

УДК: 546.68+546.86+546.18+546.23

Сабов В.І., PhD, Барчій І.Є., д.х.н., проф., П'ясецькі М., D.Sci, проф.,
Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с., Погодін А.І., к.х.н., с.н.с., Студеняк Я.І., к.х.н., доц.
Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛУ $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», кафедра неорганічної хімії,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46, Україна;

²Університет Яна Длugoша в Ченстохові,

42200, Ченстохова, вул. Армії Крайової 13/15, Польща;

¹Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II,
90202, м. Берегове, пл. Кошута 6, Україна

e-mail: vitasabov@gmail.com

Науковий інтерес до сполуки $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ зумовлений рядом факторів. По-перше, дана сполука характеризується конгруентним характером плавлення, що дозволяє отримувати якісні об'ємні монокристали методом спрямованої кристалізації за Бріджменом. По-друге, вона характеризується ацентричною 2D шаруватою структурою. Попередні дослідження монокристалів $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ обмежувалися оптимізацією умов вирощування монокристалів, уточненням її кристалічної структури, визначенням її якісного та кількісного складу, визначенням області оптичної прозорості та оцінки фізичних характеристик із застосуванням квантово-хімічних розрахунків.

Метою даного дослідження було співставити розрахункові значення ширини забороненої зони $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ із експериментально визначеними за результатами дослідження краю оптичного поглинання. Плоскопаралельні зразки монокристалічного $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ сколювались по площині спайності. Визначення ширини забороненої зони за спектрами пропускання здійснювали графічно - методом Таука.

Встановлено, що сполука $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ належить до прямозонних напівпровідників із шириною забороненої зони 1.81 еВ. Найбільш близькими до експериментального значення ширини забороненої зони виявилися значення розраховані за методиками Беке-Джонсона за допомогою модифікованого функціоналу із врахуванням параметра Хаббарда і спин-орбітальної взаємодії (TB-mBJ+U+SO) та без (mBJ).

Ключові слова: напівпровідник; халькогеніди; ширина забороненої зони; спектри пропускання; зонна структура.

Характерною рисою гексахалькогіподифосфатів є ідентичний структурний мотив сформований аніонним каркасом $[\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)]^{4-}$. Його стабілізація може здійснюватися різноманітними одно-, дво- та тризарядними катіонами, що забезпечує значну варіативність як по якісному так і кількісному складу, а відтак і властивостей. Катіонний склад визначає також симетрію кристалів, переважна більшість яких належить до моноклінних та тригональних структур та є центросиметричними [1]. Важливою ознакою їх структур також являється їх шаруватість [2]. До недоліків сполук сімейства гексахалькогіподифосфатів

слід віднести технологічні складнощі отримання кристалів, що пов'язано із термічною нестабільністю їх переважної більшості. Серед значної кількості тетрарних сполук перспективним виявився $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, що кристалізується в ацентричній структурі $\beta\text{-KSbP}_2\text{Se}_6$, просторова група $P2_1$ [3] та плавиться конгруентно [4]. Ацентрична структура вказує на перспективність кристалів $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ у якості нелінійно оптичного матеріалу, а конгруентний характер плавлення - на можливість отримання об'ємних монокристалів методом спрямованої кристалізації із розплаву.

Попередні дослідження монокристалу $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ стосувалися оптимізації умов вирощування монокристалу методом Бріджмена, уточненню кристалічної структури методом повнопрофільного аналізу порошкової за Рітвельдом, вивченню поверхні методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), визначення однорідності поверхні та елементного складу кристалу методом скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (SEM ЕДРС). Дослідження оптичних характеристик обмежилися визначенням області пропускання, що становила: 0,75-10 мкм [5]. Встановлення інших параметрів здійснювалися квантово-хімічними розрахунками із перших принципів за теорією функціоналу густини. Для розрахунку щільності електронних станів використовували програму WIEN2k [6] із застосуванням узагальненого градієнтного наближення (GGA) за різними методиками: Пердью-Бурке-Ерзенгорфа із врахуванням коефіцієнту Хаббарда (PBE+U) та без (PBE), Беке-Джонсона (mBJ) за допомогою модифікованого функціоналу та із врахуванням параметра Хаббарда і спин-орбітальної взаємодії (TB-mBJ+U+SO). Згідно всіх розрахункових методик у зонній структурі кристалу $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ реалізується непрямий перехід, а розраховані значення ширин забороненої зони становлять: 1.461 (PBE), 1.443 (PBE + U), 1.765 (TB-mBJ+U+SO) та 1.834 (mBJ) eV [5].

Метою даного дослідження було співставити розрахункові значення ширини забороненої $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ із експериментально визначеним за результатами дослідження краю оптичного поглинання.

Для досягнення поставленої мети нами було підготовлено плоскопаралельні зразки монокристалічного $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, по площині спайності. Поверхня сколу монокристалу була досліджена рентгенівським методом (рис. 1).

Дифрактограма характеризується чотирма чіткими рефlekсами високої інтенсивності, що проявляються через однакові інтервали 2θ . Співставленням дифрактограми поверхні із розрахованою за літературними даними порошковою встановлено, що рефlekси відповідають

площинам: (-1 0 1), (-2 0 2), (-3 0 3), (-4 0 4). Дифрактограма характеризується чотирма чіткими рефlekсами високої інтенсивності, що проявляються через однакові інтервали 2θ . Співставленням дифрактограми поверхні із розрахованою за літературними даними порошковою встановлено, що рефlekси відповідають площинам: (-1 0 1), (-2 0 2), (-3 0 3), (-4 0 4).

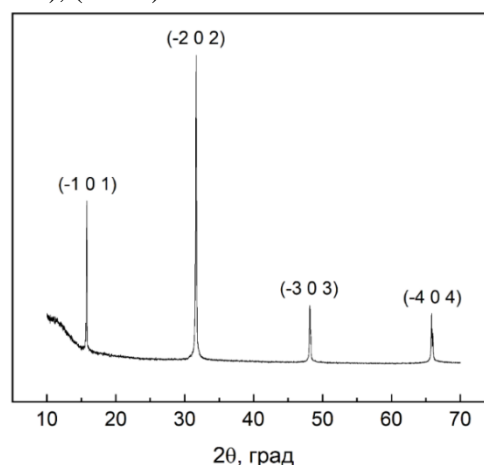


Рис. 1. Дифрактограма поверхні сколу монокристалу $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$

Отримані експериментальні дані узгоджуються із результатами аналізу структурних даних, представлених у [5], згідно яких стабілізовані йонами металів шари етанподібних йонів $[\text{P}_2(\text{Se}_6)]^{4-}$ у сполуці $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ зорієнтовані вздовж встановлених площин.

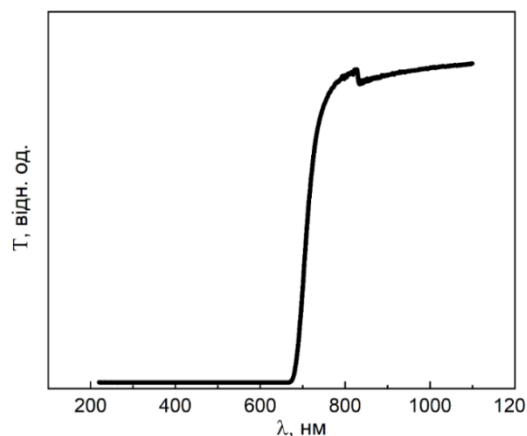
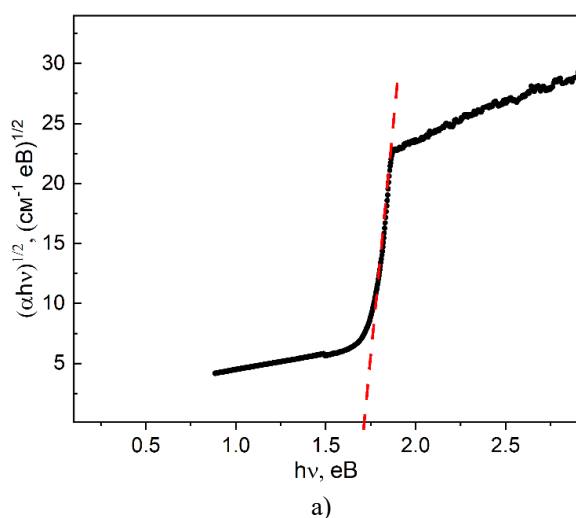


Рис. 2. Спектр пропускання монокристалу $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$

Вимірювання спектру пропускання (рис.2) монокристалічного плоскопаралельного зразку товщиною 0.32 мм з шліфованою, а потім полірованою поверхнею, здійснювали на двопробеному

спектрофотометрі Shimadzu UV-2600 (програмне забезпечення – UVProbe, еталон – BaSO₄) з інтегруючою сферою ISR-2600Plus, вимірювальний діапазон якого становить від 220 нм до 1400 нм, з кроком сканування 1 нм.

Експериментальне визначення ширини забороненої зони здійснювали за спектрами пропускання, використовуючи побудову Таука [7-9].



Враховуючи розрахункові дані, представлені в [5], спочатку були побудовані залежності $(\alpha hv)^{1/2}$ від $h\nu$ (для непрямого дозволеного) та $(\alpha hv)^{1/3}$ від $h\nu$ (для непрямого забороненого) переходів, де α – коефіцієнт поглинання, який враховує також і товщину зразку, h – стала Планка та ν – частота електромагнітного випромінювання (рис.3).

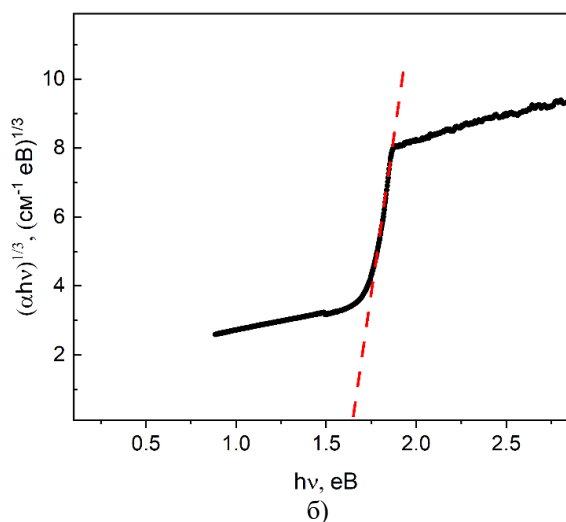


Рис. 3. Графічні залежності Таука непрямого дозволеного (а) та непрямого забороненого переходів (б) монокристалу TlSbP₂Se₆

Для графічних залежностей, представлених на рис.3, характерною є наявність однієї лінійної ділянки, що перетинає вісь $h\nu$ при позитивних значеннях енергії, що ставить під сумнів наявність непрямих переходів у зонній структурі кристалу сполуки TlSbP₂Se₆. З цієї причини нами була побудована графічна залежність $(\alpha hv)^2$ від $h\nu$ (рис.4), що застосовується для визначення ширини забороненої зони при прямих дозволених переходах.

На спектральній залежності $(\alpha hv)^2$ від $h\nu$ в області краю оптичного поглинання монокристалу сполуки TlSbP₂Se₆ наявна одна лінійна ділянка де різко змінюється коефіцієнт поглинання, а визначена екстраполяцією ширина забороненої зони становить 1.81 eV.

Додатковим доказом реалізації прямого переходу є також те, що залежність $(\alpha hv)^2$ в області пропускання практично паралельна осі $h\nu$.

Найбільш близькими до експериментального значення ширини

забороненої зони виявилися значення розраховані за методиками Беке-Джонсона за допомогою модифікованого функціоналу із врахуванням параметра Хаббарда і спин-орбітальної взаємодії (TB-mBJ+U+SO) та без (mBJ).

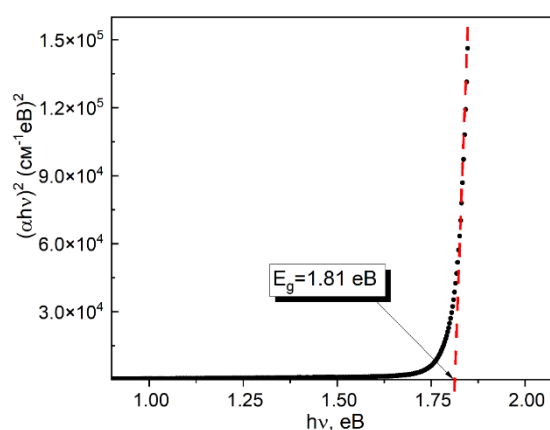


Рис. 4. Побудова графіка Таука для монокристалу TlSbP₂Se₆ у наближенні прямого дозволеного переходу

Щодо квантово-хімічних розрахунків, за результатами яких TlSbP₂Se₆ є

непрямозонним напівпровідником то, слід врахувати, що згідно них зонній структурі не притаманні чіткі максимуми валентної та мінімуми зони провідності, крім того, обидві зони характеризуються низькою дисперсією станів [5], а енергетична різниця станів верху валентної зони та дна зони провідності в цілому лежать в межах похибки розрахунку.

Отже, враховуючи результати аналізу літературних даних та експериментальних досліджень встановлено, що сполука $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ належить до прямозонних напівпровідників із шириною забороненої зони близько 1.8 eV. Враховуючи його прозорість у ближній та середній ІЧ області та ацентричну структуру, він може бути рекомендованим як матеріал для нелінійно оптичних пристроїв, що працюють у даному оптичному діапазоні.

Список використаних джерел

1. Susner M.A., Chyasnivichyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Adv. Mater.* 2017, 29 (38), 1602852. DOI: 10.1002/adma.201602852.
2. Seidlmayer S. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten Und Verwandten Verbindungen. Thesis for: Ph.D, Technische Universität München, 2009. DOI:10.13140/RG.2.2.15263.00162.
3. Breshears J.D., Kanatzidis M.G. β - KMP_2Se_6 (M = Sb, Bi): Kinetically Accessible Phases Obtained from Rapid Crystallization of Amorphous

Precursors. *Journal of the American Chemical Society.* 2000, 122 (32), 7839–7840. DOI:10.1021/ja001270k.

4. Сабов В.І., Погодін А.І., Поторій М.В., Сабов М.Ю. Вирощування монокристалів сполук $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія".* 2017, 37 (1), 17–19.

5. Vu T.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Sabov, V.I., Sabov, M.Y., Pogodin, A.I., Barchiy, I.E., Fedorchuk, A.O., Balinska, A., Bak, Z., Khyzhun, O.Y., Piasecki, M. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ - a new layered single crystal: growth, structure and electronic properties. *J. Alloys Compd.* 2020, 848, 156485. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.156485.

6. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J. WIEN2k: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. *Technische Universität Wien, Austria*, 2001 (ISBN 3-9501031-1-2).

7. Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi (B) Basic Solid State Physics.* 1966, 15 (2), 627–637. DOI:10.1002/pssb.19660150224.

8. Coulter J., Birnie D. P. Assessing Tauc Plot Slope Quantification: ZNO Thin Films as a Model System. *Physica Status Solidi (B) Basic Solid State Physics.* 2018, 255 (3), 1700393. DOI: 10.1002/pssb.201700393.

9. Zanatta A. R. Revisiting the Optical Bandgap of Semiconductors and the Proposal of a Unified Methodology to Its Determination. *Scientific Reports.* 2019, 9, 11225. DOI:10.1038/s41598-019-47670-y.

Стаття надійшла до редакції:

OPTICAL PROPERTIES OF THE $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ SINGLE CRYSTALL

¹Sabov V.I., ¹Barchiy I.Ye., ²Piasecki M., ^{1,3}Filep M.J., ¹Pogodin A.I., ¹Studeniyak Ya.I.,
^{1,3}Sabov M.Yu.

¹*Uzhhorod National University, Department of inorganic chemistry,
Uzhhorod, Pidhirna str.46, 88000, Ukraine,*

²*Jan Dlugosz University in Czestochowa,
Armii Krajowej St., 13/15, Czestochowa, 42200, Poland,*

³*Ferenc Rakoczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education,
Kossuth Sq. 6, Beregove, 90202, Ukraine
e-mail: vitasabov@gmail.com*

The scientific interest in $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ compound is due to a number of factors. Firstly, this compound is characterized by congruent melting behavior, which allows obtaining high-quality bulk

single crystals by the method of directional crystallization using the Bridgman technique. Secondly, it is characterized by an acentric 2 D layered structure. Previous studies of $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ single crystals were limited to optimizing the conditions for growing single crystals, refining its crystal structure, determining its qualitative and quantitative composition, determining the optical transparency region, and evaluating its physical characteristics using quantum chemical calculations. The purpose of this study was to compare the calculated values of the band gap of $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ with those experimentally determined by the results of the optical absorption edge study. We prepared plane-parallel samples of single-crystal $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ along the cleavage plane. The width of the band gap was determined from the transmission spectra using the Tauc method. It was established that the compound $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ belongs to direct-band semiconductors with a band gap of 1.81 eV. The values calculated by the Becke-Johnson method using the modified functional with the Hubbard parameter and spin-orbit interaction (TB-mBJ+U+SO) and without (mBJ) were the closest to the experimental band gap.

Keywords: semiconductor, chalcogenides, band gap, transmission spectra, band structure.

References

1. Susner M.A., Chyasnivichyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Adv. Mater.* 2017, 29 (38), 1602852. DOI: 10.1002/adma.201602852.
2. Seidlmayer S. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten Und Verwandten Verbindungen. Thesis for: Ph.D, Technische Universität München, 2009. DOI:10.13140/RG.2.2.15263.00162.
3. Breshears J.D., Kanatzidis M.G. β - KMP_2Se_6 (M = Sb, Bi): Kinetically Accessible Phases Obtained from Rapid Crystallization of Amorphous Precursors. *Journal of the American Chemical Society.* 2000, 122 (32), 7839–7840. DOI:10.1021/ja001270k.
4. 11. Sabov V.I., Pogodin A.I., Potorij M.V., Sabov M.Yu. Single crystal growth of the $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ and $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ compounds. Scientific Bulletin of the Uzhgorod University. Series «Chemistry». 2017, 1(37), 17–19 (in Ukr.).
5. Vu T.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Sabov, V.I., Sabov, M.Y., Pogodin, A.I., Barchiy, I.E., Fedorchuk, A.O., Balinska, A., Bak, Z., Khyzhun, O.Y., Piasecki, M. $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ - a new layered single crystal: growth, structure and electronic properties. *J. Alloys Compd.* 2020, 848, 156485. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.156485.
6. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J. WIEN2k: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. *Technische Universität Wien, Austria*, 2001 (ISBN 3-9501031-1-2).
7. Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi (B) Basic Solid State Physics.* 1966, 15 (2), 627–637. DOI:10.1002/pssb.19660150224.
8. Coulter J., Birnie D. P. Assessing Tauc Plot Slope Quantification: ZNO Thin Films as a Model System. *Physica Status Solidi (B) Basic Solid State Physics.* 2018, 255 (3), 1700393. DOI: 10.1002/pssb.201700393.
9. Zanatta A. R. Revisiting the Optical Bandgap of Semiconductors and the Proposal of a Unified Methodology to Its Determination. *Scientific Reports.* 2019, 9, 11225. DOI:10.1038/s41598-019-47670-y.