_2(\omega)$ на рис. 9 приводится график действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\omega)$, рассчитанной по формуле Крамерса–Кронига (3).

Таблица 5

Энергии выделенных пиков на мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$ (рис. 9), а также коэффициент отражения $R(0)$, показатель преломления (0) в начале отсчета энергий

А	Б	В	Г	Д	Е
5,02 эВ	8,25	10,16	19,22	25,62	30,16
$\epsilon_1(\omega)$	8,726				

$$n(0) = 2,954$$

$$R(0) = 24,423 \%$$

Как и в других исследуемых пирохлорах, в расчете $\epsilon_2(\omega)$ для $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ перекрестные переходы между атомами не учитывались. Таким образом, можно проинтерпретировать основные особенности тонкой структуры мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$ следующим образом:

A(5,02 эВ)	O	p→s
A'(6,5-7 эВ)	Eu	4f→d
Б(8,25 эВ)	O	p→s
В(10,16 эВ)	O	p→s
Г(19,22 эВ)	O	s→p
Д(25,62 эВ)	Eu	p→s
Е(30,16 эВ)	Zr	p→s
Ж(36 эВ)	Eu	p→s

Для соединения $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ по формулам (4–8) [23] рассчитывались, соответственно, коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$ (4), показатель преломления $n(\omega)$ (5), коэффициент поглощения $k(\omega)$ (6), оптический коэффициент отражения $R(\omega)$ (7) и спектр энергетических потерь электрона $L(\omega)$ (8). Вышеуказанные оптические характеристики для $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ приведены на рис. 10, 11.

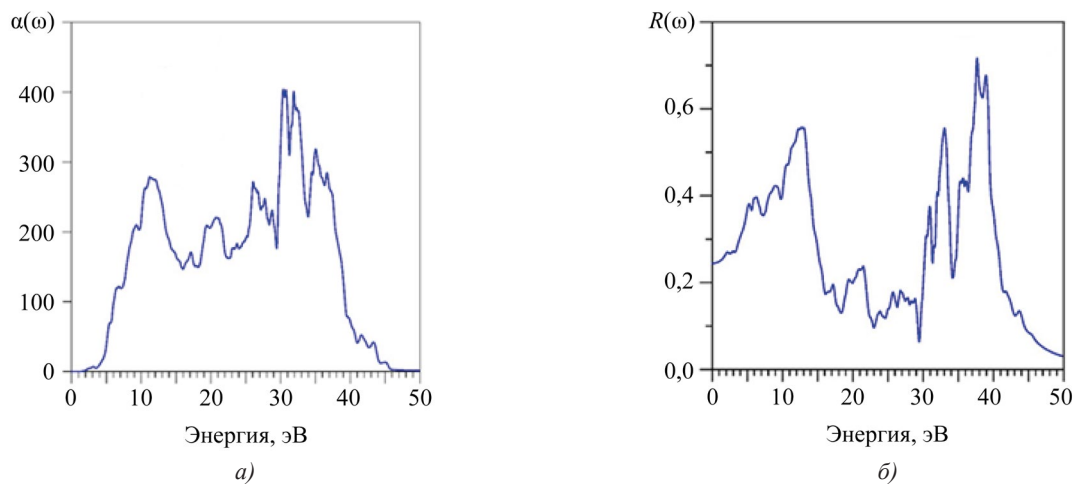


Рис. 10. Рассчитанные в $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ коэффициенты: *a* — поглощения $\alpha(\omega)$; *б* — отражения $R(\omega)$

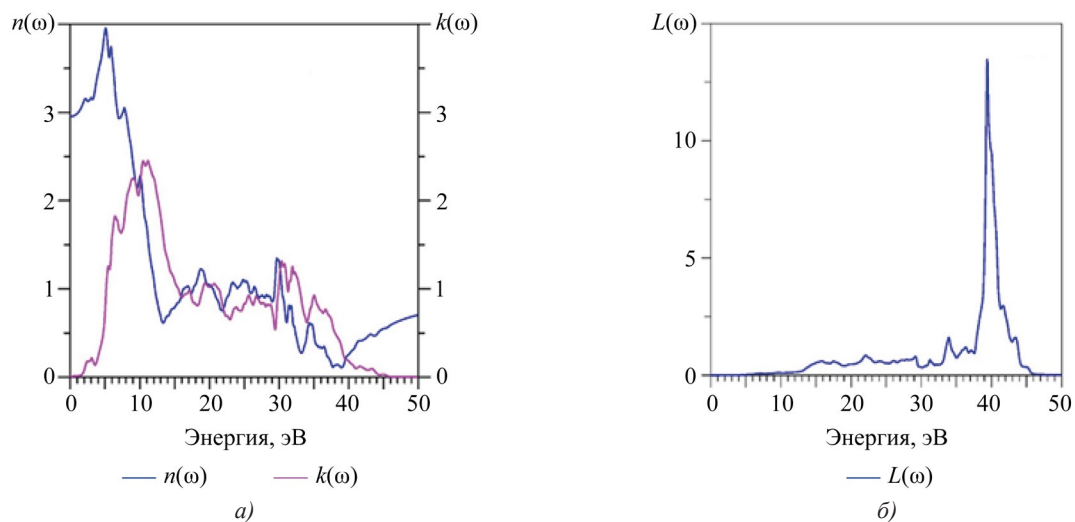


Рис. 11. Рассчитанные в $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: *a* — показатель преломления $n(\omega)$ и коэффициент экстинкции $k(\omega)$; *б* — спектр энергетических потерь электронов $L(\omega)$

Обсуждение. Во всех исследованных в данной работе группах соединений основной вклад в верхнюю часть валентной полосы дают р-состояния атомов с наибольшей электроотрицательностью (халькогены, галогены), что можно объяснить уменьшением энергии связи р-состояний халькогенов и галогенов в кристалле, по сравнению с их связью в изолированном атоме, за счет перетекания к ним электронной плотности от атомов металлов из ближайшего окружения и вызванного этим увеличения экранировки этих состояний от ядра. S-состояния этих атомов образуют дно валентной полосы.

Для соединений с атомами, содержащими f -электроны, состояния $5s$ -симметрии, обладающие разными спинами, расщепляются по энергии под воздействием внутреннего магнитного поля $4f$ -электронов.

Прикладной аспект настоящей работы связан с тем, что применение новых материалов в квантовой электронике, оптоэлектронике, нелинейной оптике определяется откликом исследуемого кристалла на воздействие электронной волны с частотой, лежащей в оптическом или в ближнем и среднем ИК-диапазоне, то есть вблизи запрещенной щели полупроводника (E_g). Отклик кристалла можно описать с помощью тензора диэлектрической проницаемости (ϵ_{ij}), расчет которого был проведен в настоящей работе для ряда сложных по составу трех- и четырехкомпонентных халькогенидов, галогенидов и оксидов. Академический интерес представляет влияние электронных состояний редкоземельного элемента, входящего в исследуемые пирохлоры, на электронно-энергетическое строение этих соединений.

Заключение. Достигнута основная цель работы — обобщены результаты исследования электронно-энергетической структуры различных групп соединений: халькогенидов Tl_3TaS_4 , Tl_3PS_4 , $Sn_2P_2S_6$, $InPS_4$, Cu_2CdGeS_4 , Ag_2CdSnS_4 , Ag_2HgSnS_4 , галогенидов Cs_2HgX_4 (X — Cl, Br, I) и APb_2Br_5 (A — K, Rb), оксидов $La_2Zr_2O_7$ и $Nd_2Zr_2O_7$ и $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$). Решены задачи определения влияния локальных парциальных электронных состояний на особенности электронной структуры исследованных соединений и их оптические свойства.

Подобные исследования важны в задачах моделирования новых материалов с заданными свойствами, так как позволяют определять, какие факторы оказывают основное влияние на возникновение таких свойств.

Список литературы / References

1. Vu Van Tuan, Lavrentyev AA, Gabrelian BV, Kalmykova KF, Sidorkin VV, Do Minh Hoat, et al. Electronic and Optical Properties of Wide Band Gap Tl_3TaS_4 : A Promising Surface Acoustic Wave Material. *Optical Materials*. 2020;99:109601. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109601>
2. Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Туан Ву Ван, Хижун О.Ю. *Электронно-энергетическая структура сложных халькогенидов и халькогалогенидов*. Монография. Ростов-на-Дону: ДГТУ; 2018. 320 с.
Lavrentyev AA, Gabrelian BV, Vu Van Tuan, Khizhun OYu. *Electron-Energy Structure of Complex Chalcogenides and Chalcogalogenides*. Monograph. Rostov-on-Don: DSTU; 2018. 320 p. (In Russ.)
3. Lavrentyev AA, Gabrelian BV, Vu Van Tuan, Kalmykova KF. *Ab initio* Calculations of the Electronic-Energy Structure and Optical Properties of Lanthanum and Neodymium Pyrozoirconates. *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don)*. 2025;25(2):129–141. <https://doi.org/10.23947/2687-1653-2025-25-2-129-141>
4. Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Туан Ву Ван, Калмыкова К.Ф. Квантово-механические расчеты электронной структуры пирохлоров $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = Sm, Eu, Gd$) в сравнении с экспериментальными рентгено-электронными спектрами. В: *Труды четырнадцатого Международного Молодежного симпозиума «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем»*, том II. Ростов-на-Дону–Таганрог: Южный федеральный университет; 2025. С. 37–48.
Lavrentyev AA, Gabrelian BV, Vu Van Tuan, Kalmykova KF. Quantum-Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Pyrochlores $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = Sm, Eu, Gd$) in Comparison with Experimental X-Ray Photoelectron Spectra. In: *Proc. XIV International Youth Symposium “Physics of Lead-Free Piezoelectric and Related Materials. Modeling of Eco-Systems”*, vol II. Rostov-on-Don – Taganrog: SFU; 2025. P. 37–48.
5. Narsingh Bahadur R Singh, Ching-Hua Su, Bradley Arnold, Fow-Sen Choa, Teja Nagaradona. Effect of Impurities and Growth Parameters on the Quality of Tl_3AsSe_3 Optical Crystal. *Optical Materials*. 2016;60:81–85. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.07.009>
6. Bouhemadou A, Allali D, Boudiaf K, AlQarni B, Bin-Omran S, Khenata R, et al. Electronic, Optical, Elastic, Thermoelectric and Thermodynamic Properties of the Spinel Oxides $ZnRh_2O_4$ and $CdRh_2O_4$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;774:299–314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.338>
7. Ewbank MD, Kowalczyk SP, Kraut EA, Harrison WA. Electronic Structure of Tl_3AsSe_3 . *Physical Review B*. 1981;24(2):926–931.
8. Reshak AH. A Novel Photocatalytic Water Splitting Solar-to-Hydrogen Energy Conversion: Non-Centrosymmetric Borate $CsZn_2B_3O_7$ Photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;741:1258–1268. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.227>
9. Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J, Laskowski R, et al. WIEN2k, an Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, rev. ed. Vienna: Vienna University of Technology; 2002. 180 p. <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/152/7/074101/485553/WIEN2k-An-APW-lo-program-for-calculating-the>
10. Chartier A, Meis C, Crocombette J, Corrales LR, Weber WJ. Atomistic Modeling of Displacement Cascades in $La_2Zr_2O_7$ Pyrochlore. *Physical Review B*. 2003;67:174102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.174102>

11. Stanek CR, Minervini L, Grimes RW. Nonstoichiometry in $A_2B_2O_7$ Pyrochlores. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(11):2792–2798. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00530.x>
12. Pirzada M, Grimes RW, Minervini L, Maguire JF, Sickafus KE. Oxygen Migration in $A_2B_2O_7$ Pyrochlores. *Solid State Ionics*. 2001;140:201–208. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00836-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00836-5)
13. Tabira Y, Withers RL, Minervini L, Grimes RW. Systematic Structural Change in Selected Rare Earth Oxide Pyrochlores as Determined by Wide-Angle CBED and a Comparison with the Results of Atomistic Computer Simulation. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000;153(1):16–25. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8712>
14. Helean KB, Ushakov SV, Brown CE, Navrotsky A, Lian J, Ewing RC, et al. Formation Enthalpies of Rare Earth Titanate Pyrochlores. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004;177(6):1852–1866. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.01.009>
15. Chen J, Lian J, Wang LM, Ewing RC, Wang RG, Pan W. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Disorder in $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ Pyrochlores. *Physical Review Letters*. 2002;88:105901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.105901>
16. Jing Feng, Bing Xiao, Chunlei Wan, Zheng Xiao Qu, Zheng-hong Huang, Jingchao Chen, et al. Electronic Structure, Mechanical Properties and Thermal Conductivity of $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu$ and Gd) Pyrochlore. *Acta Materialia*. 2011;59(4):1742–1760. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.041>
17. Blaha P, Schwarz K, Tran F, Laskowski R, Madsen GKH, Marks LD. WIEN2k: an APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids. *Journal of Chemical Physics*. 2020;152(7):074101. <http://users.df.uba.ar/llois/NANO/usersguide.pdf>
18. Weinert M. Solution of Poisson Equation beyond Ewald-Type Method. *Journal of Mathematical Physics*. 1981;22(11):2433–2439. <https://doi.org/10.1063/1.524800>
19. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. 1996;77(18):3865–3869. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
20. Becke AD, Johnson ER. A Simple Effective Potential for Exchange. *Journal of Chemical Physics*. 2006;124(22):221101. <https://doi.org/10.1063/1.2213970>
21. Anisimov VI, Poteryaev AV, Korotin MA, Anokhin AO, Kotliar G. First-Principles Calculations of the Electronic Structure and Spectra of Strongly Correlated Systems: Dynamical Mean-Field Theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997;9(35):7359–7367. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/35/010>
22. Koller D, Tran F, Blaha P. Improving the Modified Becke-Johnson Exchange Potential. *Physical Review B*. 2012;85:155109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155109>
23. Ambrosch-Draxl C, Sofo JO. Linear Optical Properties of Solids within the Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method. *Computer Physics Communications*. 2006;175(1):1–14. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005>
24. Čermák K. Optical Absorption Edge of Tl_3VS_4 and Tl_3TaS_4 . *Czechoslovak Journal of Physics B*. 1984;34(1):88–93. <https://doi.org/10.1007/BF01590484>
25. Lotz W. Electron Binding Energies in Free Atoms. *Journal of the Optical Society of America*. 1970;60(2):206–210. <https://doi.org/10.1364/JOSA.60.000206>
26. Спесивых А.А., Бенц В.М., Богданова А.В. Фотоэмиссионные исследования энергетической структуры Tl_3AsS_4 . *Известия вузов. Серия физика*. 1981;24(4):110–112.
Spesivykh AA, Benz VM, Bogdanova AV. Photoemission Studies on the Energy Structure of Tl_3AsS_4 . *Russian Physics Journal*. 1981;24(4):110–112. (In Russ.)
27. Блохин М.А. *Физика рентгеновских лучей*. Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы; 1957. 518 с.
Blokhin MA. *X-ray Physics*. Moscow: Gosudarstvennoe izdatel'stvo tekhniko-teoreticheskoi literatury; 1957. 518 p. (In Russ.)

Об авторах:

Анатолий Александрович Лаврентьев, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Электротехника и электроника» Донского государственного технического университета (344003, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), [SPIN-код](#), [ORCID](#), [ScopusID](#), [ResearchGate](#), alavrentyev@donstu.ru

Борис Витальевич Габрельян, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Программное обеспечение вычислительной техники и автоматизированных систем» Донского государственного технического университета (344003, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), [SPIN-код](#), [ORCID](#), [ScopusID](#), [ResearcherID](#), boris.gabrelian@gmail.com

Ву Ван Туан, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории вычислительной физики Института вычислительной науки и искусственного интеллекта Университета Ван Ланг (Социалистическая Республика Вьетнам, г. Хошимин), [ORCID](#), [ScopusID](#), vuvan.tuan@mail.ru

Ксения Федоровна Калмыкова, старший преподаватель кафедры «Электротехника и электроника» Донского государственного технического университета (344003, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), [SPIN-код](#), [ORCID](#), [ScopusID](#), [ResearchGate](#), 16ksy16@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

А.А. Лаврентьев: разработка концепции, научное руководство, административное руководство исследовательским проектом.

Б.В. Габрельян: разработка методологии, формальный анализ, курирование данных, валидация результатов.

Ву Ван Туан: предоставление ресурсов, валидация результатов, написание черновика рукописи.

К.Ф. Калмыкова: формальный анализ, написание рукописи.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

About the Authors:

Anatoliy A. Lavrentyev, Dr.Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Electrical Engineering and Electronics Department, Don State Technical University (1, Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344000, Russian Federation), [SPIN-code](#), [ORCID](#), [ScopusID](#), [ResearchGate](#), alavrentyev@donstu.ru

Boris V. Gabrelian, Cand.Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Computer and Automated Systems Software Department, Don State Technical University (1, Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344000, Russian Federation), [SPIN-code](#), [ORCID](#), [ScopusID](#), [ResearcherID](#), boris.gabrelian@gmail.com

Vu Van Tuan, Cand.Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher at the Laboratory of Computational Physics, Institute of Computational Science and Artificial Intelligence, Van Lang University (69/68, Dang Thuy Tram, Binh Loi Trung Ward, Ho Chi Minh City, Socialist Republic of Vietnam), [ORCID](#), [ScopusID](#), vuvan.tuan@mail.ru

Kseniya F. Kalmykova, Senior Lecturer of the Electrical Engineering and Electronics Department, Don State Technical University (1, Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344000, Russian Federation), [SPIN-code](#), [ORCID](#), [ScopusID](#), [ResearchGate](#), 16ksy16@mail.ru

Claimed Contributorship:

AA Lavrentyev: conceptualization, supervision, project administration.

BV Gabrelian: methodology, formal analysis, data curation, validation.

Vu Van Tuan: resources, validation, writing – original draft preparation.

KF Kalmykova: formal analysis, writing.

Поступила в редакцию / Received 15.01.2026

Поступила после рецензирования / Reviewed 06.02.2026

Принята к публикации / Accepted 18.02.2026