

УДК: 546.57+546.18+546.23+548.3+535.915

Сабов В.І., PhD., Погодін А.І., к.х.н., доц., Сабов М.Ю., к.х.н., доц.,  
Барчій І.Є., д.х.н., проф., Студеняк Я.І., к.х.н., доц., Гаврильцо Г.Ю., асп.,  
Стерчо О.О., студ.

## ВИВЧЕННЯ ЗОННОЇ СТРУКТУРИ $\text{Ag}_2\text{Se}$ , $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Ужгородський національний університет, Україна, м.Ужгород, вул.Підгірна 46,  
igor.barchiy@uzhnu.edu.ua

Рентгенівським методом порошку проведено вивчення кристалічної структури сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ . Кристалохімічні структурні розрахунки з використанням програмного комплексу EXPO–CCP14 показали, що сполука  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  кристалізується у тригональній сингонії, ПГ  $R\bar{3}$ , параметри елементарної комірки  $a = 6.61573 \text{ \AA}$ ,  $c = 39.86223 \text{ \AA}$ ,  $V = 1510.94 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ .

Здійснено кристалохімічний аналіз структур складних селенідів  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ . Сполука  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (низькотемпературна модифікація) кристалізується в орторомбічній сингонії ( $P2_12_12_1$ ). Катіони  $\text{Ag}^+$  зв'язані у 3-координатній геометрії з трьома еквівалентними аніонами  $\text{Se}^{2-}$ . Аніони  $\text{Se}^{2-}$  координують навколо себе шість  $\text{Ag}^+$ .  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  кристалізується в орторомбічній сингонії ( $Pnma$ ) із слабо вираженою шаруватою 2D-структурою. Катіони  $\text{Sb}^{3+}$  знаходяться у двох нееквівалентних позиціях: у першій утворює деформовані октаедри  $[\text{SbSe}_6]$ , у другій квадратні піраміди  $[\text{SbSe}_5]$ . Кристалічна структура сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  ( $R\bar{3}$ ) характеризується утворенням шарів із аніонних груп атомів  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ . У просторі між аніонними групами по чергово розміщуються катіони  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , які знаходяться в октаедричній координації з  $\text{Se}^{2-}$ . Катіони  $\text{Sb}^{3+}$  розташовані на одній площині з центрами зв'язків P–P аніонних груп  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , катіони  $\text{Ag}^+$  у незначній мірі зміщені відносно даної площини.

Вивчення оптичних спектрів поглинання монокристалу  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  показало, що для нього характерним є прямозонний дозволений тип провідності, ширина забороненої зони становить  $E_g = 1.49 \text{ eV}$  (методом Тауца на основі  $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$   $E_g = 1.48 \text{ eV}$ ). *Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури з використанням програмного пакету Quantum Espresso (QE) на основі теорії функціоналу густини (DFT) показали, що складні селеніди  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  характеризується прямозонним типом провідності, ширина оптичної забороненої зони  $E_g = 0.05 \text{ eV}$  ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ),  $E_g = 0.87 \text{ eV}$  ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ),  $E_g = 1.42 \text{ eV}$  ( $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ), енергія Фермі  $E_{\text{Фермі}} = 9.75 \text{ eV}$  ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ),  $E_{\text{Фермі}} = 6.12 \text{ eV}$  ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ),  $E_{\text{Фермі}} = 5.34 \text{ eV}$  ( $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ). Оптична заборонена зона ( $E_g$ ) сполук  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  формується переходами електронів  $\text{Se } 4p \rightarrow \text{Sb } 5p$ , для сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$   $\text{Se } 4p \rightarrow \text{Ag } 5s$ .

**Ключові слова:** селеніди; кристалічна структура; *Ab initio* розрахунки; зонна структура.

Основним науковим завданням сучасного матеріалознавства, яке стимулюється розвитком високих технологій, є пошук нових функціональних матеріалів з комплексом необхідних електрофізичних, оптичних властивостей. Серед великого класу напівпровідникових сполук складні халькогенідні матеріали знайшли практичне використання в якості робочих елементів термоелектрики та фотовольтики [1-7]. В останні роки особлива увага приділяється складним гексеселенодифосфатним сполукам типу  $\text{M}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , які завдяки своїй кристалічній

структурі характеризуються анізотропію фізичних властивостей та володіють перспективними властивостями – феромагнітними, термоелектричними, оптичними [8-12]. Ізовалентна заміна у складі сполук  $\text{M}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  металу  $\text{M}^{2+}$  на два різнойменні катіони  $\text{M1}^+$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ) та  $\text{M2}^{3+}$  ( $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , перехідні метали  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ) дозволяє розширити коло нових матеріалів та покращити їх властивості.

Подвійна система  $\text{Ag-Se}$  характеризується утворенням при

співвідношенні 2:1 проміжної бінарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (плавиться конгруентно при  $1170\text{ K}$ ) [13-15]. Одержують  $\text{Ag}_2\text{Se}$  шляхом прямого синтезу у вакуумованих кварцових ампулах у стехіометричних кількостях вихідних елементарних компонентів при  $1203\text{ K}$  з подальшим охолодженням розплаву [13]. Кристалізується у орторомбічній сингонії ( $P2_12_12_1$ ) [16], за температур вищих ніж  $400\text{ K}$  утворює кристали кубічної сингонії ( $Im\bar{3}m$ ) [17]. Функціональні матеріали на основі аргентум (I) селеніду характеризуються високими показниками іонної провідності за рахунок розупорядкування іонів  $\text{Ag}^+$  у катіонній підґратці, вищими значеннями іонності зв'язків  $\text{Ag-Se}$  відносно  $\text{M-Te}$ . Це робить їх перспективними термоелектричними матеріалами для генерації електричної енергії з тепла та фотовольтики [18-20].

Система  $\text{Sb-Se}$  характеризується утворенням однієї сполуки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , яка плавиться конгруентно при  $863\text{ K}$  [21].  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  кристалізується в орторомбічній сингонії ( $Pnma$ ) [22,23]. Подвійні напівпровідники  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  є перспективними поглинаючими матеріалами фотоелектричних елементів завдяки їхнім привабливим анізотропним оптикоелектронним властивостям [24-26]. Отримані тонкоплівкові сонячні елементи на основі  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  дають ефективність перетворення потужності  $10.12\%$  завдяки пригніченій рекомбінації носіїв, хорошому транспорту та екстракції носіїв.

Представники класу гексаселенодифосфатів  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ , (похідні від  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ) володіють спектром нелінійно-оптичних, сцинтиляційних, фотокаталітичних властивостей [12,27-31].

З метою встановлення закономірностей зміни зонної структури при переході від подвійних аргентум- та стибій-вмісних селенідів до почетверної сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  у даній роботі представлені результати аналізу їх кристалохімічних характеристик та вивчення електронної будови.

### Експериментальна частина

Для сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  ідентифікацію проведено рентгенівським методом порошку на автоматичному дифрактометрі ДРОН 4-07 (випромінювання  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\text{Ni}$ -фільтр, діапазон

сканування  $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , крок сканування  $0.05$ , час експозиції в точці  $10\text{ сек}$ ). Кристалохімічні розрахунки будови сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  здійснювали з використанням програмного комплексу EXPO-CCP14 [32], аналіз даних з використанням комплексу програм Vesta 3 [33] та Daimond 2 [34].

Сpektри пропускання одержували на спектрофотометрі Shimadzu UV-2600 (програмне забезпечення UVProbe) з інтегруючою сферою ISR-2600Plus, діапазон вимірювання  $220 \div 1400\text{ нм}$ , крок сканування  $1\text{ нм}$ . Для встановлення значень ширини забороненої зони використовували метод Тауца [35]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

де  $h$  – постійна Планка,  $\nu$  – частота фотону,  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання,  $E_g$  – ширина забороненої зони,  $A$  – константа пропорційності.

*Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури всіх сполук здійснювали за допомогою програми Quantum Espresso (QE), який містить основні пакети обчислень електронної структури в межах теорії функціоналу густини (DFT) [36,37]. Геометричну оптимізацію структури сполук здійснювали ітераційним методом самоузгодженого поля (SCF) на основі алгоритму Брюдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS). Для реалізації розрахунків використовували програму BURAI 1.3.2 з відкритим кодом, яка є графічним інтерфейсом (GUI) Quantum Espresso для Windows.

### Результати та їх обговорення

Дослідження кристалічної структури  $\text{Ag}_2\text{Se}$  представлені в роботах [16,17],  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [22,23]. У таблиці 1 наведено кристалохімічні параметри складних селенідів, на Рис.1 представлено будову їх елементарних комірок.

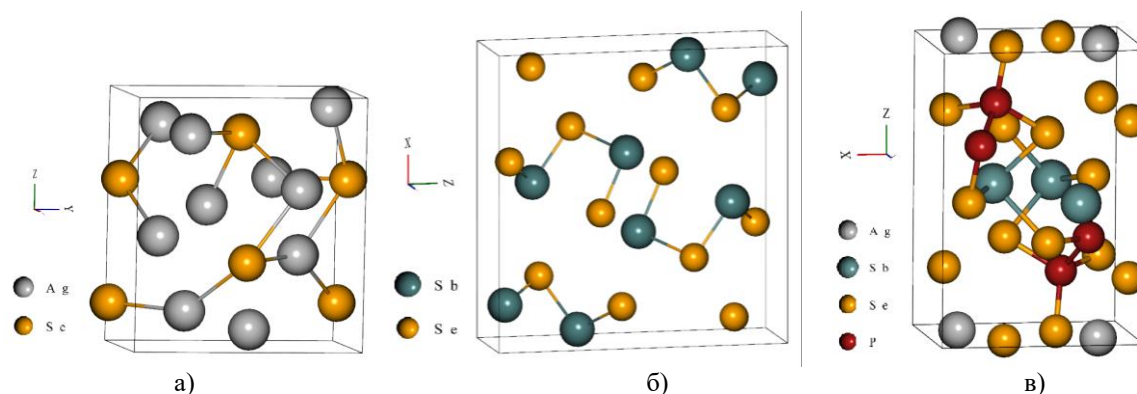
Аналіз кристалохімічних даних показав, що у кристалічній ґратці нтм- $\text{Ag}_2\text{Se}$  ( $P 2_12_12_1$ ) існують дві нееквівалентні позиції, які займають катіони  $\text{Ag}^+$  (Рис.2). У першій  $\text{Ag}1$  зв'язаний у 3-координатній геометрії з трьома еквівалентними аніонами  $\text{Se}^{2-}$  (міжатомні відстані зв'язків  $\text{Ag-Se}$  складають  $2.658 \div 2.861\text{ \AA}$ ). У другій позиції  $\text{Ag}2$

зв'язаний у 3-координатній геометрії з трьома еквівалентними аніонами  $\text{Se}^{2-}$  (міжатомні відстані зв'язків Ag–Se складають

2.686÷2.798 Å).  $\text{Se}^{2-}$  зв'язаний у 6-координатній геометрії з шістьма катіонами  $\text{Ag}^+$ .

**Таблиця 1.** Кристалохімічні структурні параметри сполук  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ .

Сполука	Сингонія	Пр.гр.	Параметри елементарної комірки
нтм- $\text{Ag}_2\text{Se}$ [16]	орторомбічна	$P2_12_12_1$	$a=4.45 \text{ \AA}$ , $b=7.08 \text{ \AA}$ , $c=7.66 \text{ \AA}$ , $V=241.28 \text{ \AA}^3$ , $Z=4$
втм- $\text{Ag}_2\text{Se}$ [17]	кубічна	$Im\bar{3}m$	$a=5.4 \text{ \AA}$ , $V=128.25 \text{ \AA}^3$ , $Z=2$
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ [22,23]	орторомбічна	$Pnma$	$a=11.794(1) \text{ \AA}$ , $b=3.986(1) \text{ \AA}$ , $c=11.648(1) \text{ \AA}$ , $V=547.58 \text{ \AA}^3$ , $Z=4$
$\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$	тригональна	$R\bar{3}$	$a = 6.61573 \text{ \AA}$ , $c = 39.86223 \text{ \AA}$ , $V=1510.94 \text{ \AA}^3$ , $Z=6$



**Рис.1.** Будова елементарної комірки сполук нтм- $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  кристалізується в орторомбічній сингонії (Рис.1). Структура є 2D-вимірною, слабо шаруватою і складається з двох шарів  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , орієнтованих у напрямку (0,1,0).  $\text{Sb}^{3+}$  знаходиться у двох нееквівалентних позиціях. У першій позиції  $\text{Sb}^{3+}$  зв'язується з шістьма аніонами  $\text{Se}^{2-}$ , утворюючи спотворені октаедри  $\text{SbSe}_6$ , які мають спільні кути з двома еквівалентними квадратними пірамідами  $\text{SbSe}_5$ , ребра з чотирма еквівалентними октаедрами  $\text{SbSe}_6$  і ребра з трьома еквівалентними квадратними пірамідами  $\text{SbSe}_5$ . Довжина відстаней зв'язку Sb–Se складає 2.663÷3.215 Å (Рис.2). У другій позиції  $\text{Sb}^{3+}$  зв'язується з п'ятьма аніонами  $\text{Se}^{2-}$ , утворюючи квадратні піраміди  $\text{SbSe}_5$ , які мають спільні кути з двома еквівалентними октаедрами  $[\text{SbSe}_6]$ , ребра з трьома еквівалентними октаедрами  $\text{SbSe}_6$  і ребра з чотирма еквівалентними квадратними пірамідами  $[\text{SbSe}_5]$ . Міжатомні відстані зв'язку Sb–Se знаходяться в діапазоні від 2.589÷3.007 Å. Селен знаходиться у трьох нееквівалентних позиціях. У першій та другій позиціях  $\text{Se}^{2-}$  зв'язаний у 3-координатній геометрії з трьома еквівалентними катіонами  $\text{Sb}^{3+}$ . У третій позиції  $\text{Se}^{2-}$  зв'язується з

п'ятьма катіонами  $\text{Sb}^{3+}$ , утворюючи викривлені квадратні піраміди  $\text{SeSb}_5$  зі спільними краями (Рис.3).

Кристалохімічні розрахунки будови сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  здійснювали з використанням програмного комплексу EXPO–CCP14. Розраховані параметри кристалічної ґратки представлені в таблиці 1, просторове укладання катіонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  та аніонної  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  групи, координаційне оточення атомів Ag, Sb, P та міжатомні відстані у кристалічній ґратці на Рис.5. Проведені розрахунки показали, що сполука  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  кристалізується в тригональній сингонії ( $R\bar{3}$ ). Атоми аргентуму, стибію і двох типів фосфору займають різні позиції 6c Вускофф, тоді як атомами селену заповнюють дві різні позиції 18f (таблиця 2).

У кристалічній структурі сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  можна виділити аніонну групу атомів  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  у вигляді двох зрощених тетрадрів, які утворюють шари вздовж осі y (Рис.5). Катіони  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  розташовуються всередині шарів по чергово в просторі між аніонними групами. Міжатомні відстані між атомами P–Se у зрощених тетрадрах  $[\text{P}_2\text{Se}_6]$  різняться (відстань P–Se1 2.321 Å, P–Se2

2.478 Å), що пов'язано із різним оточенням  $\text{Se}^{2-}$  катіонами  $\text{Ag}^+$  та  $\text{Sb}^{3+}$  і вказує на трансплив у системі зв'язків P–Se–Ag та P–Se–Sb. Катіони  $\text{Sb}^{3+}$  знаходяться на межі поділу тетраедричних та октаедричних порожнин, катіони  $\text{Ag}^+$  зміщуються в бік октаедричних порожнин. Катіони  $\text{Sb}^{3+}$  розташовані на одній площині з центрами зв'язків P–P аніонних груп  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , катіони  $\text{Ag}^+$  зміщені у

незначній мірі відносно даної площини. Катіони  $\text{Sb}^{3+}$  координують навколо себе шість іонів  $\text{Se}^{2-}$ , міжатомні відстані складають Sb–Se 2.683÷2.817 Å. Катіони  $\text{Ag}^+$  також координують навколо себе шість іонів  $\text{Se}^{2-}$  утворюючи дещо деформований октаедр, міжатомні відстані складають Ag–Se 2.762÷2.999 Å (Рис.5).

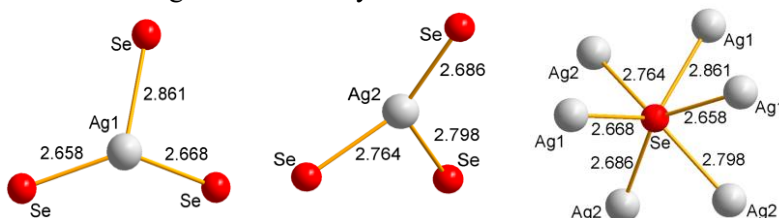


Рис.2. Координаційне оточення атомів Ag, Se та міжатомні відстані у кристалічній ґратці сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$

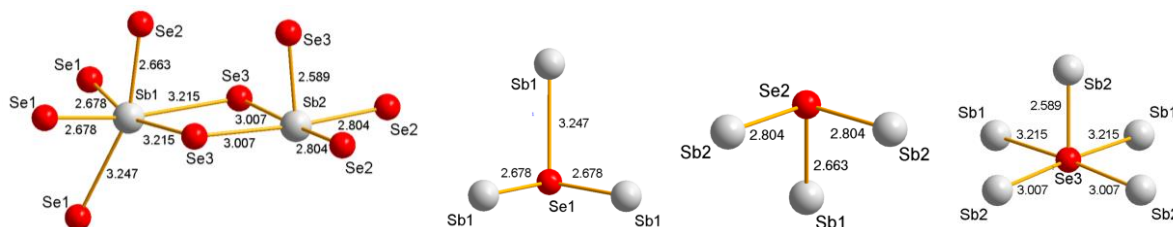


Рис.3. Координаційне оточення атомів Sb, Se та міжатомні відстані у кристалічній ґратці сполуки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Таблиця.2. Параметри та теплові поправки атомів у структурі сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  ( $R-3$ , фактори збіжності  $R_p=4.028$ ,  $R_{wp}=5.585$ ).

Атом	Позиція	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(is/eq)$	SOF
Ag1	6c	0.3333	0.6667	0.0860	5.363	1.000
Sb1	6c	0.0000	0.0000	0.0910	6.380	1.000
Se1	18f	0.3260	0.3350	0.1288	0.500	1.000
Se2	18f	0.3207	0.0142	0.0395	0.500	1.000
P1	6c	0.6667	0.3333	0.0689	0.500	1.000
P2	6c	0.6667	0.3333	0.1171	0.500	1.000

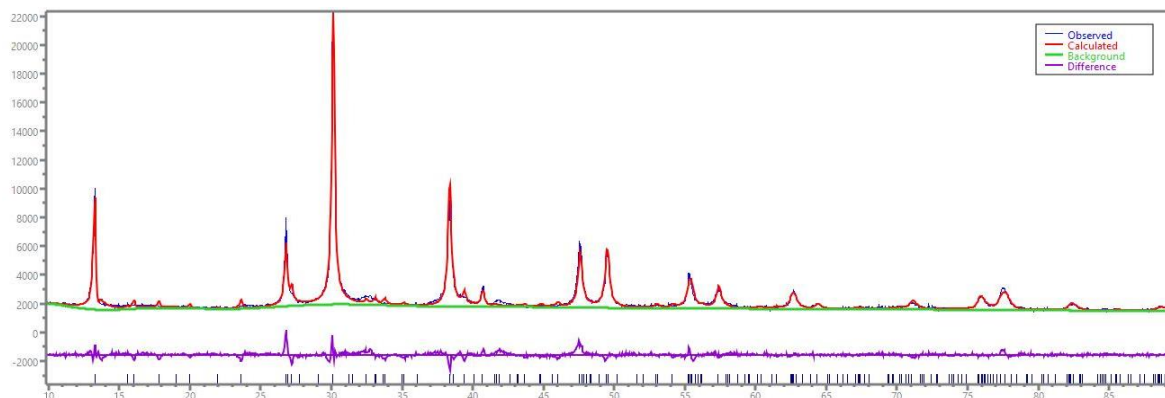


Рис.4. Експериментальна (синя), теоретична (червона) та різницева (фіолетова) дифрактограми сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  ( $R-3$ )

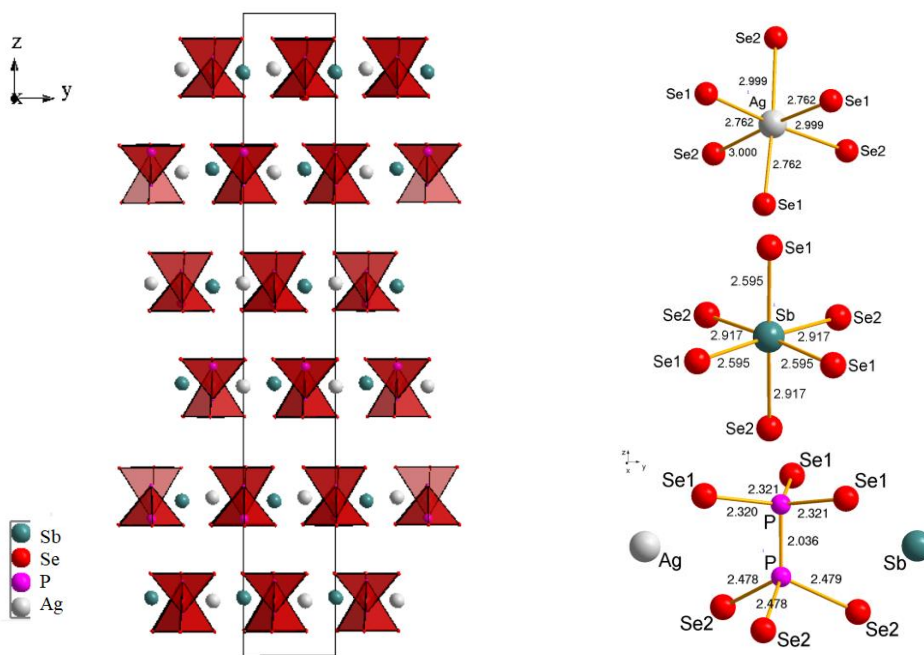


Рис.5. Просторове укладання катіонів  $Ag^+$ ,  $Sb^{3+}$  та аніонної  $[P_2Se_6]^{4-}$  групи, координаційне оточення атомів Ag, Sb, P та міжатомні відстані у кристалічній ґратці сполуки  $AgSbP_2Se_6$

При переході від  $Ag_2Se$  до  $AgSbP_2Se_6$  спостерігається незначне зростання довжини зв'язків Ag–Se від  $2.658\div 2.861$  Å до  $2.762\div 2.999$  Å відповідно, що приводить до збільшення вкладу іонної складової. При переході від  $Sb_2Se_3$  до  $AgSbP_2Se_6$  спостерігається зменшення довжини зв'язків Sb–Se від  $2.589\div 3.215$  Å до  $2.595\div 2.917$  Å відповідно, що приводить до зростання ковалентності зв'язків.

На одержаних монокристалічних зрізках  $AgSbP_2Se_6$  [30] було проведено дослідження спектрів поглинання на двопробному спектрофотометрі Shimadzu UV-2600. Експериментальні дослідження

оптичних спектрів в області поглинання дають інформацію щодо енергетичного спектру електронів поблизу країв зони провідності і забороненої зони.

На Рис.6а представлена графічна залежність спектру поглинання від довжини хвилі  $T = f(\lambda)$  сполуки  $AgSbP_2Se_6$ . На графіку є один злам при довжині хвилі 831 нм, який характеризує міжзонні оптичні переходи електронів з валентної зони (ВЗ) до зони провідності (ЗП). Експериментальні розрахунки показали, що оптична ширина забороненої зони становить  $E_g = 1.49$  eV.

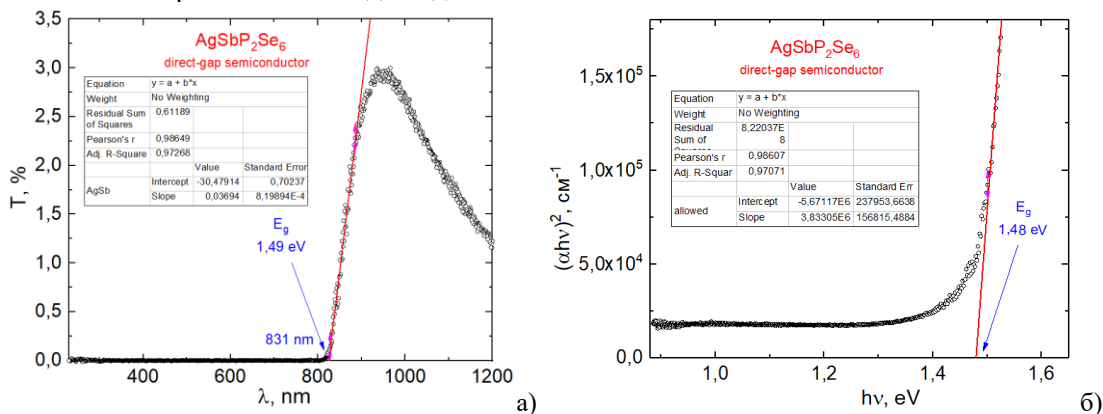


Рис.6. Спектри пропускання сполуки  $AgSbP_2Se_6$

У результаті порівняння енергетичного положення краю оптичного поглинання методом Тауца (Рис.6б)  $(ah\nu)^2=f(h\nu)$  встановлено, що ширина забороненої зони становить  $E_g=1.48$  eV і характеризується прямими дозволеними оптичними переходами.

*Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури проводили з використанням програмного пакету Quantum Espresso (QE), який здійснює обчислення електронної структури в межах теорії функціоналу густини [36,37].

Необхідно відмітити, що використання стандартних наближень для обмінно-кореляційної взаємодії методами апроксимації локальної густини (LDA), узагальненого градієнтного наближення (GGA) для квантово-хімічних розрахунків не дає адекватного опису шаруватих структур з вираженою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією в неорганічних речовинах [38,39]. Тому для коректних розрахунків слід використовувати більш точні функціонали Пердю-Берка-Ернзергофа (PBE) [40] та Пердю-Ванга (PW) [41].

QE характеризується покращеною точністю DFT розрахунків завдяки використанню нелокально-адитивних функціоналів кінетичної енергії (LMGP), кореляційних функціоналів rVV10 і vdW-DF, «деорбіталізованих» мета-функцій GGA (SCAN-L) [42].

Геометричну оптимізацію структур складних селенідів проводили на основі ітераційного методу самоузгодженого поля (SCF) з використанням алгоритму Брюдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно, який призначений для знаходження локального максимуму/мінімуму нелінійного функціоналу без обмежень. Основні параметри SCF: обмеження енергії хвильової функції 340.14 eV, ліміт збіжності по енергії  $13.61 \times 10^{-6}$  eV, заповнюваність – гаусове розмиття з шириною 0.14 eV, поріг збіжності іонної оптимізації  $13.61 \times 10^{-3}$  eV. Основні параметри BFGS: критерій збіжності по енергії  $13.61 \times 10^{-4}$  eV, сили  $25.71 \times 10^{-3}$  eV/Å. Зонну структуру подвійних сполук  $Ag_2Se$ ,  $Sb_2Se_3$  розраховували вздовж ліній, що з'єднують високі точки симетрії  $\Gamma-X-S-Y-\Gamma-Z-U-R-T-Z|Y-T|U-X|S-R$ , сполуки  $AgSbP_2Se_6$  ( $\Gamma-Y-D-Z|X-A$ ) першої зони Бріллюена (Рис.7).

Проведені теоретичні розрахунки зонної структури, загальної густини станів (DOS) (Рис.8) дали можливість визначити криві розподілу енергії електронних станів у валентній зоні (ВЗ) та зоні провідності (ЗП), тип провідності, значення енергії кристалічної комірки ( $E_{кр}$ ), енергії Фермі ( $E_{Фермі}$ ), оптичної ширини забороненої зони ( $E_g$ ) досліджуваних складних селенідів, які представлені в таблиці 3.

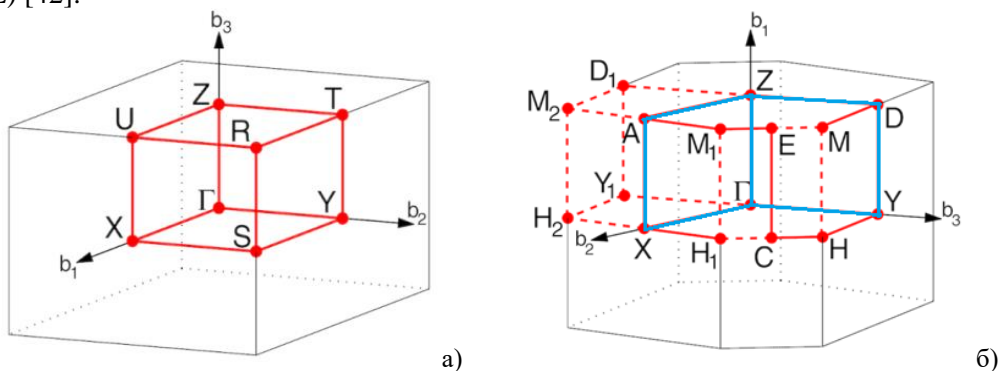


Рис.7. Структура першої зони Бріллюена примітивної орторомбичної (а) та примітивної тригональної (б) комірок [43]

Таблиця 3. Характеристичні параметри електронної структури сполук  $Ag_2Se$ ,  $Sb_2Se_3$ ,  $AgSbP_2Se_6$ .

Сполука	Н/п тип	$E_{кр}$ , eV	$E/ат$ , eV	$E_{Фермі}$ , eV	$B3_{max}$ , eV	$ЗП_{min}$ , eV	$E_g$ , eV
$Ag_2Se$	прямоzon.	-9148.73	-766.67	9.75	-0.02	0.03	0.05
$Sb_2Se_3$	прямоzon.	-5568.97	-278.44	6.12	-0.46	0.41	0.87
$AgSbP_2Se_6$	прямоzon.	-6921.74	-346.09	5.34	-0.74	0.68	1.42

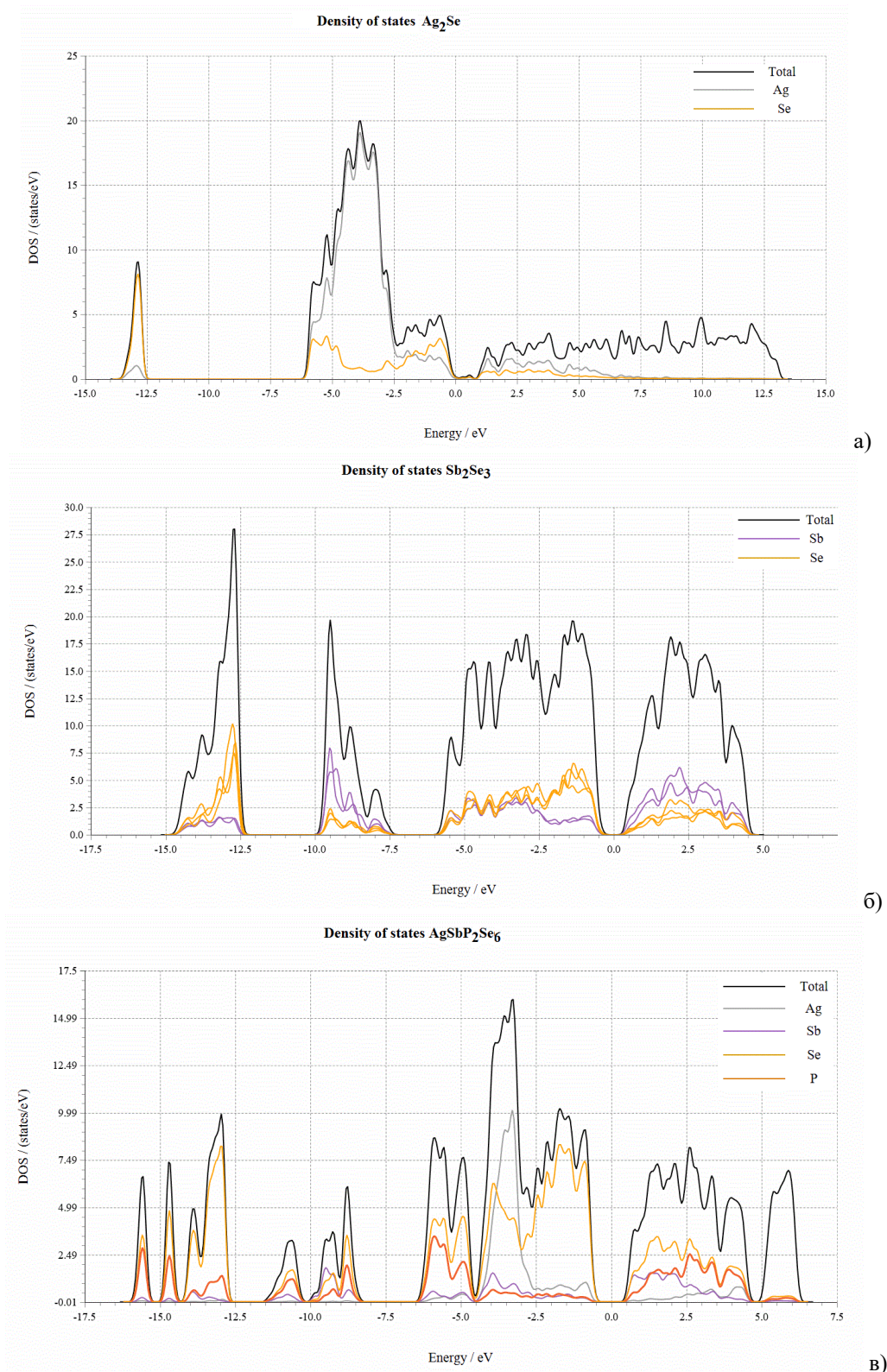
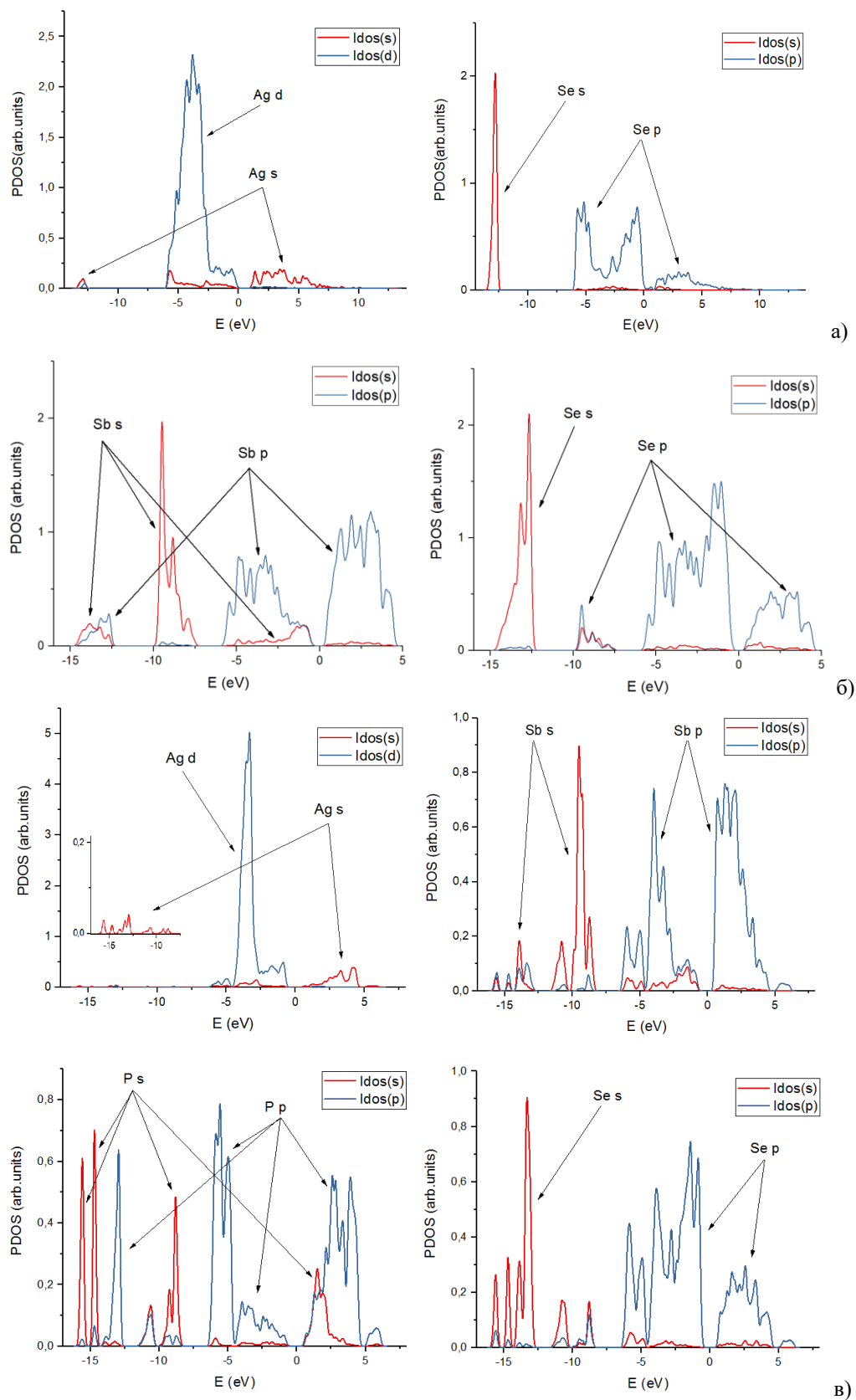


Рис.8. Загальна та парціальна густина станів (DOS) сполук  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (а),  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (б),  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  (в)



**Рис.9.** Парціальна густина станів (PDOS) індивідуальних елементів у сполуках  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (а),  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (б),  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  (б)



Для характеристики походження енергетичних рівнів були розраховані загальна та парціальна густина станів (IDOS, PDOS) у сполуках  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  (Рис.8-9).

Для сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$  низькоенергетичні стани валентної зони (ВЗ) формують Se  $4s$ -рівні (-13.5 ÷ -12.5 eV). В області енергій -6.0 ÷ -2.5 eV розташовані Ag  $4d$ -рівні. Високоенергетичні стани валентної зони -2.5 ÷ -0.02 eV формують Se  $4p$ -рівні. Дно зони провідності (ЗП) (0.03 ÷ 5.0 eV) утворюють Ag  $5s$ -рівні. Оптична ширина забороненої зони ( $E_g=0.05$  eV)  $\text{Ag}_2\text{Se}$  формується переходами електронів Se  $4p \rightarrow$  Ag  $5s$ .

Для сполуки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  дно валентної зони (ВЗ) формують Se  $4s$ -рівні (-14.7 ÷ -12.5 eV). В області енергій -10.0 ÷ -7.5 eV розташовані Sb  $5s$ -рівні. Високоенергетичні стани

валентної зони -6.0 ÷ -0.46 eV формують Se  $4p$ -рівні. Дно зони провідності (ЗП) (0.41 ÷ 5.0 eV) утворюють Sb  $5p$ -рівні. Оптична ширина забороненої зони ( $E_g=0.87$  eV)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  утворюється переходами електронів Se  $4p \rightarrow$  Sb  $5p$ .

Низькоенергетичну частину валентної зони сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  -16.0 ÷ -12.5 eV формують Se  $4s$ - та P  $3s$ -рівні. В області енергій -12.5 ÷ -7.5 eV розташовані Se  $4s$ - та Sb  $5s$ -рівні, в області енергій -7.5 ÷ -4.5 eV розташовані Se  $4p$ - та P  $3p$ -рівні. Для високоенергетичної частини валентної зони -4.5.0 ÷ -0.74 eV характерні Ag  $4d$ -, Se  $4p$ - та Sb  $4p$ -рівні. Дно зони провідності (0.68 ÷ 5.0 eV) утворюють Sb  $5p$ -, Se  $4p$ - та P  $3p$ -рівні. Оптична ширина забороненої зони сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  ( $E_g=1.42$  eV) утворюється переходами електронів Se  $4p \rightarrow$  Sb  $5p$ .

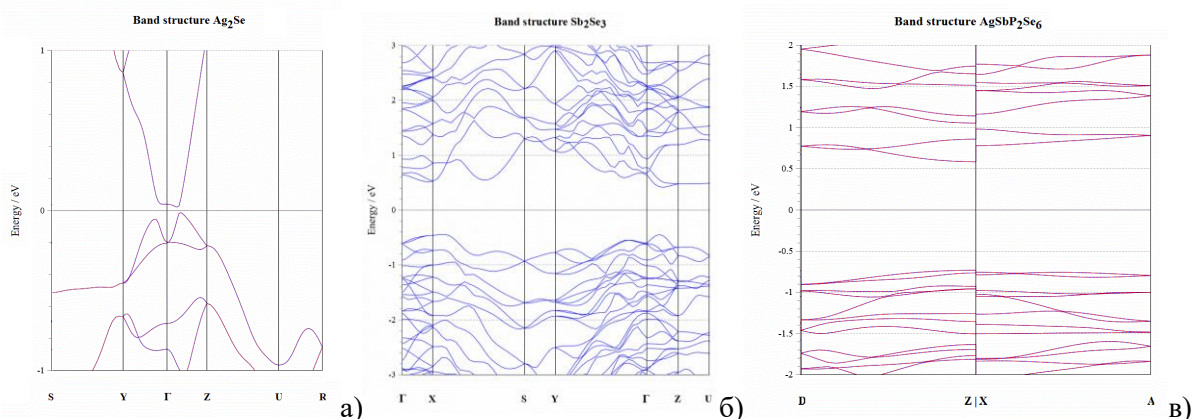


Рис.10. Зонна структура сполук  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (а),  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (б),  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  (в)

Максимум валентної зони та мінімум зони провідності знаходяться для сполук  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  в одній зоні Бриллюена (Рис.10а-в), для сполуки, що вказує прямозонний тип провідності складних селенідів.

Необхідно відмітити, що одержане теоретичне значення оптичної ширини забороненої зони 1.42 eV (програма QE) добре узгоджується з експериментальним значенням 1.48 eV (спектри пропускання).

### Висновки

Рентгенівським методом порошку проведено вивчення кристалічної структури сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Кристалохімічні структурні розрахунки з використанням програмного комплексу EXPO-CCP14 показали, що сполука  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  кристалізується у тригональній сингонії, ПГ  $R\bar{3}$ , параметри елементарної комірки  $a = 6.61573 \text{ \AA}$ ,  $c = 39.86223 \text{ \AA}$ ,  $V=1510.94 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ .

Здійснено кристалохімічний аналіз структур складних селенідів  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ .

Сполука  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (низькотемпературна модифікація) кристалізується в орторомбічній сингонії ( $P2_12_12_1$ ). Катіони  $\text{Ag}^{1+}$  зв'язані у 3-координатній геометрії з трьома еквівалентними атомами  $\text{Se}^{2-}$ . Аніони  $\text{Se}^{2-}$  координують навколо себе шість  $\text{Ag}^{1+}$ .

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  кристалізується в орторомбічній сингонії (*Pnma*) із слабо вираженою шаруватою 2D-структурою. Катіони  $\text{Sb}^{3+}$  знаходяться у двох нееквівалентних позиціях: у першій утворює деформовані октаедри  $[\text{SbSe}_6]$ , у другій квадратні піраміди  $[\text{SbSe}_5]$ .

Кристалічна структура сполуки  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  (*R-3*) характеризується утворенням шарів із аніонних груп атомів  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ . У просторі між аніонними групами по чергово розміщуються катіони  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , які знаходяться в октаедричній координації з  $\text{Se}^{2-}$ . Катіони  $\text{Sb}^{3+}$  розташовані на одній площині з центрами зв'язків P–P аніонних груп  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , катіони  $\text{Ag}^+$  у незначній мірі зміщені відносно даної площини.

Вивчення оптичних спектрів поглинання монокристалу  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  показало, що для нього характерним є прямозонний дозволений тип провідності, ширина забороненої зони становить  $E_g=1.49$  еВ (методом Тауца на основі  $(ah\nu)^2=f(h\nu)$   $E_g=1.48$  еВ).

*Ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури з використанням програмного пакету Quantum Espresso (QE) на основі теорії функціоналу густини (DFT) показали, що складні селеніди  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  характеризується прямозонним типом провідності, ширина оптичної забороненої зони  $E_g = 0.05$  еВ ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ),  $E_g = 0.87$  еВ ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ),  $E_g = 1.42$  еВ ( $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ), енергія Фермі  $E_{\text{Фермі}}=9.75$  еВ ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ),  $E_{\text{Фермі}}=6.12$  еВ ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ),  $E_{\text{Фермі}}=5.34$  еВ ( $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ). Оптична заборонена зона ( $E_g$ ) сполук  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  формується переходами електронів  $\text{Se } 4p \rightarrow \text{Sb } 5p$ , для сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$   $\text{Se } 4p \rightarrow \text{Ag } 5s$ .

### Список використаних джерел

- Snyder G.J., Toberer E.S. Complex Thermoelectric Materials. *Nature Mater.* 2008, 7 (2), 105–114. DOI:10.1038/nmat2090.
- Liu H.L., Shi X., Xu F.F., Zhang L., Zhang W.Q., Chen L.D., Uher Q.Li.C., Day T., Snyder G.J., Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature Mater.* 2012, 11(5), 422–425. DOI:10.1038/nmat3273.
- Ballikaya S., Chi H., Salvador J.R., Uher C.J. Thermoelectric. properties of Ag-doped  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , *Mater. Chem. A.* 2013, 1, 12478. DOI:10.1016/j.actamat.2014.12.008.
- Drymiotis F., Day T.W., Brown D.R., Heinz N.A., Snyder G.J. Thermoelectric transport of Se-rich  $\text{Ag}_2\text{Se}$  in normal phases and phase transitions *Appl.*

*Phys. Lett.* 2013, 103, 143906. DOI:10.1063/1.4870509.

5. D. R. Brown, T. Day, K. A. Borup, S. Christensen, B. B. Iversen, and G. J. Snyder, Phase transition enhanced thermoelectric figure-of-merit in copper chalcogenides. *APL Mater.* 2013, 1, 052107. DOI:10.1063/1.4827595.

6. Aliev F.F., Jafarov M.B., Eminova V.I., The effects of defects on electrical properties of  $\text{Ag}_2\text{S}$  at phase transition. *Semiconductors.* 2009, 43, 977–979. DOI:10.1134/S1063782609080028.

7. Fang C.M., A. de Groot R., Wiegers G.A. Ab initio band structure calculations of the low-temperature phases of  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  and  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$ . *J. Phys. Chem. Solids.* 2002, 63, 457–464. DOI:10.1016/S0022-3697(01)00160-3.

8. Israel R., De Gelder R., Smits J.M.M., Beurskens P.T., Eijt S.W.H., Rasing T.H., Van Kempen H., Maior M.M., Motrya S.F. Crystal structures of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , in the ferroelectric and paraelectric phase. *Z. Kristallogr.* 1998, 213, 34–41.

9. Galdamez A., Manríquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates:  $\text{AMP}_2\text{Se}_6$  with A j Cu, Ag and M j Bi, Sb. *Mat. Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072. DOI:10.1016/S0025-5408(03)00068-0.

10. McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* 2005, 17, 2875–2884. DOI:10.1021/cm050412c.

11. Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D., Breshears J.D., Kanatzidis M.G. On the Lamellar Compounds  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  and  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ . Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Bi}^{3+}$  Ion Motion. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5293–5303. DOI:10.1021/ic050357+.

12. Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates(IV):  $\text{M(I)M(III)[P}_2\text{Se}_6]$ , (M(I)= Cu, Ag; M(III)= Cr, Al, Ga, In). *J. Alloys Compd.* 1992, 186, 111–133. DOI:10.1002/chin.199240006.

13. Okamoto H., Schlesinger M.E., Mueller E.M. Ag (Silver) Binary Alloy Phase Diagrams. Alloy Phase Diagrams. *ASM International.* 2016, 3. DOI:10.31399/asm.hb.v03.a0006143.

14. Rajkumar V.B., Sinn-wen Chen. Ag-Se phase diagram calculation associating ab initio - molecular dynamics simulation. *Calphad.* 2018, 63, 51–60. DOI:10.1016/j.calphad.2018.08.004.

15. Karakaya I., Thompson W.T. The Ag-Se (Silver-Selenium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1990, 11(3). 267–269.

16. Wiegers G.A. The crystal structure of the low-temperature form of silver selenide. *American Mineralogist.* 1971, 56,1882–1888.

17. Billetter H., Ruschewitz U. Structural phase transitions in  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (naumannite). *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2008, 634, 241–246.
18. Wenlong Mi, Pengfei Qiu, Tiansong Zhang, Yanhong Lv, Xun Shi, Lidong Chen. Thermoelectric transport of Se-rich  $\text{Ag}_2\text{Se}$  in normal phases and phase transitions. *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104, 133903. DOI:10.1063/1.4870509.
19. Tsuchiya Y. Velocity of sound and high-energy  $\gamma$ -ray attenuation in liquid Ag–Se alloys. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1996, 8, 1897–1908. <http://iopscience.iop.org/0953-8984/8/12/005>.
20. Tubtimtae A., Lee M.-W., Wang G.-J.  $\text{Ag}_2\text{Se}$  quantum-dot sensitized solar cells for full solar spectrum light harvesting. *J. Power Sources*. 196 (2011) 6603–6608. DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.03.074.
21. Okamoto H., Schlesinger M.E., Mueller E.M. Sb (Antimony) Binary Alloy Phase Diagrams. Alloy Phase Diagrams *ASM International*. 2016, 3. DOI: 10.31399/asm.hb.v03.a0006143.
22. Min M.-Z., Zhai J.-P., Wang X.-Y., Shen B.-P., Wen G.-D., Fan T. Refinement of the crystal structure for a new mineeral antimonselite. *Chin. Sci. Bull.* 1998, 43, 413–416.
23. Voutsas G.P., Papazoglou A.G., Rentzeperis P.J. The crystal structure of antimony selenide,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . *Z. Kristallogr.* 1985, 171, 261–268.
24. Madelung O. Semiconductors: data handbook. (3rd edition). *Springer*. 2004. ISBN 9783540404880.
25. Wong L.-H., Zakutayev A., Douglas J., Xiaojing H., Walsh A., Todorov T.K., Saucedo E. Emerging inorganic solar cell efficiency tables (Version 1). *J Phys Energy*. 2019, 1(3), 032001. DOI:10.1088/2515-7655/ab2338
26. Zhaoteng Duan, Xiaoyang Liang, Yang Feng, Zhiqiang Li et.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Thin Film Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency Enabled by Injection Vapor Deposition (IVD) Technology. *Advanced Materials*, 2022, 34(30), 2969. DOI:10.1002/adma.202202969.
27. Tuan V.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vo Dat D., Sabov V.I., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Piasecki M., Khyzhun O.Y. Highly anisotropic layered selenophosphate  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ : The electronic structure and optical properties by experimental measurements and first principles calculations. *Chemical Physics*. 2020, 536, 110813. DOI:10.1016/j.chemphys.2020.110813.
28. Susner M.A., Chyasnachyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Advanced Materials*. 2017, 29, 1602852. DOI:10.1002/adma.201602852.
29. Seidlmayer S. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *Dissertation*. 2009. DOI:10.13140/RG.2.2.15263.00162.
30. Сабов В.І., Погодін А.І., Поторій М.В., Сабов М.Ю. Вирощування монокристалів сполук  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2017, 1(37), 17–19.
31. Сабов В.І., Поторій М.В., П'ясецькі М., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. Взаємодія компонентів у системі  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_{2x}\text{Se}_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ). *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2021, 1(45), 35–41. DOI: 10.24144/2414-0260.2021.1.35-41
32. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder. *J. Appl. Cryst.* 2013, 46, 1231–1235. DOI:10.1107/S0021889813013113
33. Koichi Momma, Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011, 44, 1272–1276. DOI:10.1107/S0021889811038970
34. Bergerhoff G. DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System. *Gerhard-Domagk-Str. 1, 53121 Bonn, Germany* 1996.
35. Tauc J. States in the gap. *J. Non-Cryst. Solids*. 1972. 8(10). 569–585.
36. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2017, 29(46), 465901–465912. DOI:10.1088/1361-648X/aa8f79.
37. Dal Corso A. A Pseudopotential Plane Waves Program (PWSCF) and some Case Studies. Springer, Berlin, Heidelberg. 1996, 67, 155–178. DOI:10.1007/978-3-642-61478-1\_10.
38. Freyss M. Density functional theory. *Nuclear Science NEA/NSC/R*. 2015, 5, 225–235. <https://www.oecd-neo.org/upload/docs/application/pdf/2020-01/nsc-r2015-5.pdf>.
39. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865. DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
40. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865. DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
41. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*. 1992, 45, 13244. DOI:10.1103/PhysRevB.45.13244.
42. Mi W., Shao X., Genova A., Ceresoli D., Pavanello M. eQE 2.0: Subsystem DFT Beyond GGA Functionals. *Comp. Phys. Commun.* 2021, 269, 108122. DOI:10.1016/j.cpc.2021.108122.

43. Setyawan W., Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Comp. Mater. Sci.* 2010, 49(2), 299-312. DOI:10.1016/j.commatsci.2010.05.010.

Стаття надійшла до редакції: 30.04.2024

## STUDY OF ELECTRONIC STRUCTURE OF $\text{Ag}_2\text{Se}$ , $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

**Sabov V.I., Pogodin A.I., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Studenyak Ya.I., Havryltso G.Yu., Stercho A.A.**

*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine, igor.barchiy@uzhnu.edu.ua*

The crystal structure of the  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  compound was studied by X-ray powder method. Crystal chemical structural calculations using the EXPO-CCP14 software complex showed that the  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  compound crystallizes in trigonal syngoni, SG  $R\bar{3}$ , unit cell parameters  $a = 6.61573 \text{ \AA}$ ,  $c = 39.86223 \text{ \AA}$ ,  $V = 1510.94 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ .

A crystal-chemical analysis of the structures of complex selenides  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  was carried out.  $\text{Ag}_2\text{Se}$  compound (low-temperature modification) crystallizes in orthorhombic syngonia ( $P2_12_12_1$ ).  $\text{Ag}^+$  cations are bound in a 3-coordinate geometry with three equivalent  $\text{Se}^{2-}$  atoms.  $\text{Se}^{2-}$  anions coordinate six  $\text{Ag}^+$  around themselves.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  crystallizes in orthorhombic syngonia ( $Pnma$ ) with a weakly expressed layered 2D-structure.  $\text{Sb}^{3+}$  cations are in two non-equivalent positions: in the first they form deformed  $[\text{SbSe}_6]$  octahedra, in the second  $[\text{SbSe}_5]$  square pyramids. The crystal structure of the compound  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  ( $R\bar{3}$ ) is characterized by the formation of layers from the anionic group of atoms  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ . In the space between the anionic groups, cations  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , which are in octahedral coordination with  $\text{Se}^{2-}$ , are placed alternately.  $\text{Sb}^{3+}$  cations are located on the same plane as the P-P bond centers of  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  anionic groups,  $\text{Ag}^+$  cations are slightly displaced relative to this plane.

The study of the optical absorption spectra of  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  single crystal showed that it is characterized by a direct-band allowed type of conductivity, the band gap is  $E_g = 1.49 \text{ eV}$  (Tautz method based on  $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$   $E_g = 1.48 \text{ eV}$ ). Ab initio quantum-chemical calculations of the electronic structure using the Quantum Espresso (QE) software package based on density functional theory (DFT) showed that the complex selenides  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  are characterized by a direct band type of conductivity, the width of the optical band gap  $E_g = 0.05 \text{ eV}$  ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ),  $E_g = 0.87 \text{ eV}$  ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ),  $E_g = 1.42 \text{ eV}$  ( $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ), Fermi energy  $E_{\text{Fermi}} = 9.75 \text{ eV}$  ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ),  $E_{\text{Fermi}} = 6.12 \text{ eV}$  ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ),  $E_{\text{Fermi}} = 5.34 \text{ eV}$  ( $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ). The optical band gap ( $E_g$ ) of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  compounds are formed by electron transitions  $\text{Se } 4p \rightarrow \text{Sb } 5p$ , for the  $\text{Ag}_2\text{Se}$  compound  $\text{Se } 4p \rightarrow \text{Ag } 5s$ .

**Keywords:** selenides; crystal structure; *Ab initio* calculations; electronic structure.

### References

1. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex Thermoelectric Materials. *Nature Mater.* 2008, 7 (2), 105–114. DOI:10.1038/nmat2090.
2. Liu H.L., Shi X., Xu F.F., Zhang L., Zhang W.Q., Chen L.D., Uher Q.Li.C., Day T., Snyder G.J., Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature Mater.* 2012, 11(5), 422–425. DOI:10.1038/nmat3273.
3. Ballikaya S., Chi H., Salvador J.R., Uher C.J. Thermoelectric. properties of Ag-doped  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , *Mater. Chem. A.* 2013, 1, 12478. DOI:10.1016/j.actamat.2014.12.008.
4. Drymiotis F., Day T.W., Brown D.R., Heinz N.A., Snyder G.J. Thermoelectric transport of Se-rich  $\text{Ag}_2\text{Se}$  in normal phases and phase transitions *Appl. Phys. Lett.* 2013, 103, 143906. DOI:10.1063/1.4870509.
5. D. R. Brown, T. Day, K. A. Borup, S. Christensen, B. B. Iversen, and G. J. Snyder, Phase transition enhanced thermoelectric figure-of-merit in copper chalcogenides. *APL Mater.* 2013, 1, 052107. DOI:10.1063/1.4827595.

6. Aliev F.F., Jafarov M.B., Eminova V.I., The effects of defects on electrical properties of Ag<sub>2</sub>S at phase transition. *Semiconductors*. 2009, 43, 977–979. DOI:10.1134/S1063782609080028.
7. Fang C.M., A. de Groot R., Wiegers G.A. Ab initio band structure calculations of the low-temperature phases of Ag<sub>2</sub>Se, Ag<sub>2</sub>Te and Ag<sub>3</sub>AuSe<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solids*. 2002, 63, 457–464. DOI:10.1016/S0022-3697(01)00160-3.
8. Israel R., De Gelder R., Smits J.M.M., Beurskens P.T., Eijt S.W.H., Rasing T.H., Van Kempen H., Maior M.M., Motrya S.F. Crystal structures of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate, Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, in the ferroelectric and paraelectric phase. *Z. Kristallogr.* 1998, 213, 34–41.
9. Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates: AMP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> with A j Cu, Ag and M j Bi, Sb. *Mat. Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072. DOI:10.1016/S0025-5408(03)00068-0.
10. McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* 2005, 17, 2875–2884. DOI:10.1021/cm050412c.
11. Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D., Breshears J.D., Kanatzidis M.G. On the Lamellar Compounds CuBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, AgBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and AgBiP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative Cu<sup>+</sup> and Bi<sup>3+</sup> Ion Motion. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5293–5303. DOI:10.1021/ic050357+.
12. Pfeiff R., Knier R. Quaternary selenodiphosphates(IV): M(I)M(III)[P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>], (M(I)= Cu, Ag; M(III)= Cr, Al, Ga, In). *J. Alloys Compd.* 1992, 186, 111–133. DOI:10.1002/chin.199240006.
13. Okamoto H., Schlesinger M.E., Mueller E.M. Ag (Silver) Binary Alloy Phase Diagrams. Alloy Phase Diagrams. *ASM International*. 2016, 3. DOI:10.31399/asm.hb.v03.a0006143.
14. Rajkumar V.B., Sinn-wen Chen. Ag-Se phase diagram calculation associating ab initio - molecular dynamics simulation. *Calphad*. 2018, 63, 51–60. DOI:10.1016/j.calphad.2018.08.004.
15. Karakaya I., Thompson W.T. The Ag-Se (Silver-Selenium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990, 11(3). 267–269.
16. Wiegers G.A. The crystal structure of the low-temperature form of silver selenide. *American Mineralogist*. 1971, 56, 1882–1888.
17. Billetter H., Ruschewitz U. Structural phase transitions in Ag<sub>2</sub>Se (naumannite). *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2008, 634, 241–246.
18. Wenlong Mi, Pengfei Qiu, Tiansong Zhang, Yanhong Lv, Xun Shi, Lidong Chen. Thermoelectric transport of Se-rich Ag<sub>2</sub>Se in normal phases and phase transitions. *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104, 133903. DOI:10.1063/1.4870509.
19. Tsuchiya Y. Velocity of sound and high-energy  $\gamma$ -ray attenuation in liquid Ag–Se alloys. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1996, 8, 1897–1908. <http://iopscience.iop.org/0953-8984/8/12/005>.
20. Tubtimtae A., Lee M.-W., Wang G.-J. Ag<sub>2</sub>Se quantum-dot sensitized solar cells for full solar spectrum light harvesting. *J. Power Sources*. 196 (2011) 6603–6608. DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.03.074.
21. Okamoto H., Schlesinger M.E., Mueller E.M. Sb (Antimony) Binary Alloy Phase Diagrams. Alloy Phase Diagrams *ASM International*. 2016, 3. DOI:10.31399/asm.hb.v03.a0006143.
22. Min M.-Z., Zhai J.-P., Wang X.-Y., Shen B.-P., Wen G.-D., Fan T. Refinement of the crystal structure for a new mineeral antimonselite. *Chin. Sci. Bull.* 1998, 43, 413-416.
23. Voutsas G.P., Papazoglou A.G., Rentzeperis P.J. The crystal structure of antimony selenide, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Z. Kristallogr.* 1985, 171, 261–268.
24. Madelung O. Semiconductors: data handbook. (3rd edition). *Springer*. 2004. ISBN 9783540404880.
25. Wong L.-H., Zakutayev A., Douglas J., Xiaojing H., Walsh A., Todorov T.K., Saucedo E. Emerging inorganic solar cell efficiency tables (Version 1). *J Phys Energy*. 2019, 1(3), 032001. DOI:10.1088/2515-7655/ab2338.
26. Zhaoteng Duan, Xiaoyang Liang, Yang Feng, Zhiqiang Li.et. Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin Film Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency Enabled by Injection Vapor Deposition (IVD) Technology. *Advanced Materials*, 2022, 34(30), 2969. DOI:10.1002/adma.202202969.
27. Tuan V.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vo Dat D., Sabov V.I., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Piasecki M., Khyzhun O.Y. Highly anisotropic layered selenophosphate AgSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>: The electronic structure and optical properties by experimental measurements and first principles calculations. *Chemical Physics*. 2020, 536, 110813. DOI:10.1016/j.chemphys.2020.110813.
28. Susner M.A., Chyasnovichyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Advanced Materials*. 2017, 29, 1602852. DOI:10.1002/adma.201602852.
29. Seidlmayer S. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *Dissertation*. 2009. DOI:10.13140/RG.2.2.15263.00162.

30. Sabov V.I., Pogodin A.I., Potorij M.V., Sabov M.Yu. Single crystals growth of  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  and  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  compounds. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2017, 1(37), 17–19 (in Ukr).
31. Sabov V.I., Potorij M.V., Piasecki M., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. Interaction in the  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_{2x}\text{Se}_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ) system. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.*, 2021, №1 (45), 35–41. DOI: 10.24144/2414-0260.2021.1.35-41 (in Ukr).
32. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powde. *J. Appl. Cryst.* 2013, 46, 1231–1235. DOI:10.1107/S0021889813013113.
33. Koichi Momma, Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011, 44, 1272–1276. DOI:10.1107/S0021889811038970.
34. Bergerhoff G. DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System. *Gerhard-Domagk-Str. 1, 53121 Bonn, Germany* 1996.
35. Tauc J. States in the gap. *J. Non-Cryst. Solids.* 1972, 8(10), 569–585.
36. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condensed Matter.* 2017, 29(46), 465901–465912. DOI:10.1088/1361-648X/aa8f79.
37. Dal Corso A. A Pseudopotential Plane Waves Program (PWSCF) and some Case Studies. *Springer, Berlin, Heidelberg.* 1996, 67, 155–178. DOI:10.1007/978-3-642-61478-1\_10.
38. Freyss M. Density functional theory. *Nuclear Science NEA/NSC/R.* 2015, 5, 225-235. <https://www.oecd-neo.org/upload/docs/application/pdf/2020-01/nsc-r2015-5.pdf>.
39. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865. DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
40. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865. DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
41. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B.* 1992, 45, 13244. DOI:10.1103/PhysRevB.45.13244.
42. Mi W., Shao X., Genova A., Ceresoli D., Pavanello M. eQE 2.0: Subsystem DFT Beyond GGA Functionals. *Comp. Phys. Commun.* 2021, 269, 108122. DOI:10.1016/j.cpc.2021.108122.
43. Setyawan W., Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Comp. Mater. Sci.* 2010, 49(2), 299–312. DOI:10.1016/j.commatsci.2010.05.010.