

I.B. Семків

## Структурні та оптичні властивості $b\zeta$ -фази $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Національний університет "Львівська політехніка", кафедра фізики, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013,  
Україна, e-mail: [Semkiv.Igor.5@gmail.com](mailto:Semkiv.Igor.5@gmail.com)

Проведено енергодисперсійний аналіз елементного складу  $b\zeta$  фази аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . На отриманому спектрі проявляються тільки піки елементів, що відносяться до  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Отримано добре узгоджені виміряних та теоретично розрахованих спектрів оптичного поглинання  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Визначено ширину забороненої зони аргіродиту. Проведено моделювання кристалічної структури  $b\zeta\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  та розрахунок міжатомних відстаней.

**Ключові слова:** аргіродит, халькогеніди, енергодисперсійний аналіз, оптичне поглинання, кристалічна структура.

Стаття постуила до редакції 12.03.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

### Вступ

Через обмеженість енергетичних ресурсів Землі особлива увага науковців останнім часом звернена на матеріали з високими фотовольтаїчними параметрами та, зокрема, здатними до резистивного перемикавання. До таких матеріалів можна віднести багатокомпонентні халькогеніди: Cu-In-Ga-Se [1], Cu-Zn-Sn-S [2-4], Ag-Zn-Sn-S [5] для фотоперетворювачів та халькогеніди зі змінною фазою [6] для комірок резистивного перемикавання. Щодо останніх у переліку матеріалів, то тут особливе місце займають аргіродити - потрійні халькогеніди групи  $A^I B^IV C^VI$ .

Сполука  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , що є прямозонним напівпровідником [7] з високим оптичним коефіцієнтом поглинання, цікавий своєю змішаною (іонно-електронною) провідністю, в якій іонна компонента здійснюється через катіони срібла  $\text{Ag}^+$ , та низькотемпературним фазовим переходом [8].

Аргіродит  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  кристалізується у орторомбічній сингонії з просторовою групою симетрії  $Pmn2_1$ . Першо принципі розрахунки зонно-енергетичної структури показали, що зона провідності в основному сформована  $d$  станами Ag, а зона провідності переважно  $p$  станами Ag з внеском  $p$  станів Sn і Se [7]. Згідно теоретико-групового аналізу  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  характеризується 90 коливними модами, три з яких є акустичними, а усі інші оптичними [9].

Метою даної роботи є експериментальні дослідження та теоретичні розрахунки структурних та оптичних параметрів аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  для

його подальшого використання в пристроях електроніки та іоніки твердого тіла.

### I. Методика досліджень

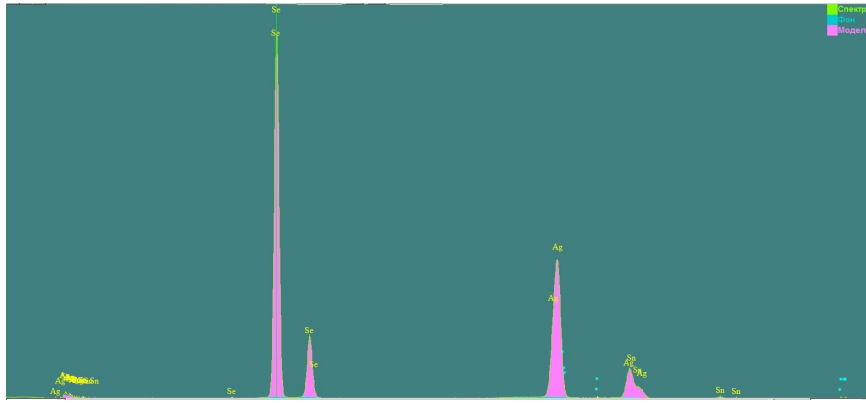
Аргіродит  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  отримували шляхом прямого сплавлення елементарних срібла, олова та селену високої чистоти. Наважку матеріалів проводили у відповідних стехіометричних співвідношеннях, відповідно сполуці  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Синтез вакуумованої ампули проводився в однозонній печі з нагріванням до 1050 К. Нагрівання супроводжувалось трьома температурними витримками (500, 550, 720 К) для плавлення селену, синтезу подвійних сполук  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}_2$  та синтезу потрійної сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  відповідно [7].

Елементний склад отриманої сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  було проведено методом енерго-дисперсійного аналізу на енергодисперсійному рентгенофлуоресцентному аналізаторі "EXPERT 3L". Вимірювання проводились при кімнатній температурі з часом експозиції 300 с. Зразок під час дослідження знаходився в атмосфері гелію.

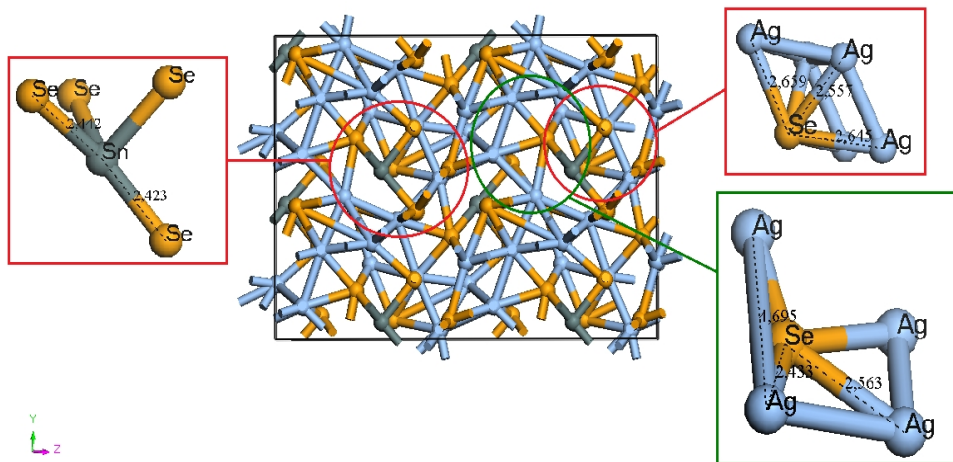
Оптичні спектри поглинання  $\alpha(\lambda)$  сполуки аргіродиту в діапазоні довжин хвиль 900 – 1800 нм отримано за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV3600.

Теоретичні розрахунки оптичного поглинання та структури аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  проводили за допомогою теорії функціонала щільності.

Для опису псевдохвильових функцій було



**Fig. 1.** Energy Dispersive X-ray Spectrum of synthesized  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$



**Fig. 2.** Crystal structure of  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$   $bC$  phase in  $YZ$  plane.

використано базис плоских хвиль. При цьому максимальна кінетична енергія врахованих плоских хвиль становили 300 еВ [7].

Повну електронну енергію кристала визначали самоузгоджено в наближенні функціонала електронної щільності. Електронна енергія і щільність визначалась із рівняння Кона-Шема.

Для іонних потенціалів використовували ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [11]. Для врахування обмінно-кореляційних ефектів використовували наближення GGA (PBE) [12, 13]. Розподіл зарядової густини розраховано методом спеціальних точок [14] демпфування заряду.

Використовуючи отримані теоретичні параметри ґратки та приведені результати зонної структури кристалу  $\beta'$ - фази  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  у роботі [7], приведено результати експериментальних та теоретичних розрахунків краю власного поглинання, та проаналізовано природу його походження.

## II. Результати досліджень

Результати дослідження елементного складу плівок за допомогою енергодисперсійного аналізу представлені на рис. 1.

Енергодисперсійний аналіз показує наявність у сполуці тільки срібла, олова та селену з масовим вмістом елементів, що відповідає стехіометричному складу  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .

Відомо, що  $\beta'$ - $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  належить до просторової групи  $Pnm2_1$ . Результати моделювання кристалічної структури даного аргіродиту подана на рис. 2. Структура представлена в площині  $YZ$ .

Встановлено два характерні типи зв'язку для атомів Se які формують структуру кристалу:

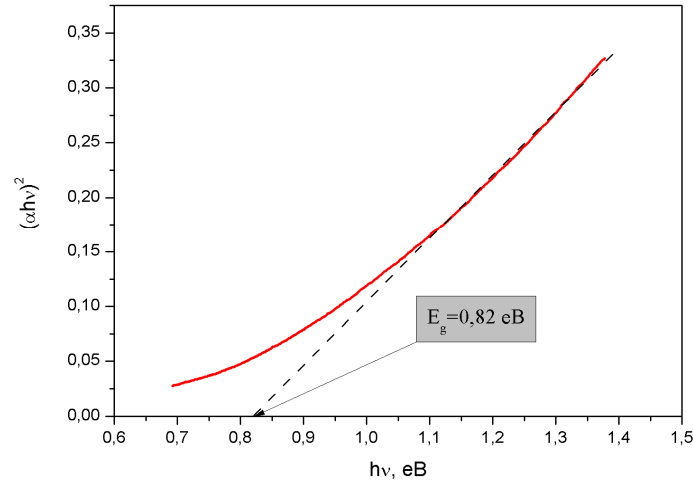
1. Перший тип встановлює зв'язок атомів Se з атомами Ag.
2. Інший тип з'єднання – це зв'язок атомів Se з Sn, при якому атоми Ag знаходяться дещо віддалено.

Приведені на рис. 2 теоретично розраховані міжатомні відстані добре узгоджуються із експериментальними результатами роботи [15].

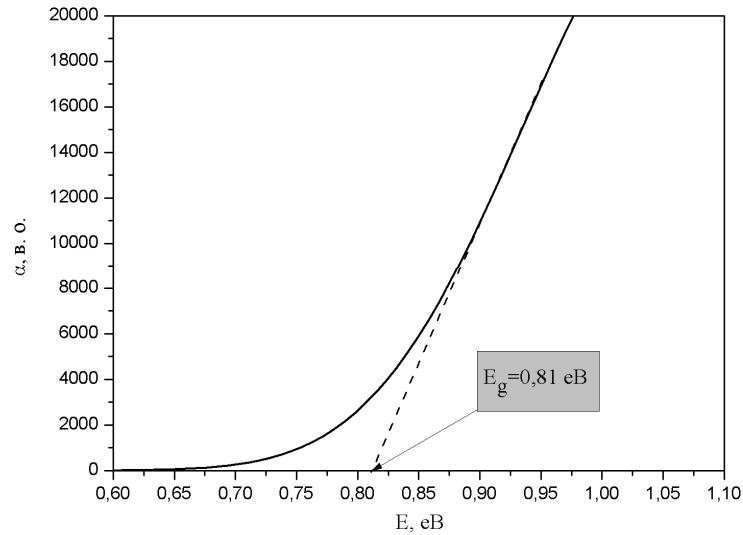
Для визначення ширини забороненої зони побудовано спектральну залежність поглинання в координатах  $(\alpha \cdot hv)^{2n}$  від  $hv$  та екстрапольовано лінійну частину графіка прямою до перетину з віссю енергій. Оскільки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  належить до прямозонних напівпровідників, тому для нього  $n = 1$ .

На спектральній залежності поглинання плівок  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  спостерігається наявність краю фундаментального поглинання (рис. 3.). Екстраполяцією лінійних ділянок кривої до перетину з віссю енергій встановлено оптичну ширину забороненої зони аргіродиту, що становить 0,82 еВ. Лінійний характер залежності  $(\alpha \cdot hv)^2$  від  $hv$  в інтервалі 1,1–1,4 еВ вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними переходами, що підтверджує літературні дані [7, 10].

Основний тип переходів, які характеризують



**Fig. 3.** Experimental absorption spectral dependence  $(\alpha \cdot hv)^2$  vs.  $hv$ .



**Fig. 4.** Theoretically calculated fundamental absorption edge of  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$   $b\epsilon$  phase using operator "scissor" (0.37 eV).

заборонену щілину,  $\epsilon p \rightarrow s$  переходи. Узгодженість експериментальних даних (рис. 3) та теоретичних (рис. 4) розрахунків дає підстави вважати, що вибрана модель коректно описує оптичні та структурні параметри приведенного кристалу.

## Висновки

Проведено дослідження елементного складу низькотемпературної  $b\epsilon$  фази аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . На енергодисперсійному спектрі проявляються піки тільки Ag, Sn та Se, що підтверджує чистий синтез

аргіродиту. Проведено експериментальні вимірювання та теоретичні розрахунки спектрів оптичного поглинання кристалу  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , які показали добру узгодженість. З положення краю оптичного поглинання було визначено ширину забороненої зони аргіродиту, що становить 0,82 eB та 0,81 eB для експериментальних та теоретичних результатів відповідно. Проведено моделювання кристалічної структури  $b\epsilon$  фази  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  у площині YZ та розрахунок міжатомних відстаней, що добре узгоджуються з експериментальними результатами.

**Семків I.B.** - аспірант кафедри фізики

- [1] T. Sidali, A. Duchatelet, E. Chassaing, D. Lincot, Thin Solid Films 582, 69 (2015).
- [2] Ahmet Tombak, Yusuf Selim Ocak, Mustafa Fatih Genisel, Mater. Sci. Semicond. Process. 28, 98 (2014).
- [3] W.C. Yang, C.K. Miskin, C.J. Hages, E.C. Hanley, C. Handwerker, E.A. Stach, R. Agrawal, Chem. Mater. 26, 3530 (2014).
- [4] J. Xu, X. Yang, Q.D. Yang, T.L. Wong, C.S. Lee, J. Phys. Chem. C116 19718 (2012).
- [5] T. Saamura, T. Osaki, T. Kameyama, T. Shibayama, A. Kudo, S. Kuwabata, T. Torimoto, Chem. Lett. 41, 1009 (2012).

- [6] M. N. Kozicki, M. Park, M. Mitkova, IEEE Trans. Nanotechnol. 4, 331 (2005).
- [7] I.V. Semkiv, B.A. Lukyanets', H.A. Il'chuk, R.Yu. Petrus', A.I. Kashuba, M.V. Chekaylo, Zhurnal nano- ta elektronnoyi fizyky 8(1), 01011 (2016).
- [8] O. Gorochov, Bul. Soc. Chim. Fr. 6, 2263 (1968).
- [9] I.V. Semkiv, A.I. Kashuba, H.A. Il'chuk, M.V. Chekaylo, Fizyka i khimiya tverdoho tila 16(2), 257 (2015).
- [10] R.A. Bendorjus, A.S. Kinduris, E.V. Cvetkova, A.Ju. Shilejka, Neorganicheskie materialy, 12(10), 1745 (1976).
- [11] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. 11, 7892 (1990).
- [12] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. B 59, 7413 (1999).
- [13] A.I. Kashuba, S.V. Apunevych, Zhurnal nano- ta elektronnoyi fizyky 8(1), 01010 (2016).
- [14] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Phys. Rev. B 8(5), 5747 (1973).
- [15] L.D. Gulay, I.D. Oleksceyk and O.V. Parrasyuk, Journal of Alloys and Compounds, 339(1-2), 113 (2002).

I.V. Semkiv

## Structure and Optical Properties of $b\zeta$ -Phase of $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

*Lviv Polytechnic National University, physics department, 12 S. Bandera Str., Lviv, 79013,  
e-mail: [Semkiv.Igor.5@gmail.com](mailto:Semkiv.Igor.5@gmail.com)*

Energy dispersive x-ray spectroscopy of lowtemperature  $b\zeta\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  crystal carried out. Energy dispersive spectrum shows only peaks related to  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Experimental optical absorption spectrum and band gap value 0.82 eV are determined. Theoretical calculation of absorption spectrum shows good agreement with experimental studies. Modeling of crystal structure of  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  argyrodite and interatomic distances calculation are carried out.

**Keywords:** argyrodite, chalcogenides, energy dispersive analysis, optical absorption spectra, crystal structure.