

УДК 546.57+546.289+546.18+546.22+54.03+538.98

¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с., ¹Погодін А.І., к.х.н., с.н.с., ^{1,2}Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с., ¹Поп М.М., к.фіз.-мат. н., доц., ¹Шендер І.О., Phd, с.н.с., ¹Гаврильцо Г.Ю., асп., ¹Кохан О.П., к.х.н., доц., ³Марійчук Р.Т., к.х.н., доц.

ЕЛІПСОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$

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

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

³Пряшівський університет, Пряшів, 08116, Словаччина
e-mail: tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

Дана робота присвячена дослідженню фізичних характеристик монокристалічних зразків твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$), а саме вивченню впливу гетеровалентного катіонного заміщення $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ на оптичні властивості твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$. Монокристали твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ вирощені методом спрямованої кристалізації з розплаву. Спеціально підготовлені зразки отриманих монокристалів твердих розчинів досліджені методом спектральної еліпсометрії. Спектральні залежності показника заломлення характеризуються нелінійністю з максимумом у спектральному діапазоні ~645 - 820 нм. Встановлено, що гетеровалентне катіонне заміщення в межах аніонної підгратки у твердих розчинах $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ призводить до монотонного нелінійного зростання показника заломлення n від 2.58 ($x = 0$) до 2.75 ($x = 1$). Отримані значення показника заломлення використовували для опису оптичних параметрів з використанням рівняння Вемпла-Ді Доменіко. Встановлені значення оптичної ширини забороненої зони E_g (1.38÷2.22 еВ) дозволяють припустити, що монокристалічні зразки твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ можуть бути використані як перспективні матеріали для сонячної енергетики.

Ключові слова: аргіродити; тверді розчини; монокристали; оптичні властивості; оптична ширина забороненої зони.

Останні дослідження оптичних властивостей нанокристалів та композитів тіостанату аргентуму Ag_8SnS_6 [1-5] ($E_g=1.24-1.41$ еВ) вказують на перспективність застосування тернарних та тетрарних халькогенідів срібла зі структурою аргіродиту як матеріалів у фотоелектричних перетворювачах, фотоанодах і фотокаталізаторах. Тіостанат аргентуму Ag_8SnS_6 є структурним аналогом вихідного аргіродиту Ag_8GeS_6 [6]. Попередні дослідження тернарних тіо аргіродитів германію та фосфору Ag_8GeS_6 і Ag_7PS_6 показали на приналежність їх до прямозонних провідників з шириною забороненої зони в межах 1.4 еВ для Ag_8GeS_6 і 1.92 еВ для Ag_7PS_6 [7-10]. Для розширення

функціональних параметрів тернарних фаз активно використовується модифікація хімічного складу [11].

У зв'язку з цим метою даного дослідження є вивчення впливу гетеровалентного катіонного заміщення $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ на оптичні властивості твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$).

Експериментальна частина

З використанням високочутливого і точного оптичного методу дослідження, спектральної еліпсометрії, що базується на вивченні зміни стану поляризації світла після взаємодії його з поверхнею, вивчено оптичні характеристики спеціально підготовлених

монокристалічних зразків твердих розчинів складу $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$). Монокристалічні зразки твердих розчинів отримані прямим одотемпературним методом з розчину розплаву, детально метод описано в роботі [12]. Подальша підготовка зразків для досліджень потребувала точної механічної обробки для досягнення плоскопаралельної форми товщиною 0.2 мм, з поліруванням досліджуваної поверхні до оптичної якості.

Дисперсію показника заломлення n досліджували за допомогою спектрального еліпсометра HORIBA Smart SE в спектральному діапазоні 440–1000 нм при куті падіння 70° (дисперсію n , у спектральному діапазоні 1000–1500 нм розраховано з використанням функції Коші). Розрахунок дисперсії показника заломлення n та коефіцієнту екстинкції k проводили в програмі AutoSoft з використанням моделі Drude + Tauc Lorenz.

Результати

Встановлено нелінійну поведінку спектральних залежностей дисперсії показника заломлення n (рис.1.) у спектральному діапазоні $\sim 470 - 590$ нм, що відповідає наявності прогину вниз для всіх складів зразків твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$).

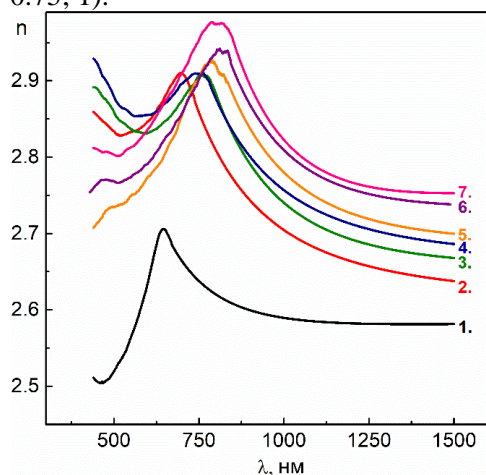


Рис. 1. Спектральна залежність показників заломлення n монокристалів твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$: 1. – Ag_7PS_6 , 2. – $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$, 3. – $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$, 4. – $\text{Ag}_{7.33}\text{P}_{0.67}\text{Ge}_{0.33}\text{S}_6$, 5. – $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_6$, 6. – $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}\text{S}_6$, 7. – Ag_8GeS_6 .

При збільшенні довжини хвилі, у спектральному діапазоні $\sim 645 - 820$ нм (рис.1.) на спектральних залежностях показника заломлення n спостерігається наявність максимуму, що знаходиться у області краю оптичного поглинання. Така тенденція характерна для всіх досліджуваних складів твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$).

З спектральних залежностей показника заломлення n із використанням функції Коші отримано концентраційну залежність показника заломлення (рис.2.). Встановлено, що гетеровалентне катіонне заміщення $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ призводить до монотонного нелінійного зростання показника заломлення n від 2.58 (Ag_7PS_6) до 2.75 (Ag_8GeS_6) (рис.2.).

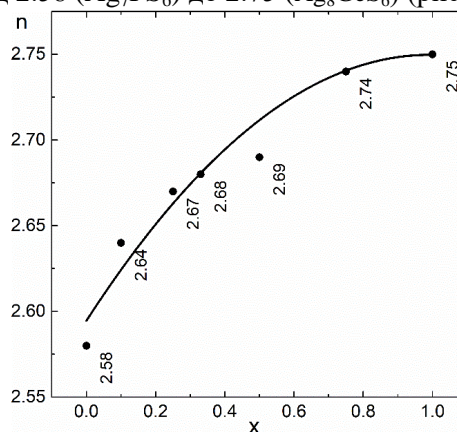


Рис. 2. Концентраційна залежність показника заломлення n монокристалів твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$.

Рівняння Вемпла-Ді Доменіко (WD)

(1):

$$n^2(E) - 1 = \frac{E_d^{\text{WD}} E_0^{\text{WD}}}{(E_0^{\text{WD}})^2 - E^2} \quad (1),$$

де E_0^{WD} - енергія одного осцилятора, E_d^{WD} - енергія дисперсії [12] використано для обробки спектральних залежностей показника заломлення n (рис.1.). Дане рівняння коректно застосовувати у випадку дослідження дисперсії показника заломлення в області пропускання, що знаходиться в більш низько енергетичній області (у довгохвильовій області відносно E_g), ніж значення ширини забороненої зони E_g [14]. Рівняння Вемпла-Ді Доменіко (WD) описує дисперсію показника заломлення n , за рахунок взаємозв'язку між показником заломлення та значенням оптичної ширини забороненої зони E_g . Енергія дисперсії E_d^{WD}

пов'язана з міжзонними оптичними переходами та зі змінами структурного впорядкування / розупорядкування матеріалу такими як іонність, аніонна валентність та координаційне число матеріалу.

У підході одноосциляторної моделі встановлено ряд оптичних параметрів твердих розчинів таких як значенням оптичної ширини забороненої зони E_g ,

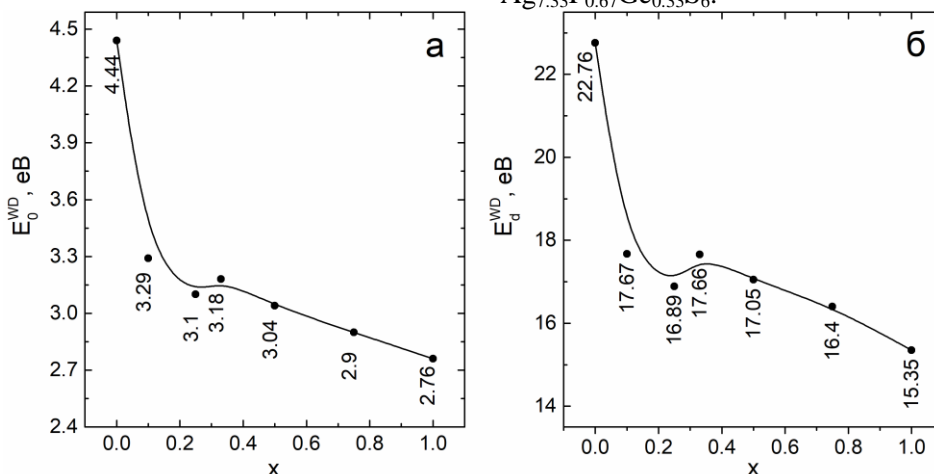


Рис. 3. Концентраційні залежності енергії одного осцилятора E_0^{WD} (а) та енергії дисперсії E_d^{WD} (б) монокристалів твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$.

з використанням відомого співвідношення $E_0^{WD} \approx 2E_g^{WD}$ [15], оцінено значення ширини забороненої зони (рис.4.) та встановлено монотонне зменшення її значення при зростанні вмісту германію у твердих розчинах $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$.

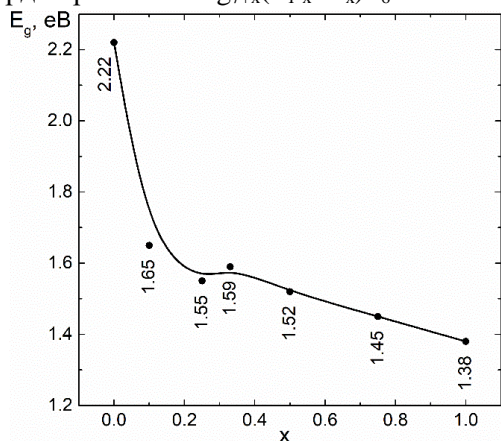


Рис. 4. Концентраційна залежність оптичної ширини забороненої зони твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$

Модель Вемпла-Ді Доменіко (WD) використана для розрахунку значення статичного показника заломлення n_0^{WD} :

енергія дисперсії E_d^{WD} , статичний показник заломлення n_0^{WD} та іонність f_i^{WD} (рис.3, 4).

Встановлено, що такі параметри як енергія одного осцилятора E_0^{WD} , енергія дисперсії E_d^{WD} в процесі гетеровалетного катіонного $P^{+5} \rightarrow Ge^{+4}$ заміщення характеризуються тенденцією до монотонного зменшення (рис.3.) з незначним максимумом для твердого розчину складу $Ag_{7.33}P_{0.67}Ge_{0.33}S_6$.

$$n_0^{WD} = \left[1 + \frac{E_d^{WD}}{E_n^{WD}} \right]^{1/2} \quad (2)$$

та іонності f_i^{WD} :

$$f_i^{WD} = \left[\frac{E_0^{WD}}{E_n^{WD}} \right]^{1/2} \quad (3)$$

для монокристалів твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$. Встановлено, що значення статичного показника заломлення n_0^{WD} (~2.54) та іонності f_i^{WD} (0.42) практично не змінюються у всьому концентраційному інтервалі.

Висновки

Застосовуючи рівняння Вемпла-Ді Доменіко, визначено енергії дисперсії E_d^{WD} та енергію одного осцилятора E_0^{WD} для оцінки ширини забороненої зони E_g^{WD} твердих розчинів складу $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.33; 0.5; 0.75; 1$). Значення отриманих оптичних параметрів зменшуються при гетеровалетному катіонному заміщенні $P^{+5} \rightarrow Ge^{+4}$.

Список використаних джерел

- Adekoaya J.A., Khan M.D., Mlowe S., Revaprasadu N. Canfieldite Ag_8SnS_6 nanoparticles with high light absorption coefficient and quantum yield. *Mater. Chem. Phys.* 2023, 299, 127456. Doi:10.1016/j.matchemphys.2023.127456.
- Wang C.C., Luo J., Liu Z.Z., Sun S.H., Zhu Y., Hu Y.M. High photocatalytic activity of $\text{ZnS}@Ag_8\text{SnS}_6$ nanocomposites: Preparation and investigation. *Mater. Lett.* 2022, 318, 132213. Doi:10.1016/j.matlet.2022.132213.
- Boon-on P., Aragaw B.A., Lee C.-Y., Shi J.-B., Lee M.-W. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Adv.* 2018, 8, 39470–39476. Doi:10.1039/C8RA08734B.
- Lee K.Y., Cheng K.W., Chemical synthesis of orthorhombic Ag_8SnS_6 /zinc oxide nanorods photoanodes for photoelectrochemical salt-water splitting. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021, 32, 10532–10548. Doi:10.1007/s10854-021-05709-9.
- Yeh L.-Y., Cheng K.-W. Modification of Ag_8SnS_6 Photoanodes with Incorporation of Zn Ions for Photo-Driven Hydrogen Production. *Catalysts.* 2021, 11, 363. Doi:10.3390/catal11030363.
- Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites - a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241–248. Doi:10.1016/0025-5408(79)90125-9.
- Bletska D.I., Studenyak I.P., Vakulchak V.V., Lukach A.V. Electronic structure of Ag_8GeS_6 , *Semicond. Phys. Quantum. Electron. Optoelectron.* 2017, 20, 19–25. Doi:10.15407/spqeo20.01.019.
- Li Z., Liu C., Zhang X., Zhang Z., Guo W., Shen L., Zhang L., Long Y. An easily prepared Ag_8GeS_6 nanocrystal and its role on the performance enhancement of polymer solar cells, *Org. Electron.* 2017, 45, 247–255. Doi:10.1016/j.orgel.2017.03.029.
- Bendorius R., Iržikevičius A., Kinduryš A., Tsvetkova E.V. The absorption spectra of $\text{Ag}_8\text{M}^{\text{IV}}\text{Se}_6$ and Ag_8GeX_6 . *Phys. Status Solidi A.* 1975, 28, K125–K127. Doi:10.1002/pssa.2210280245.
- Pogodin A.I., Pop M.M., Shender I.A., Filep M.J., Malakhovska T.O., Vakulchak V.V., Kokhan O.P., Bletska D., Rubish V.M., Lisý V., Tóthová J. Band structure and optical properties of low temperature modification of Ag_7PS_6 single crystal. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2023, 34, 1508. Doi:10.1007/s10854-023-10916-7.
- Студеньак І.П., Краньчец М., Курик М.В. Оптика розупорядкованих середовищ. Ужгород: Говерла, 2008. С. 224.
- Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П. Вирощування монокристалів твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$). *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2022, 2(48), 5–9. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.5-9.
- Wemple S.H., Di Domenico M. Behaviour of the dielectric constant in covalent and ionic materials. *Phys. Rev. B.* 1971, 3, 1338–1352. Doi: 10.1103/PhysRevB.3.1338.
- Vyatkin S.I., Romanyuk A.N., Gotra Z.Y., Romanyuk O.V., Wójcik W., Romaniuk R., Amirgaliyev Y., Assembay A. Offsetting, relations, and blending with perturbation functions. *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High Energy Physics Experiments 2017.* SPIE, 2017, 104452B. Doi: 10.1117/12.2280983.
- Tanaka K. Optical properties and photoinduced changes in amorphous As-S films. *Thin Solid Films.* 1980, 66, 271–279. Doi: 10.1016/0040-6090(80)90381-8.

Стаття надійшла до редакції:

ELLIPSOMETRIC STUDIES OF $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ SINGLE CRYSTALLINE SOLID SOLUTIONS

¹Malakhovska T.O., ^{1,2}Pogodin A.I., ^{1,2}Filep M.J., ¹Pop M.M., ¹Shender I.O., ¹Havryltso H.Yu., ¹Kokhan O.P., ³Mariychuk R.T.

¹Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,

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

³University of Presov, 17th November 1, Presov, 08116, Slovakia
tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

The present work is aimed to the study of the physical characteristics of single crystal samples of $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ solid solutions ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.33, 0.5, 0.75, 1$). Single crystals of $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ solid solutions were grown by the method of directional crystallization from the melt.

Specially prepared samples of the grown single crystals of $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ solid solutions were studied by spectral ellipsometry method. The spectral dependences of the refractive index are characterized by nonlinearity with a maximum in the spectral range $\sim 645\text{--}820$ nm. It has been found that cationic substitution in $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ solid solutions lead to a monotonic nonlinear increase in the refractive index n from 2.58 ($x = 0$) to 2.75 ($x = 1$). The obtained values of the refractive index were used to describe the optical parameters using the Wemple-DiDomenico equation. It was found that parameters of Wemple-DiDomenico model – the energy of a single oscillator, the dispersion energy are characterized by a tendency to monotonous decrease in the process of heterovalent cationic $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ substitution. The established values of the optical band gap E_g suggest that single crystal samples of $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ solid solutions can be used as promising materials for solar energy.

Keywords: argyrodites; solid solutions; single crystal; optical properties; optical bandgap.

References

1. Adekoya J.A., Khan M.D., Mlowe S., Revaprasadu N. Canfieldite Ag_8SnS_6 nanoparticles with high light absorption coefficient and quantum yield. *Mater. Chem. Phys.* 2023, 299, 127456. Doi:10.1016/j.matchemphys.2023.127456.
2. Wang C.C., Luo J., Liu Z.Z., Sun S.H., Zhu Y., Hu Y.M. High photocatalytic activity of $\text{ZnS}@ \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ nanocomposites: Preparation and investigation. *Mater. Lett.* 2022, 318, 132213. Doi:10.1016/j.matlet.2022.132213.
3. Boon-on P., Aragaw B.A., Lee C.-Y., Shi J.-B., Lee M.-W. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Adv.* 2018, 8, 39470–39476. Doi:10.1039/C8RA08734B.
4. Lee K.Y., Cheng K.W., Chemical synthesis of orthorhombic Ag_8SnS_6 /zinc oxide nanorods photoanodes for photoelectrochemical salt-water splitting. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021, 32, 10532–10548. Doi:10.1007/s10854-021-05709-9.
5. Yeh L.-Y., Cheng K.-W. Modification of Ag_8SnS_6 Photoanodes with Incorporation of Zn Ions for Photo - Driven Hydrogen Production. *Catalysts.* 2021, 11, 363. Doi:10.3390/catal11030363.
6. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites - a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241–248. Doi:10.1016/0025-5408(79)90125-9.
7. Bletska D.I., Studenyak I.P., Vakulchak V.V., Lukach A.V. Electronic structure of Ag_8GeS_6 , Semicond. Phys. *Quantum. Electron. Optoelectron.* 2017, 20, 19–25. Doi:10.15407/spqeo20.01.019.
8. Li Z., Liu C., Zhang X., Zhang Z., Guo W., Shen L., Zhang L., Long Y. An easily prepared Ag_8GeS_6 nanocrystal and its role on the performance enhancement of polymer solar cells, *Org. Electron.* 2017, 45, 247–255. Doi:10.1016/j.orgel.2017.03.029.
9. Bendorius R., Iržiķevičius A., Kinduryš A., Tsvetkova E.V. The absorption spectra of $\text{Ag}_8\text{M}^{\text{IV}}\text{Se}_6$ and Ag_8GeX_6 . *Phys. Status Solidi A.* 1975, 28, K125-K127. Doi:10.1002/pssa.2210280245.
10. Pogodin A.I., Pop M.M., Shender I.A., Filep M.J., Malakhovska T.O., Vakulchak V.V., Kokhan O.P., Bletska D., Rubish V.M., Lisý V., Tóthová J. Band structure and optical properties of low temperature modification of Ag_7PS_6 single crystal. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2023, 34, 1508. Doi:10.1007/s10854-023-10916-7.
11. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kurik M.V. Optics of disordered matter. Uzhhorod: Hoverla, 2008. S. 224 (in Ukr.).
12. Filep M.I., Pohodin A.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P. Vyroshchuvannia monokystaliv tverdykh rozchyniv $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$). *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia.* 2022, 2(48), 5–9. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.5-9 (in Ukr.).
13. Wemple S.H., Di Domenico M. Behaviour of the dielectric constant in covalent and ionic materials. *Phys. Rev. B.* 1971, 3, 1338–1352. Doi: 10.1103/PhysRevB.3.1338.
14. Vyatkin S.I., Romanyuk A.N., Gotra Z.Y., Romanyuk O.V., Wójcik W., Romaniuk R., Amirgaliyev Y., Assembay A. Offsetting, relations, and blending with perturbation functions. *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High Energy Physics Experiments 2017.* SPIE, 2017, 104452B. Doi: 10.1117/12.2280983.
15. Tanaka K. Optical properties and photoinduced changes in amorphous As-S films. *Thin Solid Films.* 1980, 66, 271–279. Doi: 10.1016/0040-6090(80)90381-8.