

ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СУХЕНКО Ігор Віталійович

УДК 538.958 539.216.2

ДИСЕРТАЦІЯ

**ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА АПАТИТІВ СВИНЦЮ ТА
КАЛЬЦІЮ, ДОПОВАНИХ ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ ТА
КАРБОНАТ-ІОНАМИ**

105 —

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ І. В. Сухенко

Науковий керівник: **Карбівський Володимир Леонідович**,
доктор фізико-математичних наук, професор

Київ — 2025

АНОТАЦІЯ

Сухенко І. В. Електронна структура апатитів свинцю та кальцію, допованих перехідними металами та карбонат-іонами. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 — . — ІМФ НАНУ, Київ, 2025.

Кристалохімічна універсальність і багатство функціональних властивостей апатитоподібних сполук, що мають загальну формулу $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$, лежить в основі їх широкого застосування в матеріалознавстві та технологіях. У цій дисертації систематично досліджено структурні, електронні та магнітні властивості кількох класів апатитів, з особливим акцентом на докладний теоретичний і експериментальний аналіз ізоморфно-заміщених міддю свинцевих апатитів. Використовуючи методи теорії функціоналу густини (DFT), доповнені підходами DFT+U та параметрами U , J , отриманими з першопринципних розрахунків методом обмеженого наближення випадкової фази (сRPA), у роботі ідентифіковано перспективні кандидати з потенційно нетривіальною електронною та магнітною поведінкою, що відкриває шлях до їх подальшого вивчення в області надпровідності, магнетизму та корельованих електронних явищ.

У першому розділі дисертації проведено аналіз існуючої літератури з даної проблематики. Надано узагальнений огляд кристалохімічної гнучкості апатитів

$\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ та її ролі у біомедичних, фотонних, енергетичних застосуваннях та каталізі та проаналізовано ключові механізми, через які введення Cu^{2+} у свинцевий оксоapatит $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ притягнув дослідницький інте-

рес. Оглянуто зонну структуру, кореляції та перспективу квантових фаз (ферромагнетизм, топологія, надпровідність).

У другій частині міститься стислий виклад методів, що застосовувалися в роботі - як теоретичних та обчислювальних, так і експериментальних. Зокрема, у наступній частині дисертації (Розділ 3) розглянуто вплив допущення катіонної підґратки перехідними металами (Fe, Ni, Cu, Mg) і рідкоземельними елементами в гідроксоапатитах кальцію. Такі заміщення призводять до значного звуження забороненої зони та перерозподілу електронної густини. Оптичні спектри демонструють, що зменшення ширини забороненої зони з введенням *3d*-металів корелює з електронегативністю останніх. Спектроскопічні дослідження (XPS, FTIR) підтверджують зростання електронної густини та зміну розподілу зарядів поблизу місць домішок. У випадку рідкоземельних елементів спостерігаються тонкі зміни електронної структури внаслідок участі *f*-станів, що впливають на формування валентної зони. Це свідчить про перспективність апатитів як оптоелектронних матеріалів із керованими електронними властивостями.

Наступний розділ (4) приділяє увагу поглибленню розумінню природи хімічних зв'язків шляхом порівняння відгуку арсенат-apatитів кальцію та кадмію на заміщення в *аніонній* підґратці. За допомогою структурної релаксації та розрахунків електронної структури виявлено відмінності у розподілах заряду, ковалентності/йонності та характеристиках зонної структури. Заміщення кальцію на кадмій призводить до посилення гібридизації та перекриття орбіталей, що помітно змінює (як правило, зменшує) заборонену зону. Зарядовий аналіз методом Бейдера дозволив кількісно оцінити перерозподіл заряду та супутні зміни об'єму, що проливає світло на електронно-обумовлену структурну поведінку різних апатитних матриць.

Розділ 5 присвячено структурному та електронному впливу аніонного заміщення у вигляді *карбонатних груп* як ключових модифікаторів властивостей апатитів. Карбонатні заміщення як у тетраедричних положен-

нях (тип *B*), так і в каналних (тип *A*) суттєво змінюють симетрію ґратки та електронну структуру. Комплексні обчислювальні та експериментальні дослідження виявили викривлення ґратки при введенні карбонату: систематичне розширення (тип *A*) та стиснення (тип *B*). Аналізи методом рентгенівської дифракції (XRD), інфрачервоної спектроскопії (FTIR) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) підтвердили ці структурні зміни. Карбонатне заміщення підвищує напруження ґратки й іонність зв'язків, що сприяє розчинності та біоактивності - це важливо для біомедичних застосувань, зокрема синтетичних кісткових імплантатів.

Кульмінацією дисертації є дослідження свинцевих апатитів, ізоморфно заміщених міддю: $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ (де $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{O}_{1/2}$ тощо). За допомогою розрахунків на основі Open Quantum Materials Database (OQMD) проведено аналіз термодинамічної стабільності цих фаз. Було показано, що ванадати, доповані міддю, є енергетично вигідними й хімічно стабільними. Особливо виділено систему $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ як стабільну та металеву. Кристалографічний аналіз показав важливість координаційного середовища Cu : іони Cu займають певні позиції, що сприяє зниженню симетрії з $P6_3/m$ до $P\bar{3}$ та іноді до $P1$, та суттєві локальні викривлення. Факт порушення симетрії застосовано як проксі для дослідження відкриття щілини унаслідок сильних кореляцій. Розраховані параметри ґратки, довжини зв'язків та індекси координації демонструють структурні зміни, пов'язані з включенням Cu .

Значна частина роботи присвячена аналізу магнітної та електронної структури мідновмісних апатитів. Враховуючи електронну конфігурацію $3d^9$ і наявність спінового моменту, порівняно спін-поляризовані й неполяризовані розв'язки. Було показано, що магнітно впорядковані стани (феро-, антиферомагнітні) мають нижчу енергію (приблизно на 0.1 eV/атом). Магнітні взаємодії розраховано з використанням TB2J на основі функції Гріна, що показало перевагу феромагнітної конфігурації.

Розрахунки зонної структури та густини станів виявили критичні зміни, спричинені магнітним впорядкуванням. Виявлено сильне обмінне розщеплення d -орбіталей Cu (до 5 eV), появу плоских зон, пов'язаних з орбіталами d_{xz} , d_{yz} , а також появу інверсії зон. Густина станів, спроектована на орбіталі, свідчить про сильну спінову залежність провідності. Ці особливості вказують на перспективність реалізації топологічних фаз і - потенційно - нетривіальної надпровідності, зумовленої корельованими електронами, та фізикою плоских зон.

В цілому, дисертація пропонує багаторівневе дослідження структури, електронних і магнітних властивостей апатитів, зокрема розглядаючи ефекти карбонатного заміщення, катіонне допування та особливо — мідно-заміщені свинцеві апатити. Теоретичні обрахунки, підтримані експериментом, демонструють можливість суттєвої модифікації властивостей через цілеспрямовану хімічну заміну окремих атомів. Встановлення критеріїв стабільності, структурних викривлень, магнітної взаємодії та наявності плоских зон у мідновмісних апатитах підкреслює їхній потенціал для вивчення нових електронних фаз і створення функціональних матеріалів нового покоління.

Ключові слова: ізоморфно-заміщені апатити, теорія функціоналу густини, плоскі зони, термодинамічна стабільність, деформації кристалічної структури, електронні кореляції.

Список публікацій здобувача за темою дисертації.

1. Sukhenko I. V., Karbivsky V. L. Reflecting on the LK-99 fervour: insights and future prospects // Journal of Physics: Condensed Matter. 2024. T. 37, № 8. C. 083002. (IOP Publishing) (Q2)
<https://doi.org/10.1088/1361-648x/ad9804>
2. Karbivsky V., Kurgan N., Hantusch M., Romansky A., Sukhenko I., Karbivska L. Design of the electronic structure and properties of calcium apatites via isomorphic modification of the cation sublattice, and prospects of their application // Journal of Applied Physics. 2024. T. 135, № 6. C. 065102. (AIP Publishing) (Q2)
<https://doi.org/10.1063/5.0179754>
3. Soroka A. P., Suhenko I. V., Kasianenko V. H., Karbivskii V. L., Karbivska L. I., Smolyak S. S. Electronic structure of calcium and cadmium arsenate apatites // Low Temperature Physics. 2025. T. 51, № 3. C. 375–383. (Q4)
<https://doi.org/10.1063/10.0035843>
4. Sukhenko, I. V., Karbivsky, V. L., Kurgan, N. A., Nedilko, S. A., Ivanov, O. V., Kliuienko, L. P. (2025). Electronic structure of carbonate-containing lead and calcium apatites. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 282, 147563.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2025.147563>

Основні результати дисертаційної роботи було представлено на наступних конференціях:

1. N.A. Kurgan, V.L. Karbivskyu, I.V. Sukhenko, S.S. Smolyak. Physical properties of lead oxo apatites // X Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCPS-10). May 26–30, 2025, Uzhhorod, Ukraine. P. 69.
2. N.A. Kurgan, V.L. Karbivskyu, I.V. Sukhenko, S.I. Shulyma. Structure and optical properties of lead vanadate apatite with copper substitution // X Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCPS-10). May 26–30, 2025, Uzhhorod, Ukraine. P. 75.
3. Sukhenko I.V. Claim of discovery of a room-temperature superconductivity in copper-substituted lead apatite: a review (2023) // Всеукраїнська конференція «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології» (СММТ-2023).
4. Сухенко І.В., Карбівський В.Л. Модифікація електронної структури кальцієвих апатитів шляхом ізоморфних заміщень (2023) // Всеукраїнська конференція «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології» (СММТ-2023).
5. Sukhenko I.V., Shulyma S.I. Beyond LK-99: first-principles study of the crystal & electronic structure of copper-substituted lead vanadate apatite // 12th International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NAN 2024), August 21–24, 2024, Uzhhorod, Ukraine. P. 429.
<https://nano-conference.iop.kiev.ua/proceedings/>
6. S.S. Smolyak, N.A. Kurgan, I.V. Sukhenko, V.L. Karbivskyu. Aspects of electronic structure of hydroxypyromorphite surface – $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ // XX International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics" – APHYS 2024. October 22–25, 2024, Kyiv, Ukraine. P. 78.
http://www.aphys.knu.ua/images/APHYS_Book_2024_content.pdf
7. I.V. Sukhenko, V.L. Karbivskyu, N.A. Kurgan. First-principles study of

magnetic ground states of a copper–lead apatite series // XX International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics"– APHYS 2024. October 22–25, 2024, Kyiv, Ukraine. P. 39.

http://www.aphys.knu.ua/images/APHYS_Book_2024_content.pdf

8. I.V. Sukhenko, V.L. Karbivskyy, N.A. Kurgan, N.K. Shvachko, V.V. Zaika, S.S. Smolyak, and S.I. Shulyma. Electronic structure, orders and correlations in copper-substituted lead apatites probed via DFT+DMFT // 30th International Conference on Low Temperature Physics. August 7–13, 2025, Bilbao, Spain. P. 522.

<https://www.lt30.es/wp-content/uploads/2025/08/Book-of-abstract-pdf>

ABSTRACT

Sukhenko I. V. Electronic structure of lead and calcium apatites, doped with transition metals and carbonate ions. — Qualification scientific work in the form of manuscript.

Thesis for doctor of philosophy degree in speciality 105 — . — IMP NASU, Kyiv, 2025.

The crystal-chemical versatility and the wealth of functional properties of apatite-like compounds, represented by the general formula $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$, underpin their broad applicability in materials science and technology. This dissertation systematically investigates the structural, electronic, and magnetic properties of several classes of apatites, with particular emphasis on a detailed theoretical and experimental analysis of copper-substituted lead apatites. Using density functional theory (DFT) methods, complemented by DFT+U and parameters U , J obtained from first-principles constrained random phase approximation (cRPA) calculations, the work identifies promising candidates with potentially nontrivial electronic and magnetic behavior, paving the way for their further exploration in superconductivity, magnetism, and correlated electronic phenomena.

The first chapter of the dissertation analyzes the existing literature on this issue. A generalized overview of the crystallochemical flexibility of apatites $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ and its role in biomedical, photonic, energy applications and catalysis is provided, and the key mechanisms through which the introduction of Cu^{2+} into lead oxoapatite $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ has attracted research interest are analyzed. The band structure, correlations and the perspective of quantum phases (ferromagnetism, topology, superconductivity) are reviewed.

The second part contains a brief description of the methods used in the work - theoretical and computational, as well as experimental.

The next part of the dissertation (Chapter 3) explores the effects of cation sublattice doping with transition metals (Fe, Ni, Cu, Mg) and rare-earth elements in calcium hydroxyapatites. These substitutions lead to significant band gap narrowing and redistribution of electronic density. Optical spectra show that the band gap reduction upon $3d$ -metal substitution correlates with the electronegativity of the dopants. Spectroscopic studies (XPS, FTIR) confirm increased electron density and altered charge distribution near the dopant sites. In the case of rare-earth elements, subtle changes in the electronic structure are observed due to contributions from f -states, influencing the valence band formation. These results highlight the potential of apatites as optoelectronic materials with tunable electronic properties.

The following chapter (4) deepens the understanding of bonding mechanisms by comparing the response of calcium and cadmium arsenate apatites to substitution within the *anionic* sublattice. Structural relaxation and electronic structure calculations reveal differences in charge distribution, covalency/ionicity, and band characteristics. Replacing calcium with cadmium increases orbital overlap and hybridization, which typically reduces the band gap. Bader charge analysis quantifies charge redistribution and accompanying volume changes, shedding light on the electron-density-driven structural behavior of various apatite matrices.

Chapter 5 focuses on the structural and electronic effects of *carbonate group* substitutions as key modifiers of apatite properties. Carbonate substitutions in both tetrahedral (type *B*) and channel (type *A*) positions significantly alter the lattice symmetry and electronic structure. Combined computational and experimental investigations reveal that carbonate incorporation causes lattice distortion: systematic expansion for type A and contraction for type B. X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray

photoelectron spectroscopy (XPS) confirm these structural changes. Carbonate substitution increases lattice strain and bond ionicity, promoting solubility and bioactivity — a key consideration for biomedical applications, particularly synthetic bone implants.

The pinnacle of the thesis lies in the study of copper-substituted lead apatites: $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ (where $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{O}1/2$, etc.). Thermodynamic stability of these phases is evaluated via convex hull calculations based on the Open Quantum Materials Database (OQMD). Copper-doped vanadates are found to be energetically favorable and chemically stable. In particular, $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ is identified as a structurally stable and metallic system. Crystallographic analysis reveals the importance of Cu coordination: Cu ions preferentially occupy specific lattice sites, inducing symmetry reduction from $P6_3/m$ to $P\bar{3}$ and sometimes to $P1$, along with significant local distortions. Symmetry breaking is used as a proxy to examine correlation-driven gap openings. Calculated lattice parameters, bond lengths, and coordination indices demonstrate structural changes linked to Cu incorporation.

A significant portion of the work is devoted to analyzing the magnetic and electronic structure of these Cu-containing apatites. Considering the $3d^9$ configuration and spin moment of copper, spin-polarized and non-polarized solutions are compared. It is shown that magnetically ordered states (ferro-, antiferromagnetic) have lower total energies (by approximately 0.1 eV/atom). Magnetic interactions are computed using the TB2J code based on Green's function methods, revealing a preference for ferromagnetic coupling.

Band structure and density-of-states calculations reveal critical changes induced by magnetic ordering. Strong exchange splitting of Cu d -orbitals (up to 5 eV), emergence of flat bands associated with d_{xz} and d_{yz} orbitals, and band inversions are observed. The orbital-resolved density of states shows strong spin-dependent conductivity. These features point toward the pos-

sible realization of topological phases and — potentially — unconventional superconductivity driven by electron correlations and flat-band physics.

In summary, this dissertation presents a multiscale investigation of the structural, electronic, and magnetic properties of apatites, focusing on carbonate substitution, cation doping, and especially copper-substituted lead apatites. Theoretical calculations, supported by experiments, demonstrate the ability to engineer significant property changes through targeted atomic substitution. The identification of stability criteria, structural distortions, magnetic interactions, and flat-band features in copper-substituted apatites underscores their potential for exploring novel electronic phases and developing next-generation functional materials.

Key words: Isomorphically substituted apatites, Density Functional Theory, Flat bands, Thermodynamic stability, Crystal structure distortion, Electronic correlations.

ЗМІСТ

Вступ	17
Розділ 1. Апатити: структура, іонні заміщення, застосування. Апатит як квантовий матеріал. Огляд літератури	23
1.1. Функціональні та технологічні застосування апатитів з ізоморфним заміщенням	24
1.1.1. Біомедичне значення апатитів та ізоморфних заміщень у них	24
1.1.2. Твердотільні лазери та нелінійна оптика	26
1.1.3. Стабілізація гібридних перовськітів	27
1.1.4. Фотокаталіз та електрокаталіз у ізоморфно заміщених апатитах	28
1.2. Мідь-заміщений свинцевий апатит як потенційний квантовий матеріал	30
1.2.1. Базова сполука: свинцевий оксоapatит	32
1.2.2. Резюме спроб відтворення LK-99	34
1.2.3. Кристалічна структура, хімічний склад та причини розбіжностей	35
1.2.4. Електронна структура: одночастинковий спектр	39
1.2.5. Моттівський чи charge-transfer ізолятор? Урахування багаточастинкових взаємодій	43
1.2.6. До питання про пласкі зони	46
Висновки до розділу 1	51
Розділ 2. Методи	52
2.1. Теорія функціоналу густини (DFT)	52

2.1.1.	Підходи PAW, PP і APW+lo	53
2.1.2.	Псевдопотенціали, що зберігають норму (ONCV) . . .	53
2.1.3.	Метод PAW	53
2.1.4.	Повнопотенціальний метод APW+lo (WIEN2k)	54
2.1.5.	Функціонал r2SCAN: переваги та обґрунтування вибору	55
2.1.6.	Підхід до рідкоземельних металів у розділі 3	57
2.2.	Поправки DFT+U та DFT+U+J	57
2.2.1.	Ротаційно-інваріантна поправка U	58
2.2.2.	Модифіковані рівняння Кона–Шема	58
2.2.3.	Чому фактор J Хунда важливий для апатитів Cu^{2+} .	59
2.3.	Метод обмеженого випадкового фазового наближення (сRPA)	59
2.4.	Магнітні взаємодії з використанням TB2J	61
2.5.	Розрахунки стабільності методом опуклої оболонки	63
2.6.	Процедура синтезу	63
2.7.	Експериментальні методи	65
2.7.1.	Оптична спектроскопія (UV–Vis)	65
2.7.2.	ІЧ-спектроскопія (FTIR)	66
2.7.3.	Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS) .	67
2.7.4.	Ядерний магнітний резонанс (ЯМР, NMR)	68
	Висновки до розділу 2	71

Розділ 3. **Перехідні метали: керування властивостями апатитів допуванням та заміщенням у катіонній підґратці** 72

3.1.	Підготовка зразків та умови розрахунків	73
3.2.	Інкорпорація рідкоземельних металів. f – електрони в апатитній ґратці	74
3.3.	Природа забороненої зони та керування нею	77
3.3.1.	Розподіл заряду біля краю зон: випадок Са-хлорапатиту	77

3.4. Допування 3d-металами. Оптичні докази домішкових станів у щілині	79
3.5. Спектроскопічна валідація	81
Висновки до розділу 3	83
Розділ 4. Галогени, гідроксили: керування електронною структурою та геометрією ґратки заміщенням в аніонній підґратці	84
4.1. Структурні особливості апатитів $\text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$	85
4.1.1. Електронна структура арсенатних апатитів кальцію та кадмію	87
4.1.2. Іонні заряди та характер хімічного зв'язку	90
Висновки до розділу 4	93
Розділ 5. Карбонат-apatити	94
5.1. Експериментальний та обчислювальний підхід	95
5.2. Структурний відгук на карбонатне заміщення	97
5.3. Геометрія карбонатної групи з перших принципів	99
5.4. Вплив на електронну структуру	100
5.5. Спектроскопія	102
Висновки до розділу 5	107
Розділ 6. Мідно-заміщені свинцеві апатити	108
6.1. Оцінка термодинамічної стабільності сполук методом опуклої оболонки	108
6.2. Кристалічна структура	112
6.2.1. Важливість кристалографічної позиції міді	115
6.2.2. Симетрія	116
6.3. Визначення параметрів U , J з перших принципів та підхід DFT+U+J	120
6.4. Магнітний порядок	122

6.5. Детальніший погляд на електронну структуру	125
6.5.1. Спін-орбітальна взаємодія	134
6.6. Синтез зразків та перші експериментальні підтвердження . .	135
Висновки до розділу 6	138
Висновки	139
Список використаних джерел	142

ВСТУП

Актуальність теми

Апатитні сполуки характеризуються винятковою структурною гнучкістю та здатністю до значних ізоморфних заміщень, що зумовлює їх широке застосування в різноманітних галузях науки та техніки: від біомедицини й екології до електроніки та енергетичних технологій. Особливо перспективним напрямком є використання апатитних структур як функціональних матеріалів із керованими електронними, оптичними та магнітними властивостями. Зокрема, значний інтерес привертають дослідження впливу заміщень у катіонній та аніонній підґратках на електронну структуру й фізичні властивості цих матеріалів, що відкриває нові можливості для створення матеріалів зі специфічними характеристиками.

Серед численних можливих варіантів ізоморфних заміщень особливе місце посідають апатити, доповані перехідними металами, зокрема міддю, завдяки їх потенційно нетривіальним електронним і магнітним станам. Нещодавній сплеск інтересу до апатитоподібних сполук на основі свинцю й міді був зумовлений повідомленням про можливу кімнатно-температурну надпровідність у матеріалі $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, відомому під назвою LK-99. Попри те, що подальші дослідження виявили суперечливість результатів, сам факт можливої реалізації сильно-корельованих квантових станів, включаючи феромагнетизм, топологічні стани й нетривіальну надпровідність, стимулює поглиблене дослідження структури, електронних і магнітних властивостей таких матеріалів.

Не менш важливим є вивчення фундаментальних механізмів, які визначають зміну електронної структури та стабільність апатитних структур під впливом заміщень як катіонів (3d-перехідних металів, рідкісноземель-

них елементів), так і аніонів (карбонатних, галогенідних груп). Саме ці механізми визначають потенційні сфери застосування модифікованих апатитів, включаючи їх використання у фотокаталізі, електрокаталізі, енергетичних технологіях (зокрема, у стабілізації гібридних перовськітів) та оптоелектронних пристроях. Тому комплексне дослідження впливу ізоморфних заміщень у різних типах апатитних структур із використанням сучасних теоретичних і експериментальних методів є актуальним та важливим завданням сучасного матеріалознавства.

Мета і завдання дослідження

Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні впливу ізоморфних заміщень на структурні, електронні й магнітні властивості апатитоподібних сполук із фокусом на нове сімейство мідно-заміщених свинцевих апатитів.

Для досягнення цієї мети було сформульовано такі завдання:

1. Дослідити вплив допування катіонної підґратки апатитів (Fe, Ni, Cu, Mg та рідкоземельні елементи) на їх електронну структуру, ширину забороненої зони й характер хімічних зв'язків.
2. Вивчити зміни в електронній структурі та структурні модифікації арсенатних апатитів при заміні катіонів кальцію на кадмій.
3. Встановити структурні, електронні й спектроскопічні особливості карбонат-заміщених апатитів.
4. Оцінити термодинамічну стабільність і структурні особливості мідно-заміщених свинцевих апатитів $(\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2, \text{X} = \text{P, V, As}, \text{Y} = \text{F, Cl, Br, O}1/2)$.
5. Проаналізувати магнітні взаємодії та електронні особливості, зокрема виникнення плоских зон і можливості нетривіальних квантових фаз у мідно-заміщених апатитах.

Методи дослідження

Для дослідження структурних, електронних та магнітних властивостей апатитоподібних сполук у цій роботі були використані як теоретичні, так і

експериментальні методи. Теоретичне моделювання проводилося на основі теорії функціоналу густини (DFT) з використанням напівлокального функціоналу $r^2\text{SCAN}$ та методів $\text{DFT}+U$, $\text{DFT}+U+J$, з параметрами взаємодії, обчисленими за допомогою обмеженого випадкового фазового наближення (сRPA). Для опису магнітних взаємодій застосовано методику TB2J на основі функції Гріна. Розрахунки проводилися з використанням квазі-потенціальних (ONCV), псевдопотенціальних (PAW) та повнопотенціальних (APW+lo) підходів. Експериментальна частина включала рентгенівську дифракцію (XRD) для аналізу кристалічної структури, інфрачервону спектроскопію (FTIR) та УФ-видиму спектроскопію (UV–Vis) для вивчення вібраційних та оптичних властивостей, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (XPS) для ідентифікації хімічних станів елементів, а також ЯМР-спектроскопію ^{207}Pb та ^{51}V для уточнення локального атомного оточення. Отримані експериментальні результати використовувались для верифікації та інтерпретації теоретичних розрахунків.

Об'єкт дослідження

Об'єктом дослідження є апатитоподібні сполуки із заміщеннями у катіонній і аніонній підгратках.

Предмет дослідження

Предметом дослідження є структурні, електронні й магнітні властивості апатитоподібних сполук, модифікованих шляхом цілеспрямованих ізоморфних заміщень.

Достовірність отриманих результатів у роботі досягається за рахунок використання високочутливих експериментальних методів дослідження та застосування комплексу незалежних експериментальних та теоретичних методів, результати яких погоджуються між собою. Сформульовані в дисертаційній роботі наукові положення та висновки є обґрунтованими й аргументованими і не суперечать сучасним науковим уявленням та фактам.

Наукова новизна

В рамках виконання дисертаційної роботи одержано наступні основні нові наукові результати.

1. За результатами теоретичного аналізу енергетичної стабільності мідно-заміщених свинцевих апатитів вперше показано стабільність ванадієвого підсімейства.
2. Вперше показано енергетичну вигідність феромагнітного впорядкування для сімейства мідь-заміщених свинцевих ванадат-apatитів.
3. Вперше показано збереження металічного стану в сполуці $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$, що контрастує з іншими представниками свого сімейства.
4. Вперше синтезовано та охарактеризовано зразки сполуки $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ та підтверджено ізоморфну інкорпорацію міді в дану структуру.
5. Вперше проаналізовано симетрійні особливості інкорпорації карбонатного йону в структуру свинцевого апатиту у порівнянні з кальцієвим аналогом.

Наукова та практична цінність

Отримані результати істотно доповнюють фундаментальне розуміння впливу ізоморфних заміщень на властивості апатитних сполук і відкривають нові перспективи використання цих матеріалів у фотокаталізі, електрокаталізі, енергетичних та оптоелектронних технологіях, а також для пошуку нових квантових матеріалів із нетривіальними електронними й магнітними фазами. Сформульовані в роботі рекомендації щодо вибору оптимальних складів і умов синтезу апатитних матеріалів можуть бути використані в подальших експериментальних і прикладних розробках у зазначених напрямках.

Особистий внесок автора

Дослідження, результати та висновки, що представлені в дисертації та

виносяться на захист, виконані та сформульовані особисто автором. До них належать аналіз літературних даних, вирішення поставлених задач з передбачення матеріалів та їх теоретичного аналізу, експериментального дослідження з метою встановлення зв'язку між електронною структурою та фізичними властивостями сполук. Разом з науковим керівником було сформульовано мету та план досліджень. Автор брав участь в інтерпретації одержаних результатів, написанні, оформленні та підготовці до друку статей і тез доповідей, в яких висвітлено основні результати дисертаційної роботи.

Розглянемо внески автора дисертації та співавторів за кожною статтею, що була опублікована за даними дисертаційної роботи.

1. [1]. Внесок Сухенка включав проведення оригінальних DFT-обчислень, написання основної частини огляду та формулювання висновків і перспектив; Карбівський — співавторство структури огляду, критичний аналіз/узгодження з літературою, редагування й контекстуалізація у межах кристалохімії апатитів.
2. [2]. Сухенко виконав аналіз ширини забороненої зони при ізоморфних заміщеннях 3d-металами (Fe, Ni, Cu, Mg), створення карт електронної густини, а також спів-інтерпретацію спектроскопічних даних (XPS); долучився до формулювання висновків. У цій статті Карбівський (ведучий за тематикою апатитів) і Курган координували постановку експериментальних задач, вимірювання спектрів та інтерпретацію оптичних/ІЧ-даних; Романський (відповідальний за листування автор) — розрахунковий блок; Хантуш — методична/обладнальна підтримка спектроскопії; Карбівська — обробка даних та літературна база.
3. [3]. Роль Сухенка — допоміжні розрахунки (релаксації ґратки, параметри комірки), тести збіжності, мапи електронної густини). Со-рока (відповідальний за листування автор) — концепція, загаль-

не керівництво/редакція, розрахунки густини станів, іонних радіусів, зарядів; Карбівський — постановка задачі та інтерпретація в контексті кристалохімії апатитів; Карбівська — курація літератури й редакційна допомога; Касіяненко, Смоляк — валідація та коректність інтерпретацій.

4. [4]. Сухенко розробив та виконав обчислювальну частину, виконав інтерпретацію XPS/ FTIR-спектрів та порівняння з DFT-результатами (зсув основних рівнів, зростання іонності зв'язку при CO_3 -допуванні, кореляції з деформацією ґратки), підготував основний текст та висновки; Карбівський - ідея та постановка задачі; Курган - редактура, кореспонденція; Іванов - синтез зразків, рентгеноструктурний аналіз, Неділько - валідація спектроскопічних результатів результатів і таблиць Клюєнко відповідав за підготовку зразків XPS та візуалізація даних.

Серед даних, що не були опубліковані, зокрема, розділу 6 - дифрактограми були отримані за участю Шулими І.В, а спектри ЯМР – Смоляк С.С.

Апробація результатів дисертації

Основні результати дисертаційної роботи відображені в 12 публікаціях, зокрема, у 4 статтях (з них 4 статті в іноземних виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази даних Scopus) та у 8 тезах доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг роботи

Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків і списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації складає 160 сторінок.

РОЗДІЛ 1

АПАТИТИ: СТРУКТУРА, ІОННІ ЗАМІЩЕННЯ, ЗАСТОСУВАННЯ. АПАТИТ ЯК КВАНТОВИЙ МАТЕРІАЛ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Апатити - це велика група неорганічних кристалічних сполук, які характеризуються гексагональною симетрією з просторовою групою $P6_3/m$. Загальна формула апатитів зазвичай подається як $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, де Me - двовалентний катіон (наприклад, Ca, Pb, Sr, Cd), X —чотиривалентний або п'ятивалентний елемент (P, V, As), а Y —аніон (наприклад, OH^- , F^- , Cl^- , Br^- або CO_3^{2-}).

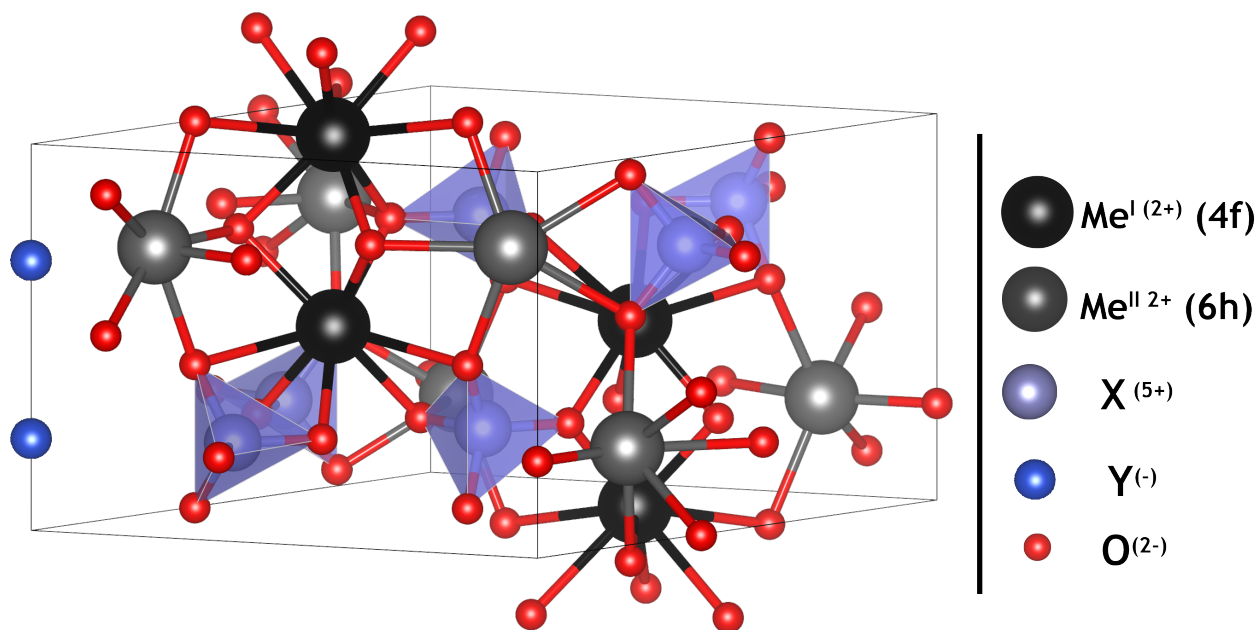


Рисунок 1.1. Ілюстрація елементарної комірки узагальненого апатита.

Кристалічна структура апатитів характеризується двома кристалографічно нееквівалентними позиціями для катіонів: позицією Me^I (чотири атоми в елементарній комірці, оточені дев'ятьма атомами кисню) та позицією

Me^{II} (шість атомів в елементарній комірці, оточені сімома атомами кисню та одним додатковим аніоном, розташованим вздовж шестикратною осі симетрії- c -осі). Ці структурні особливості забезпечують унікальну здатність апатитів до ізоморфних заміщень як катіонної, так і аніонної підґраток, що є фундаментальною передумовою їх багатofункціональності та широкого спектру практичних застосувань.

В даному розділі ми розглянемо різні аспекти структурної та функціональної різноманітності апатитів, приділяючи особливу увагу можливостям ізоморфного заміщення, та зв'язкам між їх хімічним складом, електронною структурою і властивостями. Окрема увага буде приділена мідно-заміщеному свинцевому апатиту як новому потенційному квантовому матеріалу.

1.1. Функціональні та технологічні застосування апатитів з ізоморфним заміщенням

1.1.1. Біомедичне значення апатитів та ізоморфних заміщень у них. Апатит (особливо гідроксіapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГАП) є провідним біоматеріалом для відновлення кісткової тканини завдяки своїй біосумісності та хімічній подібності до мінералу кістки. Кристалохімічна гнучкість апатиту дозволяє цілеспрямовано здійснювати катіонні заміщення для покращення його біологічних властивостей. Допування мікроелементами може компенсувати вроджені недоліки гідроксіapatиту (крихкість, низька біоактивність), підвищуючи механічну міцність та стимулюючи регенерацію кісткової тканини. Наприклад, заміщення невеликих кількостей Ca^{2+} на Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} або Ce^{3+} є ефективною стратегією для стимуляції остеогенезу та надання антимікробних властивостей без проявів цитотоксичності [5].

Зокрема, уваги заслуговує допування Cu^{2+} : мідь стимулює диференці-

ацію мезенхімальних стовбурових клітин в остеобласти, активує ендотеліальні клітини (сприяючи ангіогенезу та росту судин), а також забезпечує антибактеріальний захист імпланту. Аналогічно, заміщення Sr^{2+} підвищує остеопровідність і стимулює утворення нової кісткової тканини, імітуючи функцію кальцію та сприяючи збільшенню щільності кістки. Допування Mg або Zn може підвищити механічну міцність і поліпшити взаємодію з ферментами *in vivo* [5]. Такі мультифункціональні домішки ефективно «налаштовують» властивості апатиту для підтримки загоєння кістки та зменшення ризику відторгнення імплантів.

Водночас, важливу роль у біомедичних властивостях відіграють і аніонні заміщення. Апатит із вмістом карбонату - природна форма мінералу в людській кістці: до 5–8 мас.% CO_3^{2-} частково заміщує PO_4^{3-} (тип В) та/або OH^- (тип А). Включення карбонатів збільшує напруження ґратки та розчинність апатиту, що покращує його біорезорбцію та клітинний відгук. Карбонатний гідроксіапатит (CO_3Ap) точніше імітує природний мінерал кістки, має високу остеопровідність і біосумісність, а також швидше перебудовується *in vivo* порівняно зі стехіометричним ГАП [6]. Крім того, він легко розсмоктується й викликає мінімальну запальну реакцію, що робить його ідеальним матеріалом для синтетичних кісткових трансплантатів. Завдяки цим властивостям апатити з високим вмістом карбонату широко застосовуються в гранулах, покриттях та цементах для кісткових заміників. Наприклад, блоки або порошки карбонат-апатиту використовуються у стоматології та ортопедії, де добре інтегруються та поступово перебудовуються у справжню кістку [7].

Окрім регенерації твердих тканин, канали та йонні позиції апатиту дозволяють завантаження терапевтичних агентів для доставки ліків. Заміщення впливають на цю здатність: включення карбонатів або магнію створює вакансії та дефекти, які збільшують площу поверхні та об'єм пор, покращуючи сорбцію препаратів [8]. Крім того, окремі домішки забезпечують

додаткові переваги — наприклад, срібло або мідь надають матеріалу властивості антибактеріального вивільнення (що важливо для запобігання інфекціям), а церій може виступати як антиоксидант, нейтралізуючи вільні радикали в ушкоджених тканинах [9].

Отже, здатність апатитної ґратки переносити різноманітні катіонні та аніонні заміщення лежить в основі її універсальності як біоактивного матеріалу. Завдяки ретельному добору заміщень (Sr, Mg, Zn, Si, Cu, CO_3^{2-} тощо) створено численні апатитні трансплантати та покриття, які не лише структурно заповнюють дефекти, але й активно стимулюють регенерацію кістки, доставляють препарати чи фактори росту, запобігають інфекціям і при цьому тісно імітують природний мінерал кістки.

1.1.2. Твердотільні лазери та нелінійна оптика. Структура апатиту (загальна формула $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$) здатна вміщувати широкий спектр іонів рідкісноземельних елементів і перехідних металів, що зумовлює її застосування в оптичних технологіях. Кристали апатиту, леговані рідкісноземельними елементами, є ключовими матеріалами для лазерних та люмінесцентних пристроїв. Зокрема, фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ і фторофосфатні апатити, доповані іонами Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} тощо, використовуються як активні середовища для твердотільних лазерів. Дві різні катіонні позиції та канали для аніонів у кристалічній ґратці апатиту дозволяють домішкам займати позиції з різною симетрією, що відкриває можливість керування відповідними спектрами. Допований Nd стронцій фторапатит — $\text{Nd} : \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (Nd:Sr-FAP) та його модифікації стали основою потужних лазерних підсилювачів [10]. Допований Yb^{3+} S-FAP набув широкого застосування як робоче тіло в проєкті Mercury [11].

Однією з важливих переваг апатитних матриць є їхня висока стійкість до значних концентрацій активних іонів при заміщенні, що забезпечується механізмами компенсації заряду та наявністю просторих каналів для роз-

міщення іонів різного розміру [12]. Завдяки цьому апатити, доповані Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} або Pr^{3+} , демонструють ефективне лазерне випромінювання в широкому діапазоні довжин хвиль (від ~ 1 мкм для Nd^{3+} до 2,9 мкм для Er^{3+} і видимого спектра для Pr^{3+}) [13].

Крім лазерних застосувань, доповані рідкісноземельними іонами апатити використовуються як люмінофори і в нелінійній оптиці. Класичним прикладом є $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}) : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ («галофосфат»), що широко застосовувався в люмінесцентних лампах [14]. У сучасних розробках люмінофори на основі Eu^{2+} і Ce^{3+} досліджуються для білих світлодіодів і рентгєнівських сцинтиляторів [15]. Er^{3+} -допований $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ здатен перетворювати інфрачервоне випромінювання на довжині хвилі 1500 нм у видиме світло (*upconversion*), особливо у поєднанні з ко-допуванням Yb^{3+} [16]. Гнучкість структури апатиту також дозволяє втілювати комплексні сценарії допування.

Отже, апатити становлять універсальну кристалічну платформу для фотоніки. Їхня здатність вміщувати великі концентрації допантів, широкий спектр оптичної прозорості (від ультрафіолету до інфрачервоного діапазону) та структурна стабільність за інтенсивного опромінення забезпечили їм помітне місце в окремих галузях фотоніки.

1.1.3. Стабілізація гібридних перовськітів. Гібридні перовськіти на основі галогенідів свинцю вже демонструють ККД понад 25 %, однак їхня чутливість до вологи та потенційне витікання свинцю залишаються критичними проблемами. Останні дослідження показали, що включення нанорозмірного гідроксиapatиту кальцію у електронно-транспортний шар перовськітних комірок на основі TiO_2 не лише підвищує ефективність, але й різко зменшує вивільнення свинцю [17].

Останнє явище відповідає результатам досліджень у розчинах, де у $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Ca^{2+} замінюють на Pb^{2+} , отримуючи надзвичайно ста-

більний гідроксипіроморфіт, і таким чином фіксуючи свинець у твердому стані [18].

Огляди стратегій інкапсуляції вже включають апатит до числа найперспективніших бар'єрів для уловлювання свинцю в довготривалій перспективі захисту сонячних модулів [19]. Отже, структурна «толерантність» апатитної ґратки - здатність до ізоморфних заміщень і хімічна стабільність - лежить в основі її користі в новітніх технологічних застосуваннях. Зокрема, співставлення кальцієвого та свинцевого апатиту у присутності органічних молекули перегукується із дослідженням у розділі 5.

1.1.4. Фотокаталіз та електрокаталіз у ізоморфно заміщених апатитах. Заміщення атомів кальцію на перехідні метали або рідкоземельні елементи перетворює номінально інертну, широкозонну (~ 5 eV) гідрокси- або фторапатитну решітку на активну каталітичну платформу. Останні дослідження показали, що ізоморфна заміна в Са-підґратці (та меншою мірою — в аніонних або каналових положеннях) призводить до звуження забороненої зони, створення редокс-центрів і стабілізації одноатомних каталізаторів без руйнування фосфатного каркасу.

Доведено, що допування Tb^{3+} дозволяє генерувати гідроксильні радикали ($\cdot OH$) під дією УФ-випромінювання, що забезпечує швидку деградацію органічного забруднювача 2,4-Д. Іони Tb^{3+} виконують подвійну функцію — люмінесцентного центру та сепаратора зарядів — демонструючи, що заміщення на рідкоземельні елементи здатне зробити апатити фотоактивними матеріалами [20].

У контексті відновлення CO_2 (CO_2RR) високопродуктивний DFT-скринінг усіх $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -металів у поверхневому (001) шарі НАр показав, що заміщення на Co, Ni або Mo є найперспективнішими з огляду на термодинамічну стабільність та каталітичну активність [21]. Ці допанти змінюють зонну структуру (звуження E_g , поява нових станів поблизу рівня Фермі)

та забезпечують механізм, у якому H_2 дисоціює на активному центрі, а атомарний водень H^* приєднується до CO_2 , сприяючи утворенню CO або форміату. Результати узгоджуються з експериментами: Ni-HAp та Co-HAp уже продемонстрували ефективне відновлення CO_2 у присутності H_2 та H_2O [22].

Що стосується електрокаталізу, часткове заміщення Co^{2+} у Ca -позиціях утворює Co-HAp , здатний каталізувати реакцію виділення кисню (OER) у нейтральному та лужному середовищах [23, 24].

У термо- та фотокаталізі також вивчено Ni^0 -наночастинки, закріплені на гідроксоапатиті кальцію. Вони демонструють підвищену здатність до глибшого відновлення CO_2 (до форміату/метанолу) порівняно з Ni на SiO_2 ; фосфатні групи Ca-HAp стабілізують карбонатоподібні проміжні продукти [25].

Інший перспективний напрям — застосування апатитів як одноатомних редокс-катализаторів. Наприклад, Cu -заміщений кальцієвий апатит каталізує окиснення CO через пару $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, залучаючи лабільний кисень з PO_4 -груп, і демонструє кращу стабільність проти спікання, ніж $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [26].

Ці приклади надають подальшу ілюстрацію основної теми дисертації: тут кристалохімічна гнучкість у поєднанні з геометрією ґратки дає змогу створити активні катализатори на базі кальцієвих апатитів, але відбувається це так чи інакше через налаштування електронної структури.

Приведений короткий огляд технологічних застосувань демонструє, як ізоморфні заміщення у підґратках катіонів і аніонів, заповнення каналів та структурна гнучкість апатиту надають йому виняткової універсальності для вирішення сучасних технологічних викликів. У живому організмі, лазері, сховищі радіоактивних відходів чи сонячному елементі - *структура апатиту здатна бути цілеспрямовано модифікованою під конкретне завдання.*

1.2. Мідь-заміщений свинцевий апатит як потенційний квантовий матеріал

У липні–серпні 2023 року наукову спільноту приголомшила новина: дослідницька група з Кореї заявила про досягнення надпровідності за кімнатної температури в матеріалі, який вони назвали LK-99, $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$, $x = 0.9-1$ [27,28], що є ізоморфно модифікованим оксофосфатним апатитом свинцю, також відомим як оксипіроморфіт. Було продемонстровано вимірювання електричного опору та намагніченості, які нібито підтверджували заяву, а також відеозапис часткової левітації зразка в магнітному полі: клиноподібний зразок справді підіймався полем, але одним кінцем усе ще лежав на поверхні магніту.

Численні наукові групи по всьому світу поспішили повторити експеримент, провести обчислення та побудувати теоретичні моделі LK-99, щоб підтвердити або спростувати існування надпровідного стану за високих температур.

З огляду на трансформаційний потенціал такого відкриття в критичних галузях, як енергетика, медицина та електроніка, наукове захоплення є цілком виправданим. В академічному дискурсі термін «священний Грааль» майже став синонімом поняття «надпровідник за кімнатної температури». Пошук такого матеріалу протягом останніх трьох–чотирьох десятиліть стимулював розвиток деяких із найпередовіших експериментальних методів фізики конденсованого стану.

Після початкової хвилі захвату подальші незалежні спроби повторити результати не змогли відтворити ні надпровідний стан, ні пов'язані з ним явища, зокрема магнітну левітацію внаслідок пінінгу вихорів, ні ідеальний діамagnetизм. Ці труднощі з відтворенням, у поєднанні з внутрішніми суперечностями та недоліками оригінальних препринтів, цілком логічно спричинили широке скептичне ставлення до існування надпровідності в LK-99

за будь-якої температури. Сумніви ще більше посилюються з огляду на раніше відомі випадки наукових фальсифікацій, пов'язаних із відкриттями кандидатів у високотемпературні надпровідники [29].

Численні теоретичні дослідження [30–35], здебільшого засновані на розрахунках зонної структури у рамках DFT, передбачають наявність плоских зон (*flat bands*) поблизу рівня Фермі. Ці результати дозволяють провести аналогії з новітньою галуззю фізики пласкозонної надпровідності [36, 37]. Хоча плоскі зони можуть сприяти виникненню надпровідності, їх наявність не є її підтвердженням. Проте, такі зони є сприятливим середовищем для сильних електрон-електронних кореляцій, які можуть призводити до виникнення інших фаз, як-от феромагнетизм або моттівський перехід метал–ізолятор. У більш просунутих підходах, зокрема в рамках DMFT [38, 39], було встановлено моттівський ізоляційний стан у чистому $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$.

Однією з основних проблем, що супроводжувала дослідження LK-99, є розрив між теоретичними моделями та реально синтезованими зразками, що зумовлено нестабільним та важко контрольованим синтезом. Як уже зазначалося, у структурі апатиту наявні дві нееквівалентні позиції для Pb: Pb^I та Pb^{II} . Теоретичну увагу зосереджено на сполуці $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ зі заміщенням Cu саме в позиції Pb^I і тригональною симетрією. В експерименті ж відбувається заміщення в обох позиціях Pb, часто одночасно, і навіть у вигляді дезорганізованих кластерів. Стехіометрія помітно відрізнялася від цільової, і навіть з погляду хімічного складу, фаза $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ймовірно, співіснує з $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$. До того ж, деякі дослідження [32–34] свідчать про можливу більш суттєву зміну симетрії, зокрема виникнення триклинної модифікації, яка призводить до відкриття щілини вже на рівні одноподіляльного спектра.

Отже, у даній секції розділу буде окреслено основні результати робіт, присвячених даному матеріалу, та окреслено перспективу подальших до-

сліджень за межами LK-99.

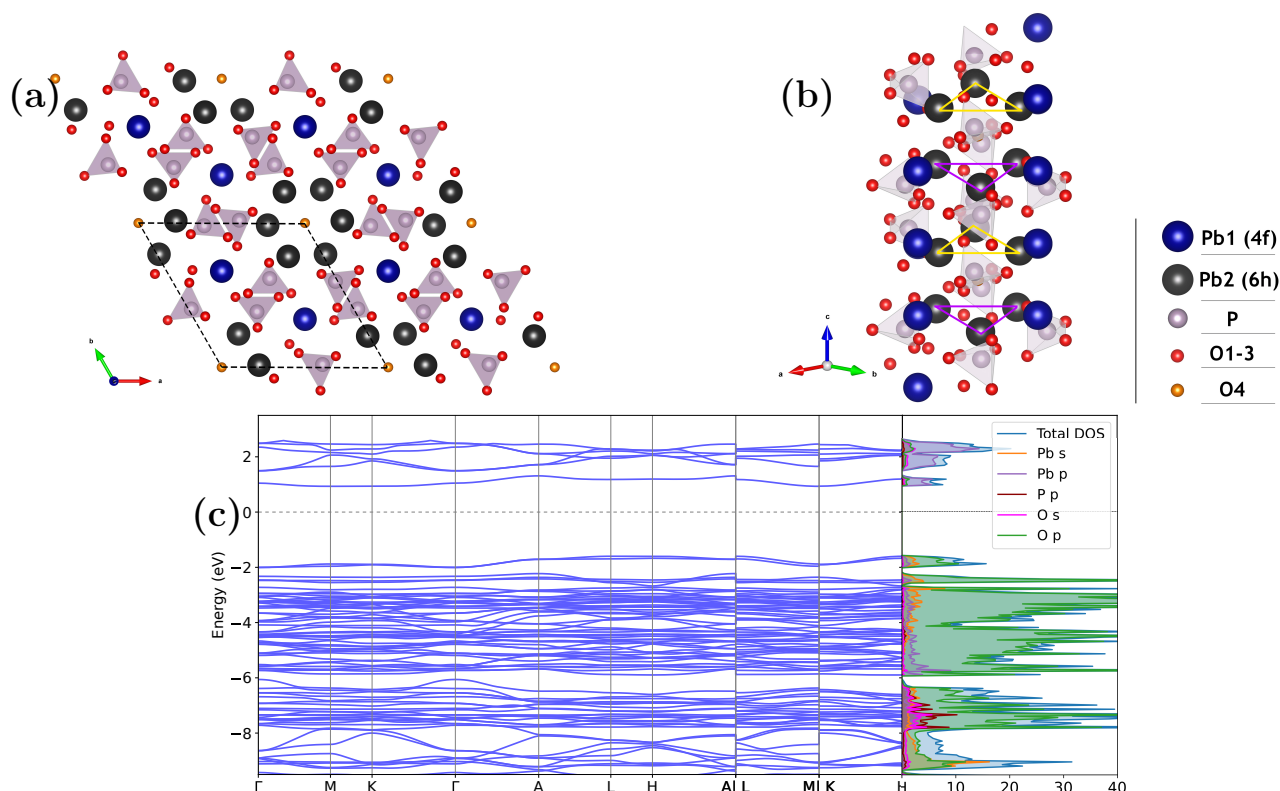


Рисунок 1.2. Кристалічна та електронна структура $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$: (а) вигляд згори вздовж осі $P6_3/m$; (б) боковий вигляд. Оксигенові атоми на вершинах PO_4 тетраедрів позначено як O1, а ті, що в центрі колони — як O2. (с) Розрахована зонна структура та густина електронних станів [1].

1.2.1. Базова сполука: свинцевий оксоапатит. Базовою сполукою перед заміщенням на мідь є оксофосфатний апатит свинцю $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, також відомий як оксипіроморфіт, за аналогією до мінералу піроморфіту $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. Вперше ця сполука була цілеспрямовано синтезована та охарактеризована у 1960 році Меркером і Вондрачеком [40]. Автори показали, що $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ кристалізується в структурі апатиту з гексагональною симетрією $P6_3/m$ (просторова група 176). У цій структурі існує два типи нееквівалентних атомів свинцю: чотири Pb1 (4f) та шість Pb2 (6h), причому останні формують накладені одна на одну трикутники з протилежною

орієнтацією. Шість PO_4 тетраедрів, з кисневими атомами на вершинах, займають позиції O1, O2 та O3 — лише три з них є кристалографічно відмінними завдяки відображенню симетрії. Ці тетраедри формують циліндричну колону вздовж осі c , з атомами $\text{O}4^{2-}$ у центрі. Таких атомів — чотири, кожен з яких має заповненість $1/4$, що позначено золотим кольором на рисунку 1.2. Заповненість $1/4$ фізично означає, що ці атоми поділяються між сусідніми елементарними комірками. В експериментальних реалізаціях очікується, що ці атоми розміщуються хаотично вздовж можливих позицій уздовж c -осі, особливо враховуючи, що різниця в енергії між ними є мізерною порівняно з кімнатною температурою; однак, як зазначено в [35], вибір цих позицій не суттєво впливає на зонну структуру.

Більшість авторів приписують оксипіроморфіту симетрію $P6_3$, аналогічну до ОН-вмісних апатитів [41, 42]. Невеликі відхилення від симетрії є звичним явищем в апатитах [12].

Щодо термодинамічної стабільності, в роботі [43], що базується на DFT-розрахунках, показано, що як О-, так і ОН-фази є стабільними при 0 К. Водночас, розрахунки [31] вказують на те, що реакція $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ є екзотермічною, що свідчить про високу ймовірність включення ОН-груп за кімнатної температури. Отже, при експериментальному вивченні слід приділяти особливу увагу розрізненню між цими двома фазами. Зокрема, дифрактограма в оригінальній публікації LK-99 [27] краще узгоджується з $(\text{OH})_2$ -варіантом [30, 31]. Домішка гідроксіapatитної фази була визнана вже Меркером і Вондрачеком. Вони зазначили, що навіть якщо наявність ОН-груп може бути вирішальною для стабілізації структури, їхній вміст є невеликим. Нове дослідження монокристалів [44] також повідомляє про переважання оксиapatитної фази. Умови синтезу можуть бути підібрані таким чином, щоб усунути джерела води та гідрогену, проте немає гарантії, що ОН-фаза не утвориться при подальшому зберіганні зразків на повітрі.

Щодо електронної структури, у [1] показано, що $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ є діелектриком із забороненою зоною >2.53 еВ (рис. 1.2, с), хоча ця величина є заниженою через відому недооцінку у DFT: у роботі [32] за допомогою гібридного функціоналу HSE06 отримано значення 3.8 еВ. Верхня частина валентної зони переважно складається з O $2p$ станів, які утворюють дві пласкі зони з шириною від 0.223 до 0.332 еВ, тоді як нижня частина зони провідності сформована Pb $6p$ станами. Pb $6s$ стани розподілені по всій верхній частині валентної зони до -11 еВ, що свідчить про їх делокалізацію. Отримані результати узгоджуються з іншими роботами [31, 34, 35].

Варто також зазначити, що в роботі [30] стверджується, що електрони на $6s^2$ зовнішній оболонці Pb2 розподілені асиметрично, утворюючи хіральні «візерунки». Ця асиметрія відштовхує сусідні кисневі атоми, змушуючи їх також займати асиметричні положення. Такий ефект може призвести до утворення хіральної хвилі густини заряду. Оскільки ці кисневі атоми входять до складу PO_4 тетраедрів, їхнє зміщення здатне вплинути на всю структуру та похитнути її симетрію. Проте для підтвердження наявності такої хвилі необхідні додаткові експериментальні дослідження.

Отже, базова сполука порушує низку важливих запитань. Надійна ідентифікація структурних особливостей, таких як наявність ОН-груп і точне положення О-атомів уздовж осі c , а також проблема можливої хіральної хвилі густини заряду потребують подальшого уточнення.

1.2.2. Резюме спроб відтворення LK-99.

Спроби експериментально відтворити результати по LK-99 описані у роботах [44–53], а проаналізовані та підсумовані у [1].

Загалом, підтверджень надпровідності за кімнатної температури не було отримано. Електричний опір зазвичай поводить себе як у напівпровідника або навіть сильного ізолятора в широкому температурному діапа-

зоні. Більшість зразків демонструють діамагнетизм, що узгоджується з їхньою ізолюючою природою, оскільки в основі діамагнетизм властивий будь-якому матеріалу як наслідок орбітального діамагнетизму. Деякі зразки демонструють феромагнітну сприйнятливість. Саме ця феромагнетна відповідь, імовірно, є причиною спостережень часткової левітації, представлених у [28, 45]. Розрахунки DFT свідчать, що феромагнітне впорядкування, яке походить від впорядкування спінів Cu^{2+} з електронною конфігурацією $3d^9$, є енергетично найвигіднішою фазою. Однак слід пам'ятати, що в експерименті атоми Cu не впорядковуються в кристалічній ґратці, а можуть утворювати зв'язки з киснем як Cu^{1+} [54], або ж формувати нанокластери з валентністю Cu^0 [55]. Останнє, як джерело експериментально спостережуваного феромагнетизму, обговорюється у [44].

Це феромагнітне впорядкування може становити інтерес, оскільки це перший випадок повідомлення про феромагнетизм в апатитах без вмісту Fe. Проте однозначний зв'язок між умовами синтезу, появою необхідного структурного впорядкування та кінцевим магнітним станом наразі не встановлено.

1.2.3. Кристалічна структура, хімічний склад та причини розбіжностей. Основною експериментальною проблемою LK-99 є ненадійність і нерегулярність синтезу, неможливість контролювати точний хімічний і структурний склад, отриманий у результаті синтезу. Перш за все, як і у випадку з недопованим апатитом, складно контролювати, яка саме фаза утворюється: $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ чи $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$. Примітно, що перехід $\text{O} \leftrightarrow \text{OH}$ супроводжується зменшенням об'єму ґратки (що узгоджується з тим, що іон OH має менший радіус), як і включення Cu. Ці два ефекти легко переплутати в експерименті, особливо якщо, як у початковому синтезі, матриця апатиту формується в присутності міді від самого початку. У [28] параметри ґратки, отримані експериментально, більше відповіда-

ють розрахованій структурі ОН-фази [30, 31]. Вірогідність того, що зразки складаються зі змішаних фаз, є високою. Щодо впливу на властивості, показано, що в тригональній симетрії ($P3$), яка виникає після допудвання, обидві фази демонструють пару плоских зон на рівні Фермі. Проте, у випадку подальшого зниження симетрії до $P1$ [32, 34], конфігурація з ОН дає більший зазор. Також у цьому випадку збільшується міжзонний зазор між $3d$ рівнями Cu і $2p$ рівнями O. Для однозначного розпізнавання цих двох фаз необхідні додаткові дослідження з використанням методів FTIR та нейтронної дифракції.

Порушення симетрії. Структурні деформації, що супроводжують заміщення Pb на Cu, призводять до порушення початкової гексагональної симетрії $P6_3/m$ (просторова група 176). Більшість DFT-досліджень [30, 31, 33, 35, 56] показують, що результатом є тригональна симетрія $P3$ (група 143) з порушеною інверсією. Аналізуючи релаксаційні результати, [30] зауважили, що заміщення призводить до асиметричного викривлення кисневого оточення навколо сайтів Pb1 як для Pb, так і для Cu, змінюючи координаційне число Pb-O з 9 до 6. Крім того, розрахунки фононного спектра вказують на присутність фононої моди, характерної для симетрії $P3$ [30, 31]. Така зміна робить позиції Pb1 нееквівалентними; однак помітних змін у електронній структурі при зміні положення Cu між ними не виявлено [31, 35]. Існують також вказівки на ще нижчу симетрію: використовуючи моделювання молекулярної динаміки у поєднанні з DFT, [34] визначили, що основний стан структури $Pb_{10}Cu(PO_4)_6O$ є триклінним з координацією Cu-O₄ на сайті Pb1. Дослідження [32] підтверджує цей результат, вказуючи на триклінний фононний модус і розраховуючи енергію відповідної структури. Різниця в енергії між фазами $P3$ і $P1$ складає 426 меВ [34] та 550 меВ [32], що для комірки з 41 атомом становить лише 10–13 меВ на атом. Інше дослідження [33] також підтверджує цей результат з різницею 11 меВ/атом. Це було досягнуто шляхом релаксації комірки

з випадковими збуреннями атомних позицій, використовуючи функціонал SCAN [57]. Такий триклінний устрій ґратки кардинально змінює електронну структуру, відкриваючи зазор. Здавалося б у суперечності з цими висновками, експериментальне дослідження монокристалів [44] дійшло висновку, що $P6_3/m$ краще відповідає експериментальним дифрактограмам, що також узгоджується з оригінальною публікацією [28]. Це стає менш дивним, якщо врахувати, що досі експериментально практично неможливо досягти точного введення одного атома Cu на комірку саме на позиції Pb1, а також пам'ятати, що DFT симулює систему при 0 К. Виграш в енергії на атом у триклінному варіанті суттєво менший за енергію кімнатної температури, тому цілком можливо, що обидві фази реалізуються одночасно, або спостерігається термічне осцилювання між різними триклінними конфігураціями навколо більш симетричного положення, що в середньому демонструє гексагональні риси. Наскільки ця триклінна «нотка» впливає на електронну структуру — питання відкрите. Варто також зазначити, що в апатитоподібних структурах реалізація симетрії $P6_3/m$ не завжди тривіальна і сильно залежить від умов синтезу. Через нестачу центрів кристалізації, часто спостерігається присутність фаз із нижчою симетрією або навіть аморфних [12].

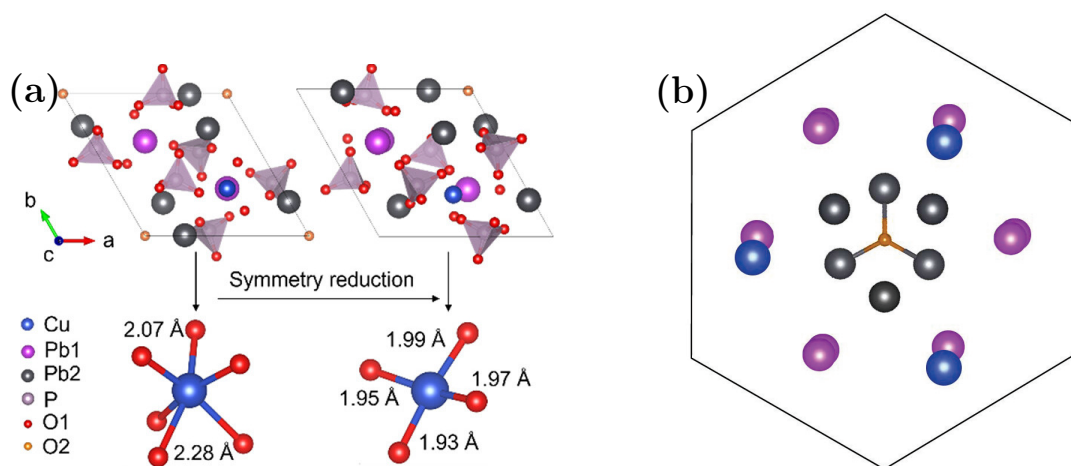


Рисунок 1.3. Порушення симетрії при інкорпорації міді. (а): зниження симетрії від гексагональної до триклінної. (б): Триклінне порушення, вид на комірнку згори.

Вибір позиції Cu. У базовій сполуці існують дві різні позиції для Pb — $4f$ та $6h$ (Pb1 та Pb2 відповідно, див. Рисунок 1.2). Згідно з наявними даними, заміщення Cu в позицію Pb2 призводить до ізолюючої електронної структури, тому ця конфігурація, як правило, ігнорується при розгляді можливості надпровідності. Єдине експериментальне дослідження, що кількісно оцінило розподіл Cu між двома позиціями — це [44], де вирощено монокристали LK-99. Співвідношення Cu1:Cu2 становить 1:1 або 5:7 залежно від методу аналізу. Водночас DFT-розрахунки демонструють, що різниця в енергії між цими двома конфігураціями є незначною: $E^O(\text{Cu1}) - E^O(\text{Cu2}) = -16 \text{ meV}$ [34] / 40 meV [58]; $E^{OH}(\text{Cu1}) - E^{OH}(\text{Cu2}) = 169 \text{ meV}$ [34] / 1.08 eV [30] на комірку, що є відносно невеликим з огляду на те, що комірка містить 41/44 атомів. Беручи до уваги незначну різницю та можливу присутність OH-фази, можна припустити, що в експерименті Cu заміщує як Pb1, так і Pb2. Для надійного розрізнення таких хаотичних заміщень корисною є EXAFS (розширена структура тонкої абсорбції рентгенівських променів), яка вже успішно застосовувалась для визначення положень аніонних заміщень в апатитах [59, 60].

Щодо кисню: існує чотири можливих положення для атомів O4 уздовж осі z (позначені жовтим на рисунку 1.2), але, як показано у [35], вибір з них не впливає на електронну структуру.

Стехіометрія. У той час як теоретичні дослідження здебільшого розглядають цілісні стехіометрії на зразок $\text{Pb}_{10}\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ або $\text{Pb}_{10}\text{Cu}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (що дозволяє зручно побудувати елементарну комірку), в експериментах досягнуто широкий спектр ступенів допущення, зокрема 0.45 [31], 0.4–1.2 [44]. Така варіативність критично важлива, оскільки вона значною мірою впливає на електронну структуру. Навіть термодинамічна та динамічна стабільність сполук $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ та $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ не є гарантованою. Використовуючи базу даних OQMD [61] та власні DFT-розрахунки для оцінки ентальпії утворення, дослідження [43] побудувало опуклу оболонку фазового простору Pb-(Cu)-P-O. Згідно з цією методикою, положення сполуки на самій оболонці (відстань до неї дорівнює нулю) свідчить про її стабільність. Було виявлено, що хоча обидві сполуки мають негативну ентальпію утворення, їх положення над опуклою оболонкою означає нестабільність за нормальних умов. Крім того, присутність уявних фононних мод [31, 32, 43] свідчить про динамічну нестабільність цих сполук, яка ймовірно лежить в основі описаних вище особливостей симетрії, хоча врахування температурних ефектів у деяких випадках стабілізує спектр [62]. Це додатково пояснює, чому синтез LK-99 є таким непередбачуваним. Варто зазначити, що в [43] також передбачено більшу стабільність фази $\text{Pb}_8\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_6$, яка цілком може виникати в експерименті. Це цікаво в контексті обговорення більш «корельовано-дружніх» режимів при підвищеному вмісті міді, як зазначено в [63].

1.2.4. Електронна структура: одночастинковий спектр. Результати розрахунків електронної структури з роботи [1] наведено на Рис. 1.4.

Для обох сценаріїв GGA+U та MetaGGA найменшу енергію мала феро-

магнітна конфігурація, хоча різниця є незначною: $\Delta\epsilon_{AFM-FM}^{r^2SCAN} = 1.0$ meV, $\Delta\epsilon_{NM-FM}^{r^2SCAN} = 5.6$ meV; $\Delta\epsilon_{AFM-FM}^{PBE+U} = 1.4$ meV, $\Delta\epsilon_{NM-FM}^{PBE+U} = 1.6$ meV, де $\Delta\epsilon$ означає різницю енергії на один атом міді. Ці результати узгоджуються з наявними DFT-дослідженнями [30–33, 56], які послідовно виявляли саме таку конфігурацію, з магнітними моментами, що локалізовані переважно на атомах Cu, як найенергетично вигіднішу у випадку тригональної симетрії $P3$. Невеликі енергетичні відмінності між різними конфігураціями частково пояснюють варіативність експериментальних результатів магнітних вимірювань.

У порівнянні з зонною структурою вихідного апатиту, помітною є поява пари пласких зон на рівні Фермі. Ці вузькі зони складаються переважно з орбіталей Cu $3d_{xz/yz}$, заповнених трьома електронами на елементарну комірку, з істотним внеском орбіталей O $2p$. Мідь приймає ефективний стан Cu^{2+} з електронною конфігурацією $3d^9$. Ширина зон становить менше ніж 0.153 eV, а відстань до нижчої зони, яка сформована O $2p$ станами, значно більша у випадку r^2SCAN і складає 0.19 eV. Поява таких пласких зон на рівні Фермі привертає особливу увагу через їх потенціал до сприяння надпровідності [37, 64], як це відомо з досліджень скрученого двошарового графену [64].

Поляризація спінів особливо виражена в області Cu $3d$ -орбіталей. Обчислений сумарний магнітний момент елементарної комірки становить $1 \mu_B$, більша частина якого припадає на атом Cu ($0.61 \mu_B$ для r^2SCAN та $0.39 \mu_B$ для $PBE+U$), з помітним внеском атома O4. Цей тип впорядкування, ймовірно, принаймні частково пояснює спостережувану в експерименті феромагнітність LK-99 [44–46], хоча йони Cu поза структурою $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, на інших вузлах ґратки або у вигляді безладних кластерів [44], також можуть відігравати роль.

Результати розрахунків $PBE+U$ та r^2SCAN загалом подібні за структурою зон та повною енергією. Найбільш помітна відмінність — це збільшення

розділення між зонами Cu $3d$ та O $2p$, що в r^2 SCAN повністю розділені. Ці висновки узгоджуються з попередніми дослідженнями [31–35, 56, 65], підтверджуючи відтворюваність основних особливостей зонної структури за аналогічних умов.

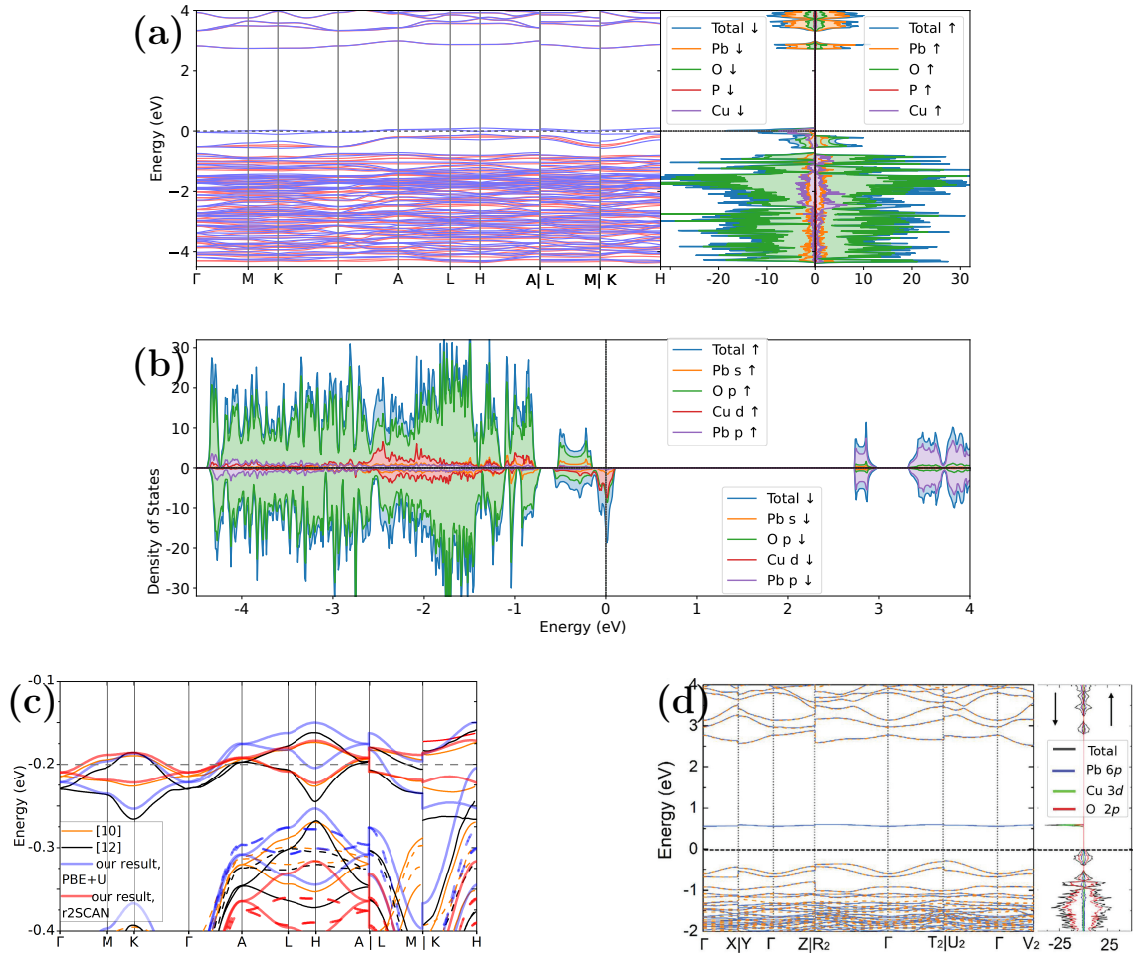


Рисунок 1.4. (а): спін-поляризована зонна структура $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, розрахунок PBE+U, з урахуванням $P3$ симетрії та феромагнітного впорядкування. Добре видно дві пласкі зони на рівні Фермі, утворені орбіталями Cu $3d$, гібридизованими з орбіталями O $2p$. (b): повна та часткова густина станів, розрахунок PBE+U. (c): збільшений фрагмент зон навколо рівня Фермі, що накладає результати з [31,33] та [1]. Спін-вгору — суцільні лінії, спін-вниз — пунктир. (d): зонна структура $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ у триклінній симетрії, адаптовано з [34].

Слід також обговорити, що збереження тригональної симетрії у рамках DFT не є повністю обґрунтованим для адекватного опису фізичних властивостей системи. Як уже згадувалося, роботи [32–34] встановили, що триклінна симетрія є енергетично більш вигідною в рамках DFT, хоча різниця енергій є незначною порівняно з кімнатною температурою. Однак саме триклінна симетрія призводить до відкриття забороненої зони в зонній структурі, що краще узгоджується з експериментальними результатами. З іншого боку, експериментальні вимірювання XRD не вказують на триклінну симетрію. Як же інтерпретувати цю суперечність?

Квантова механіка стверджує, що найнижчий енергетичний стан ізольованої скінченної системи зберігає симетрію. Відповідна хвильова функція може бути сильно корельованою. Стандартні функціонали густини ефективно моделюють слабо корельовані системи, але можуть не відображати сильну кореляцію. У деяких випадках, зокрема при використанні просунутих функціоналів густини, DFT може наближено описати поведінку сильно корельованої симетричної системи, знаходячи симетрично порушене, але слабо корельоване рішення. Незважаючи на те, що така симетрично порушена конфігурація не є істинним власним станом системи, вона може адекватно передавати її фізичні властивості. Це спостерігалось при використанні SCAN-функціоналу [57] для купратів [66], а також у випадку LK-99 [33].

Моделі сильного зв'язку (*tight-binding*) були побудовані у низці робіт [31, 38, 39, 67–71] для опису низькоенергетичного спектру. Моделі відрізняються вибором симетрії ($P6_3/m$ чи $P3$) та кількістю зон. Незважаючи на можливу наявність $P1$ симетрії та експериментальні нерегулярності, вибір тригональної симетрії є обґрунтованим, оскільки при заміщенні Pb на Cu в позиції $4f$ вісь шестикратного обертання втрачається.

Щодо кількості зон: близьке розташування зон Cu $3d$ та O $2p$, а також сильна гібридизація, свідчать, що мінімальні двозонні моделі, хоча й

ілюстративні, не охоплюють усю фізику. Тому, наприклад, у [39] побудовано п'ятизонну модель з урахуванням Cu d_{xz} , d_{yz} , O $p_{x/y}$ та нижчих Cu d -орбіталей. Такі моделі дозволяють аналізувати симетрію, обчислювати топологічні характеристики і застосовуватися в DMFT. Їх параметри визначаються з DFT-розрахунків через проєкції Ваннє.

Вейлівські точки виявлені у точках Γ та A першої зони Брілюена. Вони виникають завдяки симетрії $P3$, яка зберігає обертальну ($C3$) та часову (T) симетрії, забезпечуючи виродження d_{xz} та d_{yz} орбіталей на їх перетині [67].

1.2.5. Моттівський чи charge-transfer ізолятор? Урахування багаточастинкових взаємодій. Сполука $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ характеризується сильно корельованою електронною структурою, зокрема через значне кулонівське відштовхування на орбіталях Cu $3d$ — явище, типове для оксидів перехідних металів та купратів. Коли це відштовхування стає достатньо сильним, воно може пригнічувати тунелювання електронів, що призводить до утворення моттівської забороненої зони. Ця складна багаточастинкова фізика описується відомою моделлю Хаббарда:

$$\hat{H}_{Hub} = \varepsilon_0 \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i\sigma} - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (1.1)$$

де ε_0 — локальна енергія, t_{ij} — інтеграл перескоку між атомами i та j , $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) створює (знищує) електрон зі спіном σ на атомі i , $\hat{n}_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ — оператор числа частинок, а U — енергія кулонівського відштовхування на атомі.

Третій член описує двочастинкові взаємодії відштовхуючої природи. На жаль, ця модель не має точного розв'язку для більшості практично важливих випадків. Метод DFT+U [72, 73], що базується на підході Гартрі-Фока, апроксимує кулонівське відштовхування у вигляді статичного середнього поля, що додає поправку до стандартного функціоналу енергії DFT:

$$E_{DFT+U}[\rho(\mathbf{r})] = E_{DFT} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} \lambda_{i\sigma} (1 - \lambda_{i\sigma}), \quad (1.2)$$

де $\lambda_{i\sigma}$ — діагоналізована матриця заповнення сильно корельованої орбіталі на сайті i зі спіном σ .

У цьому підході усередненого поля власна енергія (self-energy), тобто частина енергії частинки, що виникає через взаємодію з її власним полем, залежить від сайту та спіну. Тому відкриття забороненої зони можливе лише за умови додаткового порушення симетрії — наприклад, через зміну кристалічної симетрії або антиферромагнітного впорядкування, що, у свою чергу, потребує побудови надкомірки в DFT.

Натомість, теорія динамічного середнього поля (DMFT) [74] краще підходить для врахування багаточастинкової фізики корельованих електронів. Її самонергія, на відміну від DFT+U, залежить від енергії збудження — що є справжнім багаточастинковим ефектом. Основна ідея DMFT полягає у зведенні задачі Хаббарда до задачі Андерсона, яка була спочатку розроблена для опису магнітної домішки в металічному середовищі [75] і, в принципі, може бути розв’язана точно:

$$\hat{H}_A = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k \hat{n}_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_f \hat{n}_{f\sigma} + U \hat{n}_{f\uparrow} \hat{n}_{f\downarrow} + \sum_{k,\sigma} \left(V_k c_{k\sigma}^\dagger c_{f\sigma} + h.c. \right) \quad (1.3)$$

Детальніше порівняння методів наведено в [76].

Робота [38] підкреслює сильно корельований характер Cu $3d$ зон у $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ і стверджує, що підхід DFT+U не є достатнім для коректного опису особливостей електронної структури, пов’язаних з цим фактом. Використовуючи динамічну теорію середнього поля [74], автори показали, що без будь-якого додаткового легування у системі відкривається заборонена зона, що виводить її в стан моттівського ізолятора.

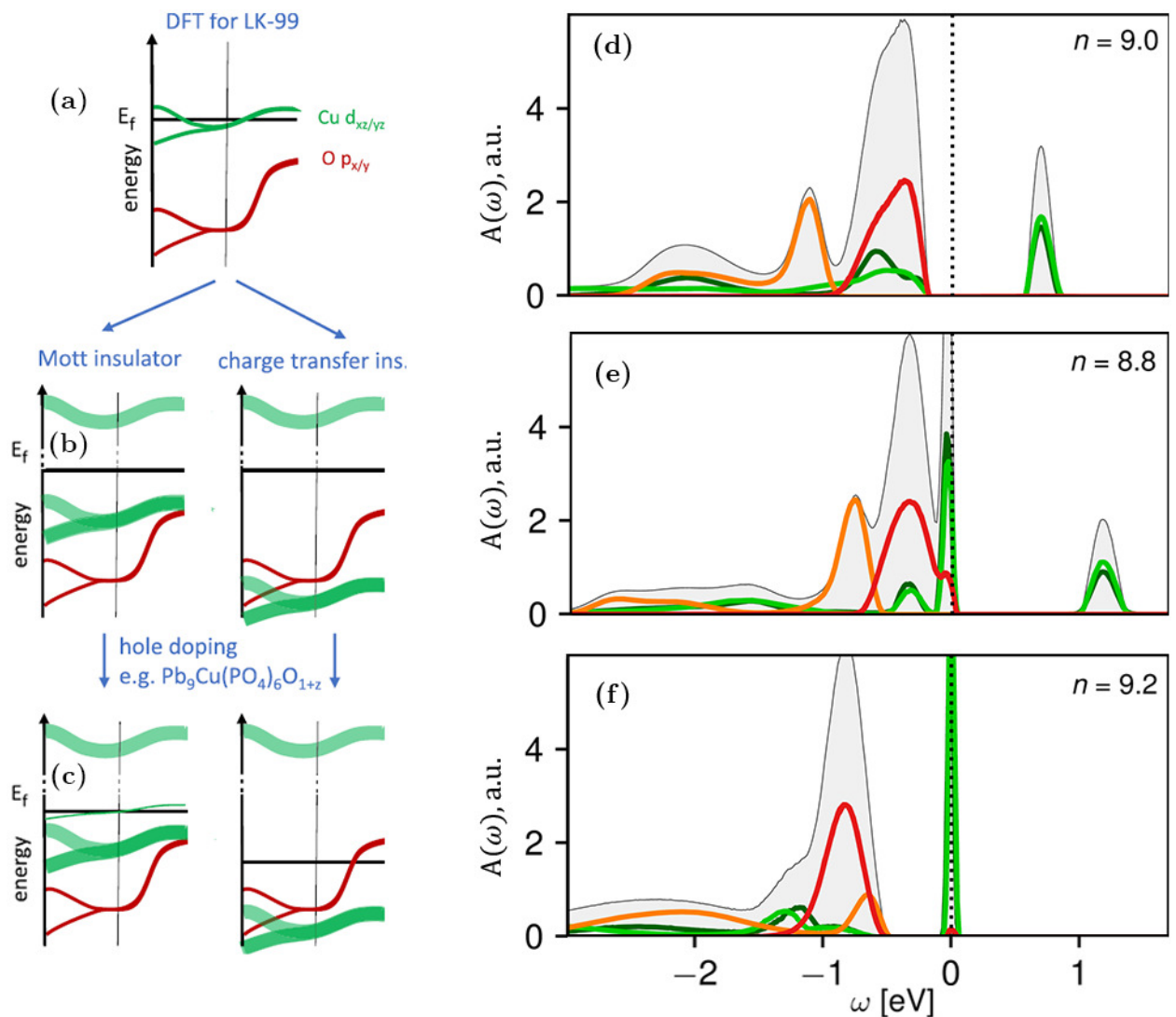


Рисунок 1.5. Ілюстрація моттівської (або з перенесенням заряду) природи ізолятора $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$. (a): зонна структура з DFT. (b): моттівська та charge-transfer ізолюючі фази з DMFT. (c): перехід у метал при легуванні. (d-f): спектральні функції з DMFT для п'ятизонної моделі: без легування, з легуванням дірками та електронами. Спостерігається зникнення забороненої зони при легуванні. Вісі x в (d-f) спільні. Передруковано з [39].

Суть підходу полягає в наступному. Будується ефективна низькоенергетична модель (двобандна d -модель у [38], або п'ятизонна $d-p$ у [39]) з tight-binding гамільтоніанів. Її параметри отримуються з проєкцій Ваньє хвильових функцій DFT. Одночасно за допомогою методу CRPA визначаються параметри взаємодії U та антиферромагнітного обміну J . Побудовані таким чином гамільтоніани використовуються в DFT+DMFT обчисленнях з квантово-монтекарлівськими солверами, що дозволяє більш точно врахувати локальні електрон-електронні взаємодії. У результаті отримується спектральна функція $A(\omega)$, розділена за орбітальними внесками, в якій можна спостерігати появу хаббардівських зон (тобто відкриття забороненої зони) та перехід від металу до ізолятора.

Хоча допущення, особливо дірками, може зробити матеріал поганим металом, необхідно визнати, що $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ залишається глибоко в режимі сильної кореляції, з параметром $U/W \approx 30-50$, тоді як у купратах, що також є Cu-O системами і можуть ставати надпровідниками при допущенні, це значення складає ≈ 1 . Аналіз вказує на наявність так званого “заморожування спінів” (spin freezing) у широкому інтервалі допущення, що потенційно може завадити виникненню надпровідності, зумовленої спін-флуктуаціями.

Si та співавт. [39] також обґрунтовують сценарій, у якому LK-99 є charge-transfer ізолятором. Різниця полягає в тому, що транспорт електронів, або ж (віртуальні) перескоки відбуваються через проміжні орбіталі O p . Конкретна реалізація залежить від набору параметрів перескоку (чим більші O–O перескоки — тим ближче система до режиму перенесення заряду), а також від параметрів взаємодії U та J .

1.2.6. До питання про пласкі зони. Надпровідність — квантове явище, що виникає лише за наявності специфічного набору умов. Її поява пов'язана з наявністю привабливої взаємодії між носіями заряду (як правило,

електронами), яка має бути достатньо сильною, щоб долати різні збурення. Особливий інтерес становлять системи з сильними електрон-електронними кореляціями, оскільки саме в них найчастіше спостерігаються взаємодії необхідної сили. Важливою ознакою таких корельованих систем є наявність пласких зон поблизу рівня Фермі. Через високу густину станів у таких зонах, система стає схильною до виникнення впорядкувань, зокрема й надпровідного. З огляду на увагу, яку привернули пласкі зони у теоретичному аналізі LK-99, розглянемо їхню роль докладніше.

Рівняння надпровідного розриву у підході БКШ має вигляд:

$$1 = \frac{|U|}{2} \int_{BZ} \frac{dk}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_0^2}}, \quad (1.4)$$

де U — константа взаємодії, Δ — надпровідна щілина, k — хвильовий вектор. Інтегрування виконується по першій зоні Брілюена. При наближенні постійної густини станів $n(\varepsilon) = n(\varepsilon_F)$ поблизу рівня Фермі, отримаємо:

$$\Delta_0 = \varepsilon_c \exp\left(-\frac{1}{|U|n(\varepsilon_F)}\right), \quad (1.5)$$

де $\varepsilon_c = \min(\varepsilon_D, W)$ — енергетичне вікно навколо рівня Фермі, обмежене енергією фононів або шириною зони W . Звідси випливає, що збільшити розмір щілини та критичну температуру T_C можна або посиленням привабної взаємодії, або збільшенням густини станів. Якщо перший шлях пов'язаний із складними механізмами взаємодії, другий веде до сценарію пласких зон, де густина станів прямує до нескінченності. У границі пласкої зони:

$$2\Delta_0 = |U|W, \quad (1.6)$$

У такому випадку експоненційне подавлення надпровідного порядку (див. 1.5) зникає, і T_C потенційно зростає.

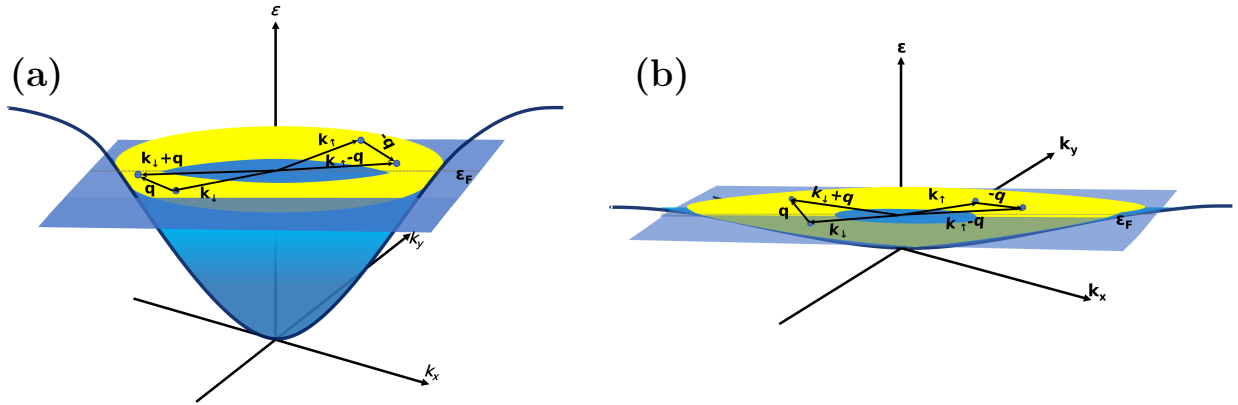


Рисунок 1.6. Схематичне зображення електронної дисперсії та тієї її частини, що бере участь у надпровідності. а: Звичайний випадок. До формування куперівських пар залучені лише стани поблизу рівня Фермі (ширина — ε_D). б: У випадку плоскої зони — майже всі електрони з даної зони стають доступними для парування, що підвищує стабільність надпровідного стану. [1]

Рисунок 1.6 інтуїтивно демонструє, як підвищення густини станів поблизу рівня Фермі сприяє ефективнішому паруванню. Якщо електронів із підходящими хвильовими векторами стає більше, вірогідність формування пар зростає — навіть за умови розсіяння.

Проте велика густина станів на рівні Фермі робить систему чутливою до інших типів впорядкування: хвиль зарядової густини [77], феромагнетизму [78], та структурних спотворень (наприклад, Пайєрлса або Ян-Теллера) [79]. Усі ці механізми також ведуть до відкриття щілини й зменшення електронної енергії.

Додатково, варто зауважити, що плоскість Cu $3d$ зон частково зумовлена великою відстанню між мідними атомами (до 9 Å), що пригнічує міжатомне перекриття. В ідеалізованому випадку ізольованих атомів зони повністю плоскі, але транспорту тоді не відбувається.

З огляду на це, виникає потреба у кількісному критерії, що дозволив би відрізнити «тривіальні» плоскі зони від перспективних. Такі критерії були

запропоновані Пеоттою та Тормою [37], а також уточнені у [80]. Вони вивели зв'язок між надплинною вагою D і квантовою метрикою, яка залежить лише від функцій Блоха і, отже, може бути обчислена з DFT-результатів. У багатозонних системах із порушенням симетрії часу цей зв'язок ускладнюється, однак нижні межі для D все ж можуть бути встановлені. Якщо середнє значення квантової метрики по зоні Брілюена прямує до нуля — надпровідність виключається. При цьому існує зв'язок між квантовою метрикою, топологічними властивостями зон і ступенем локалізації орбіталей. Зокрема, наявність ненульового числа Черна гарантує ненульову квантову метрику [37].

У [31] квантову метрику обчислено на базі 4-зонної tight-binding моделі (Cu- d і O- p орбіталі), і отримано її середнє значення, близьке до нуля, що знижує перспективність системи. Втім, у [67], на основі іншої DFT-моделі [33], було показано, що при сильнішому змішуванні d - p зон метрика зростає. Більше того, [80] демонструє, що за умов наближення дисперсних зон до плоских та наявності слабкої взаємодії, T_C може зрости. Відтак, підведення O- p зон ближче до рівня Фермі розглядається як потенційно ефективна стратегія у пошуках надпровідності в подібних апатитоподібних структурах.

Слід наголосити: той факт, що жодне з досліджень не підтвердило надпровідність або навіть металеву провідність у чистому LK-99 ($\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$), ще не виключає можливості відкриття цікавої фізики в ширшому класі *купрум-вмісних апатитоподібних структур*.

Апатити загальної формули $\text{Me}_{10}(\text{YO}_4)_6\text{Z}$ (де $\text{M} = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Y} = \text{P}, \text{V}, \text{As}, \text{Si}$; $\text{Z} = \text{O}, (\text{OH})_2, \text{Cl}_2, \text{F}_2$, тощо) мають важливу особливість: вони здатні до широкої ізоморфної заміни як за елементним складом, так і в межах значної нестехіометрії, що описується співвідношенням атомів M до Y [12]. Крім того, вибір елемента Y визначає геометрію кисневих тетраедрів та особливості координації кисню, а отже — і розташування Cu-

О фрагментів у структурі.

Це дозволяє розглядати апатитну матрицю як своєрідний конструктор, який може бути використаний для тонкого налаштування електронних та структурних властивостей системи, з метою досягнення умов, придатних для реалізації надпровідності. Одним із потенційних напрямів є апатити на основі свинцю і міді (Pb-Cu), які завдяки своїй геометрії Cu–O комплексів можуть стати квантовим матеріалом та новою платформою для досліджень.

Висновки до розділу 1

- Надано узагальнений огляд кристалохімічної гнучкості апатитів $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ та її ролі у біомедичних, фотонних, енергетичних застосуваннях та каталізі.
- Показано, що катіонні ($\text{Me} \rightarrow \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ln}^{3+}$) та аніонні ($\text{X} \rightarrow \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-}$) ізоморфні заміщення дозволяють цілеспрямовано модифікувати механічні, оптичні й біоактивні властивості ґратки.
- Проаналізовано ключові механізми, через які введення Cu^{2+} у свинцевий оксоапатит $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ формує пласкі зони, посилює кореляції та відкриває перспективу квантових фаз (феромагнетизм, топологія, можлива надпровідність).
- Визначено критичні експериментальні виклики (контроль О/ОН-фази, неоднорідний розподіл Cu, порушення симетрії), що зумовили суперечливі результати щодо так званого LK-99.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ

2.1. Теорія функціоналу густини (DFT)

Теорія функціоналу густини (DFT) є базовою теоретичною основою, використаною в даній роботі для дослідження структурних, електронних та магнітних властивостей апатитоподібних матеріалів. У межах формалізму DFT основні електронні властивості знаходяться шляхом розв’язання рівнянь Кона–Шема, які зводять складну багатоелектронну задачу до уявної системи невзаємодіючих електронів, що відтворює початкову густину електронів. Ефекти обміну та кореляції електронів описуються за допомогою апроксимацій функціоналів обміну-кореляції.

У цій роботі застосовано сучасний функціонал типу meta-GGA — r2SCAN [81]. Цей функціонал є вдосконаленням відомого SCAN, зі зміненими параметрами для підвищення стабільності та точності передбачень, особливо для сильно корельованих матеріалів. r2SCAN забезпечує покращений опис локалізації електронів, ширини забороненої зони та структурних властивостей, що особливо важливо для матеріалів із частково заповненими *d*-оболонками, таких як апатити, доповані міддю.

Усі розрахунки виконувались за допомогою пакету Quantum ESPRESSO [82–84], який базується на псевдопотенціалах та плоских хвилях. У поєднанні з r2SCAN використовувались норма-зберігаючі псевдопотенціали. Структурні релаксації виконувались на сітках Монкгорста-Пака з достатньою густотою ($4 \times 4 \times 6$ для геометричної оптимізації, $6 \times 6 \times 8$ для розрахунку густини станів), що забезпечує збіжність енергії.

2.1.1. Підходи PAW, PP і APW+lo. Розв'язання рівняння Кона-Шема [85]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}} + V_{\text{H}}[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

на практиці потребує знання вигляду йонного потенціалу V_{ion} та хвильових функцій поблизу атомних ядер, де кулонівський потенціал змінюється особливо різко. Існує три основні підходи, які відрізняються тим, наскільки повно вони зберігають повноелектронну фізику у навколоядерній області.

2.1.2. Псевдопотенціали, що зберігають норму (ONCV). У історично найпершому підході радіальна повноелектронна хвильова функція ϕ_ℓ^{AE} всередині певного радіуса навколо ядра r_c замінюється гладкою псевдофункцією ϕ_ℓ^{PS} , значення якої дорівнює на самій межі r_c дорівнює значенню ϕ_ℓ^{AE} (також прирівнюються їх похідні), а ще зберігає норму:

$$\int_0^{r_c} |\phi_\ell^{\text{PS}}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\phi_\ell^{\text{AE}}|^2 r^2 dr. \quad (2.2)$$

Оптимізація цього підходу, що отримала назву ONCVSP, або просто ONCV (*optimised norm-conserving Vanderbilt pseudopotential*, за авторством Д.Р. Хаманна, [86]) додатково зменшує похибку логарифмічної похідної та знижує вимоги до обрізки за енергією. Водночас, усі електрони ядра є «замороженими», і обмін між ядром та валентними електронами не враховується напряму. Метод є відносно простим, стабільним. Він імплементований у QUANTUM ESPRESSO. Одним з нюансів є те, що згладжування поблизу ядра може призводити до заниження енергій станів провідності, що локалізуються поблизу ядра, що в результаті є однією з причин заниження значень E_g .

2.1.3. Метод PAW. Метод хвиль, доповнених проектором (*Projector-augmented wave*) зберігає обчислювальні переваги псевдопотенціального ба-

зису, але дозволяє частково відновити повноелектронну точність за допомогою лінійного перетворення:

$$|\psi^{\text{AE}}\rangle = \hat{T}|\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.3)$$

Всередині кожної сфери доповнення (*augmentation sphere*) зберігається набір повноелектронних хвиль $\{\phi_i\}$ та їх згладжених відповідників $\{\tilde{\phi}_i\}$. Середнє значення (очікувана величина) будь-якого оператора записується як:

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{O} | \tilde{\psi} \rangle + \sum_{ij} (O_{ij}^{\text{AE}} - O_{ij}^{\text{PS}}) \langle \tilde{\psi} | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.4)$$

Це дозволяє наблизитися до повноелектронної точності за помірних значень енергетичної обрізки ($\sim 40\text{--}60$ Рідбергів). На практиці зазвичай використовуються два проектори на кожен l -канал. Однак, хвильові функції з зони провідності, що іноді мають значний вклад зі станів, що знаходяться поблизу ядра, відновлюються не ідеально: їх радіальні форми не повністю охоплені цим обмеженим набором. Крім того, обмін між валентними і глибокими остовними станами все ще ігнорується (ядро заморожене). Жорсткіші PAW-набори з трьома проекторами частково долають цю похибку, але потребують вищих значень обрізки.

2.1.4. Повнопотенціальний метод APW+lo (WIEN2k). Підхід APW+lo (*augmented plane wave + local orbitals*) дотримується принципу «не згладжувати нічого». Простір розбивається на сфери навколо ядер (muffin-tin) та міжатомну область. Сфери не перетинаються. Потенціал не апроксимується - зберігається його повноелектронна форма. Всередині кожної сфери точно розв'язується радіальне рівняння Шредінгера при вибраній енергії лінаризації $E_\ell^{(0)}$, а для розширення базису додаються локальні орбіталі (*lo*), побудовані як різниця між розв'язками на різних енергіях. Усі остовні електрони включені самоузгоджено; обмін між ними і валентними електронами враховується точно. У підсумку, стани із зони провідності,

частина густини яких локалізується в області ядра (як-от Zn-4s у ZnO або Ti-3d у TiO₂), описані краще, що зокрема дозволяє отримати точніше передбачення для ширини забороненої зони. Недоліком є, зокрема, більші обчислювальні вимоги, складність масштабованість на суперґратки. У даній роботі метод (у пакеті Wien2k [87]) використовується для обрахунку заборонених зон у главах 3, 4 - завдяки сказаному вище, він досягає кращої точності в цій задачі.

2.1.5. Функціонал r2SCAN: переваги та обґрунтування вибору. Для точного опису електронної структури та фізико-хімічних властивостей складних матеріалів, зокрема апатитоподібних сполук із заміщенням перехідними металами, особливо важливим є правильний вибір обмінно-кореляційного функціоналу. В цій роботі було використано новітній мета-узагальнений градієнтний апроксимаційний (meta-GGA) функціонал r2SCAN [81], який забезпечує суттєве поліпшення результатів порівняно з класичними функціоналами, такими як широко застосовуваний PBE [88].

Основною перевагою функціоналів класу meta-GGA є те, що вони використовують не лише електронну густину $\rho(\mathbf{r})$ та її градієнт $\nabla\rho(\mathbf{r})$, як це роблять GGA-функціонали типу PBE, а й локальну густину кінетичної енергії орбіталей $\tau(\mathbf{r})$, тобто $\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\psi_i(\mathbf{r})|^2$. Додавання $\tau(\mathbf{r})$ надає мета-GGA додаткової гнучкості в описі електронних кореляцій, що є особливо важливим у матеріалах з локалізованими *d*- та *f*-електронами, де традиційні GGA-функціонали зазвичай недооцінюють ступінь локалізації і, відповідно, призводять до неточних прогнозів структурних і електронних властивостей.

Функціонал r2SCAN є вдосконаленням функціоналу SCAN [57], який сам по собі є значним кроком уперед у розвитку функціоналів мета-GGA. SCAN був розроблений для того, щоб краще відтворювати баланс між ло-

калізацією та делокалізацією електронів у матеріалах..., що є фундаментальним для опису широкого спектру властивостей, від структурних параметрів до ширини забороненої зони та тонкощів зонної структури. Проте в оригінальному SCAN-функціоналі виникали деякі чисельні нестабільності, особливо під час розрахунків із використанням плоских хвиль або великих базисних наборів, що могло призводити до труднощів у досягненні збіжності.

Функціонал r2SCAN, запропонований Фьорнессом та співавторами, серед яких і Джон Пердью [81], було створено саме для подолання цих обчислювальних складностей, шляхом ревізії та оптимізації параметрів оригінального SCAN. В результаті було усунено чисельні нестабільності та збережено всі переваги SCAN щодо опису матеріалів із сильно корельованими електронами. Особливо важливим є те, що r2SCAN зберігає точність SCAN у прогнозуванні геометричних параметрів, таких як довжини хімічних зв'язків та їх кути, водночас демонструючи кращу чисельну стабільність і швидкість збіжності у великих системах.

Зокрема, функціонал r2SCAN демонструє значно покращений опис ширин заборонених зон у напівпровідниках та ізоляторах, де традиційний PBE-функціонал типово значно недооцінює цю величину [89]. Також r2SCAN забезпечує помітне поліпшення у прогнозуванні властивостей матеріалів з *d*-елементами [90]. Наприклад, порівняльні розрахунки для оксидів перехідних металів (таких як CuO, NiO) показали, що r2SCAN точніше, ніж PBE, прогнозує ширину забороненої зони, магнітні моменти та геометрію локальних координаційних оточень.

У контексті даної роботи, де досліджуються апатити із заміщенням перехідними металами, особливо міддю, вибір r2SCAN для розділу 6 був продиктований його здатністю адекватніше описати локалізацію *d*-електронів та електронні кореляції, що суттєво впливають на магнітну структуру та чутливу зонну структуру. Використання ж його у главі 5 зумовлено його

покращеною здатністю описувати геометрію хімічних зв'язків.

Таким чином, застосування r2SCAN забезпечило точніший опис електронної структури та властивостей досліджуваних сполук, ніж стандартні GGA-функціонали, й дозволило отримати надійніші та більш фізично обґрунтовані результати.

2.1.6. Підхід до рідкоземельних металів у розділі 3. Відомим фактом є те, що елементи, які містять 4f-електрони, є особливо складними для методів теорії функціоналу густини. Добре відомо, що вузькі f-зони в рідкоземельних металах не цілком адекватно описуються стандартними наближеннями LDA та GGA через сильні ефекти електронних кореляцій; також справу ускладнює локалізація на ядрі та сильні флуктуації густини. Частковим вирішенням є застосування поправки $+U$. У наших розрахунках використовувалися потенціали, згенеровані та відтестовані спеціально з урахуванням особливостей РЗМ у роботі [91]. Поправки U для елементів та їх орбіталей були використані згідно рекомендацією даної статті.

2.2. Поправки DFT+U та DFT+U+J

Звичайні функціонали DFT, включно з r2SCAN, часто недостатньо точно описують сильно корельовані 3d-електрони в сполуках із перехідними металами. Для сильно локалізованих d - або f -електронів це призводить до надмірної делокалізації, яку можна інтерпретувати як порушення умови *кусочної лінійності* [92]: для точного функціонала повна енергія має змінюватися лінійно між сусідніми цілими значеннями заповнення, тоді як LDA або GGA демонструють гладку її поведінку. Додавання хаббардівської поправки $+U$ значною мірою відновлює цю лінійність порядково та відокремлює локалізовані стани від декалізованих, не вводячи емпіричних параметрів, якщо U (і зрештою J) отримані *ab initio*.

2.2.1. Ротаційно-інваріантна поправка U . Для підпростору з центром на атомі, з матрицею заповнення $n_{mm'}^\sigma$ найзагальніша сферично осереднена взаємодія має вигляд

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{mm'm''m'''} \left(\langle mm''|v|m'm'''\rangle n_{m'm}^\sigma n_{m''m'''}^{\sigma'} - \langle mm''|v|m'''m'\rangle n_{m'm}^\sigma n_{m''m'''}^{\sigma'} \right) \quad (2.5)$$

де перший доданок — це пряма (кулонівська) частина, а другий — обмінна. У підході Ліхтенштейна [93] зберігають обидві частини та отримують повністю ротаційно-інваріантний функціонал. Дударев [73] увів спрощений підхід $U_{\text{eff}} = U - J$, який в точності відповідає попередньому у границі цілих чисел заповнень,

$$E_U^{\text{Dudarev}} = \sum_{Im1m2} \frac{U_{\text{eff}}^I}{2} \left(\delta_{m1m2} - n_{m1m2}^I \right) n_{m1m2}^I, \quad (2.6)$$

що значно спрощує практичне застосування, оскільки зводиться до одного параметра.

2.2.2. Модифіковані рівняння Кона–Шема. Функціональне диференціювання дає додатковий потенціал, що діє лише в межах обраного підпростору, наприклад, у формі Дударева [94]

$$V_{Hub} = \sum_{Im1m2} U_{\text{eff}}^I \left(\frac{\delta_{m1m2}}{2} - n_{m1m2}^I \right) |\varphi_{m1}^I\rangle \langle \varphi_{m2}^I|. \quad (2.7)$$

Цей потенціал уводить «штраф» за перескоки на вже заповнені орбіталі з хабардівського многовиду, наближає повну енергію до кусочної лінійності. У повній схемі $U + J$ частина U діє однаково на обидва спіни, а частина J яка сприяє високоспіновим конфігураціям і знижує енергію паралельних спінів на одному сайті.

2.2.3. Чому фактор J Хунда важливий для апатитів Cu^{2+} .

Мідь у ґратці апатиту формально має конфігурацію $3d^9$ - отже, маємо ситуацію, коли три електрони мають уміститися на двох орбіталях. Тому модель має включати обмінну енергію Хунда, яка намагається упаралелити спіни електронів на одному і тому ж атомі. Фізика такої системи краще за все описувалася би моделлю Хаббарда-Каноморі, а не «чистим» Хаббардом. Варто зазначити, що перевагу підходу $U+J$ над стандартним $+U$ для опису властивостей оксидів перехідних металів було продемонстровано, зокрема, у роботі [95]. З огляду на це, у розділі 6 ми використовуємо саме метод $\text{DFT}+U+J$.

2.3. Метод обмеженого випадкового фазового наближення (cRPA)

Для отримання фізично обґрунтованих і специфічних для системи значень параметрів U та J використано метод cRPA (constrained Random Phase Approximation) із застосуванням пакету RESPACK [96]. Метод дозволяє обчислити екрановані кулонівські взаємодії з перших принципів, ізолюючи певні підпростори електронних станів - у даному випадку, побудовані за допомогою Wannier90 [97], які відповідають зонам поблизу рівня Фермі.

Основна ідея методу cRPA (constrained Random Phase Approximation) полягає у виокремленні процесів екранування, що відбуваються в низько-енергетичному підпросторі, який ми надалі враховуємо явно (у нашому випадку - Ваньє-орбіталі поблизу рівня Фермі), від усіх інших процесів, які включають електронні стани вищої енергії. Відштовхуючись від «голо-го» кулонівського потенціалу $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, повну екрановану взаємодію можна записати у вигляді

$$W(\omega) = [1 - v P(\omega)]^{-1} v, \quad (2.8)$$

де $P(\omega)$ — повна функція поляризації. У рамках cRPA поляризацію розділяють на дві частини:

$$P = P_d + P_r,$$

де P_d відповідає збудженням «електрон-дірка» *всередині* цільового підпростору (наприклад, переходи $d \rightarrow d$ між Ваньє-орбіталями), а P_r - усім іншим збудженням, які включають принаймні один стан поза підпростором. Вилучивши P_d з екранування, отримуємо частково екрановану взаємодію

$$W^r(\omega) = [1 - v P_r(\omega)]^{-1} v. \quad (2.9)$$

Оскільки P_r усе ще включає багато високоенергетичних переходів, W^r суттєво менше за v , проте все ще дещо менше екранована, ніж повна W . Фізично W^r описує, як два електрони «бачать» один одного після дії всіх швидких процесів екранування, залишаючи повільні флуктуації всередині корельованого підпростору для подальшого опрацювання методами багаточастинкової теорії.

Пакет RESPACK використовує максимально локалізовані Ваньє-функції $\{\phi_{i\mathbf{R}}\}$ для вибраного енергетичного вікна. Матриця частково екранованої взаємодії W^r у цьому базисі дозволяє обчислити двочастинкові матричні елементи у розширеній моделі Хаббарда:

$$U_{ij}(\mathbf{R}, \omega) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{i\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\mathbf{0}}(\mathbf{r}) W^r(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \phi_{j\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}') \phi_{j\mathbf{R}}(\mathbf{r}'), \quad (2.10)$$

$$J_{ij}(\mathbf{R}, \omega) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{i\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\mathbf{R}}(\mathbf{r}) W^r(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \phi_{j\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}') \phi_{i\mathbf{0}}(\mathbf{r}'). \quad (2.11)$$

Перший вираз відповідає частково екранованій прямій кулонівській взаємодії U , другий - обмінній взаємодії J . На практиці RESPACK обчислює ці інтеграли у оберненому просторі, а потім Фур'є-перетворенням отримують $U_{ij}(R, \omega)$, $J_{ij}(R, \omega)$. Границя

$$U_{ij}(\mathbf{R}) = \lim_{\omega \rightarrow 0} U_{ij}(\mathbf{R}, \omega), \quad J_{ij}(\mathbf{R}) = \lim_{\omega \rightarrow 0} J_{ij}(\mathbf{R}, \omega), \quad (2.12)$$

і дає ті самі U і J , які ми згодом використовуватимемо у підході DFT+U+J; ці величини також придатні до застосування, наприклад, у гамільтоніані DMFT.

На практиці процес виглядає наступним чином:

1. Розрахунки основного стану в межах DFT (r2SCAN) для отримання густини заряду та блохівських функцій.
2. Побудову функцій Ваньє на основі зон поблизу рівня Фермі (моделі з 2–4 зон в залежності від сполуки).
3. Перетворення Ваньє-функцій у формат, сумісний із RESPACK (через різницю у визначенні k -сіток).
4. Обчислення екранованих взаємодій W , а також параметрів Хаббарда U і J в межах cRPA.

Отримані параметри були внутрішньо узгодженими для різних апатитів і псевдопотенціалів, хоча обмежувалися вибраним підпростором Ваньє, а не повною атомною маніфолдією, що забезпечує точний і адаптивний опис електронних кореляцій.

2.4. Магнітні взаємодії з використанням TB2J

Для оцінки обмінних інтегралів у міді-вмісних апатитах використовувалась модель класичного Гайзенберга. Замість дорогих обчислень суперкомірок із різними спіновими конфігураціями було застосовано метод функції Гріна, реалізований у пакеті TB2J [98]. Цей метод дозволяє безпосередньо отримати параметри обміну з одного розрахунку на примітивній комірці зі спіноюю поляризацією. Він дозволяє точно описати слабкі обмінні взаємодії між іонами міді та розрізнити енергетичну перевагу між ферро- та антиферомагнітними станами.

TB2J - це пакет, який дозволяє витягти із однієї спінополяризованої обчислювальної комірки параметри обміну для моделей типу Гайзенберга,

не потребуючи розрахунків для багатьох магнітних конфігурацій. Метод базується на функції Гріна та реалізує варіант магнітної сили в рамках теореми магнітної сили (magnetic force theorem).

ТВ2J використовує результат самоугодженого DFT-розрахунку і буде гамільтоніан $H_{ij}(\mathbf{R})$, отриманий або з максимально локалізованих функцій Ваннє. Одночастинкова запізнююча функція Гріна у зворотному просторі має вигляд:

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = (\varepsilon S(\mathbf{k}) - H(\mathbf{k}))^{-1} \quad (2.13)$$

а її перетворення Фур'є $G_{ij}(\mathbf{R}, \varepsilon)$ містить всю інформацію про віртуальне тунелювання електрона між позиціями i та j .

Згідно з теоремою про магнітну силу, малий оберт локального спінового моменту \mathbf{S}_i розглядається як збурення:

$$\delta H_i = \delta \phi_i \times \mathbf{p}_i, \quad (2.14)$$

де \mathbf{p}_i — ефективне обмінне поле на позиції i . Розкладання великого потенціалу до другого порядку по $\delta \phi$ і порівняння з енергією моделі Гайзенберга

$$\delta E_{ij} = -2J_{ij}^{iso} \delta \mathbf{S}_i \cdot \delta \mathbf{S}_j - 2\mathbf{D}_{ij} \cdot (\delta \mathbf{S}_i \times \delta \mathbf{S}_j) - 2\delta \mathbf{S}_i \mathbf{J}_{ij}^{ani} \delta \mathbf{S}_j \quad (2.15)$$

призводить до компактних виразів для тензорів обміну в термінах $\Delta_i = H_i^\uparrow - H_i^\downarrow$ та міжсайтової функції Гріна. У випадку колінеарного, нерелятивістського магнетизму ізотропна частина обміну записується за так званою формулою LKAG [99]:

$$J_{ij}^{iso} = -\frac{1}{4\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon; \text{Tr} \left[\Delta_i G_{ij}^\uparrow(\varepsilon) \Delta_j G_{ji}^\downarrow(\varepsilon) \right]. \quad (2.16)$$

Фізично, електрон стрибає з $i \uparrow$ до $j \uparrow$, перевертає спін через Δ_j , повертається назад \downarrow . Фаза, накопичена у цьому процесі, визначає знак і величину J_{ij} .

Можливість врахування неколінеарного магнетизму передбачена, але в даній роботі не використовувалася.

Особливість TB2J. Замість того, щоб інвертувати $\varepsilon S - H$ на густій сітці, TB2J один раз діагоналізує $H(\mathbf{k})$, будує $G = \Psi[\varepsilon - \text{diag}(E)]^{-1}\Psi^\dagger$, і виконує інтеграл по енергії вздовж півкола в комплексній площині. Алгоритм потребує лише одного спін-поляризованого розрахунку для колінеарної системи (трьох у випадку SOC), і повертає всі J_{ij} аж до деякої граничної відстані R_{cut} .

Метод функції Гріна описує диференціальну відповідь електронної хмари на нескінченно малі повороти спінів. Це дозволяє уникнути чисельної нестабільності, притаманної енергетичним різницям суперкомірок, особливо коли $J_{ij} \sim$ міліелектронвольт. У мідновмісних апатитах, де Cu-Cu відстані перевищують 7 Å, це особливо важливо.

2.5. Розрахунки стабільності методом опуклої оболонки

Термодинамічну стабільність сполук оцінювали методом побудови опуклої оболонки на основі ентальпій утворення з бази даних OQMD [61]. Для кожної композиції обчислювали відстань до оболонки (hull distance), що дозволяло кількісно визначити стабільність і доцільність синтезу певної структури. Цей підхід був ключовим для вибору кандидатів на подальше вивчення серед великої кількості потенційних апатитоподібних матеріалів.

2.6. Процедура синтезу

Синтез $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$

Сполуку $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ було отримано шляхом осадження з лужного розчину. Як реагенти використовували метаванадат амонію (NH_4VO_3) та нітрат свинцю ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Спочатку NH_4VO_3 розчиняли у водному розчині аміаку для забезпечення повного розчинення ванадату. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ розчиня-

ли окремо в дистильованій воді. Отримані розчини змішували за постійного перемішування. До реакційної суміші поступово додавали гідроксид калію (KOH) для підтримання стабільного лужного середовища ($\text{pH} > 10$), що сприяло осадженню $\text{Pb}_{10}\text{(VO}_4)_6(\text{OH})_2$. Отриманий осад фільтрували, ретельно промивали дистильованою водою для видалення залишкових солей, а потім висушували в печі при температурі приблизно $120\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 годин до утворення чистої гідроксилапатитової фази.

Синтез $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$

Мідновмісний ванадатний апатит свинцю ($\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$) синтезували за аналогічною процедурою осадження. Розчини NH_4VO_3 та $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ готували як описано вище, з додаванням окремо розчиненого тригідрату нітрату міді ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Розчин нітрату міді змішували з розчином нітрату свинцю, після чого додавали аміачний розчин ванадату за постійного перемішування. KOH знову додавали поступово для підтримання лужного середовища та запуску осадження. Осад фільтрували, промивали та сушили при $120\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 годин. Вміст міді (x) контролювали стехіометрично шляхом варіювання кількості $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у вихідній суміші.

Синтез $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ шляхом заміщення гідроксилу на бром

Сполуку $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ було отримано шляхом топотактичного бромовання у твердофазній реакції. Стехіометричну кількість попередньо синтезованого порошку $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ ретельно перемелювали з бромідом амонію (NH_4Br). Отриману однорідну суміш герметично запаювали у кварцову ампулу під вакуумом (10^{-2} мбар), після чого ампулу нагрівали в контрольованій печі до температури $320\text{ }^\circ\text{C}$. Ампулу витримували при цій температурі протягом 12 годин для забезпечення повного заміщення гідроксильних груп на бромід-іони. Після охолодження до кімнатної температури зі швидкістю $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$, отриманий порошок $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ вилучали з ампули.

2.7. Експериментальні методи

Структурна і фазова ідентифікація проводилася на дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{Cu } K_{\alpha}$, $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$, крок 0.02° , 1 с на крок). Ідентифікація фаз — через Match 3 і базу COD. Для підтвердження теоретичних результатів і детальної характеристики синтезованих зразків апатитів були використані наступні методи:

2.7.1. Оптична спектроскопія (UV–Vis). Метод оптичної спектроскопії ультрафіолетового та видимого діапазону (UV–Vis) базується на поглинанні речовиною електромагнітного випромінювання у діапазоні довжин хвиль від 190 до 1100 нм. Поглинання фотона призводить до збудження електронних переходів із заповнених валентних станів у незаповнені стани зони провідності. Інтенсивність поглинання залежить від природи та концентрації речовини, що дозволяє ідентифікувати електронні переходи та оцінювати ширину забороненої зони [100].

В експериментальній частині роботи спектри оптичного поглинання досліджуваних зразків вимірювались на спектрофотометрі Spekol 1500 в діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм. Зразки виготовлялися у формі колоїдних розчинів у дистильованій воді.

Для оцінки ширини забороненої зони (E_g) використовували метод Таука [101], заснований на аналізі залежності коефіцієнта поглинання (α) від енергії фотона ($h\nu$):

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B (h\nu - E_g), \quad (2.17)$$

де h — стала Планка, ν — частота випромінювання, B — константа, що залежить від властивостей матеріалу. Параметр γ визначається типом електронного переходу: $\gamma = 1/2$ відповідає прямому міжзонному переходу, а $\gamma = 2$ — непрямому.

Підґрунтя методу Таука полягає у припущенні, що при енергіях фотонів, близьких до краю зони поглинання, залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотона має характер степеневі функції. Екстраполяція прямолінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ від $h\nu$ до перетину з віссю абсцис ($\alpha = 0$) дозволяє визначити значення ширини забороненої зони E_g [100].

2.7.2. ІЧ-спектроскопія (FTIR). Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія є одним з найбільш інформативних методів визначення коливальних станів молекул і кристалів, що ґрунтується на явищі селективного поглинання речовиною інфрачервоного випромінювання. Фізичною основою цього методу є резонансна взаємодія електромагнітного випромінювання з власними коливальними модами атомних зв'язків, які супроводжуються зміною дипольного моменту (μ) молекулярної або кристалічної структури. Інтенсивність поглинання описується виразом [102]:

$$I(\nu) \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2,$$

де ν — частота випромінювання, а Q — координата нормального коливання. Моді, що не змінюють дипольний момент ($\frac{\partial \mu}{\partial Q} = 0$), в ІЧ-спектрах не проявляються.

У досліджуваних апатитних системах ключовими є коливальні моди тетраедричних аніонних груп $(XO_4)^{3-}$ (де $X = P, V, As$), а також характерні коливання домішкових іонів, зокрема карбонатних $(CO_3)^{2-}$ і гідроксильних груп (OH^-) . Характерні коливання тетраедричних іонів проявляються у спектрах як смуги симетричних (ν_1) і антисиметричних (ν_3) валентних коливань ($800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$), а також деформаційних мод (ν_2, ν_4) у низькочастотній області ($400 - 600 \text{ cm}^{-1}$) [103].

В експериментальній частині (Розділ 3, кальцієві апатити з домішками 3d-металів) ІЧ-спектри вимірювалися за допомогою двопробеневого спектрофотометра SPECORD M80. Зразки готували шляхом пресування су-

міші досліджуваної речовини та порошку броміду калію (KBr) у таблетки. Було отримано пропускні спектри в діапазоні коливань тетраедричних груп $(XO_4)^{3-}$ ($1600\text{--}400\text{ см}^{-1}$). Межа вимірювання у довгохвильовій області обмежувалась сильним власним поглинанням KBr при частотах нижче 400 см^{-1} . Щоб уникнути впливу водяної пари на спектри, камера для зразків продувалася сухим повітрям.

Для дослідження карбонат-заміщених апатитів (Розділ 5) використовувався Фур'є-спектрометр Perkin Elmer Spectrum BX з детектором порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR-FTIR) на основі кристала ZnSe. Вимірювання проводили у ширшому спектральному діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 2 см^{-1} . Кожен спектр отримували з накопиченням 128 окремих сканувань (тривалість накопичення 0.5 с). Вимірювання проводили при кімнатній температурі без додаткових корекцій експериментально отриманих спектрів.

2.7.3. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS).

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) - це експериментальний метод, що базується на фотоелектричному ефекті та широко використовується для аналізу хімічного складу та електронної структури матеріалів. Принцип методу полягає у вимірюванні кінетичної енергії електронів, вибитих із внутрішніх енергетичних рівнів атомів зразка при опроміненні м'яким рентгенівським випромінюванням [104].

Кінетична енергія (E_k) фотоелектронів пов'язана з енергією фотонів ($h\nu$) через рівняння Ейнштейна:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi, \quad (2.18)$$

де E_b - зв'язуюча енергія електронів у атомі, ϕ - робота виходу електронів з матеріалу. Значення E_b залежить від типу атома, електронної орбіталі

та локального хімічного оточення, що дає змогу однозначно ідентифікувати атоми та визначати їхній хімічний стан у складі зразка [104].

Глибина аналізу у XPS обмежена малим пробігом електронів у твердому тілі та становить, як правило, 1–10 нм. Саме завдяки цьому XPS є високочутливим методом для дослідження поверхні та приповерхневих шарів матеріалів.

У контексті даної дисертації XPS-спектроскопія використовувалася для визначення зміни електронної густини на атомах катіонної та аніонної підґраток у досліджуваних апатитах, зокрема з 3d-металами та карбонатним допуванням. Зміщення зв'язуючих енергій електронів внаслідок заміщення чи допування дає інформацію про локальне електронне оточення, валентні стани та характер хімічного зв'язку [105].

Вимірювання проводились на двох спектрометрах: Perkin-Elmer PHI 5600 (для аналізу апатитів, заміщених 3d-металами у розділі 3) та JEOL XPS-2400 (для інших розділів). Для компенсації діелектричного зарядження, притаманного ізоляторам і напівпровідникам, корекцію зарядки для спектрів здійснювали за положенням піку C1s (284.0 eV), що відповідає адсорбованому вуглецю на поверхні зразків.

Аналіз спектрів здійснювали методом деконволюції, розкладаючи піки на окремі компоненти за допомогою функцій Гауса-Лоренца для визначення ступеня та характеру хімічних перетворень атомів у різних кристалографічних позиціях. Це дозволило, зокрема, ідентифікувати зміни симетрії тетраедричних груп $(\text{XO}_4)^{3-}$, оцінити зміну іонного характеру зв'язків та визначити вплив включення карбонатних іонів на електронну структуру кристалічних решіток досліджених апатитів.

2.7.4. Ядерний магнітний резонанс (ЯМР, NMR). Ядерний магнітний резонанс у твердому тілі (solid-state NMR) є чутливим методом до *локального* оточення ядер і тому доповнює методи дальнього порядку (та-

ких як рентгеноструктурний аналіз), що використовуються в інших розділах цієї роботи. У кристалічній ґратці ширина ЯМР-сигналу визначається орієнтаційно залежними членами гамільтоніану ядерного спіну — зокрема, анізотропією хімічного зсуву (CSA), гетеро- та гомоядерною дипольною взаємодією, а також квадрупольними ефектами (для ядер зі спіном $I > 1/2$).

Метод обертання під магічним кутом (magic-angle spinning, MAS) дозволяє усереднити багато з цих анізотропних взаємодій. Обертання зразка здійснюється під кутом $\theta_m = 54.74^\circ$ відносно зовнішнього магнітного поля \mathbf{B}_0 , при якому другий поліном Лежандра звертається в нуль: $P_2(\cos \theta_m) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_m - 1) = 0$. Унаслідок цього секулярні члени тензорних взаємодій другого рангу (CSA, дипольна, квадрупольна - в першому порядку) ефективно усуваються у середньому полі. Результатом є високороздільна спектроскопія, де залишаються тільки ізотропні хімічні зсуви δ_{iso} та, для квадрупольних ядер, зсув другого порядку, який масштабується як $\Delta\nu_Q^{(2)} \propto \frac{C_Q^2}{\nu_0}$, де C_Q — константа квадрупольної взаємодії, а ν_0 — частота Лармора. Якщо частота обертання ω_r недостатньо висока, то залишкова анізотропія проявляється у вигляді бічних смуг, розташованих на відстані $\pm n\omega_r/2\pi$.

У даній роботі ЯМР спектри вимірювалися на спектрометрі Bruker Avance 400 (9.4 Тл) з трирезонансною MAS-головкою діаметром 4 мм. Для ядер ^{51}V використовувалась частота обертання 5 кГц. Це ядро має спін $I = 7/2$ і помірний квадрупольний момент ($Q = 5.2 \times 10^{-30} \text{ м}^2$), що дозволяє ефективно усунути розщеплення першого порядку за допомогою MAS і спостерігати чіткий центральний перехід, чутливий до симетрії тетраедра VO_4 .

На відміну від цього, ^{207}Pb має спін $I = 1/2$, а отже квадрупольні ефекти відсутні, проте анізотропія хімічного зсуву може досягати кількох тисяч ppm через асиметричне координаційне оточення свинцю. При

5 кГц MAS спектри ^{207}Pb не демонстрували помітного покращення якості порівняно зі статичним випадком, тому вимірювання для цього ядра виконувались без обертання зразка.

Хімічне калібрування здійснювалось наступним чином: ^{51}V - відносно зовнішнього зразка VOCl_3 (0 ppm), ^{207}Pb — відносно твердого $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (-3470 ppm відносно тетраметилсвинцю, TML). Обробка спектрів здійснювалась у програмному середовищі TopSpin 4. Для деконволюції використовувалась модель Фойгта.

Висновки до розділу 2

- Було наведено фізичні принципи теорії функціоналу густини (DFT), її сучасних наближень та вдосконалень, а також аргументовано вибір функціонала $r^2\text{SCAN}$ як оптимального для опису структур з перехідними металами завдяки його точнішому відтворенню локалізації електронів і структурних параметрів.
- Представлено підходи до обліку електронних кореляцій (DFT+U, DFT+U+J), що дають змогу коректніше описати d -електрони у сполуках з міддю, та обґрунтовано використання методу cRPA для обчислення параметрів Хаббарда U і J з перших принципів.
- Розглянуто методи визначення магнітних взаємодій, зокрема підхід функцій Гріна (TB2J), який дозволяє отримати обмінні інтеграли на основі результатів DFT без необхідності громіздких обчислень.
- Наведено теоретичне підґрунтя аналізу термодинамічної стабільності сполук за допомогою побудови опуклої оболонки у просторі ентальпій утворення, що надалі слугуватиме критерієм для відбору перспективних фаз.
- Описано фізичні принципи експериментальних методів, які застосовуються для перевірки та уточнення теоретичних передбачень: рентгенівської дифракції (XRD), ІЧ-спектроскопії (FTIR), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS), оптичної спектроскопії (UV–Vis) та ядерного магнітного резонансу (MAS NMR). Наведено аргументацію їх вибору для даної роботи.
- Підкреслено, що сукупність розглянутих методів формують надійну методологічну основу для наступних розділів дисертації.

РОЗДІЛ 3

ПЕРЕХІДНІ МЕТАЛИ: КЕРУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЯМИ АПАТИТІВ ДОПУВАННЯМ ТА ЗАМІЩЕННЯМ У КАТІОННІЙ ПІДГРАТЦІ

Багато функціональних задач - фотокаталіз у видимому діапазоні, оптичні застосування, та, найбільш критично - використання апатитів у фотовольтаїці у якості допоміжного шару - вимагають доволі суттєвого «важіль» керування забороненою зоною в апатитах. Найпряміший механізм для цього - введення d-електронних центрів у катіонну підґратку, де їх вузькі 3d-зони можуть гібридизуватися з O 2p-многовидом і формувати нові стани всередині (чи поблизу) забороненої зони.

У цій главі наведено систематизований набір даних для чотирьох ізовалентних домішок - Fe, Ni, Cu і Mg - у кальцієвому гідроксоapatиті (Ca-HAP). Ці дані є систематизацією результатів [2] і введенням їх у ширший контекст. Вона поєднує рентгенівську дифракцію, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (XPS), UV-Vis-спектроскопію та розрахунки в рамках DFT, аби відповісти на три ключові питання:

1. Де розташовуються d-електронні домішки? Тут XPS використовується як непрямий метод, і показує перевагу гвинтових Ca(2)-позицій, що контрастує з випадком мідно-свинцевого апатиту у главі 6.
2. Наскільки «швидко» звужується заборонена зона? І експеримент (графіки Таука), і теорія (розрахунки DOS) демонструють монотонне звуження щілини зі зростанням заповнення 3d-рівнів. Це дає нам емпіричний 3d-електронний «важіль», котрий доповнює фактори геометрії ґратки і іонічності зв'язків, які регулюються *аніонними*

заміщеннями, про які буде йти мова у наступних главах.

3. Які орбітальні внески формують нові стани? І хоча сценарії допущення, розглянуті у цій главі, тим більше у досліджуваних тут малих кількостях, не перетворюють Са-апатит на металл, окреслені тут тренди перегукуватимуться з нетривіальною поведінкою мідно-заміщених апатитів з глави 6.

Хоча основна увага тут приділяється $3d$ -домішкам, також побіжно розглянуті лантаноїди (Eu, Gd, La, Sm тощо). Вони також надають перевагу Ca^{II} , а їхні $4f$ -стани залишаються сильно локалізованими, але до різної степені. Питання рідкоземельних металів в апатитах є цікавим з точки зору застосувань у люмінісценції та медицині, а також і з фундаментальної сторони - з огляду на локалізацію-делокалізацію f -станів, магнетизму і можливого ефекту Кондо у свинцевих сполуках.

3.1. Підготовка зразків та умови розрахунків

Стехіометричні та катіон-заміщені порошки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ осаджували при температурі 70–80 °C із водних розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (1,08 М) та розведеної H_3PO_4 (7 г·л⁻¹), підтримуючи рН ≈ 9 за допомогою $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Суспензію кип'ятили 2 год, витримували 48 год, фільтрували, промивали водою (співвідношення H_2O :осад = 10:1), сушили на повітрі і відпалювали 4 год при 200 °C (швидкість нагріву 5 °C·хв⁻¹). Для легованих серій до розчину кальцію перед осадженням додавали 1–2 ат.% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ або $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Рентгенівська дифракція (XRD) підтвердила однофазний апатит у всіх випадках.

Спектроскопічна характеристика.

FT-IR: KBr-преси, діапазон 1600–400 см⁻¹, вимірювали на SPECORD M80; камера продувана сухим повітрям. *UV-Vis*: дифузні спектри поглинання 190–1100 нм, Spekol 1500; колоїдні водні суспензії. *XPS*: спектри основ-

них рівнів на PERKIN-ELMER PHI 5600 (Al $K\alpha$, діаметр пучка 400 мкм, роздільна здатність 0,1 еВ, тиск 10^{-7} Па). Енергії зв'язку відкалібровано відносно C $1s = 284,0$ еВ.

DFT-методика. Електронну структуру розраховували в пакеті WIEN2k (FP-(L)APW+lo, PBEsol-GGA). Спочатку релаксували положення атомів, після чого загальний та часткові DOS отримували методом тетраедрів на $2 \times 2 \times 3$ **k**-сітці; стани Ca $3s/3p$ і P $2p$ враховували як валентні локальні орбітальні стани.

Експериментальне значення ширини забороненої зони (E_g) було оцінене з використанням рівняння Таука [101], у якому коефіцієнт поглинання визначається як

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B (\alpha \cdot h\nu - E_g), \quad (3.1)$$

де h - стала Планка, ν - частота, B - константа. Параметр γ стосується до типу електронного переходу: $\gamma = 1/2$ для прямого переходу, $\gamma = 2$ - для непрямого.

3.2. Інкorporація рідкоземельних металів. f – електрони в апатитній ґратці

Зарядово-скомпенсована заміна Ca^{2+} на рідкоземельні катіони відкриває додатковий шлях модифікації електронної структури - за рахунок плоских $4f$ – зон лантаноїдів.

Заміщення Ca^{2+} рідкоземельними (у парі з лужними) катіонами в апатитах кальцію призводять до перерозподілу електронної густини та видозміну в густині станів. На глибині нижче 7 еВ ці зміни є більш суттєвими для фосфатних сполук у порівнянні з ванадатами [2, 12]. Це свідчить про те, що тетраедрична підґратка, керуючи «пружністю» та геометрією хімічних зв'язків, має вплив на модус ізоморфного заміщення, яким не можна

нехтувати.

Для всіх досліджуваних сполук гвинтова позиція Ca^{II} була визначена найсприятливішою для ряду РЗМ-іонів La , Nd , Sm , Gd , Ho . Така ж картина спостерігається і для $3d$ -металів, і спрощує порівняння режимів катіонного допування.

Розглянемо, де знаходяться f -стани РЗМ-домішок для кожного з металів у серії - на прикладі кальцій-ванадат-апатитів..

- *Серія РЗМ+лужний йон у ванадатному апатиті.* У зразках $\text{Ca}_8\text{NaX}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($X = \text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Eu} \rightarrow \text{Ho}$) парціальний DOS $4f$ - станів рівномірно зміщується до вищих енергій зв'язку зі зростанням атомного номера лантаноїда, при цьому стани неодіму та самарію у даному наближенні перетинають рівень Фермі.
- *Співзаміщення $\text{Li}/\text{Na}/\text{K}/\text{Rb}/\text{Cs}$ з La :* для серії $\text{Ca}_8\text{LaX}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) спостерігаються лише незначні зміни форми DOS $\text{La } 4f$. Взаємодії в металічній підґратці мало впливають на форму піків, що свідчить про те, що La залишається здебільшого тривалентним і хімічно інертним [2].

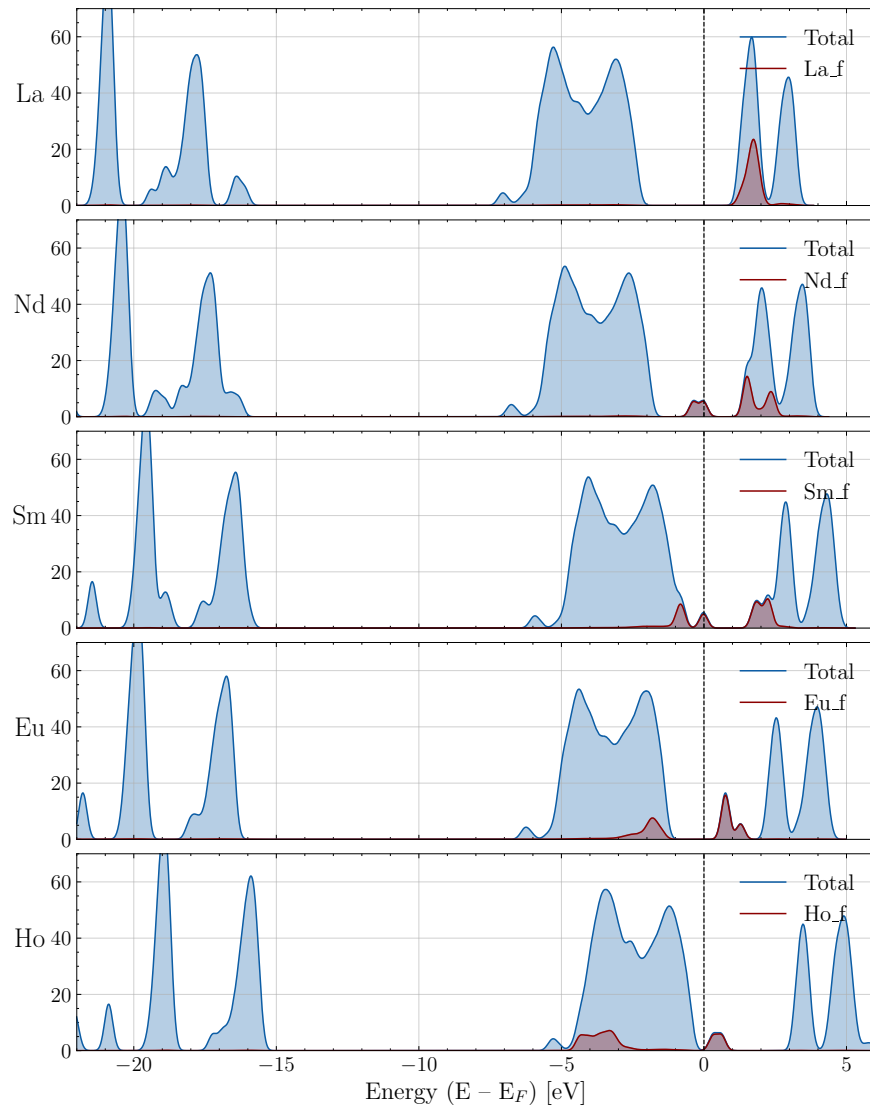


Рисунок 3.1. Густина станів - повні та f — станів лантаноїда - кальцієвих ванадат-апатитів при співзаміщенні лантаноїдом та натрієм, сполуки $\text{Ca}_8\text{LnNa}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}$.

Правильним також є і зворотній висновок - чим менший атомний номер лантаноїда, тим більшої делокалізації та гібридизації f — станів варто очікувати.

3.3. Природа забороненої зони та керування нею

Таблиця 3.1

Заборонена зона кальцієвих гідроксо-, фтор- та хлорапатитів.

Зразок	E_g (eV), розрахунок	E_g (eV), експеримент
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	5.3	5.2
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	5.4	5.6 [12]
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	5.6	5.9 [12]

Щоби зрозуміти, як відбувається модифікація забороненої зони $3d$ -металами, розглянемо спочатку її походження та особливості у *недопованих* зразках. У табл. 3.1 наведено фундаментальні щілини, отримані з розрахункових та оптичних даних. F^- найкраще зберігає широкощілинний характер, тоді як Cl^- і OH^- поступово вводять заповнені або незаповнені стани, що звужують щілину.

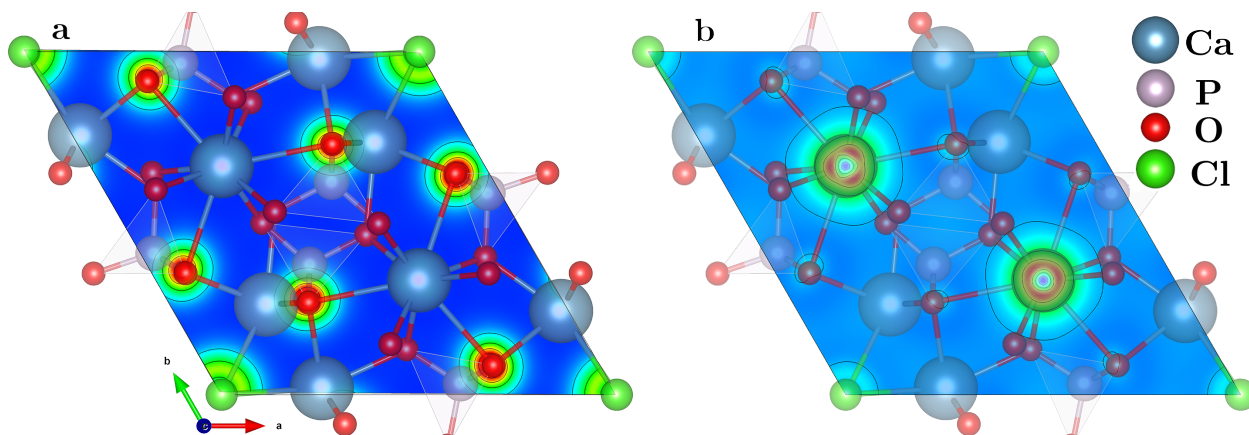


Рисунок 3.2. Інтегрована локальна густина станів для кальцієвого хлорапатиту. а) Валентна зона; б) Зона провідності.

3.3.1. Розподіл заряду біля краю зон: випадок Са-хлорапатиту.

На рис. 3.2 відтворено карти електронної густини в енергетичному вікні навколо E_F для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. Карти наведено в розрізі площиною (001).

- **Валентна зона** (від НОМО-12 еВ до НОМО). В електронній густині верхньої частини валентної зони переважає внесок станів О 2*p* та Сl 3*p*; внесок Са малий через швидке спадання ваги його 3*d*-станів від ядра.
- **Зона провідності** (від LUMO до LUMO+13 еВ). Перші вільні стани навколо Са формуються з Са 3*d*-орбіталей; стани фосфору формують антизв'язкові хмаринки уздовж осей Р-О за рахунок 3*p*-орбіталей.

Таким чином, щілину в хлорапатиті переважно формують лігандні О-Сl стани «знизу» та кальцієві 3*d*-стани «згори».

Найцікавішим є знахідка про те, що тоді як у Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂ зона провідності містить нову зону безпосередньо нижче рівня Са 3*d* - а саме гібридизований рівень Н 1*s* + О 2*p* (*sp*) зі «стовпця» апатиту. Ці стани звужують щілину приблизно на 0.3 еВ порівняно із фторапатитом кальцію, у якого край зони провідності складають виключно Са 3*d*. Розрахунок узгоджується з експериментом (Табл. 3.1).

3.4. Допування 3d-металами. Оптичні докази домішкових станів у щілині

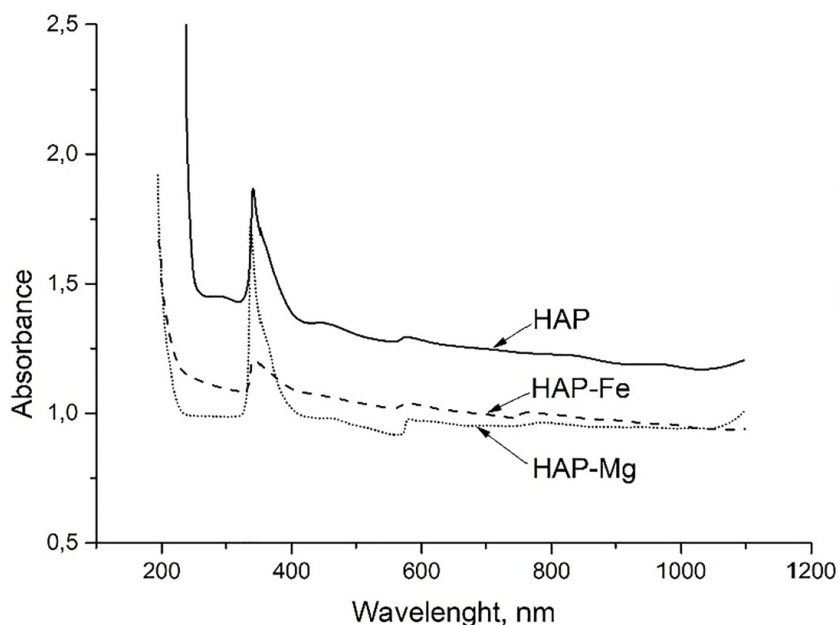


Рисунок 3.3. UV-Vis спектр сполук $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{9.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{9.9}\text{Mg}_{0.1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. [2]

Розглянемо тепер UV-Vis спектри поглинання (190–1100 нм, рисунок 3.3). Вони свідчать про наступне:.

- Спостерігається пік поглинання на 340 нм, що відповідає переходу $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{P}^{5+}$ у підгратці PO_4^{3-} .
- Особливість на 205–220 нм відповідає переходу $\text{O } 2p \rightarrow \text{Ca}^{2+}$.
- Присутнє ненульове поглинання у видимому діапазоні. Вважається [106, 107], що воно спричинене утворенням кисневих вакансій після опромінення ультрафіолетивим світлом в умовах атмосфери.
- Зразки, доповані *залізом* та *магнієм* виявляють майже незмінний коефіцієнт відбиття в діапазоні 400–1100 нм, так само як і стехіометричні апатити.

Значення ширини забороненої зони, отримані з оптичних спектрів методом а - як для чистого гідроксоapatиту, так і для допованих зразків -

наведені у таблиці 3.2.

При уведенні $3d$ –металічних домішок ширина забороненої зони очікувано спадає, адже їх уведення додає нові стани $3d$ –походження прямо у щілину. У допованих зразках можна навіть спостерігати зміну кольору через утворення домішками так званих кольорових центрів - явще, що також було описане і в апатитах біологічного походження. Найбільше звуження E_g спостерігається для *нікелю* та *міді* зі значеннями 3.2 та 3.4 еВ, відповідно.

Таблиця 3.2

Ширини забороненої зони та симетрія тетраедрів PO_4

Зразок	E_g , еВ	Напівширина PO_4 , cm^{-1}
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	5.2	190.0
$Ca_{9.9}Mg_{0.1}(PO_4)_6(OH)_2$	4.4	180.8
$Ca_{9.9}Fe_{0.1}(PO_4)_6(OH)_2$	4.0	189.7
$Ca_{9.2}Ni_{0.8}(PO_4)_6(OH)_2$	3.2	221.6
$Ca_{9.9}Cu_{0.1}(PO_4)_6(OH)_2$	3.4	214.7

Загалом ізоморфне заміщення Ca^{2+} іонами $3d$ –металів у кальцієвому апатиті демонструє чітку закономірність: ширина забороненої зони поступово звужується в ряді від Mg до Cu, зі зростанням атомного номеру, а також *електронегативності*. Електронегативність - міра здатності атома притягувати електрони - значно варіюється в періодичній таблиці, сягаючи максимуму у галогенів та сильних окисників, і мінімуму у лужних металах. У серії $Mg(1, 54) \rightarrow Ca(1, 15) \rightarrow Fe(1, 72) \rightarrow Co(1, 83) \rightarrow Ni(1, 92) \rightarrow Cu(2, 30)$ електронегативність зростає зі збільшенням числа $3d$ -електронів. Оскільки електронегативність Ca в цій групі найнижча, найбільші структурні та електронні збурення очікуються при його заміщенні найбільш електронегативними $3d$ –допантами. Для поглиблення розуміння цих тен-

денцій звернемося до інфрачервоної та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

3.5. Спектроскопічна валідація

Ефект ізоморфних заміщень у кисневій підґратці проявляється в ІЧ-спектрах.

З таблиці 3.2 видно, що ширина ліній коливань PO_4 значно зростає при ізоморфних заміщеннях. Це вказує на зниження симетрії аніона $(\text{PO}_4)^{3-}$ у підґратці апатиту порівняно зі стехіометричним випадком. У апатитах, допованих Ni та Cu - для яких також виявлено і найбільше звуження щільності - спостерігається ще сильніше розширення смуг поглинання PO_4 , що свідчить про найбільше порушення тетраедричної симетрії. Це свідчить про сильніший перерозподіл електронної густини, спричинений різницею в електронегативності катіонів, про що йдеться вище. Для з'ясування особливостей цього перерозподілу та його впливу на хімічний зв'язок, були виміряні та проаналізовані XPS-спектри. Розглянемо, отже, спектри ліній O 1s.

Зважаючи на високий ступінь локалізації d - станів та відносно велику відстань між атомами кальцію, електростатична взаємодія між ними відбувається опосередковано через атоми кисню, і відповідно, кисневих s - та p - орбіталей за схемою $\text{Ca}(\text{Me})\text{--O--Ca}(\text{Me})$, де Me в даному випадку - метал-домішка. Атоми ж фосфору так само відчують опосередковану взаємодію P--O--P . Водночас варто не забувати про існування ОН-групи в каналі апатиту. Таким чином маємо модель для деконволюції спектрів O 1s: вони були розкладені на три компоненти, що відповідають вказаним взаємодіям.

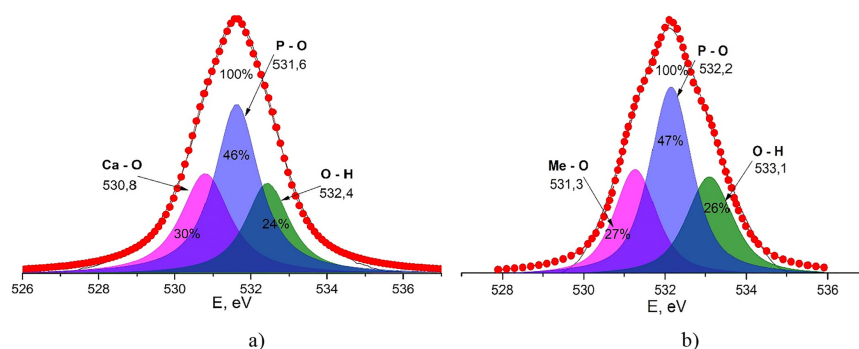


Рисунок 3.4. XPS - спектри O1s станів сполук $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\text{Ca}_{9.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [2].

Після ізоморфного заміщення частини атомів кальцію на *залізо*, спостерігається певне послаблення метал-кисневої компоненти, та незначний перерозподіл між рештою компонент. Виходячи з геометрії комірки, позиція Ca^{II} знаходиться в безпосередньому контакті з ОН-групою, на відміну від Ca^I . У спектрі на рис. 3.4 ми спостерігаємо, що ОН-компонента зв'язку таки зазнає відчутних змін. Цей факт підтверджує гіпотезу про Ca^{II} як пріоритетну позицію заміщення $\text{Fe} \rightarrow \text{Ca}$.

В цілому, заміщення атомів кальцію атомами *3d*-металів у структурі апатиту в середньому призводить до зменшення на 3% внеску Me-O компоненти в загальний хімічний зв'язок атомів кисню. Збільшення ж компоненти, пов'язаної з О-Н-зв'язком, може свідчити про посилення Me^{II} -О-зв'язку вздовж осі *c* у трикутнику металевих катіонів.

Висновки до розділу 3

- Проведено систематичне дослідження впливу ізоморфного заміщення кальцію на $3d$ -метали (Mg, Fe, Ni, Cu) та лантанойди на електронну структуру кальцієвих апатитів.
- Експеримент (UV-Vis спектри) демонструє монотонне звуження забороненої зони від 5.2 еВ (чистий Ca-HAP) до ~ 3.2 еВ (Ni-HAP); тренд корелює з електронегативністю домішок.
- Спектри XPS O 1s непрямо підтверджують, що $3d$ -іони переважно заміщують позицію Ca^{II} . Водночас посилюється йонний характер хімічних зв'язків.
- Спектри FTIR демонструють зниження симетрії PO_4 -тетраєдрів із ростом електронегативності допанта. Це узгоджується із трендом у ширині забороненої зони і пояснюється сильнішим перерозподілом електронної густини.
- Встановлено, що лантанойдні $4f$ -стани залишаються локалізованими; однак делокалізація зростає зі зменшенням атомного номера рідкоземельного метала.

РОЗДІЛ 4

ГАЛОГЕНИ, ГІДРОКСИЛИ: КЕРУВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЮ СТРУКТУРОЮ ТА ГЕОМЕТРІЄЮ ГРАТКИ ЗАМІЩЕННЯМ В АНІОННІЙ ПІДГРАТЦІ

Дослідивши вплив ізоморфних заміщень у катіонній підратці, звернемо тепер увагу на те, як змінюють властивості апатитів, а найперше їх електронну структуру, модифікації *аніонної* підгратки, шляхом заміни аніона на осі *c*. Попередня оповідь стосувалася в першу чергу змін у розподілі електронної густини, зайнятості орбіталей і т.д., що виникали як наслідок допущення $3d$ – та $4f$ – металами. Але на додачу до цього, заміщення *аніонів* (а саме, «перемикання» між $(\text{OH})^-$, F^- , Cl^- , Br^-) - мають прямий вплив на геометрію ґратки, видозмінюючи таким чином як структурні, так і електронні властивості. Але також, як побачимо в подальшому, такі зміни здатні викликати перерозподіл заряду та невеликі, але помітні зміни у природі хімічного зв'язку. Однак, ці зміни можуть проявляти себе по-різному у різних типах ґраток - і тому ми розглянемо як кальцієві, так і кадмієві апатити.

4.1. Структурні особливості апатитів $\text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$

Таблиця 4.1

Параметри ґратки ряду сполук $\text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$.

Сполука	a , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$	9.63	6.82	547.73
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.59	6.86	546.38
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.90	6.72	570.39
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$	10.40	6.83	639.76
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$	9.75	6.30	518.66
$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.34	6.85	517.51
$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	10.26	6.58	599.86
$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$	10.34	6.62	612.96

Було виконано структурну релаксацію з метою визначення параметрів ґратки та довжин зв'язків для апатитів серії $\text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Cd}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$) - дані підсумовано у таблиці 4.1. Зазвичай, структурні параметри, розраховані з використанням функціоналів у наближенні GGA, мають тенденцію перевищувати експериментальні значення приблизно на 2-3 %. Проте для кальцієвих апатитів, розглянутих у цьому дослідженні, відхилення залишаються порівняно невеликими — не перевищують 2 %, за винятком випадку кальцієвого бромапатиту.

Поведінка *кадмієвих* апатитів відрізняється. Незважаючи на більший іонний радіус Cd порівняно з Ca (Таблиця 4.1), загальний об'єм елементарної комірки зменшується. З точки зору електронної конфігурації, кальцій вносить два електрони в область поблизу рівня Фермі, головним чином із 4s-орбіталей. Кадмій натомість має значно більше електронів (загалом 12: десять 4d та два 5s). Унаслідок цього розподіл електронної густини в кадмієвих апатитах стає плавнішим, зменшуючи кількість та об'єм «поро-

жнин» у ґратці. Така перебудова конфігурації наближає кадмієві апатити до набуття напівпровідникових властивостей - на відміну від типової сильної діелектричності апатитів кальцію. Цей висновок узгоджується зі значеннями ширини забороненої зони, наведеними у таблиці 4.1.

Також спостерігається загальна тенденція до зростання об'єму елементарної комірки (особливо параметра a) зі зменшенням електронегативності аніона X як у кальцієвих, так і в кадмієвих апатитах. У кальцієвих сполуках також виявляється зменшення параметра c при зниженні електронегативності - зокрема, при порівнянні $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ з $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$, або $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$ з $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$. У кадмієвих апатитах ця тенденція проявляється менш чітко.

Особливий інтерес становить роль гідроксильної групи. У гідроксоапатитах ОН-групи вирівняні вздовж гексагональної осі c . Незважаючи на довжину зв'язку $\text{O-H} \approx 0,9 \text{ \AA}$ та наявність двох ОН-груп на елементарну комірку (у точках з кристалічними координатами $(0, 0, 0.25)$ та $(0, 0, 0.75)$), можна було б очікувати істотного збільшення параметра c . Однак, таке видовження ґратки не спостерігається. Хоча кадмієвий гідроксоапатит справді має найбільший параметр c серед кадмієвих зразків, його різниця порівняно з бромапатитом є помірною (0.55 \AA). Для кальцієвого гідроксоапатиту цей ефект практично відсутній. Це пояснюється тим, що апатитна ґратка містить достатню кількість порожнин та міжатомного простору, який дозволяє статися локальній перебудові при додаванні ОН-груп. Зважаючи на значно більший питомий об'єм на атом у кальцієвих апатитах порівняно з кадмієвими, там такі перебудови відбуваються легше і без суттєвого розширення ґратки.

Таблиця 4.2

Розрахована заборонена зона ряду сполук $\text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$.

Сполука	E_g , eV.
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$	4.6
$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$	4.2
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	4.4
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$	3.4
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$	2.7
$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$	2.5
$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	2.7
$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$	1.4

4.1.1. Електронна структура арсенатних апатитів кальцію та кадмію. Електронна структура арсенатних апатитів кальцію та кадмію здебільшого визначається тетраедричними «цеглинками» $(\text{AsO}_4)^{3-}$. У межах цих блоків атоми арсену формують гібридизовані ковалентні зв'язки з киснем, подібні до тих, що спостерігається у фосфатах. Зокрема, валентні стани арсену ($5s$ та $5p$) активно гібридизуються з орбіталями кисню $2p$. Окрім того, глибше розташовані $4d$ — стани As теж частково перекриваються з O $2p$, добудовуючи структуру валентної зони. Цей ковалентний характер загалом зберігається незалежно від типу аніона вздовж осі c , за винятком одного помітного випадку - кальцієвого бромапатиту. У цій сполуці O $2s$ —стани значною мірою поширюються в міжатомну область між киснем і арсеном, посилюючи взаємодію O-O.

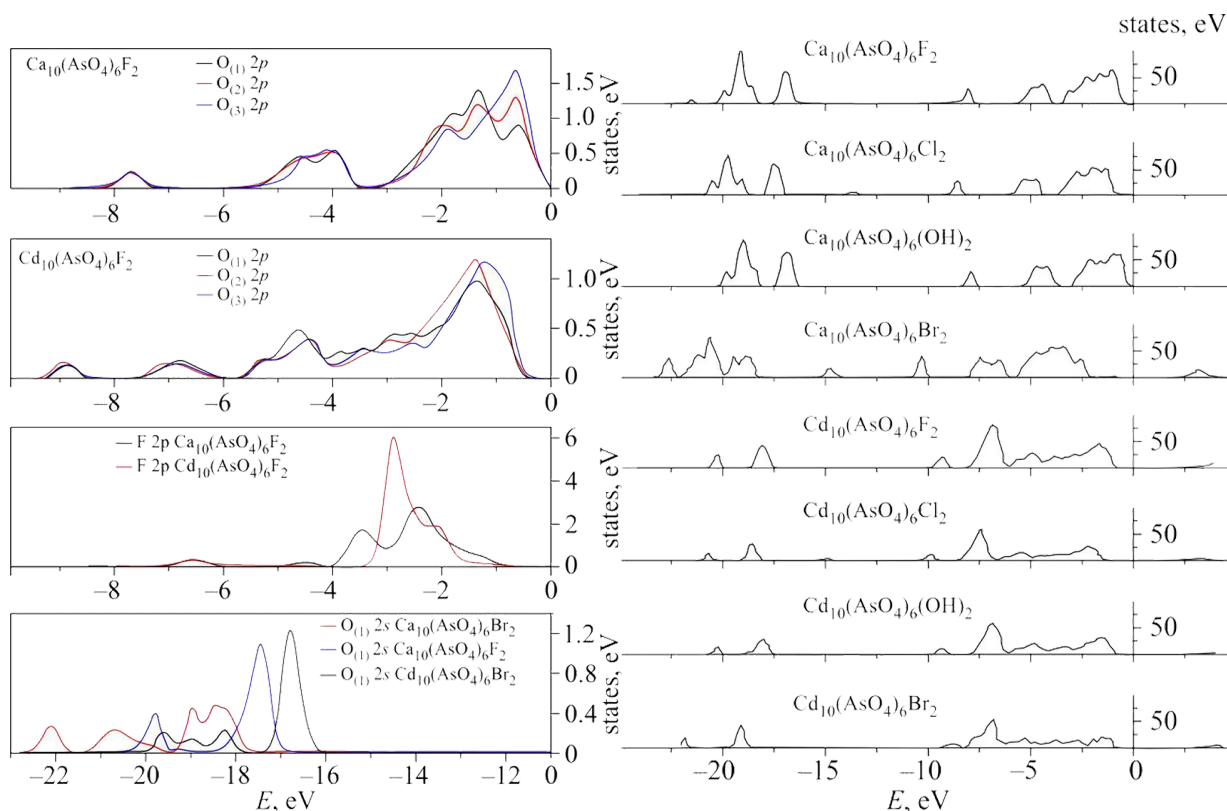


Рисунок 4.1. Повні та парціальні густини станів кальцієвих та кадмієвих арсенатних апатитів [3].

У випадку кадмієвої сполуки у порівнянні з кальцієвою, ковалентна взаємодія у зв'язку As-O послаблюється, насамперед через знижену гібридизацію між As 5s і O 2p орбіталями. Відмінності між нееквівалентними атомами кисню є більш вираженими в апатитах кальцію, ніж кадмію (Рис. 4.1, а). Крім того, криві p -станів елементів X (де X - галоген або кисень з гідроксильної групи) помітно уширені для Cd на відміну від Ca, що свідчить про посилену ковалентну взаємодію Cd-X порівняно зі зв'язками Ca-X.

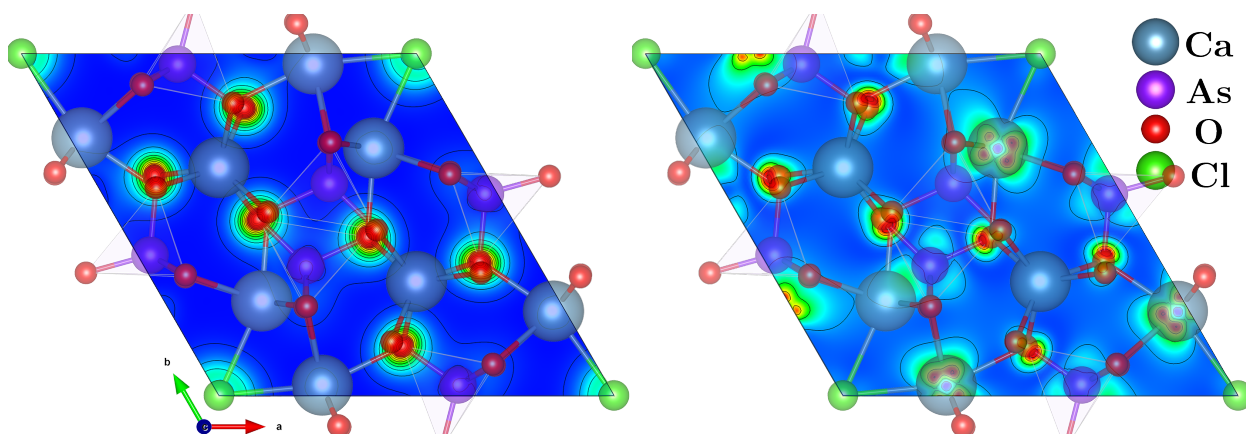


Рисунок 4.2. Інтегрована локальна густина станів для кальцієвого арсенат-хлорапатиту. а) Валентна зона; б) Зона провідності.

Загалом, аналіз повної та парціальної густини станів (рис. 4.1, б) показує, що арсенатні апатити загалом подібні до фосфатних, але мають виразні відмінності, зокрема в субвалентній області $O\ 2s$, яка виявляє сильніше розщеплення. Останнє особливо помітне в кальцієвому бромапатиті порівняно з іншими аналогами (фтор-, хлор-, гідроксо-).

Розраховані значення ширини забороненої зони (Табл. 4.2) показують її істотне звуження (приблизно на 2 еВ) у кадмієвих сполуках (особливо у фторапатиті) в порівнянні з кальцієвими. Просторовий розподіл електронної густини навколо рівня Фермі (Рис. 4.2, а) свідчить, що в кальцієвому хлорапатиті дана область формована переважно орбіталями $O\ 2p$ та $Cl\ 3p$, тоді як кальцій у ній майже не бере участі. У кадмієвому хлорапатиті $Cd\ 4d$ -орбіталі натомість все ж беруть значну участь у цій області.

Вплив електронегативності аніона X^- (F^- , Cl^- , Br^- , OH^-) на величину E_g є незначним, але закономірним: зі зменшенням електронегативності щілина звужується на кілька десятих електронвольта. Аналіз Бейдера (табл. 4.3, 4.4) підтверджує цю тенденцію, вказуючи, що ефективний заряд групи OH в апатитах майже співпадає зі фтором. Різниця в іонних зарядах X -аніонів порівняно з киснем зумовлена, насамперед, взаємодіями $X-Me-O$. Зокрема, збільшення електронної густини на певному атомі

послаблює зв'язки з ним через зростання електрон-електронного відштовхування, знижуючи енергії зв'язків (особливо це стосується взаємодії O $2p$ - Cd $4d$ у кадмієвих апатитах).

Найбільш помітне звуження спостерігається при переході від фторапатиту до бромапатиту. Це пояснюється появою витягнутого хвоста з Br $4p$ -станів у області біля E_f , що істотно зменшує роботу виходу порівняно з фторидом. Кадмієві апатити теж демонструють аналогічну поведінку.

Насамкінець, звуження щілини приблизно на 2 еВ при переході від Cd до Ca не можна пояснити виключно перерозподілом заряду. Попри дещо вищі ефективні заряди кисню в кадмієвих апатитах, значно менші атомні об'єми в сполуках кадмію все одно призводять до вищої локальної електронної густини (Z_{el}/V). Цей ефект знижує енергії зв'язку O $2s$ (через посилення екранування), і опосередковано пояснює спостережуване звуження щілини - явище, що раніше також фіксувалося у фосфатних апатитах [12].

4.1.2. Іонні заряди та характер хімічного зв'язку. Для кількісної оцінки іонних взаємодій у «піддослідних» апатитах кальцію та кадмію було застосовано аналіз Бейдера, який розділяє простір на атомні області відповідно до градієнту електронної густини. У данному методі іонні заряди окремих атомів обчислюються через електронну густину, інтегровану в межах таких областей. Результати для апатитів типу $Me_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$ ($Me = Ca, Cd$) подано у таблиці 4.3.

Аналіз показує, що іони кадмію загалом мають дещо менші середні іонні заряди (+1.38) порівняно з іонами кальцію. Така різниця узгоджується з електронегативностями відповідних металів і відображає менш металеву природу кадмію. Для обох металів спостерігається тенденція до зменшення іонного заряду зі зростанням електронегативності аніона X, розташованого вздовж осі c .

Атоми арсену в цих апатитах мають середній іонний заряд приблизно

+2.5, який незначно зростає зі зменшенням електронегативності аніона Х. Усі атоми кисню в арсенатних апатитах демонструють заряди близькі до -1 та трохи менші за -1, що свідчить про виражену передачу електронної густини з боку сусідніх атомів арсену та металу. У таблицях наведені дані для однієї з кисневих позицій - О1, що знаходиться на $z=1/4$. Як і у фосфатних апатитах, варіація заряду між різними кисневими положеннями невелика, але помітна, що вказує на певну специфіку зв'язку на окремих позиціях.

Ефективні заряди галогенідних та гідроксильних аніонів змінюються у чіткому порядку: $F^- \rightarrow OH^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^-$. Різниця між фторидом та гідроксидом незначна. Перехід від кадмію до кальцію, а також від фосфатів до арсенатів додатково зменшує іонний заряд зазначених аніонів. Варто зауважити, що ці аніони займають відносно великі іонні об'єми у структурі апатиту.

У таблиці 4.4 подано іонні об'єми для окремих іонів. Цікавим є той факт, що попри очікувано малий розмір атома водню, його йонний об'єм є досить значним - у середньому $3,23 \text{ \AA}^3$ у кальцієвому гідроксіапатиті та трохи менше ($2,79 \text{ \AA}^3$) у кадмієвому аналогу. При переході $Ca \rightarrow Cd$ іонний об'єм водню зменшується внаслідок меншої втрати електронного заряду на сусідній кисень, що призводить до щільнішої електронної локалізації поблизу протона. Аналогічно, іонний об'єм аніонів Х зазвичай зменшується у Cd порівняно з Ca.

Таблиця 4.3

Іонні заряди. Порівняння Ca-НАР та Cd-НАР.

Сполука	Me1, e	Me2, e	As, e	O1, e	H, e
$Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$	1.61	1.62	2.48	-1.29	0.47
$Cd_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$	1.35	1.38	2.45	-1.22	0.43

Таблиця 4.4

Іонні об'єми.

Сполука	Me1, Å ³	Me2, Å ³	As, Å ³	O1, Å ³	X/H, Å ³
Ca ₁₀ (AsO ₄) ₆ (OH) ₂	11.96	11.58	9.27	14.53	3.23
Ca ₁₀ (AsO ₄) ₆ F ₂	11.96	12.87	9.24	14.53	17.68
Ca ₁₀ (AsO ₄) ₆ Cl ₂	11.8	13.0	8.88	15.49	23.39
Ca ₁₀ (AsO ₄) ₆ Br ₂	10.69	12.93	8.66	15.96	34.52
Cd ₁₀ (AsO ₄) ₆ (OH) ₂	14.35	13.87	9.41	12.81	2.79
Cd ₁₀ (AsO ₄) ₆ F ₂	14.48	15.35	9.37	12.78	15.14
Cd ₁₀ (AsO ₄) ₆ Cl ₂	14.39	15.94	9.27	13.63	22.23
Cd ₁₀ (AsO ₄) ₆ Br ₂	14.34	16.20	9.17	13.99	29.07

Висновки до розділу 4

- За допомогою DFT-розрахунків охарактеризовано серію арсенатних апатитів $\text{Me}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{X}_2$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Cd}$; $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-$).
- Виявлено, що заміна $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ підвищує ковалентність Cd-X зв'язків, та підсилює гібридизацію. Спостерігається звуження забороненої зони у кадмієвих сполуках загалом: так, найменше зафіксоване значення - 1.4 eV (Cd-Br) проти 4.6 eV (Ca-F).
- Зарядовий аналіз методом Бейдера показав систематичне зниження іонних зарядів і об'ємів аніонів у кадмієвих зразках, спричинене більш щільною електронною локалізацією $4d$ -електронів Cd .
- Виявлено зв'язок між електронегативністю X^- та параметрами ґратки a, c .

РОЗДІЛ 5

КАРБОНАТ-АПАТИТИ

У Розділах 2-3 було показано, як заміна галогенів на вісі *c* на гідроксильну групу, або додавання катіонів $3d$ керує геометрією апатитної ґратки та здатне впливати на ширину забороненої зони. Введення карбонатної групи (CO_3^{2-}) становить ще один шлях такої модифікації. Двовалентна карбонатна група заміняє або дві одновалентних ОН-групи на осі (тип *A*), або трьохвалентний тетраедр PO_4^{3-} (тип *B*) - у кожному з цих сценаріїв змушуючи кристал реагувати, компенсуючи перерозподіл заряду через механічне викривлення ґратки, появу вакансій, чи поєднання обох цих явищ. Це явище описане в літературі для випадку кальцієвих апатитів біологічного походження: заміщення *A*-типу розширює гексагональний канал (параметр ґратки *a* збільшується на $\approx 0.3\%$) [108], в той час як *B*-тип стискає ґратку по *c* і вносить полярні викривлення; обидва типи змінюють ступінь іонного зв'язку.

Як проявляться ці ефекти у свинцевій матриці - не є апіорі очевидним: характерні для свинцю неподілені $6s^2$ пари є вельми чутливими до локального перерозподілу заряду.

Основною метою цієї глави є визначити - де можливо, кількісно, - як саме карбонатні заміщення *A*- та *B*-типу у свинцевому апатиті в порівнянні з кальцієвим впливають на геометрію ґратки, перерозподіл електронної густини, ступінь модифікації електронної структури, а також встановити, яка з матриць (свинцева чи кальцієва) є більш сприйнятливою до *A*- чи *B*-типу.

Насамкінець, вивчення карбонатного заміщення в апатитах, у тому числі свинцевих, окрім фундаментального та біомедичного інтересу, також

потенційно має і технологічну цінність, зокрема при капсуляції радіоактивних ізотопів, а також в рамках застосування апатитів у якості захисного шару перовськітних сонячних панелей - де спостерігається інтерфейс між свинцевими перовськітами та кальцієвими апатитами [17] є додатковою мотивацією для вивчення CO_3^{2-} в апатитах.

5.1. Експериментальний та обчислювальний підхід

Синтез зразків. У першу чергу були синтезовані стехіометричні гідроксоапатити, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ та $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Вони були отримані осадженням з нітратних/фосфатних розчинів ($Pb(NO_3)_2$, H_3PO_4) у лужному середовищі, витримані 10 годин, очищені та висушені.

Карбонат-апатити *A-minu* ($M_{10}(PO_4)_6(CO_3)$) були отримані шляхом кальцинування початкових гідроксоапатитів 4 години за 400° , з подальшим прожарюванням протягом 16 годин при 700° у потоці сухого CO_2 (потік 30л/г). *B-min* ($M_{10}(PO_4)_5(CO_3)(OH)_2$, $M_{10}(PO_4)_{5.5}(CO_3)_{0.5}(OH)_2$) було синтезовано шляхом модифікації звичайної процедури осадження з розчину. Під час осадження до розчину було додано $(NH_4)_2CO_3$ у стехіометричній кількості. Таким способом було отримано зразки з вмістом CO_3 0.5 та 1 у формульній одиниці.

Чистота отриманих фаз була верифікована за допомогою порошкової дифракції перед початком подальших досліджень.

Процес експериментальної характеристики.

- Рентгенівські дифрактограми були отримані за кімнатної температури за допомогою Shimadzu LabX XRD-6000: випромінення $Cu K_\alpha$, $5 \leq 2\theta \leq 70^\circ$, крок 0.02° , 1с на крок. Для підтвердження фазової композиції використовувалася програма Match 3 і база даних COD.
- Інкорпорація карбонатної та витіснення гідроксильної групи були

досліджені за допомогою FTIR-спектроскопії (кристал ZnSe, діапазон $400 - 4000^{-1} \text{ см}^{-1}$, роздільна 2см^{-1} , 128 сканів).

- Перерозподіл електронної густини та відповідні зсуви основних рівнів електронів були виміряні методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) на апараті JEOL XPS-2400 (джерело Mg K_{α} , 1253.6 eV, роздільна здатність 0.1 eV, тиск у робочій камері 10^{-7} Па). Енергії рівнів були відкалібровані по лінії C 1s = 284.2 eV - це було необхідно через зарядку діелектричних зразків.

Параметри першопринципних розрахунків.

Розрахунки в рамках методу теорії функціоналу густини велися з використанням пакету Quantum ESPRESSO [83,84] з функціоналом r^2SCAN [57] та псевдопотенціалами, що зберігають норму [86]. Кожна структура (стехіометричні, $A-$ та $B-$ тип, Ca та Pb матриці) була релаксована на k -сітці $3 \times 3 \times 4$; повні та парціальні густини станів були пораховані з сіткою $4 \times 4 \times 6$ та відсіканням по енергії величиною у 70 Ry (953 eV). Хоча формула B -типу формально не є зарядово нейтральною, можливі компенсуючі дефекти в даній роботі не розглядалися.

5.2. Структурний відгук на карбонатне заміщення

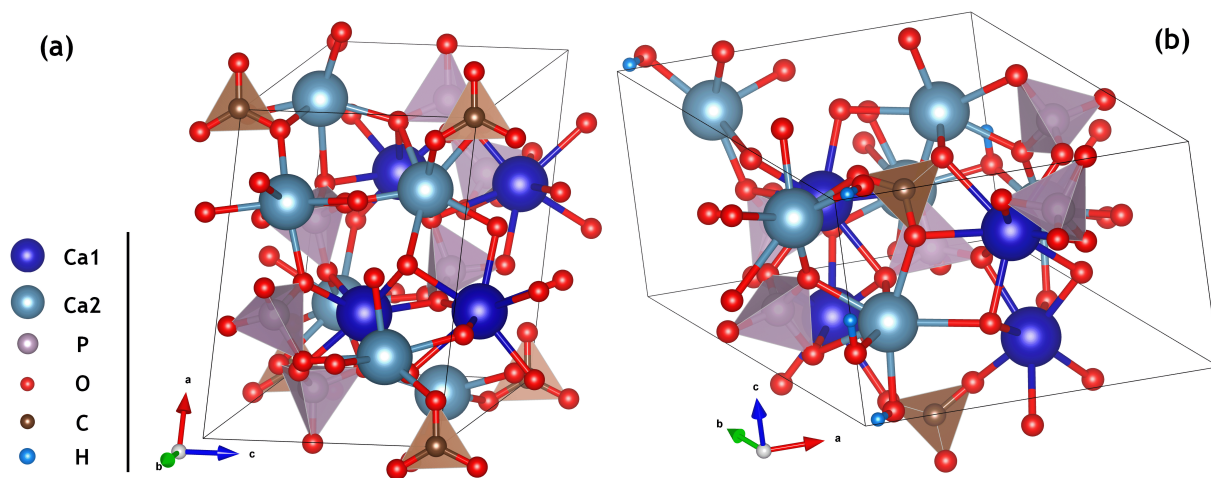


Рисунок 5.1. Елементарні комірки карбонат-заміщених апатитів А-типу (а) та В-типу (б) [4].

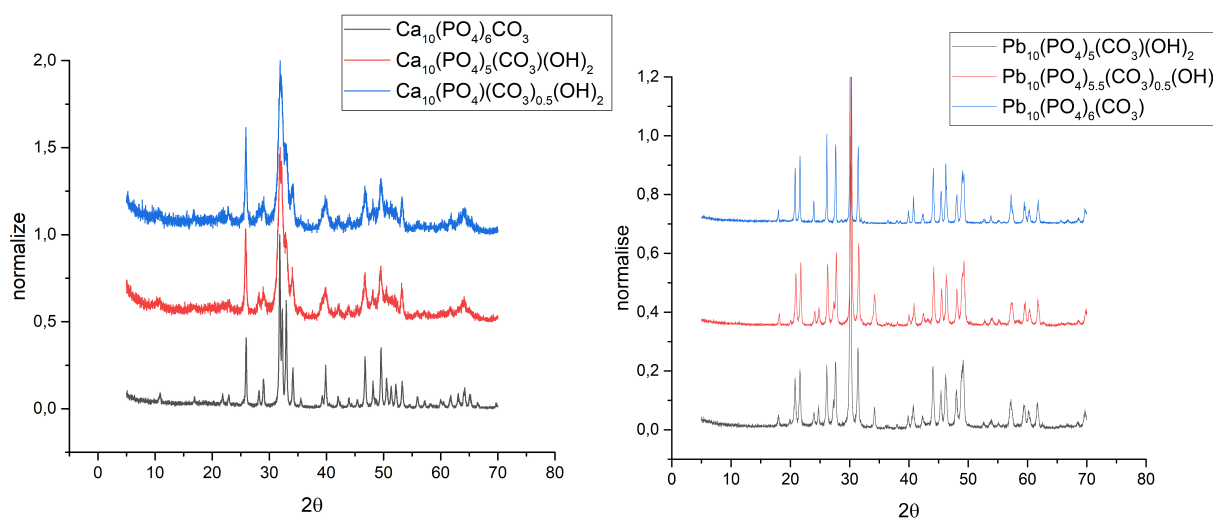


Рисунок 5.2. Дифрактограми отриманих зразків [4].

Розглянемо вплив інкорпорації CO_3^{2-} на геометрію ґратки. У таблиці 5.1 наведені відрелаксовані параметри ґратки та об'єми комірок, отримані з DFT-оптимізацій для всіх шести комбінацій композиції-положення. Можемо відмітити наочний тренд:

У випадку А-типу ширший іон CO_3^{2-} , намагаючись вбудуватися у апатитний канал замість меншого гідроксилу, тим самим розсуває цей канал

і ґратку по ширині: параметр a зростає на 2.6% для кальцієвої, і на 2.9% для свинцевої сполуки, а об'єм всієї комірки V зростає на 14.3 і 16.2% відповідно. Натомість, вісь c змінюється на $\sim 1\%$, - отже, уширення ґратки відбувається переважно у горизонтальній площині.

У сполуках B -типу карбонат, навпаки, стискає ґратку. Параметр a зменшується на 0.9% для обох сполук, а об'єм комірки - на 0.5 та 1 % для Ca і Pb , відповідно. У цьому сценарії геометрично пласка група CO_3^{2-} заміняє об'ємний тетраедр PO_4^{3-} , «стягуючи» сусідні атоми до себе.

Таблиця 5.1

Геометрія ґратки та хімічна координація

Сполука	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	N_c		l_b	
					M^I	M^{II}	M^I	M^{II}
Ca , чистий	9.3	9.31	6.82	511.65	7.1	6.4	2.44	2.41
Ca , A -тип	9.56	9.29	6.87	525.97	6.81	5.91	2.44	2.43
Ca , B -тип	9.22	9.32	6.81	509.02	7.44	5.88	2.46	2.43
Pb , чистий	9.77	9.77	7.32	604.86	7.93	6.57	2.68	2.59
Pb , A -тип	10.05	9.91	7.4	621.07	7.1	5.51	2.63	2.59
Pb , B -тип	9.68	9.8	7.30	598.22	7.45	5.87	2.66	2.61

Варто відзначити також *порушення кристалічної симетрії*. Кожна з карбонатовімісних модельних сполук релаксувала з вихідної гексагональної симетрії $P6_3/m$ до триклінної $P1$. Кількісні відхилення від вихідної симетрії, однак, не є дуже великими: так, кут між осями β становить менше 0.8° ; однак їх наслідки поширюються ґраткою і мають бути помітними у ІЧ- та ХПС-спектрах. Окрім стискання і розтягування параметрів ґратки, введення карбонат-іону видозмінює всю кисневу координацію у сполуках: у таблиці 5.1 приведені ефективні координаційні числа N_c та середні довжини зв'язків метал-кисень у поліедрах l_b .

На рисунку 5.1 проілюстровані обидва типа заміщення: там представ-

лені відрелаксовані елементарні комірки кальцієвого карбонат-апатиту A – і B – типів. CO_3^{2-} геометрично являє собою плоский рівносторонній трикутник з атомом карбону в центрі. У A –типі цей іон сідає співвісно у гексагональний канал, а у B –типі - заміщує один з тетраедрів PO_4^{3-} .

5.3. Геометрія карбонатної групи з перших принципів

Тенденції в геометрії ґратки, що були обговорені вище, підводять нас до питання - а як видозмінюється сам іон CO_3^{2-} при інкорпорації в апатит? Виявляється, у кристалічному середовищі апатиту його ідеальна трикутна планарна геометрія теж порушується. Тут ми обговоримо ключові тренди цього викривлення, використовуючи у якості кількісних критеріїв кут нахилу, кут повороту в площині (для A –типу), середню довжину зв'язків l_{av} , індекс викривлення D , та тетраедричний об'єм V - як міру відхилення від двовимірності, оскільки у вільного карбонату $V = 0$. Індекс викривлення визначається як:

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}}, \quad (5.1)$$

де l_i - відстань від центрального атома до i -го атома, l_{av} - середня довжина зв'язків.

Таблиця 5.2

Геометрія карбонатної групи.

Сполука	Кут нахилу CO_3 (А-тип)	Кут повороту (А-тип)	l_{av} , Å	D , $1 \cdot 10^{-3}$	V , Å ³ · 10^{-3}
Са, A	5.12°	25.8°	1.277	9.97	0.4
Са, B	-	-	1.288	4.60	10.1
Рb, A	5.8°	31°	1.282	1.39	2.8
Рb, B	-	-	1.2895	4.81	10.2

У карбонатах *A*– типу, трикутна площа залишається спрямованою уздовж гвинтової осі b_3 , але все ж має невеликий ухил від неї: 5.12° для кальцієвої, 5.8° для свинцевої сполуки. Тим не менше, карбонати змушені обернутися на значний кут *у площині*, щоби вбудуватися у вісь і уникнути «зіткнення» своїх киснів з металами: відповідний кут становить 25.8° (Ca) та 31° (Pb). Більший оберт для свинцю може бути спричинений викривлюючим впливом неподіленої пари. Однак попри це, у свинцевому *A*-типі, карбонатна група має як і більш однорідну довжину зв'язків, так і менше відхилення від площинності. Це пов'язано з тим, що у свинцевому апатиті гексагональний канал від початку є ширшим і вимагає меншої деформації. Побіжне експериментальне підтвердження цьому можна знайти у відсутності піку, що відповідає за позаплощинне вигинання групи на 682 см^{-1} у ІЧ спектрі $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)$ - цей пік є подавленим у більш плоскій координації. Натомість кристалічне середовище кальцієвого апатита спричиняє найменш однорідні довжини зв'язків у *A*-типі, але більше відхилення від площинності у *B*-типі.

5.4. Вплив на електронну структуру

Рисунок 5.3 (адаптований з [4]) співставляє розраховані повні та парціальні густини станів для стехіометричних та карбонатомісних варіантів кальцієвого і свинцевого апатитів.

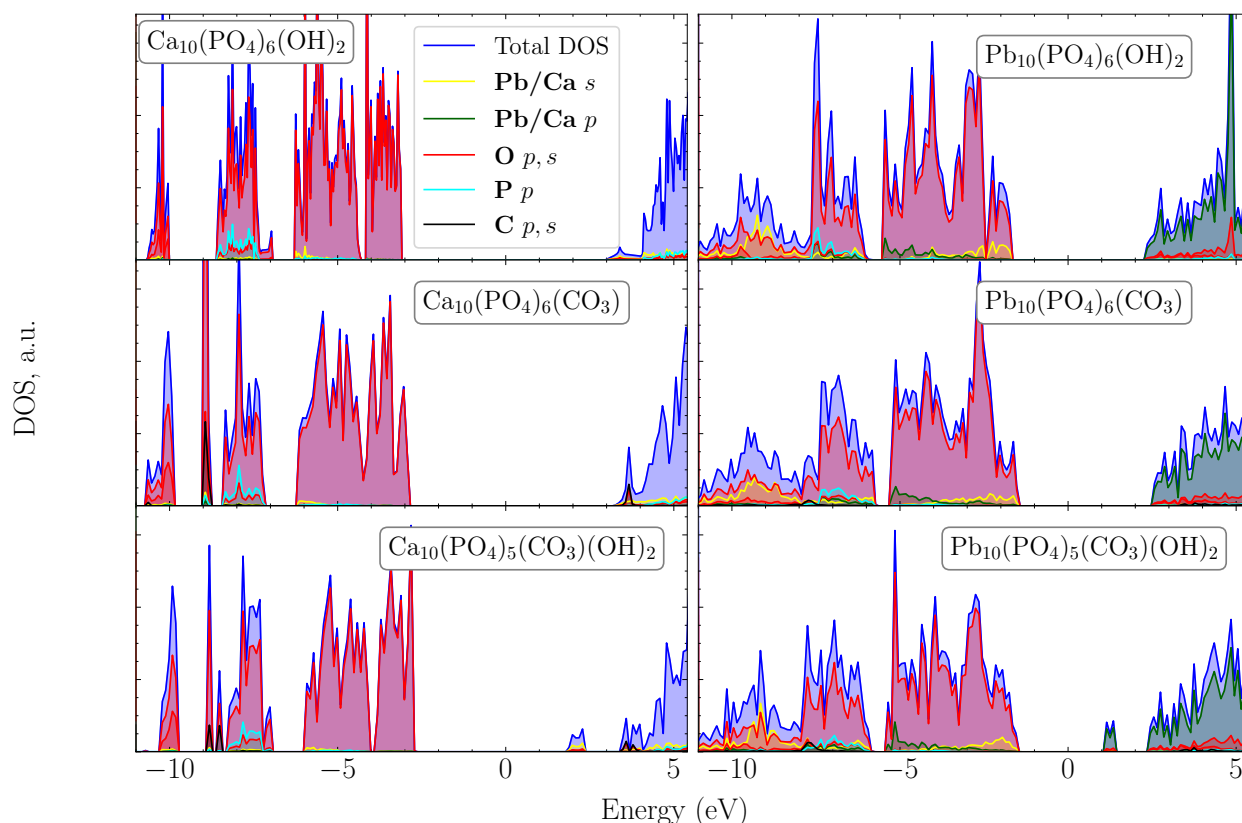


Рисунок 5.3. Повні та парціальні густини станів сполук, що розглядаються [4].

У кальцієвих апатитах -типу спостерігається злиття двох «острівців» густини станів у діапазоні енергій від -7 до -3 еВ. Вуглецеві стани в цих апатитах зосереджені біля -9 еВ, причому в *B*-типі пік, пов'язаний із $C\ 2p$, розщеплюється - ймовірно, через зняття виродженості внаслідок відходу від площинної геометрії карбонатної групи. У свинцевих апатитах такої особливості не спостерігається: замість цього в карбонатомісних сполуках бачимо злиття піків густини станів близько -2.5 еВ. У обох сполуках *B*-типу (Ca і Pb) також з'являються додаткові локалізовані стани всередині забороненої зони.

Загалом, ізоструктурне допущення кальцієвих та свинцевих апатитів іонами CO_3^{2-} не порушує загальних закономірностей формування валентної зони. Структура зайнятої частини валентної зони в досліджених сполуках, як і в стехіометричних зразках, зберігає виразний зонний характер із

різною шириною окремих підзон.

Хоча стани $O\ 2p$ й домінують кількісно, важливий внесок у формування головних особливостей стелі валентної зони апатитів кальцію й свинцю вносять гібридизовані s –, p – та частково d – стани металів і фосфату, тоді як структура глибших субвалентних станів вищої енергії визначається s –станами кисню та фосфору.

5.5. Спектроскопія

а)

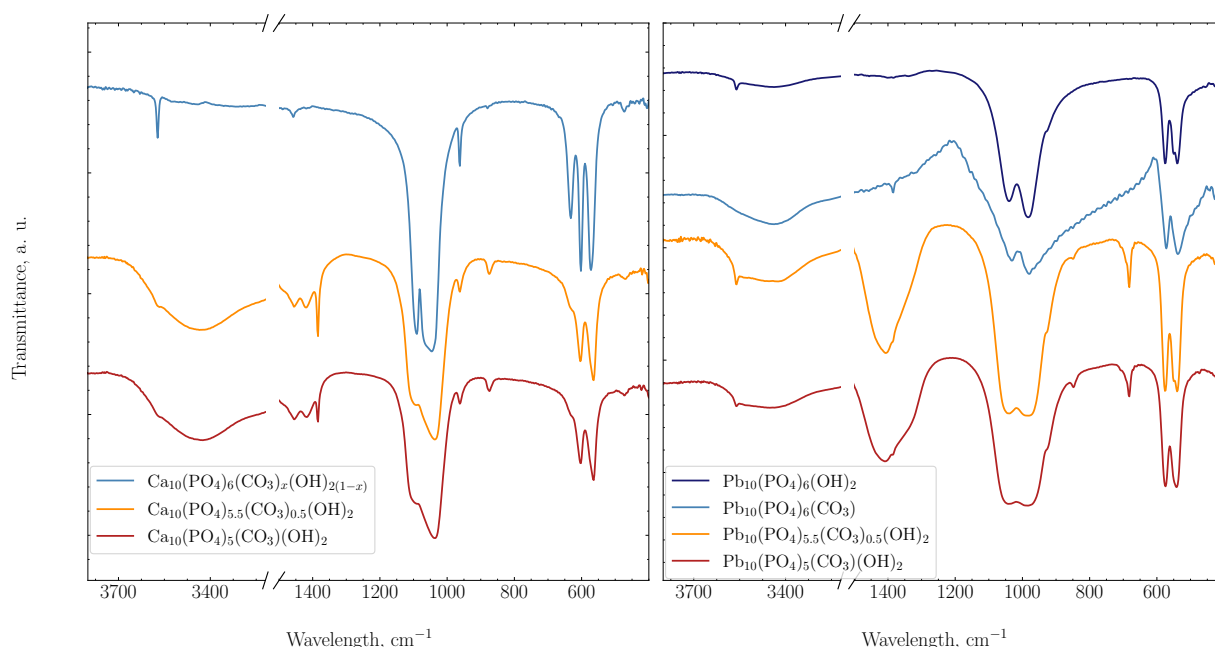


Рисунок 5.4. Спектри інфрачервоного поглинання розглянутих сполук [4].

На рисунку 5.4 наведено та накладено інфрачервоні спектри поглинання як стехіометричних апатитів, так і їх карбонатних похідних.

Вихідні стехіометричні сполуки $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ та $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ демонструють характерну широку смугу поглинання, що відповідає групі PO_4 ($1000\text{--}1150\text{cm}^{-1}$), а також пік розтягування OH -групи на $\approx 3560\text{ cm}^{-1}$.

Щодо кальцієво-карбонатних сполук, зразок типу A (на відміну від свинцевого аналога) зберігає сигнал $\nu(OH)$ навіть після кальцинації в атмо-

сфері CO_2 - отже, повного заміщення OH на CO_3 не відбулося. Стійкість гідроксильної групи перегукується з відомим фактом про вищу термодинамічну стабільність OH^{-1} в кальцієвому апатиті загалом. Це явище також ілюструється фактом вищої температури декомпозиції та неіснуванням за нормальних умов оксо-apatиту (на відміну від свинцевого аналогу) [40,109].

У свинцевих апатитах, незаміщений $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ має найвищу симетрію PO_4 тетраедрів. Введення карбонату згладжує та уширює контур цієї смуги, зокрема, край близько 1000 cm^{-1} зсувається в бік нижчих довжин. У зразку *A*-типу гідроксильний пік фактично зникає після кальцінації, що свідчить про успішне заміщення $\text{OH} \rightarrow \text{CO}_3$. Натомість, з'являється нова інтенсивна особливість на 1384 cm^{-1} . Ми відносимо її до коливання розтягу $\nu_1(\nu(C - O_I) + \nu(C - O_{II}))$ монодентатного йону CO_3^{2-} (оскільки бідентатні та вільні карбонати у цій області піків не мають). Зразок $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)$ також виявляє найнижчу симетрію фосфатних тетраедрів. Водночас, плече смуги PO_4 з боку нижчих частот рухається в бік піку $C = O$ - так близько, що вони майже зливаються. Це свідчить про деформацію фосфатних тетраедрів та локальне викривлення симетрії.

Відзначимо також «підозрілу» відсутність смуги позаплощинних коливань карбонату на 682 cm^{-1} у зразку *Pb-A*. Виходячи з геометрії карбонату, обрахованої в DFT, свинцевий *A*-тип є найбільш плоским серед аналогів. *A* плоска геометрія подавляє позаплощинні коливання, і отже відсутність цієї смуги може слугувати одним з підтверджень висновків розрахунків.

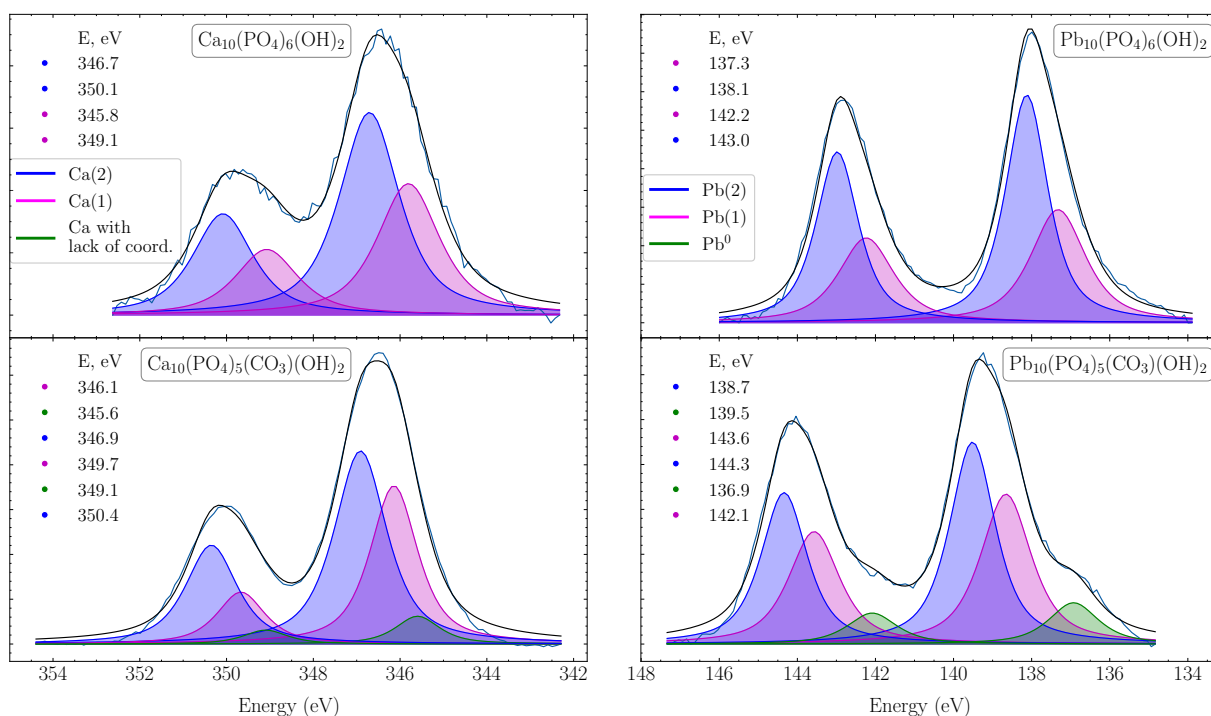


Рисунок 5.5. XPS-спектри рівнів Ca 2p, Pb4f [4].

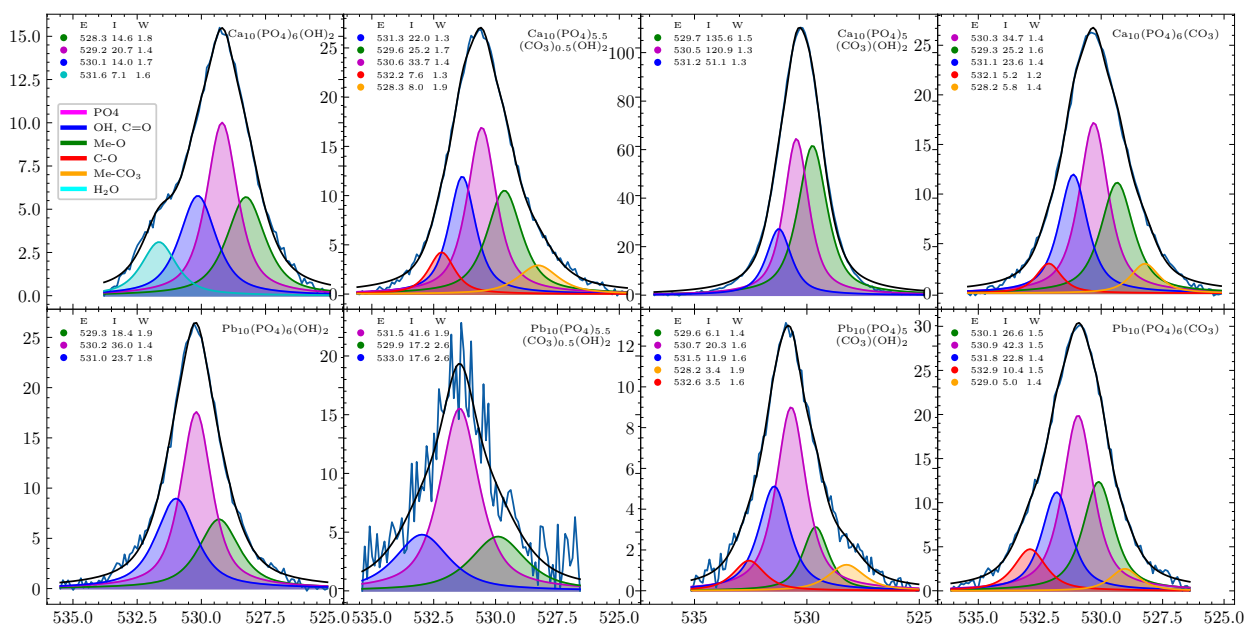


Рисунок 5.6. XPS-спектри рівню O1s.

Пригадаємо знову кристалографічний контекст. Як відомо, у ґратці апатиту є дві нееквівалентні позиції металу (Рис. 5.1): Me^I (4f, колонна, 9-кратна киснева координація) та Me^{II} (6h, гвинтова, координація $7\text{xO} + \text{OH}$).

Це явище маніфестується у $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ появою розщеплення піків $\text{Ca } 2p$ у XPS спектрах. Це розщеплення складає 0.6-0.7 еВ. Натомість у $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ розщеплення $\text{Pb } 4f$ є дещо сильнішим і становить 0.9-1.0 еВ. Ширина на половині висоти (ШПВ/FWHM) теж визначається цими енергетичними і координаційними міркуваннями. Ми керувалися цими міркуваннями при деконволюції спектрів $\text{Ca } 2p$ $\text{Pb } 4f$.

У всіх карбонатомісних зразках центр піку $\text{Ca } 2p_{3/2}$ ($\text{Pb } 4f_{7/2}$) переміщується у бік нижчих енергій на 0.1 – 0.5 еВ, вказуючи на збільшення електронної густини на цих катіонах. Як у кальцієвому, так і у свинцевому карбоната-апатиті ми спостерігаємо появу додаткового компонента - на 349.4 еВ для $\text{Ca } 2p_{1/2}$ та на 136.9 еВ для $\text{Pb } 4f_{7/2}$. Його поява найбільш помітна у зразках *B*–типу, що співвідноситься з фактом більшого локального викривлення ґратки, коли плоский карбонат-іон заміщує об'ємний фосфатний тетраедр. У зразку $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, судячи з положення цього піку (що відповідає вільному Pb) вірогідним стає сценарій, коли через розхитування ґратки частина атомів свинцю «відриваються» від хімічних зв'язків узагалі, і перетворюються на Pb^0 . Ми припускаємо, що це стається через більшу «гнучкість» останньої, спричинену неподільною парою $6s$.

У спектрах $1s$ кисню (Рис. 5.6) введення карбонату призводить до помітного збільшення напівширини, аж до подвоєння - викривлення кристалічної симетрії призводить до порушення кисневої координації і більшої її неоднорідності. Зокрема, у свинцевих зразках у спектрі $\text{O } 1s$ з'являються дві додаткових компоненти, демонструючи появу інших координаційних положень.

Насамкінець, що стосується ліній $2p$ фосфору, для кальцієвих апатитів енергія зв'язку $\text{P } 2p$ падає приблизно на 0.2 еВ у змішаному зразку *A/B*–типу, що демонструє приплив електронної густини на атоми фосфору, який супроводжує деформацію тетраедрів PO_4 , що також спостерігається в ІЧ-спектрах. У свинцевих сполуках регіон $\text{P } 2p$ перекривається

з більш вираженими Pb $4f$, тому кількісні зміни виділити важко, - але спектральне «плече» зі сторони вищої енергії зв'язку вказує на ту саму тенденцію.

Параметри розкладу усіх розглянутих спектральних піків наведені у Таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Параметри XPS-спектрів.

Зразок	E_b (ШПВ) Ca $2p_{3/2}$ (Pb $4f_{7/2}$) , eV	E_b (ШПВ) Ca $2p_{3/2}$ (Pb $4f_{7/2}$) , eV	E_b O1s, eV	E_b P 2p, eV
Ca	346.7 (2.1)	350.0 (2.3)	530.7 (2.2)	132.8
Ca A	346.2 (2.6)	349.5 (2.4)	530.2 (2.9)	132.2
Ca $B^{1/2}$	346.5 (2.6)	349.9 (2.4)	530.3 (2.8)	131.9
Ca B	346.1 (2.1)	349.6 (2.2)	529.9 (2.3)	131.8
Pb	137.6 (1.8)	142.4 (1.9)	529.5 (2.2)	-
Pb A	137.5 (2.1)	142.3 (2.1)	530.4 (2.8)	-
Pb $B^{1/2}$	137.0 (2.1)	142.0 (2.2)	529.3 (2.6)	-
Pb B	137.4 (2.1)	142.2 (2.1)	529.1 (2.6)	-

Висновки до розділу 5

- Карбонатні заміщення проаналізовано у двох конфігураціях: тип А ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{OH}^-$, у каналі) та тип В ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$, у тетраедрах) - для двох апатитних матриць, Са і Рb.
- Встановлено, що заміщення типу А розширює ґратку ($\Delta a/a \approx +2.6\%$ Са, $+2.9\%$ Рb), тоді як тип В стискає ($\Delta a/a \approx -0.9\%$). Обидві модифікації суттєво знижують кристалічну симетрію та викривлюють метал-кисневу координацію.
- Встановлено геометричні особливості вбудування групи CO_3^{2-} у ґратку апатиту: нахил відносно осі *c*: $\sim 5^\circ$ – 6° , внутрішній поворот 26° – 31° (тип А), та її викривлення: об'єм «квазітетраедра» $V \sim 10^{-2} \text{ \AA}^3$. При цьому найменше викривлення помічено для Рb-apatиту типу А, що підтверджено особливостями інфрачервоного спектру
- Спекри FTIR підтверджують заміщення: з'являються характерні смуги CO_3 . Однак помічено, що повного заміщення $\text{OH} \rightarrow \text{CO}_3$ у кальцієвій матриці важко досягти.
- Карбонатація посилює іонний характер зв'язків Me–O, підвищуючи розчинність й біоактивність, що є критичним чинником для біомедичних застосувань.

РОЗДІЛ 6

МІДНО-ЗАМІЩЕНІ СВИНЦЕВІ АПАТИТИ

У Розділі 1 ми бачили, як нетривіальна і багатообіцяюча електронна структура сполуки $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ («LK-99») викликала початкову зацікавленість дослідників. Однак, згодом з'ясувалося, що картина «плоскі зони на рівні Фермі» не реалізується через низку перешкод:

1. Проблеми термодинамічної стабільності [43].
2. Викривлення симетрії та сильні кореляції, що разом призводять до напівпровідного характеру електронної структури замість металевого [32, 34, 39].
3. Неоднозначність структурної позиції: «неправильна» позиція також могла призводити до відкриття щілини на рівні Фермі [1].

Ми ж, однак, досліджуємо цілу низку сполук: $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{XO}_4)_6\text{Y}$, де $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$; $\text{Y} = \text{O}, \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$. У даному розділі буде запропоновано відбір найбільш багатообіцяючих кандидатів з цих сполук, з огляду на озвучені критерії; та детальніше розглянуто електронну структуру деяких із них.

6.1. Оцінка термодинамічної стабільності сполук методом опуклої оболонки

Метод опуклої оболонки використовується для передбачення приблизної оцінки термодинамічної стабільності сполук, зокрема тих, що ще не були отримані експериментально. [43].

Уявімо кожен сполуку як точку в багатовимірному просторі, де кожна з осей являє собою атомну долю окремого елемента в сполуці. Так, сполука ZnO була би точкою (або вектором) з координатою (0.5, 0.5) у просторі $\{\text{Zn},$

О }

Уведемо тепер ще один вимір - ентальпію формування ΔH_f . Розташувавши тепер всі відомі сполуки в цьому просторі, отримаємо набір, або «хмару» точок. Тепер з'єднаємо лініями усі точки, що відповідають сполукам з *найнижчою* ΔH_f для даної стехіометрії. Фігура, отримана в результаті, називається *опуклою оболонкою* (*convex hull*). Математично опукла оболонка визначається як:

$$\mathcal{H} = \left\{ \sum_i \lambda_i x_i \mid \lambda_i \geq 0, \sum_i \lambda_i = 1, x_i = (\vec{\phi}_i, \Delta H_{fi}) \right\}, \quad (6.1)$$

де $\vec{\phi}_i$ - вектор композиції ((0.5, 0.5) у прикладі з ZnO). Цей об'єкт є симплексом, тобто узагальненням тетраедра на N-вимірний простір - тому що кожна з точок оболонки з'єднана з сусідньою лінійно.

Хоча від'ємна ΔH_f є необхідною умовою стабільності сполуки, вона не є достатньою, тому що конкуруючі фази можуть виявитися більш вигідними. Тож, індикатором стабільності у даному підході є *відстань від оболонки* $\Delta \varepsilon_{hull}$. Визначається вона наступним чином:

1. Записуємо вектор композиції для шуканої сполуки.
2. Для даної композиції шляхом лінійної інтерполяції від сусідніх точок визначаємо енергію оболонки ΔH_{hull} .
3. Насамкінець, відстань від оболонки:

$$\Delta \varepsilon_{hull} = \Delta H_f - \Delta H_{hull}(\vec{\phi}) \quad (6.2)$$

Якщо $\Delta \varepsilon_{hull} \leq 0$ - сполука лежить на оболонці і вважається стабільною. На практиці сполуки позначають за квазістабільні (або ті, що можуть бути синтезованими), якщо $\Delta \varepsilon_{hull} \lesssim 50$ меВ [62].

Відтак постає питання - де взяти значення ΔH_f і $\Delta H_{hull}(\vec{\phi})$? Щодо ентальпії формування, визначаємо її як

$$\Delta H_f = E_{DFT} - \sum_i \phi_i E_{DFT}^{i(el)}, \quad (6.3)$$

де E_{DFT} - повна енергія сполуки, розрахована у DFT, $E_{DFT}^{i(el)}$ - повні енергії її елементів (у формі, що вони мають за 0K).

Що стосується оболонки, з побудови методу очевидно, що чим більше точок містить опукла оболонка в даному композиційному просторі, тим точнішою буде інтерполяція, і надійнішим результат. На допомогу приходять бази даних матеріалів, створені на основі DFT-розрахунків високої продуктивності. Мій вибір зупинився на Open Quantum Materials Database (OQMD) [61], створеній дослідниками з Northwestern University, і яка на момент написання цих рядків містить 1226781 матеріалів. База містить відомості про кристалічну структуру, повні енергії та, найголовніше - ентальпії формування всіх цих сполук. Останні і послужать основою для побудови оболонки.

Практично ж, вся процедура є наступною. З OQMD вивантажується композиційний простір, у якому знаходиться шукана сполука. (Наприклад, простір {Pb-Cu-V-O-F} для перевірки сполуки $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$), тобто - усі наявні сполуки, що складаються з цих елементів, та їх енергії формування. Далі відбираються лише сполуки з найменшою енергією за даної композиції. Енергія $\Delta H_{hull}(\vec{\phi})$ обраховується в рамках алгоритму лінійного програмування як

$$\Delta H_{hull}(\vec{\phi}) = \sum_i \lambda_i E_i \text{ за умови: } \sum_i \lambda_i = 1; \sum_i \lambda_i \phi_i = \vec{\phi}_{cand}; \lambda_i \geq 0. \quad (6.4)$$

Важливим є пам'ятати, що цей метод дає лише приблизну оцінку реалістичності існування хімічних сполук. Зокрема, вродженим обмеженням є те, що структури розглядаються за температури 0K, тим самим ми нехтуємо температурними ефектами. Тим не менше, метод годиться для первісної оцінки придатності до синтезу при відкритті нових матеріалів. Для відворюваності оцінки варто проводити всі розрахунки в точності з тими розрахунковими параметрами, що були застосовані у базі OQMD.

Було проаналізовано ряд сполук: $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{XO}_4)_6\text{Y}$, де $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$; Y

= O, F₂, Cl₂, Br₂. У таблиці 6.1 наведені значення ентальпії формування на атом; у таблиці 6.2 - значення відстанні від оболонки для відповідного композиційного простору.

Таблиця 6.1

Ентальпії формування, еВ на комірку

	O	F ₂	Cl ₂	Br ₂
P	-1.80167	-1.8594	-1.76856	-1.75266
V	-2.34914	-2.41047	-2.33231	-2.30912
As	-1.16448	-1.24284	-1.16438	-1.15813

Таблиця 6.2

Відстань від оболонки, еВ

X\Y	O	F	Cl	Br
P	0.333	0.338	0.345	0.329
V	-0.416	-0.388	-0.384	-0.398
As	0.357	0.357	0.375	0.338

Було виявлено, що всі розглянуті сполуки володіють негативною ентальпією формування. Однак, лише ванадати виявляють від'ємну відстань до оболонки. Той факт, що більшість сполук такими *не є* стає зрозумілим з огляду на різницю в йонному радіусі та електронегативності між міддю та свинцем, що розхитує структуру. А от винятковість ванадатів, дещо контрінтуїтивно, може бути пов'язана з «м'якістю» тетраедрів VO₄ у порівнянні з AsO₄ та PO₄. Ванадій вкладається у хімічний зв'язок VO₄ *d*-орбіталями, за рахунок чого зв'язок слабший і більш анізотропний. Останній факт підтверджено й, зокрема, значно нижчою температурою декомпозиції ванадієвих апатитів експериментально. Отже, якщо для фосфатів і арсенатів виявляється можливим «розібрати» апатитну структуру і побудувати з «цеглин» AsO₄ і PO₄ інші сполуки, такі як Pb₃(PO₄)₂, Cu₃(PO₄)₂,

для ванадатів така уявна операція виявляється неможливою без руйнації самих «цеглин» VO_4 , на що потрібна додаткова енергія. Через це на оболонці $\{ \text{Pb-Cu-V-O-Y} \}$ відсутні оксиди, на які би розклалися розглянуті зразки. Зі структурної точки зору, VO_4 , будучи гнучкішим і трохи об'ємнішим, може дещо пом'якшити напруження, що створюється при заміщенні свинця міддю у $4f$ позиції.

З огляду на ці результати, в подальшому викладені *ванадієвим сполукам буде приділена найбільша увага.*

6.2. Кристалічна структура

У таблиці 6.3 наведено параметри ґратки a , c та об'єм V для сполук без інкорпорації міді.

Базові апатити належать до просторової групи $R\bar{6}3/m$ (окрім оксоапатитів, де дзеркальне відображення втрачене). Заміщення міді - принаймні, у першому наближенні - призводить до пониження шестикратної симетрії обертання до трикратної - отже, маємо $P\bar{3}$.

Таблиця 6.3

Парметри ґраток базових сполук.

Сполука	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V_{cell}, \text{\AA}^3$
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	9.76	7.27	599.37
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.78	7.29	604.12
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.98	7.24	624.03
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$	10.09	7.24	638.76
$\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{O}$	9.97	7.32	629.72
$\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$	10.0	7.35	636.13
$\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	10.25	7.33	667.21
$\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$	10.33	7.35	679.67
$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{O}$	9.98	7.36	634.4591
$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$	10.0	7.38	639.05
$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	10.19	7.39	664.23
$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$	10.32	7.39	680.92

У таблиці 6.4 наведено параметри ґратки a , c , об'єм ґратки V та довжини зв'язків у поліедри Cu-O для розглянутих сполук із включенням міді.

Таблиця 6.4

Парметри ґраток та довжини зв'язків Cu-O для сполук із заміщенням міддю.

Сполука	a , Å	c , Å	V_{cell} , Å ³	$l(Cu - O)$, Å
Pb ₉ Cu(PO ₄) ₆ O	9.497	7.088	553.568	2.1/ 2.24
Pb ₉ Cu(PO ₄) ₆ F ₂	9.662	7.184	580.841	2.1/ 2.31
Pb ₉ Cu(PO ₄) ₆ Cl ₂	9.766	7.132	589.061	2.11/ 2.31
Pb ₉ Cu(PO ₄) ₆ Br ₂	9.896	7.171	608.166	2.08 / 2.50
Pb ₉ Cu(VO ₄) ₆ O	9.814	7.167	597.81	2.07/ 2.16
Pb ₉ Cu(VO ₄) ₆ F ₂	9.884	7.21	609.984	2.10/2.15
Pb ₉ Cu(VO ₄) ₆ Cl ₂	10.096	7.181	633.829	2.12/2.22
Pb ₉ Cu(VO ₄) ₆ Br ₂	10.17	7.213	646.146	2.13/2.28
Pb ₉ Cu(AsO ₄) ₆ O	9.909	7.34	624.154	2.19/2.22
Pb ₉ Cu(AsO ₄) ₆ F ₂	9.921	7.294	621.691	2.16/2.20
Pb ₉ Cu(AsO ₄) ₆ Cl ₂	10.067	7.189	630.943	2.19/2.23
Pb ₉ Cu(AsO ₄) ₆ Br ₂	10.132	7.309	649.78	2.11/2.31

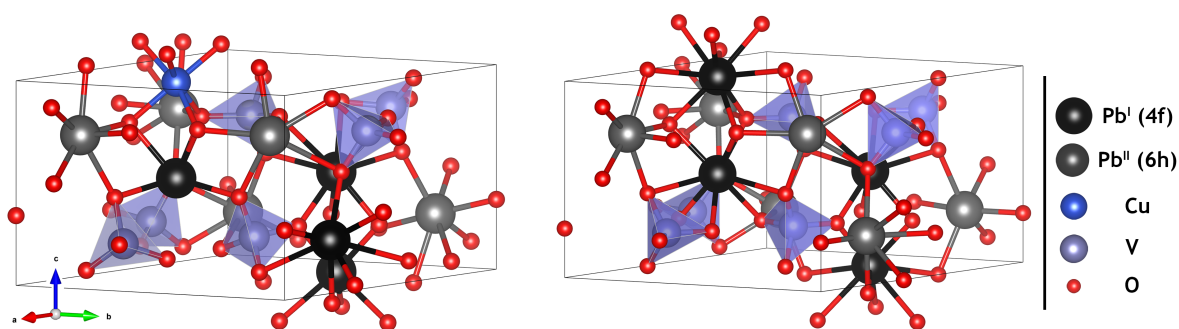


Рисунок 6.1. Елементарні комірки сполук Pb₉Cu(VO₄)₆O та Pb₁₀(VO₄)₆O.

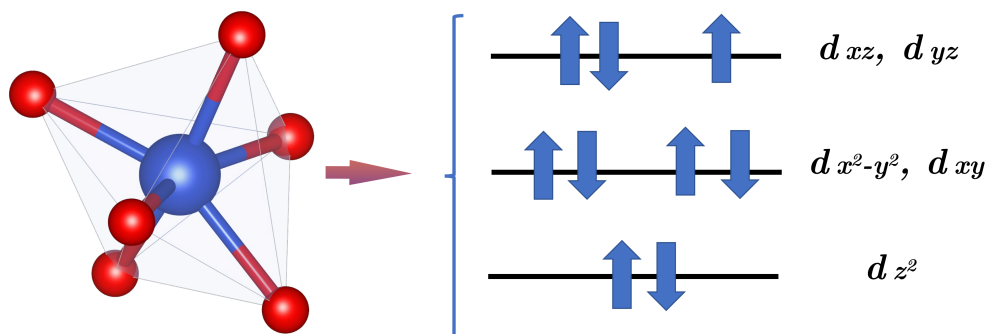


Рисунок 6.2. Координаційна призма Cu-O та результуюче розщеплення кристалічного поля в атомі міді.

6.2.1. Важливість кристалографічної позиції міді. Ключовим є *режим* заміщення свинцю на мідь. Вибір кристалографічної позиції має визначальний вплив на електронну структуру. Так, наші розрахунки показують, що для всіх розглянутих сполук заміщення міддю лише у позиції Pb^I ($4f$ за Вайкоффом, рис. 6.1), у а $3d^9(\text{Cu}^{2+})$ стані, призводить до бажаного вигляду зонної структури включно з плоскими зонами на рівні Фермі, сингулярностями Ван Хова у високосиметричних точках зони Бріллюена і т.д. Натомість, заміщення у позиції Pb^{II} ($6h$) відкриває щілину, перетворюючи сполуку на діелектрик (рис. 6.3).

У таблиці 6.5 наведено різницю в повних енергіях між двома сценаріями заміщення $|E(\text{CuI})| - |E(\text{CuII})|$, приведену на один атом.

Таблиця 6.5

Різниця в енергії між сценаріями $\text{Cu} \rightarrow \text{PbI}$ $\text{Cu} \rightarrow \text{PbII}$, меВ/атом

X\Y	O	F	Cl	Br
P	3.84	4.49	26.68	21.51
V	19.06	11.34	19.35	13.72
As	22.37	13.91	7.04	20.52

Наші розрахунки показують переважające входження міді у першу позицію у всіх розглянутих випадках. Однак, різниця на атом часто є мен-

шою за kT за кімнатної температури. Цей факт спонукає до експериментального встановлення розподілу цих заміщень, і це питання частково буде розглянуто в подальших підглавах. Однак для подальшого моделювання задовільним є прийняти позицію Pb^I як переважаючу.

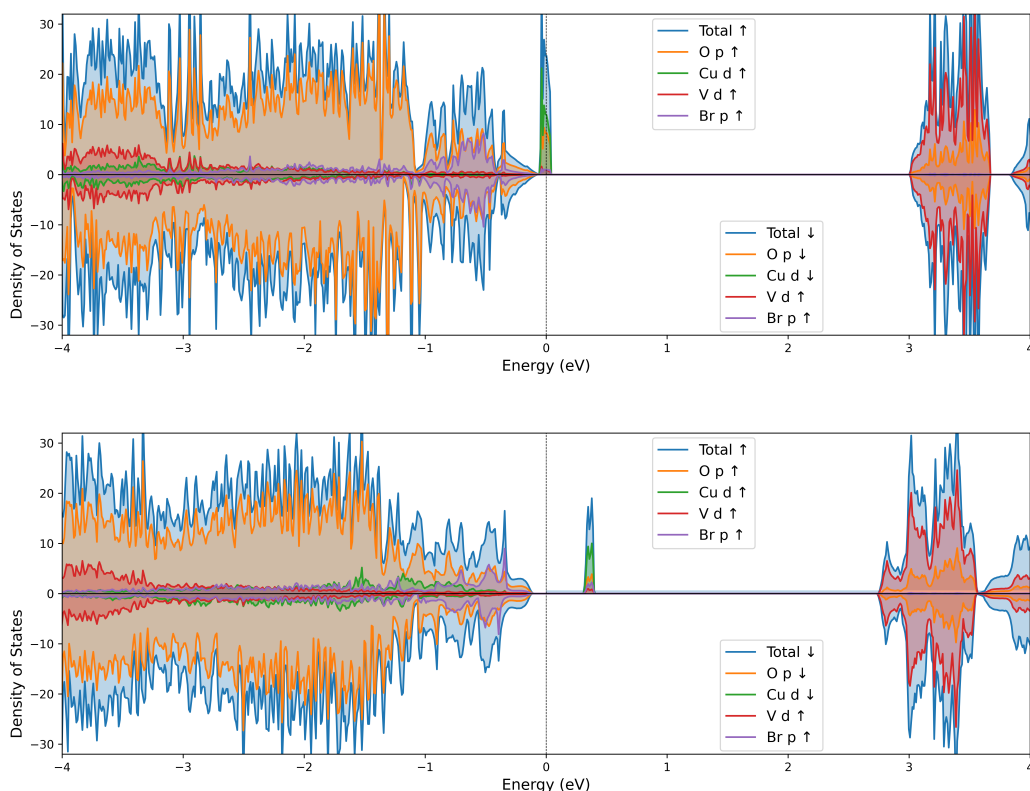


Рисунок 6.3. Повна і парціальна густина станів сполуки $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$. а: Cu в позиції Pb^I ; б: Cu в позиції Pb^{II} .

6.2.2. Симетрія. Подальші аргументи є розвитком та парафразом аргументів Джона Пердью, зокрема за статтею [110].

Квантова механіка передбачає, що будь-яка ізольована скінченна система має хвильову функцію основного стану з непорушеною симетрією. Водночас ця хвильова функція може бути сильно корельованою, якщо відповідна система Кона–Шема має майже вироджені основні стани тієї ж симетрії. Стандартні наближені функціонали густини відтворюють нормальну, але не сильну кореляцію - за винятком випадків дуже низької густини.

Проте хороший функціонал густини часто може відтворити енергію сильно корельованого стану без порушення симетрії за допомогою нормально-корельованого стану *з порушенням симетрії*. Таке порушення симетрії знімає виродження, яке породжує сильну кореляцію, й перетворює систему на нормально корельовану.

Сильна кореляція виникає, коли вироджені або майже вироджені визначники Слейтера активно зміщуються через електрон-електронні взаємодії. Це призводить до кореляційних чи обмінно-кореляційних енергій, які значно більш негативні, ніж ті, що видають стандартні наближені функціонали густини. У результаті наближений функціонал завищує загальну енергію сильно корельованого стану, але при тому часом здатен знизити її шляхом порушення симетрії, усуваючи виродження і повертаючи систему до нормально-корельованого стану, енергію якого він уже може правильно описати.

Для заданого гамільтоніана завжди можна знайти власні стани повного набору комутуючих величин (включно з операторами симетрії, що залишають гамільтоніан інваріантним). У цьому розумінні порушення симетрії не є необхідним у точних хвильовофункціональних чи функціональних теоріях. Проте, як уже зазначалося, іноді порушення симетрії відбувається *насправді* й водночас виявляє важливі властивості системи. Існує навіть думка [111], що всі чи принаймні багато «квантових матеріалів» (екзотичних розширених систем, зокрема сильно корельованих) можна адекватно описати через повне порушення симетрії за допомогою стандартних наближених функціоналів.

Дійсно, теорія функціоналу густини відома тим, що має проблеми з описом ефектів сильних кореляцій - у першу чергу через те, що залишається фундаментально у одночастинковій парадигмі. Однак, згадане щойно явище порушення симетрії може надати зручний інструмент для врахування цих ефектів без необхідності звертатися до складніших багаточастинкових

методів. Так, у роботі [66] з використанням функціоналу SCAN [57] та порушення симетрії було досягнуто коректного опису електронної структури зразкового купратного надпровідника La_2CuO_4 , включаючи його перехід з мотівського ізолятора до металічного стану при допуванні стронцієм. Не менш релевантно для наших студій, у роботі [33] саме цей ефект було продемонстровано для сполуки LK-99: на рівні DFT енергетично вигіднішою виявляється «зламана» триклінна симетрія, в якій спостерігається відкриття щілини і перехід сполуки з металічного у напівпровідний стан, що й спостерігалось в експерименті. З огляду на це було прийнято рішення просканувати нашу серію сполук $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{XO}_4)_6\text{Y}$ на предмет порушення симетрії і того, наскільки радикально це порушення змінює електронну структуру.

Метод. Атомні координати та параметри ґратки зазнають релаксації у тригональній $P3$ симетрії. Потім, симетрія понижується до $P1$, одночасно з додаванням випадкових значень порядку 10^{-5} кристалічних координат, 10^{-3} бор до параметрів ґратки та 10^{-3° до кутів - аби зіштовхнути структуру з локального мінімуму енергії. Отримані в результаті значення повної енергії для обох симетрії порівнюються. У випадку, якщо $P1$ —структура має нижчу енергію, проводиться розрахунок зонної структури.

Таблиця 6.6

Загальна енергія триклінної та тригональної фаз (eV на комірку), $|E(P1)| - |E(P3)|$ для ряду сполук $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{YO}_4)_6\text{Z}$, де $\text{Y} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$; $\text{Z} = \text{O}, \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$. Підкреслено сполуки, в яких ймовірно виживатиме високосиметричний розв'язок.

X\Y	O	F	Cl	Br
P	0.59	0.18	<u>≈ 0</u>	<u>-12.88</u>
V	0.34	0.65	<u>-0.1</u>	<u>-7.77</u>
As	0.078	0.04	0.25	<u>-8.73</u>

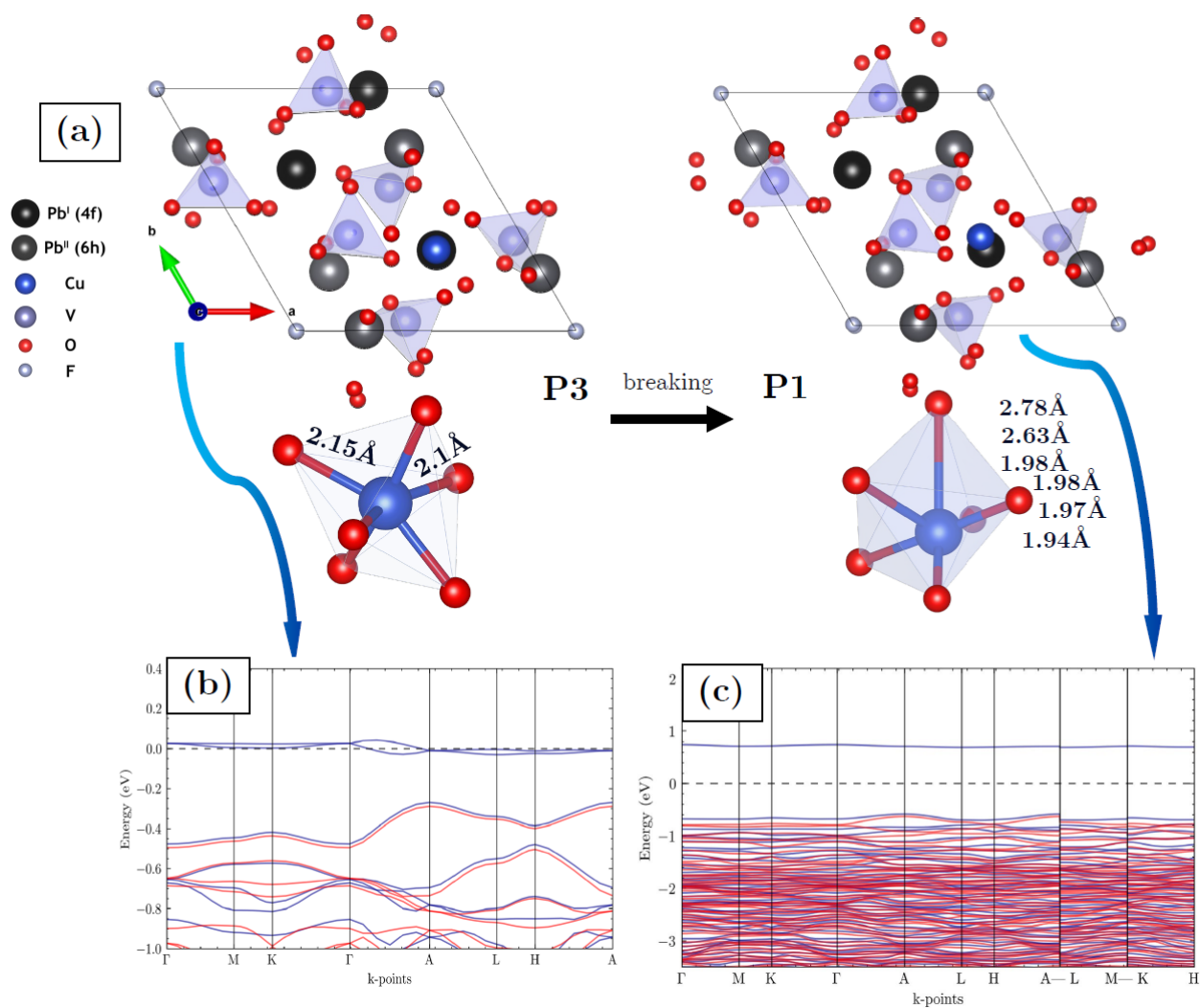


Рисунок 6.4. Вплив порушення симетрії кристала на його електронну структуру. (а): Зниження симетрії від $P3$ до $P1$; (б): зонна структура для тригональної симетрії; (с) вигляд зверху елементарної комірки з порушеною симетрією; (д) зонна структура для триклінної симетрії. Сполука: $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$

6.3. Визначення параметрів U , J з перших принципів та підхід DFT+U+J

Пригадаємо, що низькоенергетична фізика у мідь-заміщених апатитах характеризується $3d(xz/yz)$ станами, що формують дві дуже плоскі зони на рівні Фермі. Ці зони вирізняються сильними кореляціями, і широко відомо, що вони важко піддаються опису у рамках стандартної теорії функціоналу густини, яка побудована в одночастинковій парадигмі. У більш строгому сенсі це пов'язано з порушенням умови кусочної лінійності (*piecewise linearity*) [112] у стандартній ТФГ. Отже, маємо потребу у використанні поправки Хаббарда U . З огляду на зони, які становлять інтерес (утворені з dxz/dyz станів $3d^9$ оболонки), формально маємо ситуацію, коли три електрони мають уміститися на двох орбіталях, - а отже, модель має включати енергію Хунда, яка намагається упаралелити спіни електронів на одному і тому ж атомі. Фізика такої системи краще за все описувалася би моделлю Хаббарда-Каноморі, а не «чистим» Хаббардом. Такий розгляд також дозволив би аналізувати спінові флуктуації та режим спінової заморозки, що вже було зроблено для моделі LK-99 у роботі [38]. Також, зокрема у роботі [95] було продемонстровано перевагу підходу U+J над стандартним +U для опису властивостей оксидів перехідних металів. З огляду на це, в подальшому, де можливо, ми використовуємо саме метод DFT+U+J.

Однак, виникає низка практичних проблем. *Який саме підпростір орбіталей ми коригуємо поправкою U ?* Quantum ESPRESSO, як і більшість інших пакетів, використовує так звані орто-атомні хаббардівські проектори, іншими словами поправка застосовується до всього $3d$ многовиду, а не лише на дві сильно-корельовані плоскі зони, - і це становить ризик накладання надмірного енергетичного «штрафу» на інші стани, такі як dz^2 .

Звідки взяти фізично обгрунтовані значення U і J ? За відсутності експерименту, природнім вибором було би застосування теорії збурень фун-

кціоналу густини (DFPT), що реалізована в модулі `hp.x` Quantum ESPRESSO [113] з високою обчислювальною ефективністю. Однак, на жаль, він є чисельно нестабільним для майже-заповненої $3d^9$ оболонки (матриці зайнятості «не відчують» збурень). Метод також не підтримує meta-GGA функціонали (як $r^2\text{SCAN}$), та не дозволяє обрахунок параметру J .

Неуніверсальність значення U . Значення U , очевидно, будуть різними для різних матеріалів. Однак, вони також залежать від: обраного Хабардового проектора, псевдопотенціалів, першопринципного методу, яким їх отримано.

Зважаючи на перелічені труднощі, було обрано компромісний варіант: скористатися методом обмеженого наближення випадкової фази (сRPA), який реалізовано в пакеті RESPACK [96]. Деталі методу описані в розділі 2.

Підхід. Послідовність дій є наступною.

1. У стандартній ТФГ (з застосуванням $r^2\text{SCAN}$) обраховується основний стан, включно з густиною заряду та блохівськими функціями.
2. Ваньєризація. Для зон поблизу E_F , які нас цікавлять, будуються функції Ваньє за допомогою Wannier90 [97]. В залежності від можливості ізолювати зони, використовувалася двох- (F_2 , Cl_2), трьох- (Br_2)- чи чотирьохзонна (O) моделі.
3. Конвертація функцій Ваньє для подальшого їх використання у RESPACK [114]: це необхідно тому, що у цих двох пакетах визначення функцій має технічні розбіжності, зокрема вибір k -сітки.
4. Безпосередній сRPA-розрахунок екранування W та параметрів взаємодії у пакеті RESPACK.

Використовуючі одні й ті ж параметри розрахунку, структури та псевдопотенціали, ми досягаємо часткового узгодження параметрів U та J із загальною картиною розрахункового підходу. Однак, слід пам'ятати, що ця узгодженість все ж часткова: оскільки параметри розраховані для дво-

хзонної моделі, а не усього d —многовиду; а також через те, що в якості Хабардових проекторів використовуються Ваньє-функції, а не атомні хвильові функції.

Так, відповідні параметри були обраховані для усіх ванадатів. Результати наведені у Таблиці 6.7.

Таблиця 6.7

Параметри U та J , отримані методом cRPA

c -атом	U , eV	J , eV
F ₂	9.33	0.59
Cl ₂	7.5	0.57
Br ₂	5.07	0.46
O	6.11	0.62

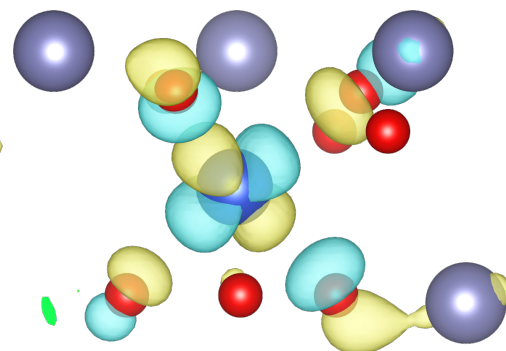
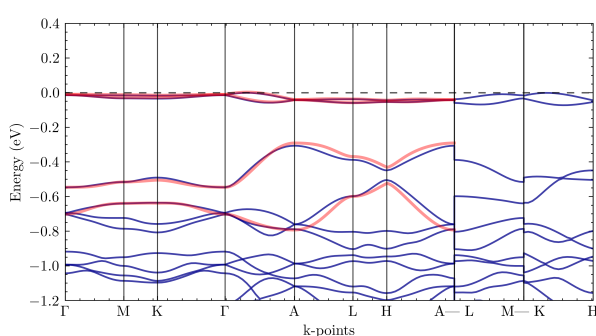


Рисунок 6.5. Функції Ваньє. а: зонна структура $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6$ із зонами, отриманими у стандартній DFT (синій колір) та на основі функцій Ваньє (червоний). б: Візуалізація функцій Ваньє у реальному просторі.

6.4. Магнітний порядок

Враховуючи, що ми маємо справу з електронною конфігурацією $\text{Cu } 3d^9$ з неспареним спіном, варто розглянути можливість появи магнітного порядку.

У першу чергу були обраховані та порівняні повні енергії магнітної та немагнітної конфігурацій. Для усіх розглянутих сполук, магнітний розв'язок «перемагав»: різниця була значною і наближалася до 0.1 еВ/атом. Однак порівняння різних типів магнітного впорядкування між собою уже є нетривіальним - з'ясувалося, що різниці в енергіях між феромагнітною та антиферомагнітною (з вертикальним антипаралелізмом) картиною є мінімальною і наближається до похибки тестів на збіжність. До того ж, антиферомагнітні конфігурації та їх різноманіття вимагає побудови суперкомірок, що висуває величезні вимоги до обчислювальних потужностей. До того ж, питання величини взаємодії (зокрема, параметру Гайзенберга J) також становить інтерес.

Зазвичай такі питання магнітного впорядкування розв'язуються шляхом прямих, «перебірних» DFT-розрахунків великих суперкомірок із різними спіновими конфігураціями, після чого параметри обмінних взаємодій підбираються за допомогою моделі Гайзенберга. Проте існують більш ефективні підходи, зокрема формалізм функцій Гріна, реалізований у пакеті TB2J [98].

Метод функцій Гріна дозволяє отримати величини обмінних взаємодій одразу з одного розрахунку примітивної комірки з колінеарним магнітним порядком. Завдяки тому, що співвідношення для обчислення обмінних параметрів виражаються через одночастинкові функції Гріна в замкнутому аналітичному вигляді, зникає необхідність у повторних та обчислювально витратних DFT-розрахунках великих суперкомірок.

Отже, саме цей підхід, реалізований у TB2J, є оптимальним вибором для нашого випадку: він значно зменшує обчислювальні витрати, забезпечуючи при цьому достовірне визначення типу магнітного впорядкування в досліджуваних сполуках.

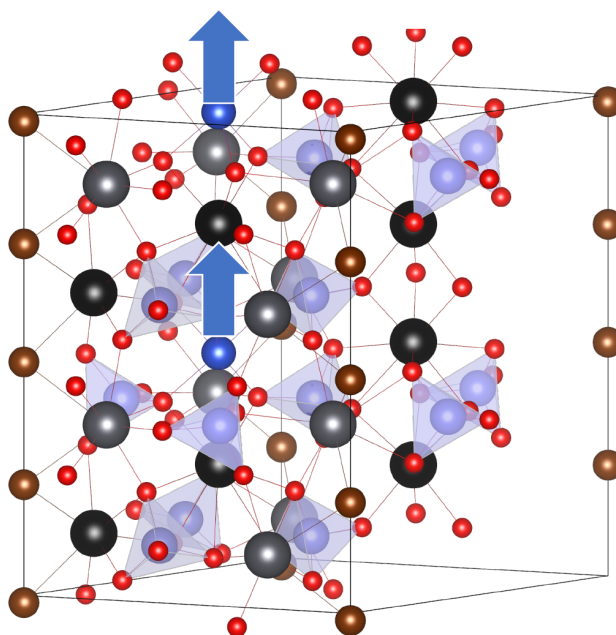


Рисунок 6.6. Ілюстрація суперкомірки $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ із феромагнітним спіновим упорядкуванням.

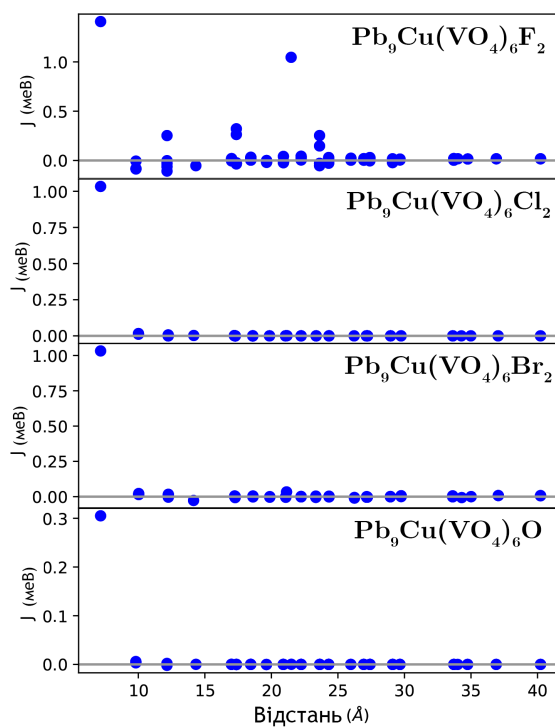


Рисунок 6.7. Зміна параметру J з відстанню для розглянутих сполук.

У результаті отримуємо, що саме феромагнітний порядок є основним станом для всіх розглянутих сполук - а саме, $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Y}$, $\text{Y} = \text{F}_2, \text{Cl}_2$,

Br₂, O.

Таблиця 6.8

Параметр J_{Cu-Cu} та магнітні моменти окремих атомів для розглянутих сполук.

<i>c</i> -atom	J_{NN} , meV	m , μ_B	m_{oxygen} , μ_B	$m_{halogen}$, μ_B
F ₂	1.4	0.49	0.07	0.006
Cl ₂	1.0336	0.51	0.07	0.11
Br ₂	1.0323	0.53	0.07	0.02
O	0.3051	0.56	0.06	

6.5. Детальніший погляд на електронну структуру

У попередніх главах ми з'ясували обмежуючі умови, за яких мідновмісний апатит зберігає металічний стан: термодинамічна стабільність, кристалографічна преференція міді, критерій збереження симетрії. Виявилося, що з усіх сполук єдині зразки, що пройшли через усі «сита» - Pb₉Cu(VO₄)₆Br₂, та, у слабшій мірі, Pb₉Cu(VO₄)₆Cl₂. У даній главі ми розглянемо особливості їх кристалічної структури більш ґлибоко. Для з'ясування загальних тенденцій ролі атома галогену у формуванні зонної структури, фторидна та йодидна сполуки також будуть розглянуті.

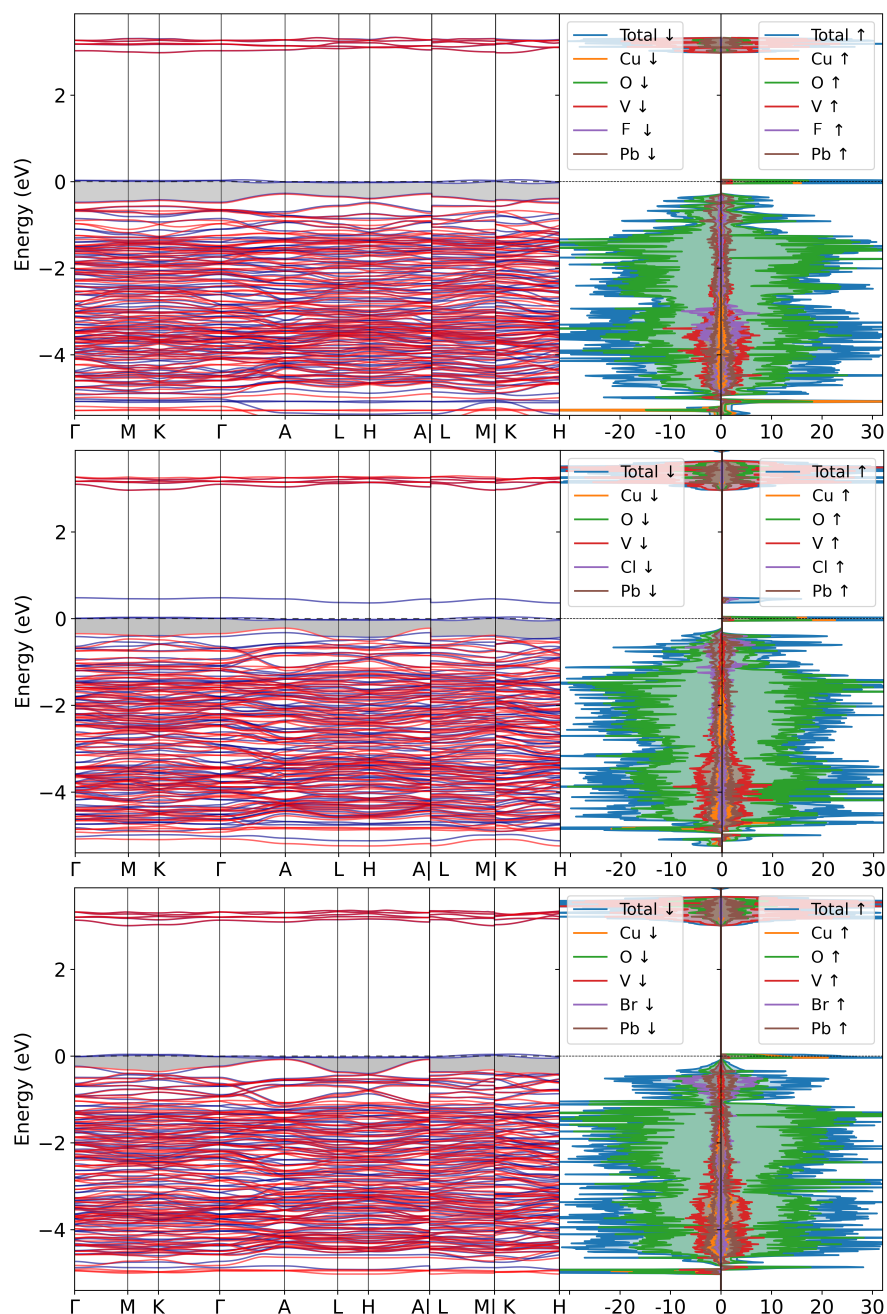


Рисунок 6.8. Спін-поляризовані зонні структури та густини станів сполук:
 а) $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$, б) $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$, в) $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$.

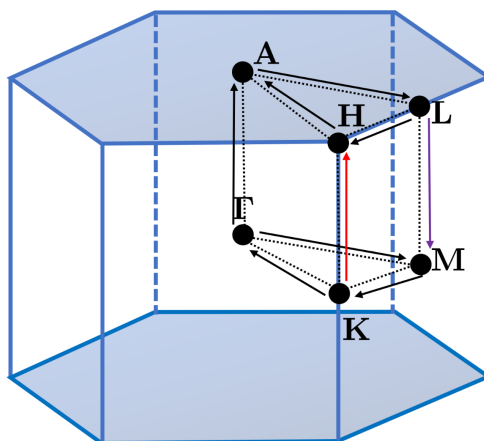
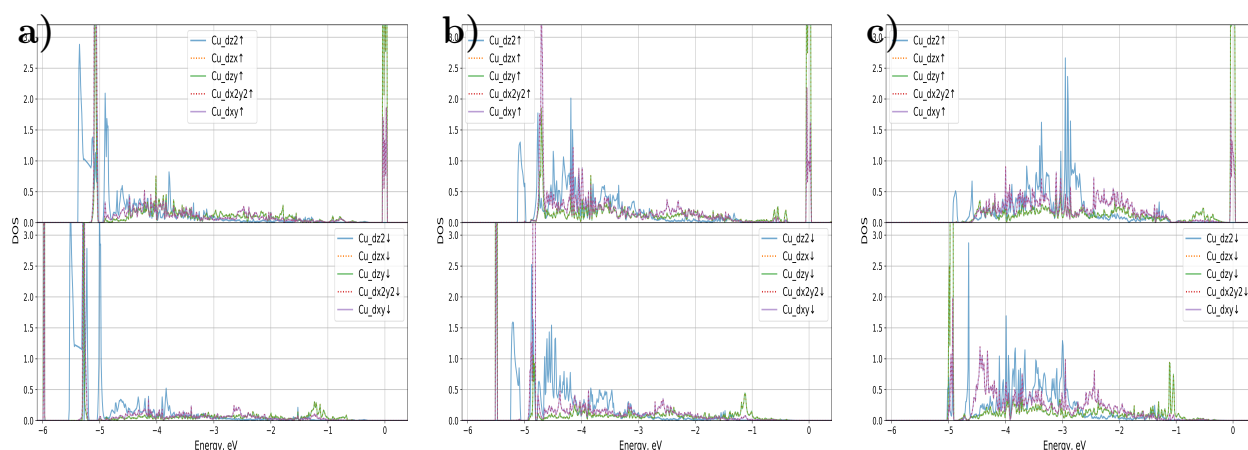


Рисунок 6.9. Шлях у зоні Бріллюена.

Усі сполуки мають подібну один до одної електронну структуру, головною особливістю якої є пара плоских зон, утворених d -станами міді на рівні Фермі. Вони є виразно спіно-поляризованими, що робить дані сполуки формально напівметалами (half-metals). До цих плоских зон (найближче - у високосиметричній точці A) наближаються диспергуючі зони, «щілина» між ними виділена сірим кольором. Ширина цієї щілини зменшується у ряду $F - Cl - Br$ і становить 0.24, 0.18 та 0.02 eV відповідно. Що ж до того, які саме атомні проекції вносять найбільший вклад у означені зони, розглянемо цей момент детальніше.

Рисунок 6.10. Орбітальний та спіновий розподіл густини станів міді. Сполуки: а) F_2 , б) Cl_2 , в) Br_2 .

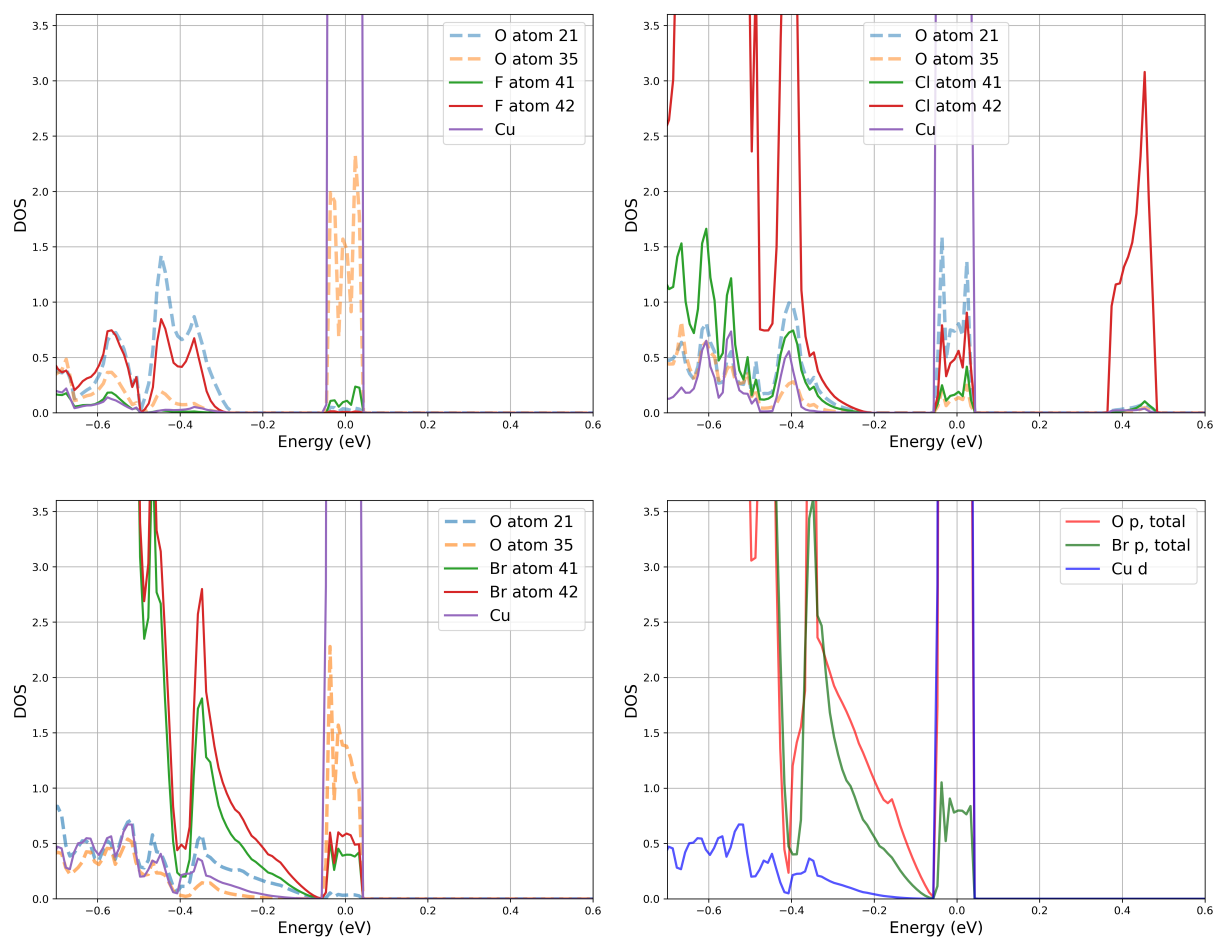


Рисунок 6.11. Внесок атомів кисню та галогену у густину станів поблизу E_F . Сполуки: а) F_2 , б) Cl_2 , в) Br_2 . д). Колективний внесок усіх киснів та обох галогенів для сполуки Br_2 .

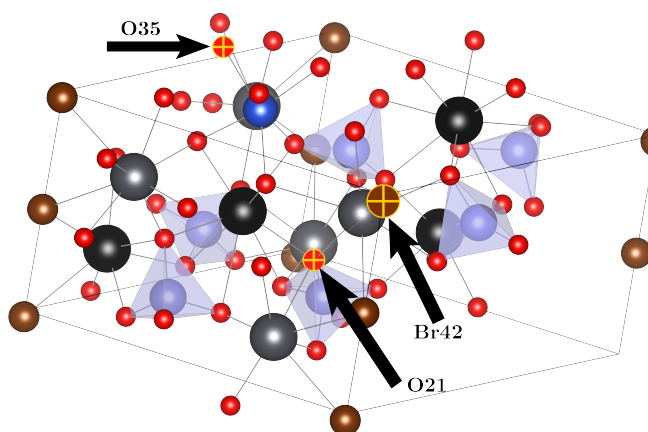


Рисунок 6.12. Розташування окремих атомів, що фігурують на попередньому рисунку.

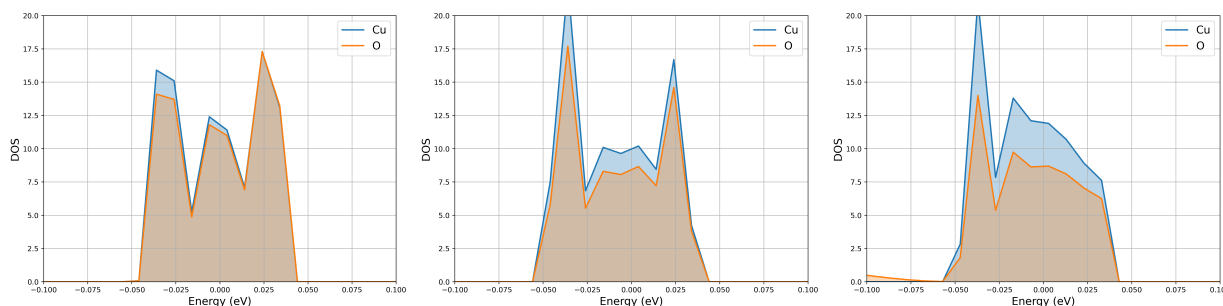


Рисунок 6.13. Порівняння внесків Cu та O у пару плоских зон на рівні Фермі. Сполуки: а)F₂, b)Cl₂, c)Br₂.

З рисунку 6.10 стає зрозуміло, що пік густини станів на рівні Фермі, який збігається з плоскими зонами, утворений саме d_{xz} та d_{yz} станами (хоча і з деяким внеском ваги $d_{xz} + d_{yz}$), що підтверджує схему з Рисунку 6.2. Дану схему також підтверджує наявність виродженості між парами станів $d_{xz} + d_{yz}$ та $d_{xy} + d_{x^2-y^2}$. Стани d_{z^2} знаходимо в області ~ 5 еВ, при тому у ряду $F - Cl - Br$ посилюється їх делокалізація. Величина спінового розщеплення між спіновими каналами більшості/меншості станів d_{xz}/d_{yz} є дуже значною (6, 5.5 і 5 для F-, Cl- та Br-апатита, відповідно) і пояснюється застосованою величиною U (а точніше, $U - J$), яка посилює енергетичний «штраф» для електронів за перестрибування на частково зайняті орбіталі. Зміна величини розщеплення із заміною галогена узгоджується з величинами $U - J$ у Таблиці 6.7.

Поглянувши на Рисунок 6.11, з'ясуємо походження наступних за глибиною диспергуючих зон, що наближаються до плоских. І якщо у фтор-апатиті на цій ділянці однозначно домінують p -стани кисню, то при переході до хлор- та бром-апатиту, *індивідуальний* внесок галогену уже переважає. Це стається завдяки більшому йонному радіусу Cl^- та Br^- , що породжує більш делокалізовану електронну густину. Втім, мова йде лише про порівняний внесок ідивідуальних атомів: якщо ж розглянути *сумарний внесок від усіх атомів кисню*, завдяки гібридизації він все ще переважатиме: Рис. 6.11, d. Окрім міді, найбільший внесок у плоскостонні стани на E_F

теж вносить кисень, зокрема атоми найближчі до міді в реальному просторі (Рис. 6.12). У хлорапатита також з'являється спин-розщеплена зона $Cl3p$ вище рівня Фермі, яка виникає через часткове перенесення магнітного моменту на атом хлору, що видно з таблиці 6.8.

Рисунок 6.13 у свою чергу ілюструє суммарний внесок усіх орбіталей міді та усіх орбіталей усіх атомів кисню у плоскостонні стани на E_F . Цим я підкреслюю високий ступінь гібридизації, і той факт, що лише двохзонна низькоенергетична модель, побудована з d -станів (яка, серед інших, використовувалася для ЛК у багатьох роботах [1]), може виявитися неповною. Уся приведена в цьому суброзділі інформація про орбітальний розподіл електронної густини по зонах має стати в нагоді при побудові функцій Ваньє та моделей сильного зв'язку.

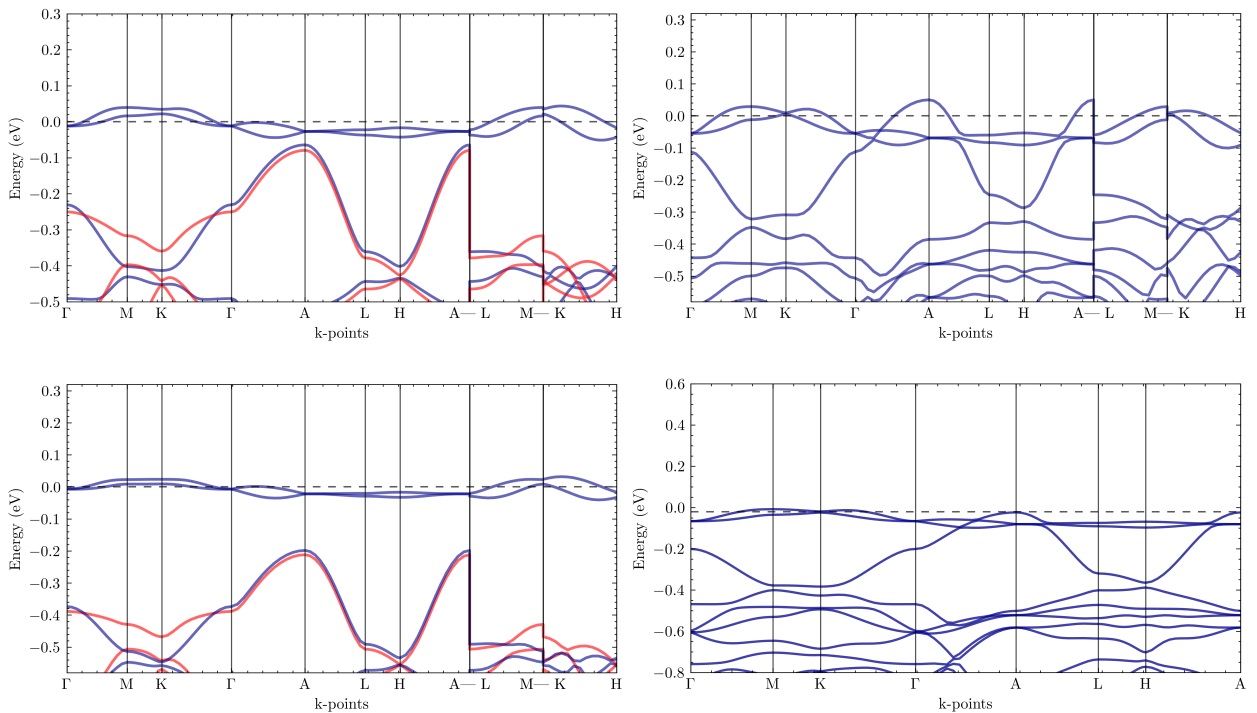


Рисунок 6.14. Зонна структура бромідної сполуки поблизу рівня Фермі. а) $U-J = 4.61$ eV, FM; б) $U=J=0$, NM; в) $U=J=0$, FM; г) $U-J = 4.61$ eV, NM. (FM - феромагнітний режим, NM - немагнітний).

Розглянемо ж приферміївську область ближче (Рисунок 6.14). У то-

чках M та L зони виходять на плато, тобто утворюються сингулярності Ван Хова. У точках Γ та A , натомість, вони перетинаються, створюючи виродженість. Цим перетином наші зони формують подвійні точки Вейля [31,67]. Існування вейлівських точок впливає з симетрії системи. Сама лише симетрія C_3 обертання на 120° , що впливає з кристалічної симетрії $R\bar{3}$, не забезпечує цей перетин. Ця група є Абелевою (тобто її елементи комутують між собою) - а отже, кожен власний стан відповідає одному власному значенню енергії, і виродженості нема звідки з'явитися. Але насправді в системі присутня ще одна симетрія - обернення часу T ($T^2 = +1$), яка не комутує з C_3 . Вона є в немагнітній системі від початку, а у колінеарній феромагнітній системі, незважаючи на те, що вона порушена *загалом*, за відсутності спин-орбітальної взаємодії та змішування спінових станів, ця симетрія дотримана для кожного зі спінових блоків гамільтоніану *окремо*. Γ та A , таким чином, можна вважати точками, інваріантними щодо симетрії обернення часу (TRIM). Взяті разом, групи C_3 та T уже здатні забезпечити існування вейлівських точок.

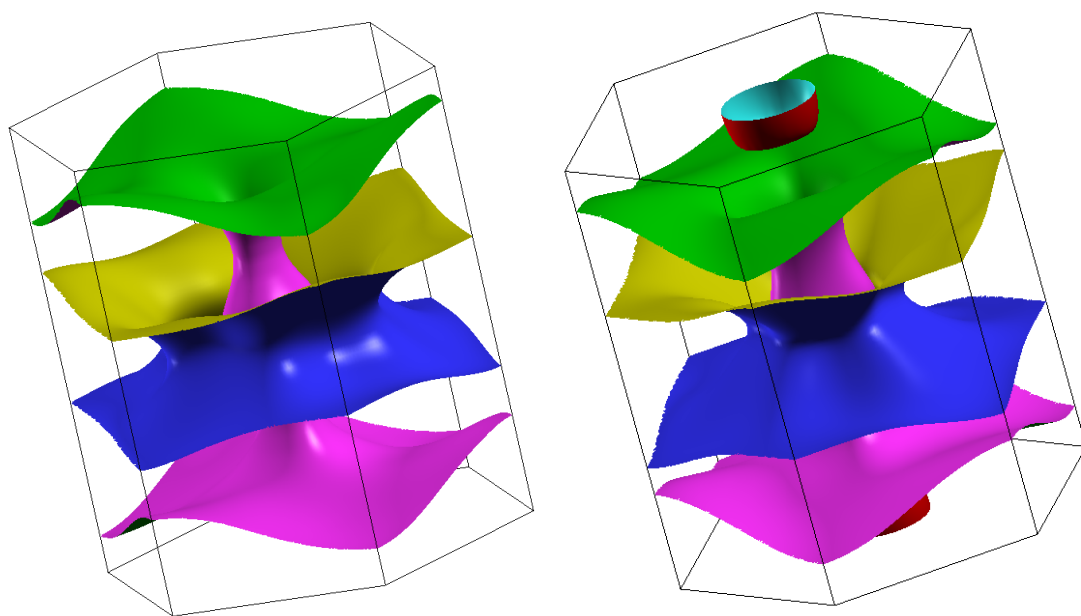


Рисунок 6.15. Поверхня Фермі для $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$. а) Спін-поляризований режим, поверхня « \uparrow »; б) немагнітний режим.

З Рисунків 6.14, 6.15 можемо впевнитися, що магнітна та немагнітна зонна структура сполуки $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ мають суттєву відмінність - у немагнітному випадку рівень Фермі перетинає додаткова зона, змінюючи топологію поверхні Фермі.

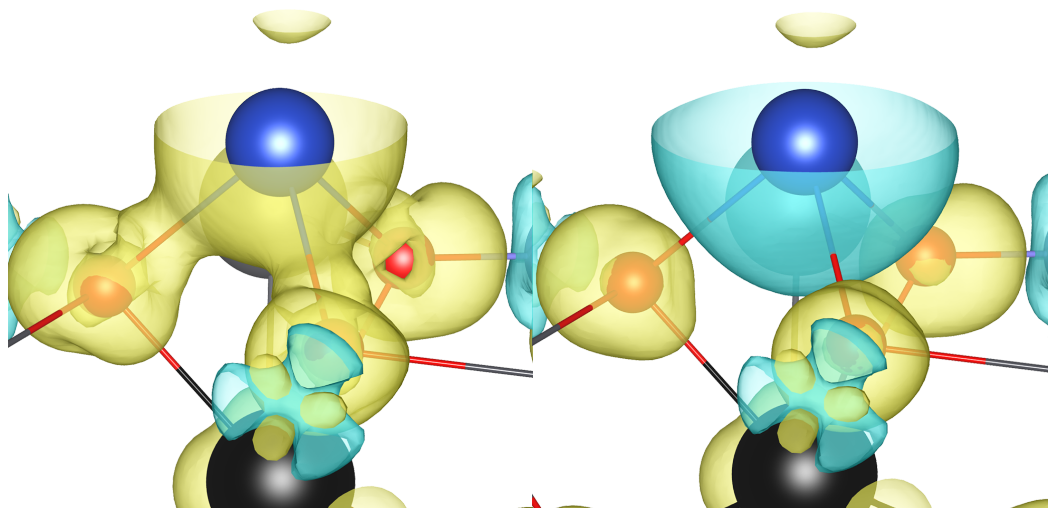


Рисунок 6.16. Дисбаланс густини заряду для двох спінових каналів. а) \uparrow ; б) \downarrow .

Причиною опускання диспергуючих p -зон вниз від рівня Фермі при увімкненні спінової поляризації не є порушення симетрії. Натомість, маємо справу з перерозподілом заряду між спіновими каналами. Коли «вмикається» магнетизм, електричний заряд всієї сполуки розділяється на два спінових канали - \uparrow та \downarrow , а гамільтоніан розділяється на два відповідних блоки. Поляризація атому міді означає, що його заряд перетікає між каналами найбільше. Пригадаємо, що попри те, що індивідуальний внесок у зону 3 найвищий у атому броду (Рис. 6.13), колективно вага станів кисню в ній все ще переважає, і першу чергу - кисню з октаедра Cu-O . Тепер уявімо себе на місці одного з таких атомів кисню. Блок «спін-уніз» відчуває, що з його партнера по гібридизації - $\text{Cu } d \downarrow$ стік заряд, і йому тепер «нема за що вхопитися» - гібридизація слабшає, і він падає вниз. Оскільки величина спінової поляризації на кисні все ще має залишатися маленькою, $O p \downarrow$

тягне за собою і $O\ p\uparrow$ теж.

Отже, гібридизація найближчих сусідів $Cud - O\ p$ стає спін-асиметричною.

Таблиця 6.9

Різниця між \uparrow - та \downarrow - зарядами Ловдіна міді та найближчого до неї кисню для двох спінових каналів, одиниці e .

	Cu	O ₃₄	Cu $3d_{xz+yz}$	O ₃₄ $2p_{x+y}$
$q_{\uparrow} - q_{\downarrow}$	0.4987 e	0.0397	0.408	0.0159

Додатковою ілюстрацією описаного явища буде контрприклад - сполука $Pb_9Cu(VO_4)_6I_2$. Вона не розглядалася детально дотепер через те, що для неї було встановлено пріоритет заміщення $Cu \rightarrow Pb^{II}$. Однак її приклад доречний у зв'язку з розглянутим перетином зон. Зонна структура даного кристалу наведена на Рис. 6.17. На відміну від бромідного зразку, тут внесок p - станів у третю диспергуючу зону істотно переважає навіть *сумарний* внесок сусідніх до міді киснів. Через це ніяке послаблення гібридизації при перетіканні заряду між спіновими каналами не здатне «потопити» цю зону. Більше того, спостерігаємо нетривіальне сплетіння зон із зонною інверсією, що заслуговувало би на окреме вивчення, якби не факт $Cu \rightarrow Pb^{II}$.

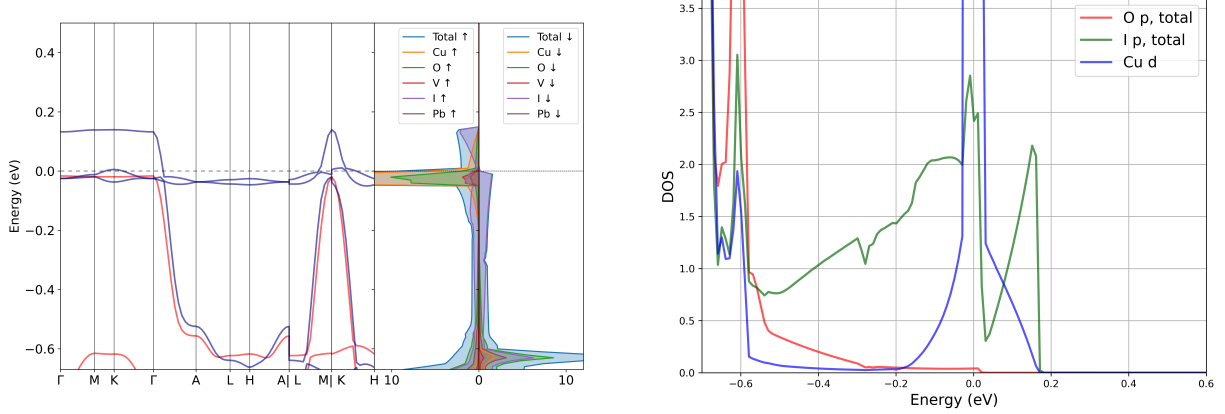


Рисунок 6.17. Приферміївська електронна структура $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{I}_2$. а) Спін-поляризована зонна структура та парціальна густина станів; б) Колективні внески атомів кисню, йоду та міді у зони в даній області.

6.5.1. Спін-орбітальна взаємодія. Ми з'ясували, що електронна структура мідь-заміщених свинцевих апатитів є дуже чутливою до порушень симетрії. Так, суттєві зміни відбуваються при порушенні просторової групи при зламі кристалічної симетрії, часової симетрії при введенні спін-поляризації, чи їх поєднання.

Задля дотримання послідовності міркувань, варто перевірити також і вплив порушення спінової симетрії при «увімкненні» спін-орбітальної взаємодії.

Зазвичай нерелятивістський кристал за відсутності магнетизму підлягає симетріям:

$$G \times SU(2) \times T,$$

де G - точкова просторова група кристалу, $SU(2)$ описує «обертання» у спіновому просторі, T - обертання часу.

Однак, коли стає важливим COB, що описується:

$$H_{SOC} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{V}_{KS}) \cdot \mathbf{p}, \quad (6.5)$$

де $\boldsymbol{\sigma}$ - матриці Паулі, \mathbf{p} - імпульс електрона, \mathbf{V}_{KS} - Кон-Шемівський

потенціал, спінова та орбітальна ступені свободи перемішуються, і $SU(2)$ більше не виконується сама по собі.

Однак, зважаючи на залежність від \mathbf{p} , H_{SOC} стає значним лише для електронів, що рухаються дуже швидко - зазвичай, коли мова йде про s , p - орбіталі важких елементів.

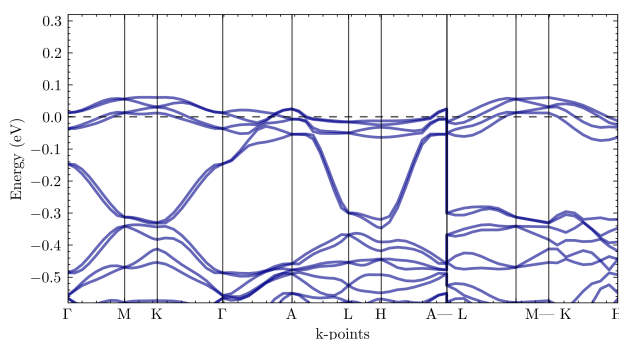


Рисунок 6.18. Зонна структура Br_2 -варіанту з урахуванням СОВ.

На рисунку 6.18 наведено приферміївську зонну структуру $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ за наявності СОВ. І хоча розщеплення присутнє, якісно загальний вигляд зон є подібним до випадку на Рис. 6.14, d. Найбільш чутливі до СОВ стани $\text{Pb } 6p \ 6s$ не проявляють себе поблизу рівня Фермі, і тому її вплив на низькоенергетичну фізику є обмеженим.

6.6. Синтез зразків та перші експериментальні підтвердження

Загалом, стратегія синтезу є наступною. Спочатку отримується базовий (безмідний) гідроксоапатит $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ та мідновмісні $\text{Pb}_{9.5}\text{Cu}_{0.5}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$. Базова сполука цікава, зокрема, в якості еталону для порівняння при вивченні структурних впливів інкорпорації міді. Зразок $\text{Cu}_{0.5}$ допоможе глибше зрозуміти поступові структурні зміни в апатиті при додаванні міді. На цьому етапі синтез проводиться методом осадження з розчину, який детальніше описано в розділі

2. Cu-(OH)-апатит не є найцікавішим з точки зору електронної структури, оскільки він не проходить критерій порушення симетрії. Однак, він все ще є платформою для вивчення структурної та хімічної складової інкорпорації міді та валідації теорії. Окрім того, ця сполука слугує сходинкою для синтезу галогеніднів F_2 , Cl_2 , Br_2 методом запікання в присутності NH_4Cl_2 / Br_2 , що також описаний у Розділі 2.

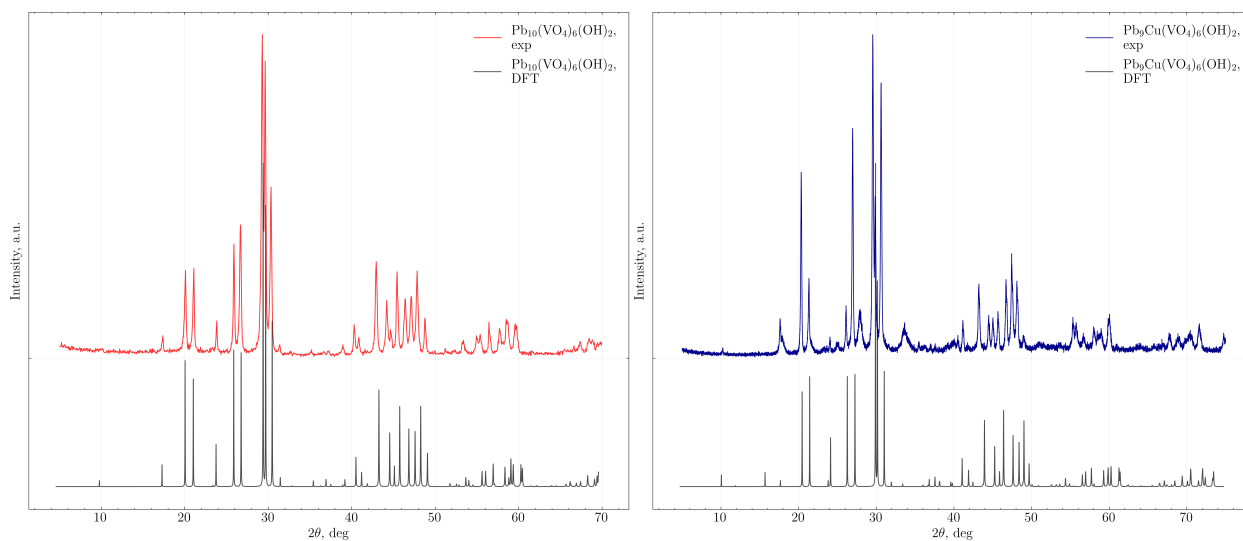


Рисунок 6.19. Дифрактограми зразків $Pb_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ та $Pb_9Cu(VO_4)_6(OH)_2$.

На рисунку 6.19 наведені дифрактограми сполук $Pb_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ та $Pb_9Cu(VO_4)_6(OH)_2$: чорні криві відповідають теоретично розрахованим структурам. Сполуки мають виразну структуру апатиту і добре узгоджуються зі своїми змодельованими «портретами».

Були отримані оптичні спектри поглинання розглянутих свинцевих ванадат-апатитів $Pb_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, $Pb_{9.5}Cu_{0.5}(VO_4)_6(OH)_2$ та $Pb_9Cu(VO_4)_6(OH)_2$.

Ширина забороненої зони, розрахована за спектрами поглинання для чистого ванадату свинцю, становить 2,7 еВ. Для зразків, ізоморфно заміщених у катіонній підґратці, спостерігається звуження забороненої зони до 0,8 еВ. Останній факт узгоджується з теоретично отриманим результатом для даної сполуки за сценарію *порушеної кристалічної симетрії* - у цьому

випадку розрахована E_g становить 1.2 еВ.

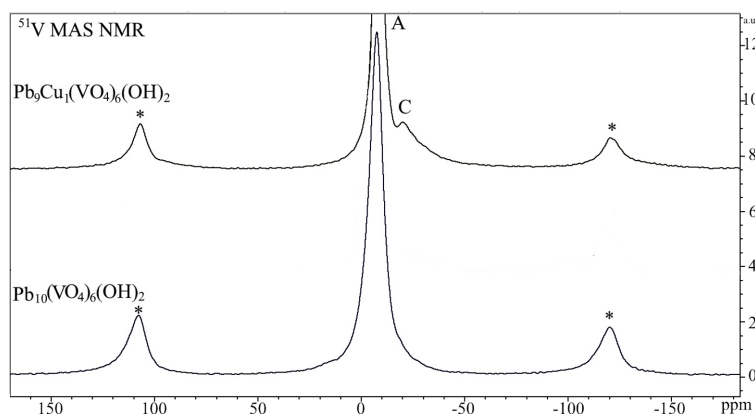


Рисунок 6.20. ЯМР-спектри ^{51}V .

Вплив ізоморфного заміщення $\text{Pb} \rightarrow \text{Cu}$ у сплуках $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ також було досліджено за допомогою ядерного магнітного резонансу.

Як видно з Рис. 6.20, часткове ізоморфне заміщення атомів свинцю на мідь у структурі $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ майже не супроводжується хімічним зсувом основних ліній. Натомість, для $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ спостерігається поява піку C в області низьких частот, що вказує на збільшення екранування атомів ванадію через перерозподіл електронної густини між атомами аніонів VO_4^{3-} , які утворюють хімічний зв'язок з атомами міді, та підградкою металу. Спектри ЯМР ^{207}Pb ванадієвих апатитів мають анізотропну форму лінії, що відповідає двом нееквівалентним позиціям свинцю в структурі.

Висновки до розділу 6

- Convex-hull аналіз (з використанням OQMD) підтвердив термодинамічну стабільність мідновмісних ванадат-апатитів; $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ виділено як енергетично сприятливий та металевий.
- Cu^{2+} росташовується переважно у позиції Pb^I .
- З cRPA отримано $U = 5.07$ eV, $J = 0.46$ eV для орбіталей Cu $3d$; DFT+U показує енергетичну перевагу феромагнітного стану над антиферомагнітним на ~ 0.1 eV/атом.
- Усі досліджені мідно-заміщені свинцеві апатити енергетично вигідніші у магнітно впорядкованому стані (на 0.1 eV/атом) порівняно з немагнітним. Різниця у стабільності між різними магнітними конфігураціями (феромагнітною та антиферомагнітною) мінімальна, що свідчить про конкуренцію фаз. Однак, з використанням методу функцій Гріна вдалося встановити перевагу феромагнітної конфігурації.
- Аналіз електронної структури виявив виникнення плоских зон, утворених переважно орбіталями Cu d_{xz}/d_{yz} , що виявляють значні електронні кореляції. Спінова поляризація істотно змінює електронну структуру обраної бромідної сполуки порівняно з неполяризованим випадком, усуваючи потенційні топологічні точки торкання зон та підтверджуючи необхідність врахування спінових ефектів для точного опису електронних властивостей.
- Перші експериментальні підтвердження (XRD, MAS-NMR) узгоджуються з теоретичними передбаченнями щодо структурної стабільності та викривлення ґратки при заміщенні міді: дифракційна діагностика підтверджує збереження структури апатиту та передбачене звуження ґратки; а спектри ЯМР демонструють опосередкований вплив атомів міді на атоми ванадію.

ВИСНОВКИ

У представленій дисертаційній роботі систематично досліджено вплив різноманітних катіонних та аніонних заміщень на структурні, електронні та магнітні властивості апатитоподібних сполук з особливою увагою до нового сімейства мідно-заміщених свинцевих апатитів. Дослідження поєднує експериментальний синтез, спектроскопічну валідацію (XRD, XPS, IR, UV–Vis) та детальні першопринципні розрахунки (DFT, DFT+U+J, обчислення магнітної структури), забезпечуючи комплексне розуміння модальності керування електронною структурою та властивостями через ізоморфні заміщення.

Ключові результати і досягнення цієї роботи узагальнені нижче:

1. Енергетична стабільність і структурні особливості мідно-заміщених свинцевих апатитів

Вперше методами теоретичного аналізу термодинамічної стабільності (побудовою опуклої оболонки) встановлено, що ванадати серед свинцевих мідь-заміщених апатитів є найбільш стабільними. Виділено $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ як найбільш перспективну сполуку, яка характеризується високою структурною стабільністю, симетрійними спотвореннями та збереженням металічності, що було підтверджено попередніми експериментальними дослідженнями.

2. Магнітні взаємодії та електронні особливості у мідно-заміщених апатитах

За допомогою методу TB2J (на основі функцій Гріна) вперше продемонстровано перевагу феромагнітного впорядкування у сімействі мідь-заміщених свинцевих ванадат-apatитів з енергетичним виграшем близько 0.1 eV/атом порівняно з немагнітним станом. Вста-

новлено, що спінова поляризація критично впливає на електронну структуру: виникають пласкі електронні зони, утворені переважно орбіталями $\text{Cu } d_{xz}/d_{yz}$, що свідчить про значні електронні кореляції та відкриває можливості для реалізації нетривіальних квантових станів.

3. Експериментальне підтвердження теоретичних результатів

Вперше синтезовано та експериментально охарактеризовано зразки сполуки $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$, підтверджено успішність ізоморфного заміщення міді, що узгоджується з теоретичними передбаченнями щодо стабільності та структурних особливостей. Експериментальні результати дифракції та ЯМР-спектроскопії підтверджують суттєвий вплив заміщення міді на локальне атомне оточення та валентні стани ванадію.

4. Симетрійні особливості карбонатного заміщення у свинцевих апатитах

Вперше експериментально й теоретично проаналізовано специфічні симетрійні аспекти інкорпорації карбонатних іонів у свинцевих апатитах у порівнянні з кальцієвими аналогами. Встановлено, що карбонатні групи суттєво впливають на локальну симетрію й викликають більші структурні спотворення саме у свинцевій матриці, що має важливе значення для подальших досліджень та технологічних застосувань.

5. Вплив допування катіонної підгратки на електронну структуру та хімічні зв'язки

Досліджено вплив допування катіонної підгратки апатитів перехідними (Fe , Ni , Cu , Mg) та рідкоземельними металами, встановлено чітку кореляцію між електронегативністю й електронною конфігурацією допантив та шириною забороненої зони. Виявлено суттєве зменшення ширини забороненої зони та зміну характеру хімічних

зв'язків у кальцієвих апатитах, що підтверджено результатами спектроскопії UV–Vis, XPS та FTIR.

Отже, проведене дослідження суттєво поглиблює наше розуміння апатитоподібних матеріалів, розкриваючи складні взаємозв'язки між ізоморфним заміщенням та електронною структурою, зокрема кореляціями та магнетизмом. Комплексний підхід, що поєднує теоретичні та експериментальні методики, дозволив ідентифікувати перспективні нові функціональні матеріали із сімейства мідно-заміщених свинцевих апатитів, що є потенційно придатними у спінтроніці та фізиці квантових матеріалів. Подальші напрямки досліджень включають додаткову експериментальну характеристику, вивчення можливих надпровідних або квантово-геометричних явищ та вдосконалення обчислювальних підходів для поглиблення фундаментального розуміння цих складних систем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Sukhenko I. V., Karbivskyy V. L. Reflecting on the LK-99 fervour: insights and future prospects // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2024. — Dec. — Vol. 37, no. 8. — P. 083002. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ad9804>. pages
- [2] Design of the electronic structure and properties of calcium apatites via isomorphic modification of the cation sublattice, and prospects of their application / Karbivskyy V., Kurgan N., Hantusch M., Romansky A., Sukhenko I., and Karbivska L. // Journal of Applied Physics. — 2024. — Feb. — Vol. 135, no. 6. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0179754>. pages
- [3] Electronic structure of calcium and cadmium arsenate apatites / Soroka A. P., Suhenko I. V., Kasianenko V. H., Karbivskii V. L., Karbivska L. I. and Smolyak S. S. // Low Temp. Phys. — 2025. — Mar. — Vol. 51, no. 3. — P. 375–383. pages
- [4] Electronic structure of carbonate-containing lead and calcium apatites / Sukhenko I., Karbivskyy V., Kurgan N., Nedilko S., Ivanov O., and Kliuienko L. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2025. — ,. — Vol. 282. — P. 147563. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2025.147563>. pages
- [5] Latest Research of Doped Hydroxyapatite for Bone Tissue Engineering / Radulescu D.-E., Vasile O. R., Andronescu E., and Ficai A. // International Journal of Molecular Sciences. — 2023. — Aug. — Vol. 24, no. 17. — P. 13157. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.3390/ijms241713157>. pages
- [6] LeGeros R. Z. Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium

- Phosphates // Clinical Orthopaedics and Related Research. — 2002. — Feb. — Vol. 395. — P. 81–98. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1097/00003086-200202000-00009>. pages
- [7] Superior bone regenerative properties of carbonate apatite with locational bone-active factors through an inorganic process / Sugiura Y., Ono F., Nohara M., Funabiki M., Kutara K., Kanda T., Yamada E., and Horie M. // Regenerative Therapy. — 2024. — June. — Vol. 26. — P. 760–766. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reth.2024.08.021>. pages
- [8] Carbonate apatite: effect of serum and impact on the cellular proteome / Islam R. A., Ibnat N., Ashaie M. A., Abidin S. A. Z., and Chowdhury E. H. // Journal of Nanoparticle Research. — 2023. — Sep. — Vol. 25, no. 10. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-023-05838-8>. pages
- [9] Exploring the various effects of Cu doping in hydroxyapatite nanoparticle / Noori A., Hoseinpour M., Kolivand S., Lotfibakhshaiesh N., Ebrahimi-Barough S., Ai J., and Azami M. // Scientific Reports. — 2024. — Feb. — Vol. 14, no. 1. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-024-53704-x>. pages
- [10] Laser characteristics of a new crystal Nd:Sr₅(PO₄)₃F at 1.059 μ m / Zhao S., Wang Q., Zhang X., Sun L., and Zhang S. // Optics and Laser Technology. — 1996. — Sep. — Vol. 28, no. 6. — P. 477–480. — Access mode: [http://dx.doi.org/10.1016/0030-3992\(96\)00014-X](http://dx.doi.org/10.1016/0030-3992(96)00014-X). pages
- [11] Growth of Yb: S-FAP [Yb³⁺:Sr₅(PO₄)₃F] crystals for the Mercury laser / Schaffers K., Tassano J., Bayramian A., and Morris R. // Journal of Crystal Growth. — 2003. — June. — Vol. 253, no. 1–4. — P. 297–306. — Access mode: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01032-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01032-7). pages
- [12] Karbivska L., Karbivskii V. Apatites and tetraoxide compounds. —

- Akademperiodyka, 2019. — ISBN: 9789663603902. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.15407/akademperiodyka.390.232>. pages
- [13] The effect of Y³⁺ doping upon Nd: S-FAP transparent ceramics for effective spectral performance improvement / Zhang Y., Zhou Z., Mei B., and Yang Y. // *Ceramics International*. — 2023. — Jan. — Vol. 49, no. 1. — P. 1362–1368. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.117>. pages
- [14] Halldin P., Kran S., Engholm M. Laser Applications of Rare Earth-Doped Apatites. — 1998. — Accessed: 2025-06-27. Access mode: <https://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum98/IF6-98-Page28-31.pdf>. pages
- [15] Mao J., Fang H., Chen Y. Luminescence of halophosphate solid-solution Ca₅(PO₄)₃(F_{0.8}Cl_{0.2}):Eu²⁺, Mn²⁺ for WLED // *Journal of Rare Earths*. — 2018. — Nov. — Vol. 36, no. 11. — P. 1157–1161. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jre.2018.03.030>. pages
- [16] Liu X., Mei B., Tan G. Investigation of the sensitization effect of Yb³⁺ in Yb, Er co-doped Sr₅(PO₄)₃F transparent ceramics: From single-band red upconversion to temperature sensing behavior // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2024. — ,. — Vol. 44, no. 13. — P. 7855–7866. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.05.078>. pages
- [17] Spherical hydroxyapatite nanoparticle scaffolds for reduced lead release from damaged perovskite solar cells / Mokhtar M. Z., Altujjar A., Wang B., Chen Q., Ke J. C.-R., Cai R., Zibouche N., Spencer B. F., Jacobs J., Thomas A. G., Hall D., Haigh S. J., Lewis D. J., Curry R., Islam M. S., and Saunders B. R. // *Communications Materials*. — 2022. — ,. — Vol. 3, no. 1. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1038/s43246-022-00299-3>. pages
- [18] Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxyap-

- atite / Mavropoulos E., Rossi A. M., Costa A. M., Perez C. A. C., Moreira J. C., and Saldanha M. // *Environmental Science and Technology*. — 2002. — Feb. — Vol. 36, no. 7. — P. 1625–1629. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/es0155938>. pages
- [19] Dipta S. S., Rahim M. A., Uddin A. Encapsulating perovskite solar cells for long-term stability and prevention of lead toxicity // *Applied Physics Reviews*. — 2024. — Apr. — Vol. 11, no. 2. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0197154>. pages
- [20] Sol-gel synthesis of Tb-doped hydroxyapatite with high performance as photocatalyst for 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid mineralization: Photocatalytic behavior of Tb-doped hydroxyapatite / Jimenez-Flores Y., Suarez-Quezada M., Rojas-Trigos J. B., Suarez V., and Mantilla A. // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. — 2017. — Apr. — Vol. 92, no. 7. — P. 1521–1530. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5270>. pages
- [21] Systematic screening of transition-metal-doped hydroxyapatite for efficient photocatalytic CO₂ reduction / Li Y., Bahamon D., Alberio J., Lopez N., and Vega L. F. // *Journal of CO₂ Utilization*. — 2024. — Feb. — Vol. 80. — P. 102692. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102692>. pages
- [22] Surface immobilization mechanisms of cobalt ions on hydroxyapatite catalyst supports / Reynaud C., Thomas C., Brouri D., Millot Y., Miche A., and Costentin G. // *Catalysis Today*. — 2024. — Apr. — Vol. 432. — P. 114621. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114621>. pages
- [23] More R., Lavande N., More P. Copper supported on Co substituted hydroxyapatite for complete oxidation of diesel engine exhaust and VOC // *Molecular Catalysis*. — 2019. — Sep. — Vol. 474. — P. 110414. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110414>.

pages

- [24] Apatites based catalysts: A tentative classification / Gruselle M., Tonsuaadu K., Gredin P., and Len C. // *Molecular Catalysis*. — 2022. — Feb. — Vol. 519. — P. 112146. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112146>. pages
- [25] Hydroxyapatite-Supported Nickel(0) Nanoparticles: A Cost-Effective and Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media / Arabaci E. D., Akbayrak S., Onal A. M., and Ozkar S. // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2025. — Apr. — Vol. 172, no. 4. — P. 046507. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/adcd00>. pages
- [26] High-Performance, Scalable, and Low-Cost Copper Hydroxyapatite for Photothermal CO₂ Reduction / Guo J., Duchesne P. N., Wang L., Song R., Xia M., Ulmer U., Sun W., Dong Y., Loh J. Y. Y., Kherani N. P., Du J., Zhu B., Huang W., Zhang S., and Ozin G. A. // *ACS Catalysis*. — 2020. — Nov. — Vol. 10, no. 22. — P. 13668–13681. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c03806>. pages
- [27] Lee S., Kim J.-H., Kwon Y.-W. The First Room-Temperature Ambient-Pressure Superconductor. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2307.12008>. pages
- [28] Superconductor Pb_{10-x}Cu_x(PO₄)₆O showing levitation at room temperature and atmospheric pressure and mechanism / Lee S., Kim J., Kim H.-T., Im S., An S., and Auh K. H. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2307.12037>. pages
- [29] Hirsch J. On the ac magnetic susceptibility of a room temperature superconductor: anatomy of a probable scientific fraud // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. — 2023. — . — Vol. 613. — P. 1354228. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc>.

2023.1354228. pages

- [30] Griffin S. M. Origin of correlated isolated flat bands in copper-substituted lead phosphate apatite. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2307.16892>. pages
- [31] $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: Phonon bands, localized flat-band magnetism, models, and chemical analysis / Jiang Y., Lee S. B., Herzog-Arbeitman J., Yu J., Feng X., Hu H., Calugaru D., Brodale P. S., Gormley E. L., Vergniory M. G., Felser C., Blanco-Canosa S., Hendon C. H., Schoop L. M. and Bernevig B. A. // Phys. Rev. B. — 2023. — Dec. — Vol. 108, no. 23. pages
- [32] Electronic structure and vibrational stability of copper-substituted lead apatite LK-99 / Cabezas-Escases J., Barrera N. F., Lavroff R. H., Alexandrova A. N., Cardenas C., and Munoz F. // Physical Review B. — 2024. — Apr. — Vol. 109, no. 14. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.109.144515>. pages
- [33] Pb-apatite framework as a generator of novel flat-band CuO based physics / Kurlito R., Lany S., Pashov D., Acharya S., van Schilfgaarde M., and Dessau D. S. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2308.00698>. pages
- [34] Li J., An Q. Structural and Electronic Intricacies of Cu-Doped Lead Apatite (LK-99): Implications for Potential Ambient-Pressure Superconductivity // The Journal of Physical Chemistry C. — 2023. — Dec. — Vol. 128, no. 1. — P. 580–587. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c06709>. pages
- [35] Si L., Held K. Electronic structure of the putative room-temperature superconductor $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ // Physical Review B. — 2023. — Sep. — Vol. 108, no. 12. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.108.L121110>. pages
- [36] Superconductivity and strong correlations in moiré flat bands / Ba-

- lents L., Dean C. R., Efetov D. K., and Young A. F. // *Nature Physics*. — 2020. — May. — Vol. 16, no. 7. — P. 725–733. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1038/s41567-020-0906-9>. pages
- [37] Peotta S., Törmä P. Superfluidity in topologically nontrivial flat bands // *Nature Communications*. — 2015. — Nov. — Vol. 6, no. 1. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9944>. pages
- [38] Yue C., Christiansson V., Werner P. Correlated electronic structure of $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$ // *Phys. Rev. B*. — 2023. — Nov. — Vol. 108, no. 20. pages
- [39] $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$: a Mott or charge transfer insulator in need of further doping for (super)conductivity / Si L., Wallerberger M., Smolyanyuk A., di Cataldo S., Tomczak J. M., and Held K. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2023. — Nov. — Vol. 36, no. 6. — P. 065601. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ad0673>. pages
- [40] Merker L., Wondratschek H. Der Oxypromorphit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ und der Ausschnitt $\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9$ — $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ des Systems PbO — P_2O_5 // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1960. — Sep. — Vol. 306, no. 1–2. — P. 25–29. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19603060105>. pages
- [41] Crystal structure of lead hydroxyapatite from powder X-ray diffraction data / Brückner S., Lusvardi G., Menabue L., and Saladini M. // *Inorganica Chimica Acta*. — 1995. — Aug. — Vol. 236, no. 1–2. — P. 209–212. — Access mode: [http://dx.doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04636-N](http://dx.doi.org/10.1016/0020-1693(95)04636-N). pages
- [42] $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3[\text{OH}]$) Crystal Structure: Datasheet from PAULING FILE Multinaries Edition - 2022” in SpringerMaterials. — Copyright 2023 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Mate-

- rials Science (NIMS), Japan. Access mode: https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1714473. pages
- [43] Phase Stability of Lead Phosphate Apatite $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$, $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($x = 0, 1$), and $\text{Pb}_8\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_6$ / Shen J., Gaines D., Shahabfar S., Li Z., Kang D., Griesemer S., Salgado-Casanova A., Liu T.-c., Chou C.-T., Xia Y., and Wolverton C. // Chemistry of Materials. — 2023. — Dec. — Vol. 36, no. 1. — P. 275–285. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02054>. pages
- [44] Single crystal synthesis, structure, and magnetism of $\text{Pb}_{10?x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$ / Puphal P., Akbar M. Y. P., Hepting M., Goering E., Isobe M., Nugroho A. A., and Keimer B. // APL Materials. — 2023. — ,. — Vol. 11, no. 10. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0172755>. pages
- [45] Synthesis, transport and magnetic properties of Cu-doped apatite $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ / Hou Q., Wei W., Zhou X., Wang X., Wang T., Sun Y., and Shi Z. // Matter. — 2023. — Dec. — Vol. 6, no. 12. — P. 4408–4418. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matt.2023.11.014>. pages
- [46] Guo K., Li Y., Jia S. Ferromagnetic half levitation of LK-99-like synthetic samples // Science China Physics, Mechanics amp; Astronomy. — 2023. — Aug. — Vol. 66, no. 10. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1007/s11433-023-2201-9>. pages
- [47] Synthesis and characterisation of LK-99 / Timokhin I., Chen C., Wang Z., Yang Q., and Mishchenko A. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2308.03823>. pages
- [48] Absence of Superconductivity in LK-99 at Ambient Conditions / Kumar K., Kumar Karn N., Kumar Y., and Awana V. // ACS Omega. — 2023. — ,. — Vol. 8, no. 44. — P. 41737–41743. — Access mode: [http:](http://)

- [//dx.doi.org/10.1021/acsomega.3c06096](https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.3c06096). pages
- [49] On the Experimental Evidence for Possible Superconductivity in LK99 / Singh H., Gautam A., Singh M., Saha P., Kumar P., Das P., Lamba M., Yadav K., Mishra P. K., Patnaik S., and Ganguli A. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2308.06589>. pages
- [50] Semiconducting Transport in $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$ Sintered from Pb_2SO_5 and Cu_3P / Liu L., Meng Z., Wang X., Chen H., Duan Z., Zhou X., Yan H., Qin P., and Liu Z. // *Advanced Functional Materials*. — 2023. — Sep. — Vol. 33, no. 48. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202308938>. pages
- [51] Replication and study of anomalies in LK-99 - the alleged ambient-pressure, room-temperature superconductor / Habamahoro T., Bon-tke T., Chirom M., Wu Z., Bao J. M., Deng L. Z., and Chu C. W. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2311.03558>. pages
- [52] First Order Transition in LK-99 Containing Cu_2S / Zhu S., Wu W., Li Z., and Luo J. — 2023. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4541696>. pages
- [53] The characteristics of Cu-doped lead apatite (LK-99) synthesized with the removal of Cu_2S using ammonia solution: A diamagnetic semiconductor / Lei Z., Lin C.-W., Chen I.-N., Chou C.-T., Lin Y.-L., Chen J.-H., Sung H.-H., and Wang L.-M. // *APL Materials*. — 2024. — Feb. — Vol. 12, no. 2. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0183271>. pages
- [54] Tranquada J. M. Antiferromagnetism in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (invited) // *Journal of Applied Physics*. — 1988. — Nov. — Vol. 64, no. 10. — P. 6071–6074. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.342125>. pages
- [55] Baskaran G. Broad Band Mott Localization is all you need for Hot Superconductivity: Atom Mott Insulator Theory for Cu-Pb Apatite. —

2023. — arXiv: 2308.01307. Access mode: <https://arxiv.org/abs/2308.01307>. pages
- [56] First-principles study on the electronic structure of $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ($x = 0, 1$) / Lai J., Li J., Liu P., Sun Y., and Chen X.-Q. // Journal of Materials Science Technology. — 2024. — Feb. — Vol. 171. — P. 66–70. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2023.08.001>. pages
- [57] Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional // Physical Review Letters. — 2015. — July. — Vol. 115, no. 3. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>. pages
- [58] Sun Y., Ho K.-M., Antropov V. Metallization and spin fluctuations in Cu-doped lead apatite // Physical Review Materials. — 2023. — Nov. — Vol. 7, no. 11. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.114804>. pages
- [59] Sery A., Manceau A., Greaves G. N. Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy // American Mineralogist. — 1996. — Aug. — Vol. 81, no. 7–8. — P. 864–873. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.2138/am-1996-7-809>. pages
- [60] Structural Characterization of U(VI) in Apatite by X-ray Absorption Spectroscopy / Rakovan J., Reeder R. J., Elzinga E. J., Cherniak D. J., Tait C. D., and Morris D. E. // Environmental Science and Technology. — 2002. — June. — Vol. 36, no. 14. — P. 3114–3117. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/es015874f>. pages
- [61] The Open Quantum Materials Database (OQMD): Assessing the accuracy of DFT formation energies / Kirklin S., Saal J. E., Meredig B., Thompson A., Doak J. W., Aykol M., Rühl S., and Wolverton C. // npj Computational Materials. — 2015. — Vol. 1. — P. 15010. — Access mode: <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.10>. pages

- [62] High-Throughput Computational Discovery of Ternary Mixed-Anion Oxypnictides / Shen J., Hegde V. I., He J., Xia Y., and Wolverton C. // Chemistry of Materials. — 2021. — Dec. — Vol. 33, no. 24. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02294>. pages
- [63] Inzani K., Vinson J., Griffin S. M. Edge-sharing quasi-one-dimensional cuprate fragments in optimally substituted Cu/Pb apatite. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2312.14236>. pages
- [64] Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices / Cao Y., Fatemi V., Fang S., Watanabe K., Taniguchi T., Kaxiras E., and Jarillo-Herrero P. // Nature. — 2018. — Mar. — Vol. 556, no. 7699. — P. 43–50. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1038/nature26160>. pages
- [65] Hao L., Fu E. First-principles calculation on the electronic structures, phonon dynamics, and electrical conductivities of $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ and $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ compounds. — 2023. — arXiv: 2308.05618. Access mode: <https://arxiv.org/abs/2308.05618>. pages
- [66] An accurate first-principles treatment of doping-dependent electronic structure of high-temperature cuprate superconductors / Furness J. W., Zhang Y., Lane C., Buda I. G., Barbiellini B., Markiewicz R. S., Bansil A., and Sun J. // Communications Physics. — 2018. — Mar. — Vol. 1, no. 1. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1038/s42005-018-0009-4>. pages
- [67] Hirschmann M. M., Mitscherling J. Symmetry-enforced double Weyl points, multiband quantum geometry, and singular flat bands of doping-induced states at the Fermi level // Physical Review Materials. — 2024. — Jan. — Vol. 8, no. 1. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.8.014201>. pages
- [68] Lee P. A., Dai Z. Effective model for $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2308.04480>. pages

- [69] Oh H., Zhang Y.-H. S-wave pairing in a two-orbital t-J model on triangular lattice: possible application to $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2308.02469>. pages
- [70] Tavakol O., Scaffidi T. Minimal model for the flat bands in copper-substituted lead phosphate apatite: Strong diamagnetism from multi-orbital physics. — 2023. — Access mode: <https://arxiv.org/abs/2308.01315>. pages
- [71] Mao N., Peshcherenko N., Zhang Y. Wannier functions, minimal model and charge transfer in $\text{Pb}_9\text{CuP}_6\text{O}_{25}$. — 2023. pages
- [72] Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / Liechtenstein A., Katsnelson M., Antropov V., and Gubanov V. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1987. — May. — Vol. 67, no. 1. — P. 65–74. — Access mode: [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90721-9](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(87)90721-9). pages
- [73] Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C. J., and Sutton A. P. // Physical Review B. — 1998. — Jan. — Vol. 57, no. 3. — P. 1505–1509. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>. pages
- [74] Dynamical mean-field theory of strongly fermion systems and the limit of infinite dimensions / Georges A., Kotliar G., Krauth W., and Rozenberg M. J. // Reviews of Modern Physics. — 1996. — Jan. — Vol. 68, no. 1. — P. 13–125. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.68.13>. pages
- [75] Anderson P. W. Localized Magnetic States in Metals // Physical Review. — 1961. — , — Vol. 124, no. 1. — P. 41–53. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.124.41>. pages
- [76] The physics of correlated insulators, metals, and superconductors /

- Ed. by Pavarini E., Koch E., Scalettar R., Martin R. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Modeling and Simulation. — Forschungszentrum Jülich, 2017. — Aug. pages
- [77] Esterlis I., Kivelson S. A., Scalapino D. J. A bound on the superconducting transition temperature // *npj Quantum Materials*. — 2018. — Nov. — Vol. 3, no. 1. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1038/s41535-018-0133-0>. pages
- [78] Mielke A., Tasaki H. Ferromagnetism in the Hubbard model: Examples from models with degenerate single-electron ground states // *Communications in Mathematical Physics*. — 1993. — Nov. — Vol. 158, no. 2. — P. 341–371. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02108079>. pages
- [79] Marsal Q., Varjas D., Grushin A. G. Obstructed insulators and flat bands in topological phase-change materials // *Physical Review B*. — 2023. — Jan. — Vol. 107, no. 4. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.107.045119>. pages
- [80] Revisiting flat band superconductivity: Dependence on minimal quantum metric and band touchings / Huhtinen K.-E., Herzog-Arbeitman J., Chew A., Bernevig B. A., and Törmä P. // *Physical Review B*. — 2022. — July. — Vol. 106, no. 1. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.106.014518>. pages
- [81] Accurate and Numerically Efficient r2SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation / Furness J. W., Kaplan A. D., Ning J., Perdew J. P., and Sun J. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2020. — Sep. — Vol. 11, no. 19. — P. 8208–8215. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c02405>. pages
- [82] QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D.,

- Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougousis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A. P., Smogunov A., Umari P., and Wentzcovitch R. M. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21, no. 39. — P. 395502 (19pp). — Access mode: <http://www.quantum-espresso.org>. pages
- [83] Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO / Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Nardelli M. B., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Corso A. D., de Gironcoli S., Delugas P., Jr R. A. D., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Kbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N. L., Nguyen H.-V., de-la Roza A. O., Paulatto L., Ponc? S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A. P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., and Baroni S. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2017. — Vol. 29, no. 46. — P. 465901. — Access mode: <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=46/a=465901>. pages
- [84] Quantum ESPRESSO toward the exascale / Giannozzi P., Baseggio O., Bonf? P., Brunato D., Car R., Carnimeo I., Cavazzoni C., de Gironcoli S., Delugas P., Ferrari Ruffino F., Ferretti A., Marzari N., Timrov I., Urru A., and Baroni S. // *The Journal of Chemical Physics*. — 2020. — Vol. 152, no. 15. — P. 154105. — <https://doi.org/10.1063/5.0005082>. pages
- [85] Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review*. — 1965. — Nov. — Vol. 140,

- no. 4A. — P. A1133–A1138. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>. pages
- [86] Hamann D. R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Physical Review B. — 2013. — Aug. — Vol. 88, no. 8. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085117>. pages
- [87] WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids / Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G. K. H., and Marks L. D. // The Journal of Chemical Physics. — 2020. — Feb. — Vol. 152, no. 7. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5143061>. pages
- [88] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical Review Letters. — 1996. — „ — Vol. 77, no. 18. — P. 3865–3868. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. pages
- [89] Swathilakshmi S., Devi R., Sai Gautam G. Performance of the r2SCAN Functional in Transition Metal Oxides // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2023. — June. — Vol. 19, no. 13. — P. 4202–4215. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.3c00030>. pages
- [90] Performance comparison of r2SCAN and SCAN metaGGA density functionals for solid materials via an automated, high-throughput computational workflow / Kingsbury R., Gupta A. S., Bartel C. J., Munro J. M., Dwaraknath S., Horton M., and Persson K. A. // Physical Review Materials. — 2022. — Jan. — Vol. 6, no. 1. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.013801>. pages
- [91] Topsakal M., Wentzcovitch R. Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements (RE=La–Lu) // Computational Materials Science. — 2014. — Dec. — Vol. 95. — P. 263–270. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07>.

030. pages

- [92] Kraisler E. How the Piecewise-Linearity Requirement for the Density Affects Quantities in the Kohn–Sham System // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2024. — Dec. — Vol. 21, no. 1. — P. 155–169. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.4c01152>. pages
- [93] tenstein A. I., Anisimov V. I., Zaanen J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators // Physical Review B. — 1995. — Aug. — Vol. 52, no. 8. — P. R5467–R5470. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467>. pages
- [94] Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide:??An LSDA+U study / Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C. J., and Sutton A. P. // Physical Review B. — 1998. — Jan. — Vol. 57, no. 3. — P. 1505–1509. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>. pages
- [95] High-throughput determination of Hubbard U and Hund J values for transition metal oxides via the linear response formalism / Moore G. C., Horton M. K., Linscott E., Ganose A. M., Siron M., O'Regan D. D., and Persson K. A. // Physical Review Materials. — 2024. — Jan. — Vol. 8, no. 1. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.8.014409>. pages
- [96] RESPACK: An ab initio tool for derivation of effective low-energy model of material / Nakamura K., Yoshimoto Y., Nomura Y., Tadano T., Kawamura M., Kosugi T., Yoshimi K., Misawa T., and Motoyama Y. // Computer Physics Communications. — 2021. — Apr. — Vol. 261. — P. 107781. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2020.107781>. pages
- [97] wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier func-

- tions / Mostofi A. A., Yates J. R., Lee Y.-S., Souza I., Vanderbilt D., and Marzari N. // Computer Physics Communications. — 2008. — May. — Vol. 178, no. 9. — P. 685–699. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2007.11.016>. pages
- [98] TB2J: A python package for computing magnetic interaction parameters / He X., Helbig N., Verstraete M. J. and Bousquet E. // Comput. Phys. Commun. — 2021. — July. — Vol. 264, no. 107938. — P. 107938. pages
- [99] Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / Liechtenstein A., Katsnelson M., Antropov V., and Gubanov V. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1987. — May. — Vol. 67, no. 1. — P. 65–74. — Access mode: [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90721-9](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(87)90721-9). pages
- [100] Fox M. Optical properties of solids. Oxford Master Series in Physics. — 2 ed. — London, England : Oxford University Press, 2010. — Apr. pages
- [101] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // physica status solidi (b). — 1966. — Jan. — Vol. 15, no. 2. — P. 627–637. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19660150224>. pages
- [102] Griffiths P. R., De Haseth J. A., Winefordner J. D. Fourier Transform Infrared Spectrometry. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications. — 2 ed. — Chichester, England : Wiley-Blackwell, 2007. — Apr. pages
- [103] Smith B. Infrared spectral interpretation. — CRC Press, 2018. — Feb. pages
- [104] Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy / ed. by Briggs D., Grant J. T. — Chichester, UK : IM Publications and SurfaceSpectra Limited, 2003. — ISBN: 1-901019-04-7. pages

- [105] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data / Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., and Bomben K. D. — Version 3 ed. — Eden Prairie, MN : Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1995. — ISBN: 9780962702624. pages
- [106] Nishikawa H. Thermal behavior of hydroxyapatite in structural and spectrophotometric characteristics // Materials Letters. — 2001. — Sep. — Vol. 50, no. 5–6. — P. 364–370. — Access mode: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00318-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00318-4). pages
- [107] Sub-Band Gap Absorption Mechanisms Involving Oxygen Vacancies in Hydroxyapatite / Bystrov V. S., Avakyan L. A., Paramonova E. V., and Coutinho J. // The Journal of Physical Chemistry C. — 2019. — Jan. — Vol. 123, no. 8. — P. 4856–4865. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11350>. pages
- [108] Madupalli H., Pavan B., Tecklenburg M. M. Carbonate substitution in the mineral component of bone: Discriminating the structural changes, simultaneously imposed by carbonate in A and B sites of apatite // Journal of Solid State Chemistry. — 2017. — Nov. — Vol. 255. — P. 27–35. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.025>. pages
- [109] Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere / Liao C.-J., Lin F.-H., Chen K.-S., and Sun J.-S. // Biomaterials. — 1999. — . — Vol. 20, no. 19. — P. 1807–1813. — Access mode: [http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612\(99\)00076-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612(99)00076-9). pages
- [110] Symmetry Breaking with the SCAN Density Functional Describes Strong Correlation in the Singlet Carbon Dimer / Perdew J. P., Chowdhury S. T. u. R., Shahi C., Kaplan A. D., Song D., and Bylaska E. J. // The Journal of Physical Chemistry A. — 2022. — Dec. — Vol. 127, no. 1. — P. 384–389. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/>

- acs.jpca.2c07590. pages
- [111] Zunger A. Bridging the gap between density functional theory and quantum materials // Nature Computational Science. — 2022. — Sep. — Vol. 2, no. 9. — P. 529–532. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1038/s43588-022-00323-z>. pages
- [112] Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy / Perdew J. P., Parr R. G., Levy M., and Balduz J. L. // Physical Review Letters. — 1982. — Dec. — Vol. 49, no. 23. — P. 1691–1694. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1691>. pages
- [113] Timrov I., Marzari N., Cococcioni M. HP – A code for the calculation of Hubbard parameters using density-functional perturbation theory // Computer Physics Communications. — 2022. — „ — Vol. 279. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2022.108455>. pages
- [114] Interface tool from Wannier90 to RESPACK: wan2respack / Kurita K., Misawa T., Yoshimi K., Ido K., and Koretsune T. // Computer Physics Communications. — 2023. — Nov. — Vol. 292. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2023.108854>. pages