

УДК 546.86+546.221+546.57+544.225.22

¹Погодін А.І., к.х.н., доц.; ^{1,2}Філеп М.Й., к.х.н., доц.; ¹Студеняк Я.І., к.х.н., доц.;
³Гомоннай О.В., д.ф.-м.-н., проф.

СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ Sb_2S_3 ТА $(Sb_2S_3)_{90}Ag_{10}$

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

²Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, 90202,
м. Берегово, пл. Кошута, 6;

³Інститут електронної фізики НАН України, 88017,
м. Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Останнім часом значну кількість досліджень присвячено пошуку нових або вдосконаленню існуючих фотоелектричних матеріалів. Халькогеніди р-металів привертають все більшу увагу завдяки унікальним характеристикам, зокрема, високим коефіцієнтом поглинання фотонів, значним дипольним моментом, оптимальною шириною забороненої зони і здатністю до утворення твердих розчинів. Для оптимізації електричних і оптичних параметрів (концентрації носіїв заряду, ширини забороненої зони та ін.) з метою покращення продуктивності, наприклад, сонячних елементів, використовують леговані сполуки. У даній роботі здійснено синтез легованого сріблом полікристалічного стибій сульфідів Sb_2S_3 та проведено дослідження одержаних сплавів методами рентгенівського фазового аналізу та спектрального дифузного відбивання. Методом рентгенівського фазового аналізу встановлено фазовий склад синтезованих сплавів і з'ясовано, що дифрактограма сплаву $(Sb_2S_3)_{90}Ag_{10}$ містить дві системи рефлексів, що відповідають сульфідам Sb_2S_3 та $AgSbS_2$. Спектри дифузного відбивання проаналізовано з використанням функції Кубелки-Мунка та методом Тауца оцінено псевдоширину забороненої зони.

Ключові слова: халькогеніди; фазовий аналіз, спектри дифузійного відбиття.

Останнім часом значну кількість досліджень присвячено пошуку нових або вдосконаленню існуючих фотоелектричних матеріалів. Халькогеніди металів, такі як CdS , PbS , $HgTe$, $CuInS_2$, $Sb_2S_3(Te_3)$ та $Bi_2S_3(Te_3)$ [1-3], привертають все більшу увагу завдяки унікальним характеристикам, включаючи високий коефіцієнт поглинання фотонів, значний дипольний момент, здатністю до утворення твердих розчинів, оптимальну ширину забороненої зони для застосування у якості робочих елементів різноманітних пристроїв. Комбінація таких властивостей роблять дані сполуки перспективним світловим сенсориалізатором для застосування у високоефективних квантових точках, тонкоплівкових поглиначах та як протиелектроди у сонячних елементах.

Як напівпровідник р-типу, Sb_2S_3 становить особливий інтерес через високий коефіцієнт поглинання ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ у видимому спектральному діапазоні) та відносну екологічну безпечність. Однак, ефективність перетворення сонячної енергії гетеропереходів на основі Sb_2S_3 -сенсориалізованих сонячних елементів не перевищує 7,5%, що нижче, ніж у перовскітних сонячних елементів на основі галогеніду свинцю [4-7]. Зазначимо, що безсвинцеві перовскіти все ще перебувають на стадії дослідження для з'ясування можливостей їх використання у сонячних елементах. Висока ефективність таких фотоелектричних перетворювачів на основі перовскіту забезпечується у тому числі й завдяки оптимальній ширині забороненої зони ($\sim 1.6 \text{ eV}$), яка безпосередньо впливає на густину фотоструму сонячного елемента [8]. Тому, опти-

мізація забороненої зони та концентрації носіїв заряду може бути корисною для покращення продуктивності сонячного елемента на основі Sb_2S_3 . Одним із найбільш відомих методів модифікації характеристик матеріалу є його легування домішковими атомами та/або перехід до твердих розчинів.

Стибій сульфід (Sb_2S_3) – фаза з конгруентним характером плавлення (550°C) і є єдиною сполукою, що утворюється на перерізі Sb-S [9]. Sb_2S_3 характеризується питомим опором 5.3×10^6 Ом·см та концентрацією носіїв заряду $\sim 1.2 \times 10^{12}$ см⁻³. Ширина забороненої зони Sb_2S_3 варіюється у межах $1.7 \div 2.3$ eV для об'ємних, тонкоплівкових і нанокристалічних зразків [5, 10, 11].

У даній роботі здійснено синтез та дослідження легованого сріблом полікристалічного Sb_2S_3 . Проведено характеризацію одержаних сплавів методами РФА та спектроскопією дифузного відбивання.

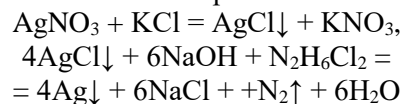
Експериментальна частина

Синтез сплаву $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{90}\text{Ag}_{10}$ системи Sb_2S_3 – Ag проведено з попередньо синтезованого Sb_2S_3 та Ag (у колоїдному стані) методом одотемпературного синтезу у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 650°C . При максимальній температурі розплави постійно перемішували та витримували на протязі 4 год, після чого різко охолоджували на повітрі. В результаті синтезу одержано об'ємний полікристалічний сплав $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{90}\text{Ag}_{10}$.

Sb_2S_3 одержували з високочистих елементарних Sb (99.999%) та S (99.9995%) взятих у відповідних стехіометричних співвідношеннях у вакуумованих кварцових ампулах методом двохтемпературного синтезу при температурі «гарячої» зони (у якій знаходився Sb) 650°C . По мірі проходження взаємодії між компонентами ампула поступово переміщувалася у «гарячу» зону та після повного закінчення взаємодії між компонентами охолоджувалася до кімнатної температури з швидкістю $50^\circ\text{C}/\text{год}$.

Ag у колоїдному стані одержували відновленням AgCl хлоридом гідразину ($\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$) у лужному середовищі (NaOH). Для одержання AgCl використано AgNO_3 та KCl.

Чистота AgNO_3 , KCl, $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ та NaOH становила не менше 99.95%. Слід зазначити, що концентрація розчинів солей складала 1 моль/л, а їх приготування здійснювали на бідистильованій воді. Відновлення проводили при температурі 80°C . Таким чином, одержання Ag проходило за наступними хімічними рівняннями:



Одержані полікристалічні зразки Sb_2S_3 та $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{90}\text{Ag}_{10}$ досліджували методами рентгенівського фазового аналізу (РФА, дифрактометр AXRD Benchtop, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, діапазон сканування кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 0.5 с експозиція) та спектроскопією дифузного відбивання (двопроменевий спектрофотометр Shimadzu UV-2600, детектори: фотопомножувач та напівпровідниковий InGaAs, спектральний діапазон: 220 – 1400 нм, крок сканування 1 нм, програмне забезпечення UVProbe). Вимірювання спектрів дифузного відбивання здійснювали з використанням інтегруючої сфери ISR-2600Plus (стандартна кювета з кварцевим віконцем для порошкоподібних зразків); еталон - BaSO_4 (наданий Shimadzu) (~100% відбивна здатність у досліджуваному спектральному діапазоні). Цифрові значення дифузного відбиття R_d визначаються як відношення інтенсивності випромінювання відбитого зразком $R_{\text{зразок}}$ по відношенню до стандарту $R_{\text{еталон}}$: $R_d = R_{\text{зразок}}/R_{\text{еталон}}$

Результати

Фазовий аналіз синтезованих сплавів здійснено шляхом порівняння експериментальних дифрактограм з розрахованими за літературними даними (Рис.1). У результаті аналізу встановлено, що синтезований Sb_2S_3 є фазово однорідним, а експериментальна дифрактограма добре узгоджується з даними [12].

Дифрактограма сплаву $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{90}\text{Ag}_{10}$ містить дві системи рефлексів: ромбічну, що відповідає Sb_2S_3 [12] та кубічну. Кубічна система рефлексів відповідає тернарному сульфіді – AgSbS_2 [13]. Дифракційні піки вихідного Ag у синтезованому сплаві не спостерігаються.

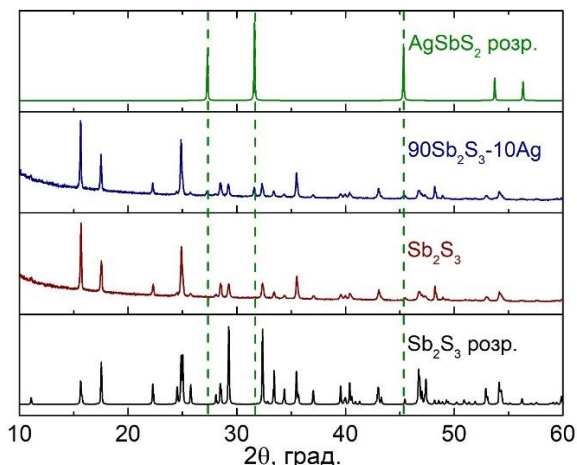


Рис. 1. Порівняння експериментальних дифрактограм Sb_2S_3 та $(Sb_2S_3)_{90}Ag_{10}$ із розрахованими за літературними даними дифрактограмами $Sb_2S_{3\text{розр.}}$, [12] та $AgSbS_{2\text{розр.}}$ [13].

Вимірювання спектрів дифузного відбивання зразків Sb_2S_3 та $(Sb_2S_3)_{90}Ag_{10}$ здійснено на мікросталічних порошках при кімнатній температурі. Відповідні порошки одержано розмелюванням в агатовій ступці з подальшим просіюванням через сита відповідної пористості, що є необхідним для забезпечення вузького розподілу частинок.

Спектри дифузного відбиття зразків Sb_2S_3 та $(Sb_2S_3)_{90}Ag_{10}$ містять три спектральні області з різними оптичними характеристиками. Спектральна область 220–660 нм характеризується сильним оптичним поглинанням для обох зразків. У діапазоні від 660 нм до 810 нм (Sb_2S_3) та 920 нм ($(Sb_2S_3)_{90}Ag_{10}$) спостерігається область різкого зростання R_d , що відповідає появі краю оптичного поглинання. У спектральному діапазоні вище згаданих довжин хвиль спостерігається область значного дифузного відбивання.

Для подальшого аналізу спектри дифузного відбивання описано функцією Кубелки-Мунка (K/S) [14]. Дана функція використовується для перетворення спектрів дифузного відбиття у спектри поглинання. Використання даного підходу дає можливість не визначати експериментально довжину шляху та коефіцієнт поглинання світла у досліджуваному зразку.

Функція Кубелки-Мунка дозволяє описати дифузне відбивання R_d через коефіцієнти поглинання (K) і розсіювання (S)

дисперсної системи, або в подальшому через коефіцієнти (α) поглинання і розсіювання (s) зразка, відповідно [14-16].

$$F_{KM}[R_d(h\nu)] = \frac{[1-R_d(h\nu)]^2}{2R_d(h\nu)} = \frac{K}{S} = \frac{\alpha}{s} \quad (1)$$

Виходячи зі співвідношення Кубелки-Мунка, коефіцієнти K і S залежать від властивостей поглинання і розсіювання матеріалу, вважаються лінійними функціями відповідних власних фізичних параметрів α і s. В той же час параметр S залежить лише від геометрії освітлення, не є змінною функцією від довжини світлової хвилі та залишається постійним при товщині зразка, що значно перевищує розмір кристалітів у зразку. Параметр K є пропорційний до α [14-16].

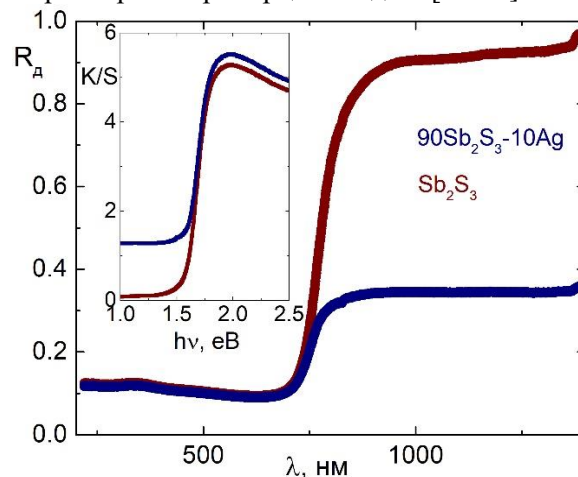


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття та спектральні залежності функції Кубелки-Мунка для (вкладка).

Для визначення ширини забороненої зони у досліджуваних зразках зручно використовувати рівняння Тауца [17, 18]:

$$(F(K/S)h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

Параметри, що входять до рівняння Тауца: абсолютна дифузна відбивна здатність (R_d) на відповідній довжині хвилі, h – постійна Планка, ν – частота, E_g – ширина забороненої зони, A – константа пропорційності. Коефіцієнт n набуває значень 2, 1/2, 2/3 і 1/3 відповідно для прямого і непрямого дозволеного, прямого і непрямого забороненого переходів [17].

Оскільки Sb_2S_3 відноситься до прямозонних матеріалів, то здійснено побудову обох залежностей $(F(K/S)h\nu)^2 = f(h\nu)$, $(F(K/S)h\nu)^{2/3} = f(h\nu)$, що характеризують переходи у прямозонних напівпровідниках (Рис. 3).

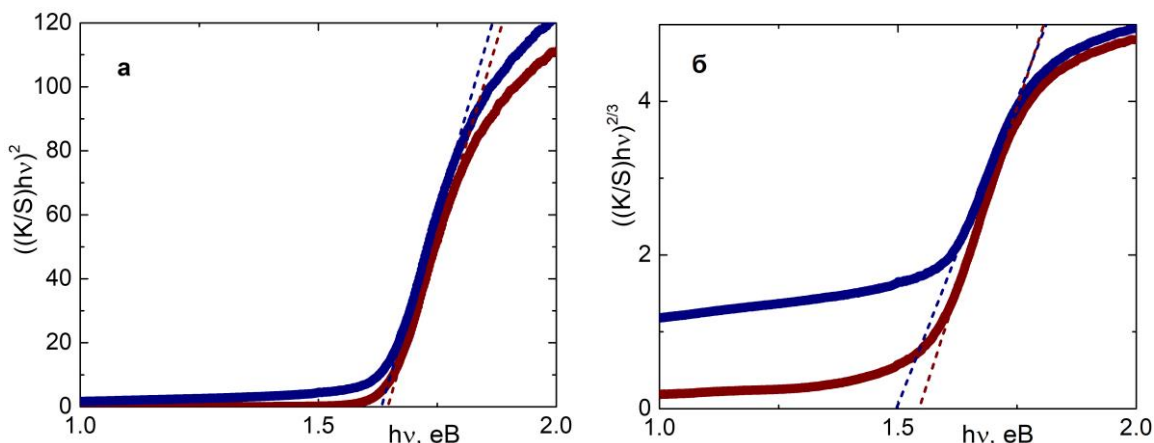


Рис. 3. Графіки Тауца для визначення механізму власного поглинання Sb_2S_3 (червона крива) та $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{90}\text{Ag}_{10}$ (синя крива) для дозволеного прямого (а) та непрямого (б) переходів.

Величина E_g визначена екстраполяцією лінійної ділянки кривої на вісь абсцис ($h\nu$) при нульовому значенні ординати [18] і отримане значення з аналізу залежності $(F(K/S)h\nu)^2$ для прямих дозволених переходів (1.65 eV) узгоджується з відомими літературними даними для Sb_2S_3 [10, 11].

Таким чином, на основі одержаних даних встановлено, що додавання срібла до стибій сульфідів веде до утворення полікристалічного двофазного сплаву $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-AgSbS}_2$, збільшення коефіцієнта поглинання у широкому спектральному діапазоні та незначної трансформації краю поглинання у порівнянні з Sb_2S_3 .

Висновки

Здійснено синтез полікристалічних сплавів Sb_2S_3 та $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{90}\text{Ag}_{10}$. Методом РФА встановлено фазовий склад синтезованих матеріалів і виявлено, що додавання срібла до стибій сульфідів веде до утворення полікристалічного двофазного сплаву $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-AgSbS}_2$. Методом дифузного відбивання з використанням функції Кубелки-Мунка та рівняння Тауца визначено значення псевдоширини забороненої зони.

Дослідження виконано за підтримки гранту № 2023.03/0013 програми "Передова наука в Україні" Національного фонду досліджень України.

Список використаних джерел

1. Pan Z., Mora-Sero I., Shen Q., Zhang H., Li Y., Zhao K., Wang J., Zhong X., Bisquert J. High efficiency "green" quantum dot solar cells. *J. Am.*

Chem. Soc. 2014, 136, 9203–9210. Doi: 10.1021/ja504310w.

2. Wedemeyer H., Michels J., Chmielowski R., Bourdais S., Muto T., Sugiura M., Dennler G., Bachmann J. Nanocrystalline solar cells with an antimony sulfide solid absorber by atomic layer deposition. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 67–71. Doi: 10.1039/C2EE23205G.

3. Ho S., Sahaya Anand T.J. A review of chalcogenide thin films for solar cell applications. *Indian Journal of Science and Technology.* 2015. 8. 12. Doi: 10.17485/ijst/2015/v8i12/67499.

4. Ito S., Tsujimoto K., Nguyen D.-C., Manabe K., Nishino H. Doping effects in Sb_2S_3 absorber for full-inorganic printed solar cells with 5.7% conversion efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2013, 38, 16749–16754. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.069.

5. Choi, Y. C.; Lee, D. U.; Noh, J. H.; Kim, E. K.; Seok, S. I. Highly improved Sb_2S_3 sensitized-inorganic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy. *Advanced Functional Materials,* 24(23):3587–3592, 2014.

6. Messina S., Nair M., Nair P. Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells. *Thin Solid Films.* 2007. 515, 5777–5782. Doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.155.

7. Nair M.T.S., Peña Y., Campos J., García V.M., Nair P.K. Chemically deposited Sb_2S_3 and $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ thin films. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 2113–2120. Doi: 10.1149/1.1838605.

8. Quarti C., Mosconi E., Ball J., M., D'Innocenzo V., Tao C., Pathak S., Snaith H.J., Petrozza A., De Angelis F. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 155–163. Doi: 10.1039/C5EE02925B.

9. ASM International Handbook Committees. ASM handbook. Vol.3, Alloy phase diagrams (8th Edition). Materials Park, Ohio: ASM International, 1992, P. 1741.
10. Zaki S.A., Abd-Elrahman M.I., Abu-Sehly A.A., Optical and electrical properties of amorphous Sb_2S_3 thin films: Effect of the film thickness. *J. Non-Cryst. Sol.* 2021, 552, 120318. Doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120318.
11. Shang M.H., Zhang J., Wei S., Zhu Y., Wang L., Hou H., Wu Y., Fujikawa T., Ueno N. Bi-doped Sb_2S_3 for low effective mass and optimized optical properties. *J. Mater. Chem. C.* 2016, 4, 5081–5090. Doi: 10.1039/C6TC00513F.
12. Kyono A., Kimata M. Structural variations induced by difference of the inert pair effect in the stibnite-bismuthinite solid solution series $(\text{Sb}, \text{Bi})_2\text{S}_3$. *Am. Miner.* 2004, 89, 932–940. Doi: 10.2138/am-2004-0702.
13. Hoda S.N., Chang L.L.Y. Phase relations in the systems $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$. *Am. Miner.* 1975, 60, 621–633.
14. Philips-Invernizzi B., Dupont D., Caze C. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. *Opt. Eng.* 2001, 40, 1082–1092. Doi: 10.1117/1.1370387.
15. Yang L., Miklavcic S.J. Revised Kubelka–Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media. *J. Opt. Soc. Am. A.* 2005, 22, 1866–1873. Doi: 10.1364/JOSAA.22.001866.
16. Alcaraz de la Osa R., Iparragirre I., Ortiz D., Saiz J.M. The extended Kubelka–Munk theory and its application to spectroscopy. *ChemTexts.* 2020, 6, 2. Doi: 10.1007/s40828-019-0097-0.
17. Gesesse G.D., Gomis-Berenguer A., Barthe M.F., Ania C.O. On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2020, 398, 112622. Doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112622.
18. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B.* 1996, 2, 627–637. Doi: 10.1002/pssb.19660150224.

Стаття надійшла до редакції: 29.10.2024

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE Sb_2S_3 AND $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{90}\text{Ag}_{10}$

¹Pogodin A.I., ^{1,2}Filep M.J., ¹Studeniyak Ya.I., ³Gomonnai A.V.

¹*Uzhhorod National University, Pidgirna Str. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,*

²*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education, Kossuth Sq. 6, 90200, Beregovo, Ukraine*

³*Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Universytetska Str., 21, 88017, Uzhhorod, Ukraine
artempogodin88@gmail.com*

Recently, much research has been devoted to finding new or improving existing photovoltaic materials. P-metal chalcogenides are attracting increasing attention due to their unique properties, including high photon absorption coefficient, significant dipole moment, optimal band gap and the ability to form solid solutions. To optimize the electrical parameters (band gap, concentration of charge carriers) in order to improve the performance of solar cells, the formation of doped compounds is used. In the present work, the synthesis and study of silver-doped polycrystalline Sb_2S_3 was carried out. The obtained alloys were characterized by X-ray diffraction and diffuse reflectance spectroscopy. The phase composition of the synthesized alloys was determined by X-ray diffraction method. The powder patterns of the $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{90}\text{Ag}_{10}$ alloy contains two systems of reflexes: those corresponding to the Sb_2S_3 and ternary AgSbS_2 phases. The optical parameters of the synthesized materials were studied by diffuse reflectance spectroscopy method. The diffuse reflectance spectra were analyzed using the Kubelka-Munk function. The pseudogap was determined using the Tauc method.

Keywords: chalcogenides; phase analysis, diffuse reflectance spectra.

References

1. Pan Z., Mora-Sero I., Shen Q., Zhang H., Li Y., Zhao K., Wang J., Zhong X., Bisquert J. High efficiency "green" quantum dot solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 9203–9210. Doi: 10.1021/ja504310w.
2. Wedemeyer H., Michels J., Chmielowski R., Bourdais S., Muto T., Sugiura M., Dennler G., Bachmann J. Nanocrystalline solar cells with an antimony sulfide solid absorber by atomic layer deposition. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 67–71. Doi: 10.1039/C2EE23205G.
3. Ho S., Sahaya Anand T.J. A review of chalcogenide thin films for solar cell applications. *Indian Journal of Science and Technology.* 2015, 8, 12. Doi: 10.17485/ijst/2015/v8i12/67499.
4. Ito S., Tsujimoto K., Nguyen D.-C., Manabe K., Nishino H. Doping effects in Sb_2S_3 absorber for full-inorganic printed solar cells with 5.7% conversion efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2013, 38, 16749–16754. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.069.
5. Choi, Y. C.; Lee, D. U.; Noh, J. H.; Kim, E. K.; Seok, S. I. Highly improved Sb_2S_3 sensitized-inorganicorganic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy. *Advanced Functional Materials*, 24(23):3587–3592, 2014.
6. Messina S., Nair M., Nair P. Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells. *Thin Solid Films.* 2007, 515, 5777–5782. Doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.155.
7. Nair M.T.S., Peña Y., Campos J., García V.M., Nair P.K. Chemically deposited Sb_2S_3 and Sb_2S_3 -CuS thin films. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 2113–2120. Doi: 10.1149/1.1838605.
8. Quarti C., Mosconi E., Ball J., M., D'Innocenzo V., Tao C., Pathak S., Snaith H.J., Petrozza A., De Angelis F. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 155–163. Doi: 10.1039/C5EE02925B.
9. ASM International Handbook Committees. ASM handbook. Vol.3, Alloy phase diagrams (8th Edition). Materials Park, Ohio: ASM International, 1992, P. 1741.
10. Zaki S.A., Abd-Elrahman M.I., Abu-Sehly A.A., Optical and electrical properties of amorphous Sb_2S_3 thin films: Effect of the film thickness. *J. Non-Cryst. Sol.* 2021, 552, 120318. Doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120318.
11. Shang M.H., Zhang J., Wei S., Zhu Y., Wang L., Hou H., Wu Y., Fujikawa T., Ueno N. Bi-doped Sb_2S_3 for low effective mass and optimized optical properties. *J. Mater. Chem. C.* 2016, 4, 5081–5090. Doi: 10.1039/C6TC00513F.
12. Kyono A., Kimata M. Structural variations induced by difference of the inert pair effect in the stibnite-bismuthinite solid solution series $(\text{Sb,Bi})_2\text{S}_3$. *Am. Miner.* 2004, 89, 932–940. Doi: 10.2138/am-2004-0702.
13. Hoda S.N., Chang L.L.Y. Phase relations in the systems $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$. *Am. Miner.* 1975, 60, 621–633.
14. Philips-Invernizzi B., Dupont D., Caze C. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. *Opt. Eng.* 2001, 40, 1082–1092. Doi: 10.1117/1.1370387.
15. Yang L., Miklavcic S.J. Revised Kubelka–Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media. *J. Opt. Soc. Am. A.* 2005, 22, 1866–1873. Doi: 10.1364/JOSAA.22.001866.
16. Alcaraz de la Osa R., Iparragirre I., Ortiz D., Saiz J.M. The extended Kubelka–Munk theory and its application to spectroscopy. *ChemTexts.* 2020, 6, 2. Doi: 10.1007/s40828-019-0097-0.
17. Gesesse G.D., Gomis-Berenguer A., Barthe M.F., Ania C.O. On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2020, 398, 112622. Doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112622.
18. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B.* 1996, 2, 627–637. Doi: 10.1002/pssb.19660150224.