

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ХІМІЇ ТА ЕКОЛОГІЇ

Кафедра неорганічної хімії

Дипломна робота магістра

ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Виконав: студент II курсу

спеціальності 102 Хімія

Стерчо Олександр Олександрович

Керівник: к.х.н., доц. Кохан О. П.

Рецензент: д.х.н., проф. Сливка М.В.

Ужгород – 2025

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	9
1.1. Фазові рівноваги у подвійних системах почетверної системи Ag – Sb – P – Se	9
1.1.1. Система Ag – Sb	9
1.1.2. Система Ag – P	10
1.1.3. Система Ag – Se	10
1.1.4. Система Sb – P	11
1.1.5. Система Sb – Se	12
1.1.6. Система P – Se	13
1.2. Потрійні селенідні системи почетверної системи Ag – Sb – P – Se	14
1.3. Фазові рівноваги у почетверній системі Ag – Sb – P – Se	16
1.4. Методи одержання та властивості $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$	17
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	18
2.1. Характеристика вихідних компонентів, синтез вихідної шихти	18
2.2. Вирощування монокристалів	18
2.3. Методики експериментальних досліджень	18
2.3.1. Диференціальний термічний аналіз (ДТА)	18
2.3.2. Метод рентгенівської порошкової дифракції	19
2.3.3. Мікроструктурний аналіз (МСА)	20
2.3.4. Спектроскопія ультрафіолетової та видимої області (UV/VIS)	21
2.3.5. Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ)	22
2.3.6. Раманівська спектроскопія	23
2.3.7. Розрахунок електронної структури	24
РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	25
3.1. Вирощування монокристалів $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та їх ідентифікація	25

3.2. Оптичні властивості монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$	33
ВИСНОВКИ	39
АНОТАЦІЯ	40
SUMMARY	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	42

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ат. %	атомні відсотки
мол. %	молярні відсотки
НТМ	низькотемпературна модифікація
СТМ	середньотемпературна модифікація
ВТМ	високотемпературна модифікація
ДТА (DTA)	диференціальний термічний аналіз
РФА (XRD)	рентгенівський фазовий аналіз
РСА	рентгенівський структурний аналіз
МСА (MSA)	мікроструктурний аналіз
РФС (XPS)	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
СЕМ (SEM)	скануюча електронна мікроскопія
ЕДРС (EDS)	енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія
ПГ	просторова група
Z	число формульних одиниць в елементарній комірці
E_g	ширина забороненої зони

ВСТУП

Актуальність роботи.

Значний інтерес до сполук із шаруватою структурою, до яких належать гексахалькогіподифосфати, обумовлений тим, що вони володіють комплексом особливих оптичних, електричних, механічних і теплових властивостей, що вирізняє їх від сполук із об'ємною структурою. Одним із представників гексахалькогіподифосфатів, що активно досліджується останні роки є $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. Згідно літературних даних вона є перспективною у різних галузях, зокрема у фотокаталізі [1,2], у енергонезалежних запам'ятовуючих пристроях нового покоління [3], у спінтроніці [4]. Разом з тим, в літературі є відомості про споріднену тетрарну сполуку $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. Однак, відомості щодо неї обмежені даними щодо характеру взаємодії у системах за її участі, теоретичними розрахунками, умовами одержання. Слід відмітити, що теоретичні розрахунки здійснювалися лише для однієї із наведених структур $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. Тому експериментальне дослідження властивостей $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ викликало як науковий так і практичний інтерес.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дослідження проводилось у відповідності з науково-дослідною тематикою кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» щодо пошуку нових функціональних матеріалів.

Мета та завдання досліджень. Метою даного дослідження було встановлення особливостей зонної структури кристалів $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ за результатами експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків.

Досягнення поставленої мети потребувало розв'язати наступні завдання:

- Провести пошук та аналіз літературних з метою вирощування якісних монокристалів сполуки $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.
- За результатом аналізу літературних даних обрати оптимальні умови та виростити монокристал $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.

- Різноманітними методами здійснити ідентифікацію монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.
- Дослідити край оптичного поглинання монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та порівняти експериментальні значення оптичної ширини забороненої зони із розрахунковими.

Об'єкт дослідження: вирощування якісних монокристалів та оптичні властивості $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.

Предмет дослідження: співставлення експериментальних та розрахункових оптичних характеристик монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.

Методи дослідження: неорганічний синтез, вирощування монокристалу по Бріджмену, ДТА, РСА, СЕМ/ЕДРС, спектроскопія видимої області, Раманівська спектроскопія, квантово-хімічні розрахунки.

Наукова новизна отриманих результатів: вперше проведено дослідження оптичних характеристик монокристалів $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, за результатами яких встановлено оптичну ширину забороненої зони, вперше здійснено квантово-хімічний розрахунок $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ромбоєдричної структури, доведено, що $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ відноситься до прямозонних напівпровідників.

Практичне значення отриманих результатів. Можливості створення нових та ефективних матеріалів для оптоелектричних пристроїв ближньої ІЧ області.

Особистий внесок здобувача. Пошук та систематизація літературних даних, дослідження методом ДТА виконані автором особисто, експериментальні дослідження по одержанню монокристалу спільно із с.н.д., к.х.н. Погодіним А.І., рентгенівські дослідження спільно із с.н.д., к.х.н. Філепом М.Й., квантово-хімічні розрахунки із проф., д.х.н. Барчієм І.Є., інтерпретація експериментальних даних проведена автором особисто у співпраці з науковим керівником.

Апробація результатів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів кваліфікаційної роботи:

1. Вікторія Сабов, Ігор Барчій, Міхал П'ясецкі, Маріан Собов, Олег Хижун, Олександр Стерчо. Одержання монокристалів сполук $\text{Ag}(\text{Tl})\text{Sb}(\text{Bi})\text{P}_2\text{Se}_6$ та їх властивості. *Тези доповідей XIX Наукової конференції "Львівські хімічні читання – 2023", 29-31 травня 2023 р., Львів, 2023, Н5.*
2. Стерчо О.О., Барчій І.Є., Сабов В.І., Погодін А.І. *Ab initio* розрахунки електронної структури бінарного селеніду Sb_2Se_3 . *Тези доповідей наукової конференції студентів навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «УжНУ» 25 травня 2023 р., Ужгород. 2023, 14-16.*
3. Барчій О.І., Чундак С.Ю., Стерчо О.О., Погодін А.І., Барчій І.Є. Вивчення електронної структури екологічно чистого термоелектричного матеріалу на основі аргентум (I) селеніду. *Тези доповідей наукової конференції студентів навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «УжНУ» 25 травня 2023 р., Ужгород. 2023, 60-62.*
4. Сабов В.І., Барій І.Є., Сабов М.Ю., П'ясецкі М, Стерчо О.О. Механізми утворення твердих розчинів на основі гексаселенодифосфатів типу $\text{M}^1\text{M}^2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{M}1 - \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{M}2 - \text{In}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$). *Тези доповідей 77-ї підсумкової наукової конференції професорсько-викладацького складу навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 9 лютого 2023 р., Ужгород. 2023, 17-19.*
5. Сабов В.І., Барій І.Є., Стерчо О.О., П'ясецкі М, Погодін А.І., Студеняк Я.І., Сабов М.Ю. Оптичні властивості монокристалу тетрарної сполуки $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ / *Тези доповідей 79-ї підсумкової наукової конференції професорсько-викладацького складу Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (26 лютого 2025 р.). Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2025. С. 24–25.*

Матеріали кваліфікаційної роботи також опубліковані в статті у фаховому виданні:

Сабов В.І., Погодін А.І., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Студеняк Я.І., Гаврильцо Г.Ю., Стерчо О.О. Вивчення зонної структури

Ag_2Se , Sb_2Se_3 , $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2024, 1(51), 5-18.

Об'єм роботи. Дипломна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел (81 найменувань). Загальний об'єм роботи складає 49 сторінок, яка містить 18 рисунків та 2 таблиці.

Зміст роботи. У **вступі** обговорюється актуальність теми дипломної роботи магістра, визначається мета, основні напрямки, наукова новизна проведених досліджень.

У **першому** розділі наведено літературні дані, щодо характеру взаємодій почетверній системі $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{P} - \text{Se}$, а також у подвійних та потрійних системах, що її формують та методів одержання та властивостей $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.

У **другому** розділі дано характеристики вихідних компонентів, описано методики експериментальних досліджень.

У **третьому** розділі представлені результати досліджень по одержанню та ідентифікації монокристалів $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, вивченню їх оптичних властивостей, визначенню оптичної ширини забороненої зони та розрахунок електронної структури кристалів $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.

У **висновках** сформульовано основні результати роботи.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Фазові рівноваги у подвійних системах почетверної системи

Ag – Sb – P – Se

1.1.1. Система Ag – Sb

Фазова діаграма системи Ag – Sb характеризується утворенням двох твердих розчинів на основі вихідних компонентів аргентуму та стибію та трьох інтерметалічних фаз, що історично позначилися як ζ -, ϵ -, ϵ' -фази [5]. Широка область розчинності формується на основі аргентуму, яка із пониженням температури звужується (при температурі 702.5°C вона становить 7.2 ат.%, а при 300°C 5.5 ат.%). Параметр решітки твердого розчину на основі аргентуму зростають від 0.40923 нм до 0.41229 нм при зростанні вмісту Sb від 1.14 до 6.15 ат.%.

Сполуки, що реалізуються у системі Ag – Sb є перспективними анодними матеріалами у літій-йонних батареях [6-9]. Тому їх властивості широко вивчалися. Вони відносяться до електронних фаз Юм-Розері. Так ζ - фаза має електронну концентрацію 3:2 та приблизний стехіометричний склад Ag_6Sb . Структура ζ -фази гексагональна, ПГ $R\bar{6}_3/mmc$, параметри решітки, $a = 0,29276$ нм, $c = 0,47831$ нм, $c/a = 1,6338$ [10]. Для фаз ϵ і ϵ' характерна електронна концентрація 7:4. Їхній формульний склад відповідає сполуці Ag_3Sb . ϵ -фаза кристалізується в ромбічній структурі типу $\beta\text{-Cu}_3\text{Ti}$, ПГ $Pmm2$ параметри ґратки складають, $a = 0,599$ нм, $b = 0,524$ нм, $c = 0,485$ нм [11]. Фаза ϵ' характеризується упорядкованою ромбічною структурою типу Cu_3Ti . Упорядкування в ϵ фазі проходить в температурному інтервалі 440 – 449°C. Формування фаз ζ і ϵ відбувається за перитектичними реакціями при температурах 702,5°C і 558°C, відповідно. У системі Ag – Sb наявна евтектична точка із координатами: 485°C і 41 ат.% Sb. Результати попередніх досліджень щодо кількості та характеру фаз були підтвержені в [12].

1.1.2. Система Ag – P

Фазові рівноваги у системі Ag – P досліджувалися класичними методами фізикохімічного аналізу (термічний, мікроструктурний та хімічний), за результатами яких встановлено утворення за перитектичною реакцією сполуки AgP_2 при 780°C [13]. Розчинність фосфору при температурі 885°C в аргентумі не перевищує 5,7 ат.%. Авторами [14] узагальнено дані щодо характеру фізикохімічної взаємодії у системі Ag – P. Ними вказано на формування у системі двох сполук (Ag_2P та Ag_3P_{11}) та евтектики із вмістом фосфору 3,25 ат.%, що плавиться при температурі $877\text{-}879^\circ\text{C}$. Сумніви стосовно існування сполук із вмістом фосфору більше, ніж у сполуці AgP_2 було висловлено авторами [15]. Вони також висловили припущення щодо можливості твердофазних перетворень у збагаченій сріблом області фазової діаграми. У системі Ag – P визначено межі областей твердих розчинів в інтервалі концентрацій 25-30 та 65-70 ат.% P термодинамічним аналізом.

1.1.3. Система Ag – Se

Діаграма стану системи системи Ag – Se була досліджена неодноразово. За результатом узагальнення даних була побудована діаграма стану (Рис.1.1) [16]. Встановлено наявність у системі однієї сполуки (Ag_2Se) з конгруентним характером плавлення при температурі $897\pm 3^\circ\text{C}$ [16-18]. Для сполуки Ag_2Se спостерігається поліморфне перетворення із температурним гістерезисом. Перетворення низькотемпературної у високотемпературну модифікацію спостерігається при температурах $127\text{-}133^\circ\text{C}$, а зворотній процес при температурах $126\text{-}117^\circ\text{C}$. У рідкому стані наявні дві області розшаровування. Зі сторони аргентуму при температурі 890°C , а з боку селену при -616°C . Координати монотектичних точок мають значення 12,0 ат. % Se і 44,5 ат.% Se. Система характеризується евтектичним перетворенням $L_2 \leftrightarrow \text{Ag} + \beta\text{-Ag}_2\text{Se}$. Координати евтектичної точки складають 840°C та $\sim 32,0$ ат.% Se. Межі

областей розчинності на основі вихідних компонентів не перевищують 0,56 ат.% зі сторони срібла.

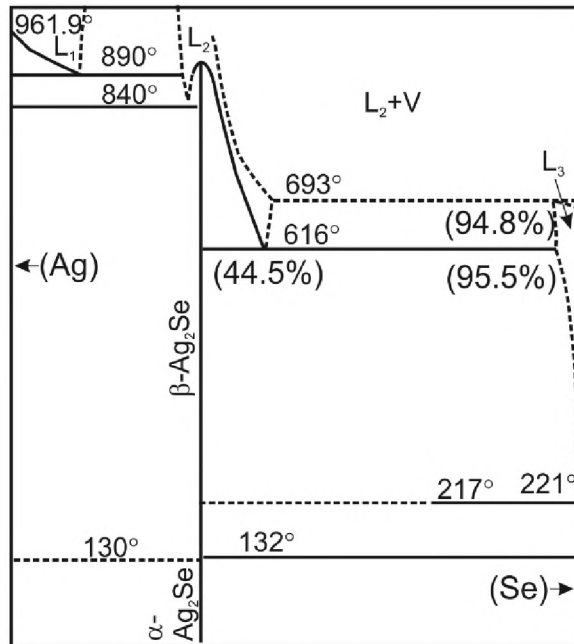


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Ag – Se побудована за даними [16]

Останні роки значна увага приділяється дослідженню властивостей бінарної фази Ag₂Se. Пов'язано це із проявом в ньому окрім йонної провідності, високих показників транспортних властивостей, що робить його перспективним в галузі термоелектричних перетворювачів енергії та фотовольтаїки [19-21]. Низькотемпературна модифікація аргентум селеніду кристалізується у ромбічній сингонії, ПГ $P2_12_12_1$, параметри решітки $a = 0.4333(2)$ нм, $b = 0.7062(4)$ нм, $c = 0.7764(4)$ нм [22]. Вище 133°C Ag₂Se утворює об'ємо центровану кубічну комірку, ПГ $Im\bar{3}m$, параметр комірки $a = 0.5006(1)$ нм [23].

1.1.4. Система Sb – P

Фазову діаграму стану Sb – P зі сторони стибію до 5 ат.% представлено в роботі [24]. Діаграма стану у всьому концентраційному інтервалі була запропонована за результатами термодинамічного моделювання значно пізніше [25]. Згідно неї у фазовій діаграмі наявні великі області парової фази

фосфору. Бінарних сполук у системі не виявлено, а нижче 612°C відбувається розклад насиченого розплаву на дві (тверду та газоподібну) фази [26].

1.1.5. Система Sb – Se

У системі Sb – Se утворюється одна сполука - Sb_2Se_3 , температура конгруентного плавлення якої становить 590°C (Рис. 1.2) [27].

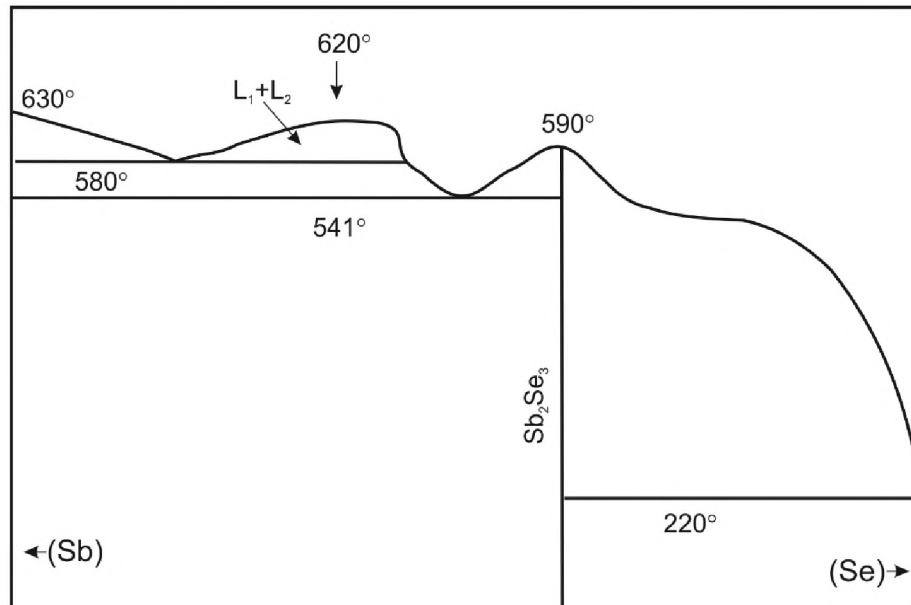


Рис.1.2. Діаграма стану системи Sb – Se [27]

У системі зі сторони селену наявна вироджена евтектика утворена Sb_2Se_3 та селеном, температура плавлення якої відповідає температурі плавлення селену.

В концентраційному інтервалі 0 – 60 ат.% Se на природу фазових перетворень безпосередньо впливають умов одержання зразків [27-29]. Згідно [27] температура при якій протікає монотектична реакція становить 580°C , а концентраційний інтервал – 17 - 43 ат.% Se, а згідно даних [27] $540 \pm 5^{\circ}\text{C}$ в концентраційному інтервалі 20 - 45 ат.% Se. Область розшарування можна звузити до 8 ат.% (концентраційний інтервал 31-39 ат.% Se) застосувавши вібраційне перемішування в процесі кристалізації монотектичних сплавів. Критична точка моноваріантної кривої має координати: 620°C та 36 ат.% Se.

Евтектика розташована між Sb_2Se_3 та областю розшаровування (541 С, 50 ат.% Se) [27].

Сполука Sb_2Se_3 кристалізується в ромбічній сингонії (ПГ $R\bar{3}m$, параметри решітки $a = 1.1794(1)$ нм, $b = 0.3986(1)$ нм, $c = 1,1648(1)$ нм) [30,31]. Sb_2Se_3 проявляє напівпровідникові властивості та проявляє анізотропні оптоелектронні властивості, що робить його перспективним як фотопоглинаючий матеріал у фотоелектричних елементах із ефективністю перетворення потужності до 10.12 % [32-34].

1.1.6. Система P – Se

Діаграма стану системи P – Se побудована у всьому концентраційному інтервалі (Рис.1.3) [35].

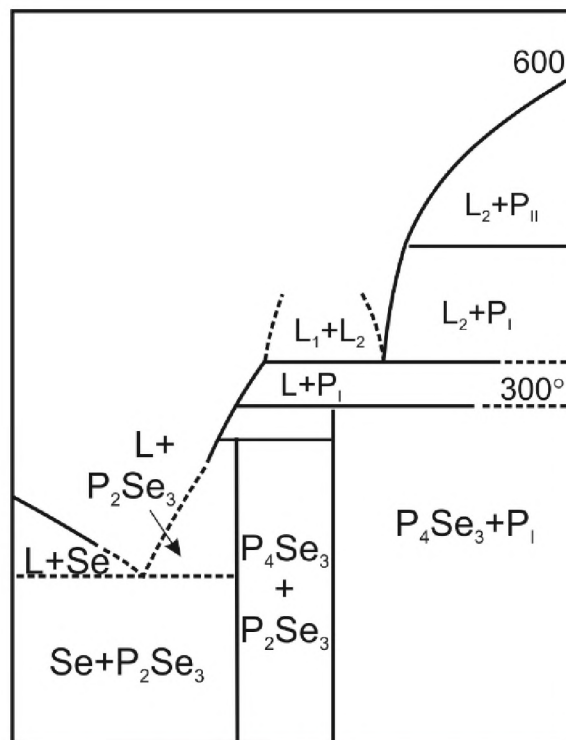


Рис.1.3. Діаграма стану P-Se [36]

Побудована вона за результатами ДТА, РФА та МСА. Підтверджено наявність у системі двох сполук з інконгруентним характером плавлення: P_4Se_3

та P_2Se_3 [36]. Утворюється вона за перитектичними реакціями при $300^\circ C$ та $270^\circ C$, відповідно. Між P_2Se_3 та Se наявна евтектична взаємодія, координати евтектичної точки становлять ~ 25 ат. % P та $150^\circ C$. Розшарування у розплаві спостерігається в інтервалі концентрацій $45 - 66.6$ ат. % P за температури $340^\circ C$ [35].

Найбільш дослідженою сполукою системи $P - Se$ є P_4Se_3 . Кристалізується вона у ромбічній решітці, ПГ $Pbmn$, із параметрами ґратки $a = 0.9739$ нм, $b = 1.1797$ нм, $c = 2.6270$ нм, $Z=16$ [37].

1.2. Потрійні селенідні системи почетверної системи $Ag - Sb - P - Se$

В системі $Ag - Sb - Se$ виявлено одну тернарну сполуку $AgSbSe_2$, що кристалізується у структурному типі $NaCl$, у ПГ $Fm\bar{3}m$, $a = 0,5786$ нм [38]. Основна увага при дослідженні характеру фізико-хімічної взаємодії була зосереджена на перерізі $Ag_2Se - Sb_2Se_3$. Результати проведених досліджень підтвердили наявність у системі сполуки $AgSbSe_2$, що плавиться конгруентно при $635^\circ C$ та сполуки $Ag_3Sb_7Se_{12}$, що утворюється по перитектичній реакції при $360^\circ C$. Для даної сполуки характерне поліморфне перетворення при $200^\circ C$. У системі наявні дві евтектичні точки: між Ag_2Se і $AgSbSe_2$, з координатами 20 мол. % Sb_2Se_3 , $540^\circ C$ та $AgSbSe_2$ і Sb_2Se_3 , з координатами 80 мол. % Sb_2Se_3 , $510^\circ C$ [39]. У теперішній час значна увага привернута до оптимізації параметрів $AgSbSe_2$, що пов'язано із її аномально низькою теплопровідністю, а відтак перспективою використання у термоелектричних пристроях [40-42].

Систематичне дослідження системи $Ag - P - Se$ не проводилося. Вивчалися лише окремі тернарні сполуки даної системи. Однак літературні дані щодо сполук, які реалізуються у системі $Ag - P - Se$ дещо суперечливі. Авторами [43] встановлено утворення двох тернарних сполук, а саме $Ag_2P_2Se_6$ та Ag_7PSe_6 . Ряд інших авторів підтвердили існування сполуки Ag_7PSe_6 та додатково виявили дві тернарні сполуки складу $Ag_4P_2Se_6$ та Ag_3PSe_4 [44-48].

Разом з тим слід зазначити, що структура визначена лише для двох сполук $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ та Ag_7PSe_6 . Структура $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ відноситься до ромбічної сингонії, ПГ $P2_12_12_1$, параметри ґратки становлять $a = 1.4169$ нм, $b = 1.1598$ нм, $c = 0.6585$ нм [44]. Структуру кристалу визначали методом монокристалу. Для неї характерна як і для гексахалькогіподифосфатів шарувата структура сформована шарами йонів $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$, які у даному випадку розділені подвійними шарами аргентум йонів. Останні знаходяться у тетраедичному оточенні селену. Властивості кристалів $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ були досліджені авторами [46]. Ними було встановлено наявність нелінійно оптичних властивостей та конгруентний характер плавлення $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ при 642 С.

Сполука Ag_7PSe_6 відноситься до родини аргіродитів і характерним для неї є йонна провідність. Вона термічно стабільна і характеризується двома поліморфними модифікаціями. НТМ стабільна за кімнатної температури належить до кубічної сингонії (ПГ $P2_13$). Перебудова структури у більш високосиметричну ВТМ (ПГ $F4-3m$) спостерігається в інтервалі температур 157–180 С К [48].

Система $\text{Sb} - \text{P} - \text{Se}$ як і срібновмісна систематично не досліджувалася. У даній системі встановлено існування лише однієї тернарної сполуки $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ [49]. Монокристалічні зразки $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ отримували із елементарних компонентів хімічними транспортними реакціями у двозонній печі протягом 5 діб. Температура у високотемпературній зоні становила 590 К, а у низькотемпературній зоні – 550 К. Отримані кристали піддавалися структурним дослідженням. Встановлено, що структура сполуки $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ належить до моноклінної сингонії, ПГ $P2_1/n$, параметри решітки $a = 2.0777(4)$ нм; $b = 0.9495(8)$ нм; $c = 0.9495(8)$ нм; $\beta = 91.25^\circ$ [49].

1.3. Фазові рівноваги у почетверній системі Ag – Sb – P – Se

Тетрарна сполука $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ утворюється всередині почетверної системи Ag – Sb – P – Se, тому фізико-хімічна взаємодія на перерізах за участі термічно стабільних сполук детально була вивчена. За результатом комплексу досліджень було встановлено квазіподвійні системи за участі складних сполук (Рис. 1.4) [50-54].

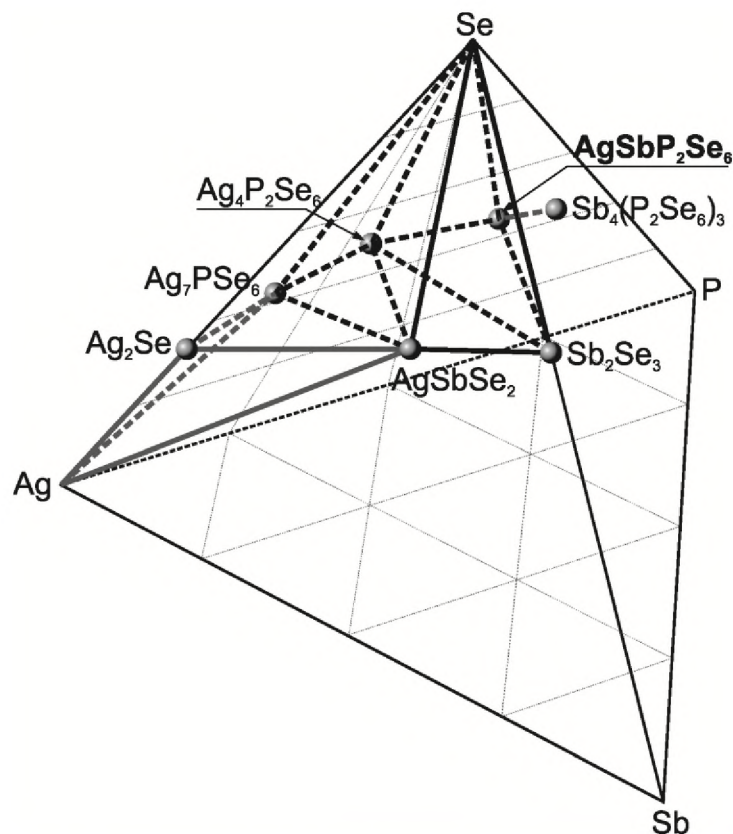


Рис. 1.4. Квазіподвійні системи Ag – Sb – P – Se за участі складних сполук

Особливістю системи Ag – Sb – P – Se у порівнянні із спорідненими почетверними системами є те, що $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ формує лише один квазіподвійний переріз із срібловміщуючою складною сполукою, а саме з $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. Те що дана тернарна сполука як правило є проміжним/кінцевим продуктом взаємодії срібловміщуючих сполук із $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, пояснюється високою термодинамічною стабільністю $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. Обидві квазіподвійні системи за участі $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ відносяться до евтектичного типу.

1.4. Методи одержання та властивості $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Літературні відомості відносно $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ дещо суперечливі. Авторами [55] на основі структурної моделі $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проіндексовано структуру $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ у моноклінній сингонії (ПГ $C2/m$), параметри ґратки $a = 0.620(2)$ нм, $b = 1.073(3)$ нм, $c = 0.690(2)$ нм, $\beta = 107.34(9)^\circ$. Було також вивчено темнову та світлову електропровідність та визначено, що вони складають $1.45 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ та $1.65 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, відповідно. Було розраховано енергію активації по температурній залежності електропровідності, що становила 0.29 еВ. Синтез зразків проводили із надлишковою кількістю селену та фосфору відносно стехіометрії. Автором [56] була врахована схожість дифрактограм $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ і $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, а також подібність морфології їх кристалів і за модельною, структурою $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ методом Рітвельда уточнено структуру $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, згідно якої $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ кристалізується у тригональній сингонії, ПГ $R\bar{3}$, параметри ґратки $a = 0.6601(1)$ нм, $c = 3.9742(3)$ нм. Це узгоджувалося із даними наведеними у [57]. Теоретично була розрахована електронна структура кристалів $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, згідно розрахункових даних вона належить до непрямозонних напівпровідників, із оптичною шириною забороненої зони від 0.209 до 0.509 еВ в залежності від наближення [58]. Однак слід зауважити, що розрахунок проводився для моноклінної модифікації $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Характеристика вихідних компонентів

Вихідними компонентами при синтезі слугували елементарні речовини високої чистоти (масові частки): срібло (99.999 мас.%), стибій (99.999 мас.%), селен (99.999 мас.%), фосфор ОСЧ 9-3 (99.999 мас.%). Селен додатково очищали вакуумною сублимацією.

Зважування вихідних речовин проводили на електронних терезах AD 200 AXIS (1×10^{-3} г). Синтез вихідної шихти і ріст монокристалу здійснювали із стехіометричних кількостей вихідних компонентів у кварцових ампулах вакуумованих до 0,133 Па.

2.2. Вирощування монокристалу

Із врахуванням конгруентного характеру плавлення $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, для росту монокристалів було обрано метод спрямованої кристалізації із розплаву по Бріджмену. Ріст здійснювався із використанням вертикальної двозонної печі опору, шляхом повільного переміщення ампули із розплавленою вихідною шихтою у зону із температурою нижче температури плавлення [59,60]. Даний метод забезпечив ріст однорідних об'ємних монокристалів. Враховуючи високу в'язкість розплаву для росту було обрано конусоподібні ампули. Умови росту підбирали за результатами аналізу літературних даних.

2.3. Методики експериментальних досліджень

2.3.1. Диференціальний термічний аналіз (ДТА)

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) відноситься до відносно простих та водночас надійних методів ідентифікації речовин по температурах

фазових переходів. В основу покладено вимірювання ентальпії зразку шляхом визначення різниці температур в процесі одночасного нагріву досліджуваної речовини і еталону [61]. При тій температурі, при якій зразок зазнаватиме фазового або хімічного перетворення, що супроводжується тепловим ефектом, температура зразку відрізнятиметься від температури еталону і це проявиться на залежності різниці температур – час нагріву у вигляді ефектів. Амплітуда ефекту пов'язана із інтенсивністю термічних процесів, площа – із величиною теплового ефекту [62].

Запис термограм проводився у автоматичному режимі за допомогою програми ThermalAnalysis. Датчиком температур була комбінована хромель-алюмелева термопара. Температура печі, в якій розміщувався термографічний блок із зразком та еталонем, контролювалась регулятором температури RE-205. Реєстрацію сигналу здійснювали з використанням АЦП ADS 1115. Точність за температурою складала ± 5 К.

2.3.2. Метод рентгенівської порошкової дифракції

Метод був використаний для структурних досліджень (РСА) повнопрофільним аналізом за методом Рітвельда, а також для визначення площини спайності. Базується на дифракції, що спричинене розсіюванням рентгенівських променів на періодичній ґратці кристалічної речовини, за певних кутів падіння та довжинах хвилі рентгенівського променя. Порошкову дифракцію найчастіше використовують для ідентифікації різних фаз у сумішах по дифракційній картині [63,64]. Основою усіх рентгенівських методів дослідження кристалічних речовин є рівняння Вульфа-Брегга [63-65].

Для кожної кристалічної речовини характерним є певна кристалічна ґратка, певний хімічний склад та характерний розподіл атомів у елементарній комірці. Набір міжплощинних відстаней у кристалічній структурі, а відтак бреггівських кутів Θ визначає геометрія решітки. Інтенсивність дифрагованих променів визначатимуть природа та розподіл атомів [63,64]. Рентгенівська

порошкова дифракція найбільш поширена на практиці серед рентгенівських методів.

Пробопідготовка для дослідження рентгенівським методом проводилась за загальною методикою [63,64]. Дослідження зразків здійснювали за допомогою порошкового дифрактометра AXRD Benchtop (Proto Manufacturing Limited, США), що був оснащений гібридним багатоканальним детектором підрахунку фотонів DECTRIS MYTHEN2 R1D. Використовувалося випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$, фільтр Ni). Сканування зразків здійснювали у кутовому діапазоні $10\text{--}120^\circ 2\theta$ (геометрія Брегг–Брентано, режим θ - 2θ) з кроком $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ та експозицією 0,5 с на крок. Кристалічну структуру уточнювали методом Рітвельда [66] у програмному комплексі EXPO [67] шляхом співставлення теоретично розрахованої рентгенограми з експериментально виміряною.

2.3.3. Мікроструктурний аналіз

Мікроструктурний аналіз використовується у фазовому аналізі твердих тіл для встановлення фазового складу, визначення кількості фаз, а також фазових меж, послідовності кристалізації фаз, що надає додаткову інформацію при побудові фазових діаграм та контролю якості у різних промислових процесах.

Поверхню природного сколу отриманих монокристалічних зразків досліджували за допомогою металографічного мікроскопу Ломо Метам Р-1, з інтегрованою фотокамерою, що давало змогу робити безпосередньо знімки екрану мікроскопу. При пробопідготовці для мікроструктурного аналізу часто використовується хімічне селективне травлення, що допомагає виявити окремі дефекти кристалічної структури [68]. Травники підбирають в залежності від хімічної природи зразку, як на основі кислот, так і на основі лугів [69]. Враховуючи особливості $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, з метою уникнення спотворення

результатів всі дослідження здійснювалися на природних сколах, що унеможливило внесення в структуру різнотипних деформацій.

2.3.4. Спектроскопія ультрафіолетової та видимої області (UV-VIS)

Спектроскопія UV/VIS базується на поглинанні світла зразком. При цьому методі для опромінення зразку використовується електромагнітні промені різної довжини хвилі у видимій (VIS) області, а також суміжних діапазонів, тобто ультрафіолетового (УФ) не нижче 200 нм та нижньої частини інфрачервоної області (ближній ІЧ) спектру. В залежності від властивостей речовини, світло може частково поглинатися, а відповідні детектори реєструють промені, що пройшли, забезпечуючи отримання відповідного спектру зразку. Здатність поглинати світло є індивідуальною характеристикою речовин, що визначається фізико-хімічними параметрами речовини, а відтак спектри можуть використовуватися як для ідентифікації, так і для кількісного визначення речовини. В результаті, отримуються дані щодо поглинання (A), пропускання (T, %) чи відбиття (R, %) електромагнітного випромінювання зразком, це дає нам можливість окрім здійснення якісного та кількісного аналізу речовини, зробити також висновки щодо електронної структури, характеру зв'язків, тощо [70,71].

За допомогою UV/VIS спектроскопії можна визначити такий важливий для напівпровідників параметр, як ширина забороненої зони (E_g). Даний параметр є фундаментальною характеристикою електронної структури матеріалів та в кінцевому підсумку визначає можливість їх потенційного застосування в різних сферах: оптоелектроніка, сонячна енергетика, напівпровідникові прилади. Метод Таука дозволяє вивести залежність ширини забороненої зони від коефіцієнта поглинання [71].

Дослідження спектрів пропускання було проведено за допомогою двопроменевого спектрофотометра Shimadzu UV-2600, з використанням інтегруючої сфери ISR-2600Plus, що дозволило розширити вимірювальний

діапазон до 1400 нм, нижня межа довжини хвилі становила 220 нм. Крок сканування складав 1 нм, програмне забезпечення – UVProbe. Спектри пропускання вимірювались на монокристалічних плоскопаралельних зразках з природною поверхнею, паралельною до площини спайності.

2.3.5. Скануюча електронна мікроскопія (SEM)

Скануюча електронна мікроскопія відноситься до типу електронної мікроскопії, у якому для сканування поверхні зразків і отримання зображення з роздільною здатністю (від <1 нм до декількох нм) набагато більшою, ніж оптична мікроскопія, застосовують сфокусований пучок високоенергетичних електронів [72].

Електрони прискорені в SEM мають значну кінетичну енергію, тому у випадку потрапляння електронного пучка на поверхню зразку, він здатний проникати на глибину декількох мікрон всередину, перш ніж почати взаємодіяти з атомами зразку [73]. Взаємодія залежатиме від прискорюючої напруги первинних електронів і густини матеріалу зразка. Результатом взаємодії електронного пучка та компонентів зразку генеруються вторинні, зворотньо-розсіяні, дифраговані зворотньо-розсіяні електрони, що можуть бути використані для визначення кристалічної структури та орієнтації твердих речовин, фотони характеристичного рентгенівського випромінювання, які можуть бути використані для елементного аналізу, та суцільне рентгенівське випромінювання, видиме світло і тепло. Також можливе утворення вторинних електронів в результаті непружного розсіювання або взаємодії з передачею енергії електроном первинного пучка атому зразку. Їх енергія не перевищує 50 еВ. Вони використовуються для отримання топографічних зображень, оскільки них характерна найвища поперечна роздільна здатність.

Пружне розсіювання електронів під великими кутами ($>90^\circ$) призводить до появи розсіяних електронів над поверхнею зразка. Пов'язаний із взаємодією електронів первинного пучка із позитивно зарядженими ядрами атомів, що

спричиняє відхилення та відрив від зразку швидкого електрона та його розсіювання над поверхнею.

Впливає на вихід розсіяних електронів заряд атомного ядра, чим більший позитивний заряд, тим більший вихід. Контрастність зображення отриманого детектуванням розсіяних електронів, може давати інформацію щодо складу поверхні.

Результатом непружного розсіювання є поява характеристичного рентгенівського випромінювання. Причиною появи є іонізація атомів зразку електронним пучком, шляхом відриву електронів внутрішніх оболонок та подальшої релаксації атому до основного стану при заповненні електронної вакансії внутрішньої орбіталі електроном з вищої орбіталі. Різниця енергії між двома електронними орбіталями випромінюється у вигляді рентгенівського випромінювання і характеризує елементи, присутні в зразку [74,75].

Зображення SEM у режимі реального часу на дисплеї отримуються за допомогою програмного забезпечення, що аналізує відповідні сигнали від детекторів вторинних електронів та зворотньо-розсіяних електронів (BSD) - два найпоширеніших типів детекторів в SEM. Мікроаналіз складу здійснюється детектором енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) із використанням характеристичних рентгенівських променів. Це є швидким, точним і неруйнівним методом визначення елементного складу. Дані ЕДРС можна отримати в локалізованій точці, а також вздовж лінії або на площі певної області. Отримані нами зразки досліджувалися за допомогою електронного мікроскопу Tescan Vega-3 WDS/EDS (Oxford Instruments).

2.3.6. Раманівська спектроскопія

Раманівська спектроскопія є різновидом коливної спектроскопії. Базується вона на непружному розсіюванні світла та дає інформацію щодо коливних рухів у молекулах чи групах атомів. Відноситься він до неінвазивних методів аналізу хімічного складу та структури речовини. З цього спектра можна

визначити склад, структуру та інші властивості речовини. Дослідження зразків можна здійснювати у різних агрегатних станах: у твердому, рідкому та газоподібному стані. Зразки можуть бути у вигляді об'ємних монокристалічних чи полікристалічних матеріалів, а також і у формі тонких плівок, тощо. Основною складовою раманівського спектрометра є джерело монохроматичного випромінювання, зазвичай це лазер який, в залежності від типу, випромінює в різних оптичних діапазонах. Крім того до Раманівського спектрофотометра входить система фокусування променів, світлофільтрів, система контролю розсіяного світла [76,77].

Дослідження проводили на спектрометрі Renishaw InVia™, що дозволяє проведення спеціальної конфокальної раманівської спектроскопії. Даний спектрометр оснащений мікроскопом Leica Microsystems, для яких притаманна висока роздільна здатність та висока чутливість. Дана опція є стандартною для системи InVia.

Дослідження проводилися на монокристалічних зразках розмірами приблизно 3x3x1 мм. Зразки збуджувались лазерами з довжинами хвиль 532 нм та 830 нм. Підбір параметрів збору даних, налаштування режиму опромінення та обробки результатів було використано стандартне програмне забезпечення Renishaw WiRE™.

2.3.7. Розрахунок електронної структури

Квантово-хімічні розрахунки здійснювали за допомогою програми Quantum Espresso (QE) за теорією функціоналу густини [78,79]. Для QE характерним є покращена точність розрахунків згідно теорії функціоналу густини по причині використання нелокально-адитивних функціоналів кінетичної енергії (LMGP), кореляційних функціоналів rVV10 і vdW-DF, а також мета-функцій GGA (SCAN-L) [80]. Геометрична оптимізація структури здійснювалася методом самоузгодженого поля по алгоритму Брюдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно.

РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Вирощування монокристалів $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та їх ідентифікація

Процес росту монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, що включав синтез вихідної шихти та безпосередньо ріст монокристалу, здійснювався в одній конусоподібній вакуумованій до 0.13 Па кварцовій ампулі. Вихідна шихта синтезувалася із елементарних компонентів високої чистоти (99.99% мас.%) взятих у техніометричному співвідношенні ($\text{Ag}:\text{Sb}:\text{P}:\text{Se}=1:1:2:6$). Режим синтезу вихідної шихти включав у себе нагрів зі швидкістю 50 К/год. до 791 К, що на 50 К вище температури плавлення кінцевого продукту, з наступною витримкою протягом 24 год. Гомогенізація досягалася відпалом при 573 К протягом 100 годин. Охолодження до температури відпалу 573 К здійснювали із швидкістю 30 К/год., а подальше охолодження до кімнатної температури здійснювали в режимі виключеної печі. Синтез шихти здійснювався у горизонтальній однотемпературній печі опору. Ріст монокристалу проводився у вертикальній двозонній печі за методикою Бріджмена. Температура у зоні розплаву становила 791 К, а зони відпалу – 590 К. У зоні розплаву ампула витримувалася протягом 24 годин. Після цього методом збірної рекристалізації проводилося формування зародку у нижній конусоподібній частині ампули протягом 48 год. Наступним етапом було нарощування кристалу на сформованій затравці шляхом переміщення фронту кристалізації із швидкістю 0.8 – 0.9 мм/год. Час відпалу складав 120 год. Охолодження до кімнатної температури відбувалося зі швидкістю 5 К/год. Таким чином було одержано монокристал $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ довжиною 60 мм та діаметром 16 мм (Рис.3.1).

Одержаний монокристал досліджувався методом ДТА у режимі нагріву та охолодження.



Рис.3.1. Загальний вигляд монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

На кривій нагрівання та охолодження спостерігався один термічний ефект при 740 К (Рис.3.2), що узгоджується із наведеною у літературі [56,58] температурою плавлення.

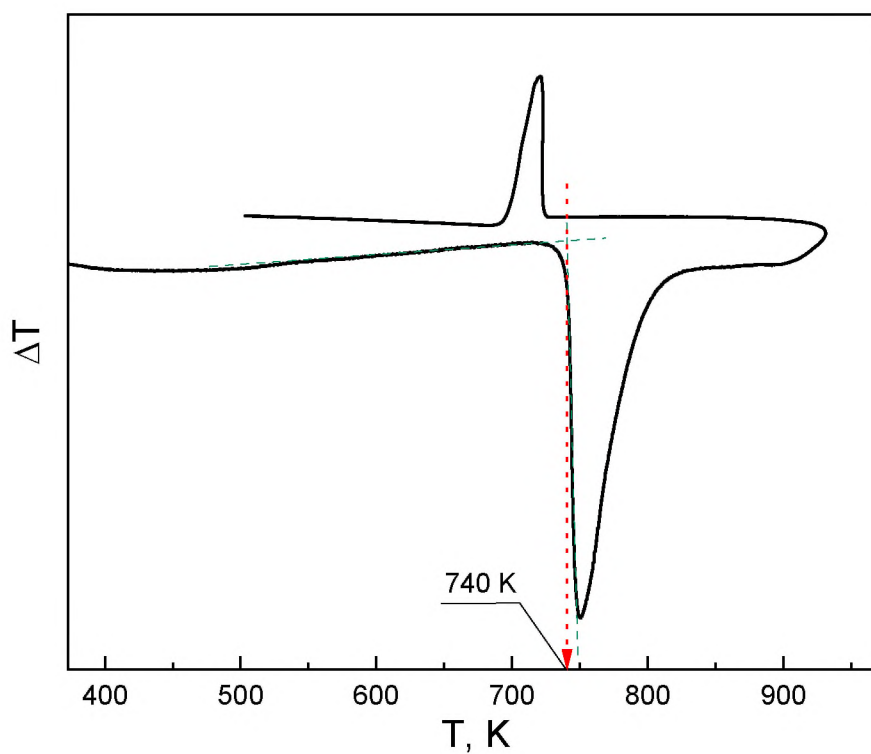


Рис. 3.2. Крива нагрівання та охолодження монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Для монокристалу спостерігалася відносно досконала спайність, що підтверджувалося дослідженням мікроструктури природного сколу (Рис. 3.3).

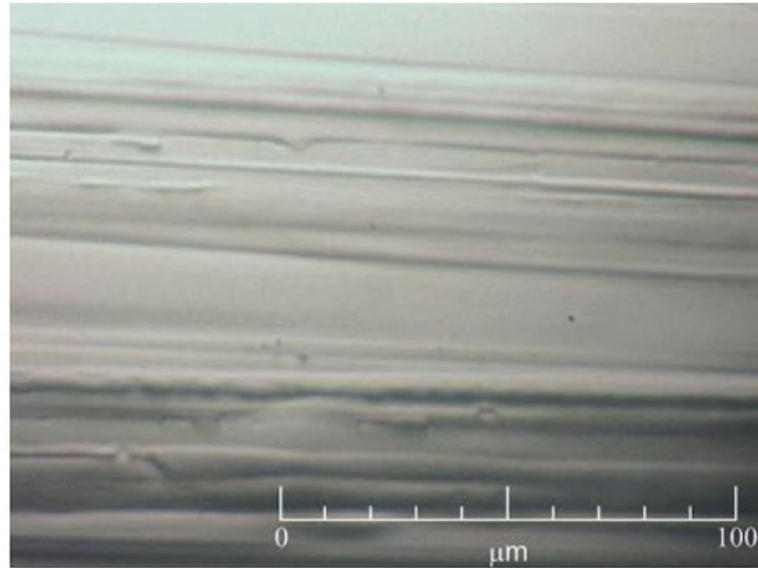


Рис.3.3. Мікроструктура природного сколу монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Механічні дефекти, що спостерігаються на СЕМ-зображенні природного сколу монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ (Рис. 3.4 (а)) викликані її невисокою механічною міцністю. Побудовані за результатом ЕДРС мапи розподілу елементів доводять однорідність за складом по всій поверхні зразку (Рис.3.4, б,в,г,д).

Також було визначено елементний склад у дев'яти локальних точках поверхні (Табл.3.1).

Розрахований за середніми даними енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії формульний склад складає $\text{Ag}_{1.02}\text{SbP}_{2.07}\text{Se}_{5.91}$, що в цілому добре узгоджується із стехіометричною формулою.

Структура $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ була досліджена методом порошкової дифракції за допомогою дифрактометра AXRD Benchtop (Proto Manufacturing Limited, США). За допомогою програмного пакету EXPO [67] структура була визначена методом Рітвельда [66]. За аналізом літературних даних встановлено розбіжності стосовно кристалічної структури $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. Згідно одних даних структура $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ відноситься до моноклінної сингонії (ПГ $C2/m$, параметри решітки: $a = 6.20(2) \text{ \AA}$, $b = 10.73(3) \text{ \AA}$, $c = 6.90(2) \text{ \AA}$, $\beta = 107.34(9)^\circ$) [55], а за

іншими – до тригональної (ПГ $R\bar{3}$, параметри решітки $a = 6.601(1) \text{ \AA}$, $c = 39.742(3) \text{ \AA}$) [56,57].

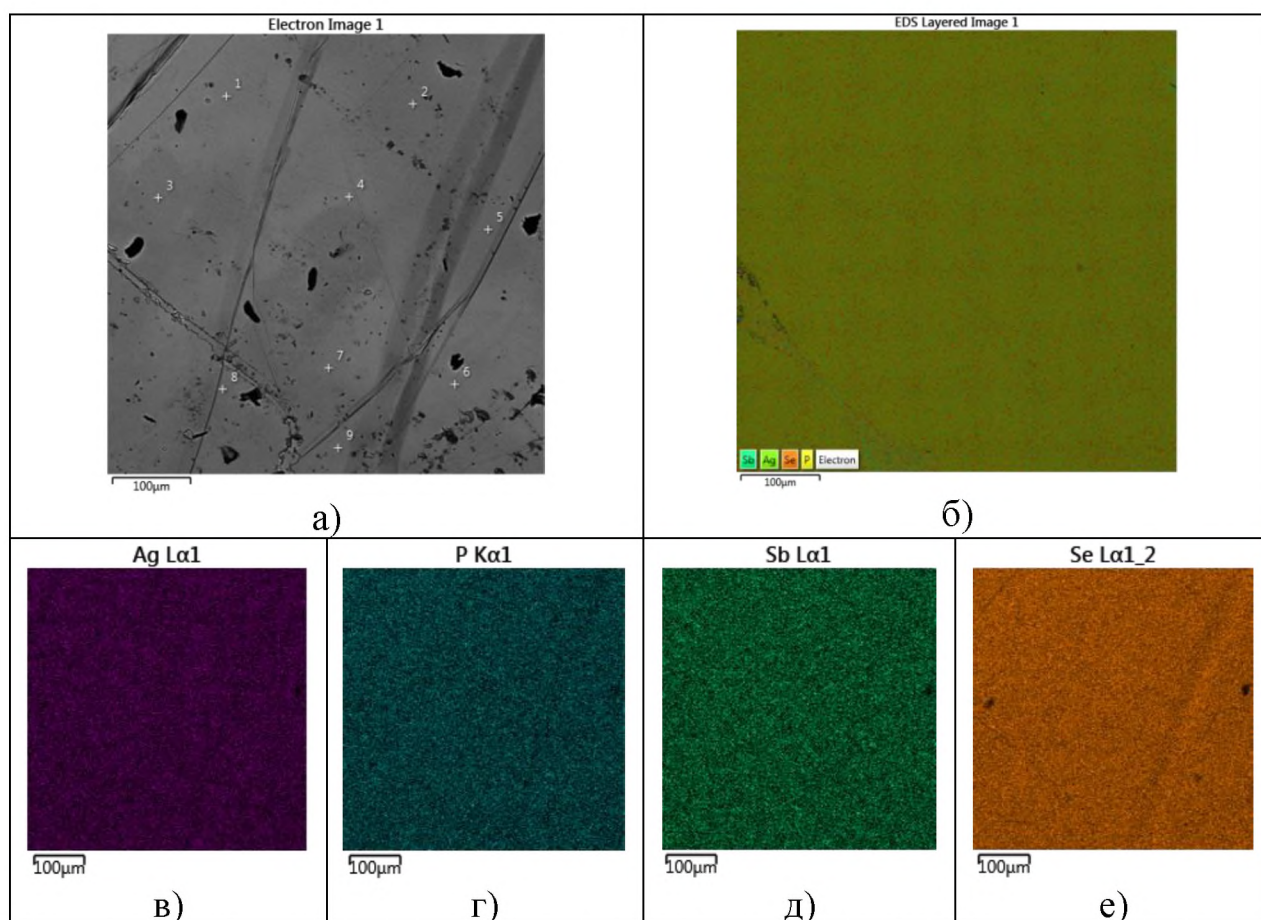


Рис. 3.4. СЕМ-мікрозображення поверхні $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ (а), область картування ЕДРС (б) та наявність елементів Ag (в), P (г), Sb (д), Se (е)

Таблиця 3.1

Елементний вміст Ag, P, Sb, Se (ат.%) у дев'яти локальних точках поверхні монокристалічного зразку $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Елемент	Позиції експериментальних точок на рис. 3.4 (а)									Середнє
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Se	59.2	59.6	59.4	59.4	58.8	59.0	59.1	59.2	59.3	59.1
P	20.6	20.1	20.4	20.4	20.7	21.1	20.6	20.8	20.6	20.7
Ag	10.2	10.3	10.2	10.3	10.4	10.0	10.3	10.0	10.3	10.2
Sb	10.0	10.1	10.0	10.0	10.1	9.9	10.0	10.0	9.9	10.0

Проведений повнопрофільний аналіз ескпериментальної дифрактограми довів (Рис. 3.5), що $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ кристалізується в тригональній сингонії (ПГ $R\bar{3}$), із параметрами елементарної комірки $a = 6.61573 \text{ \AA}$, $c = 39.86223 \text{ \AA}$, $V=1510.94 \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $\rho=5.0794 \text{ г/см}^3$. Фактори розбіжності не перевищують 6% ($R_p=4.028\%$, $R_{wp}=5.585\%$). Були також уточнені координати та ізотропні теплові параметри атомів (Табл.3.2).

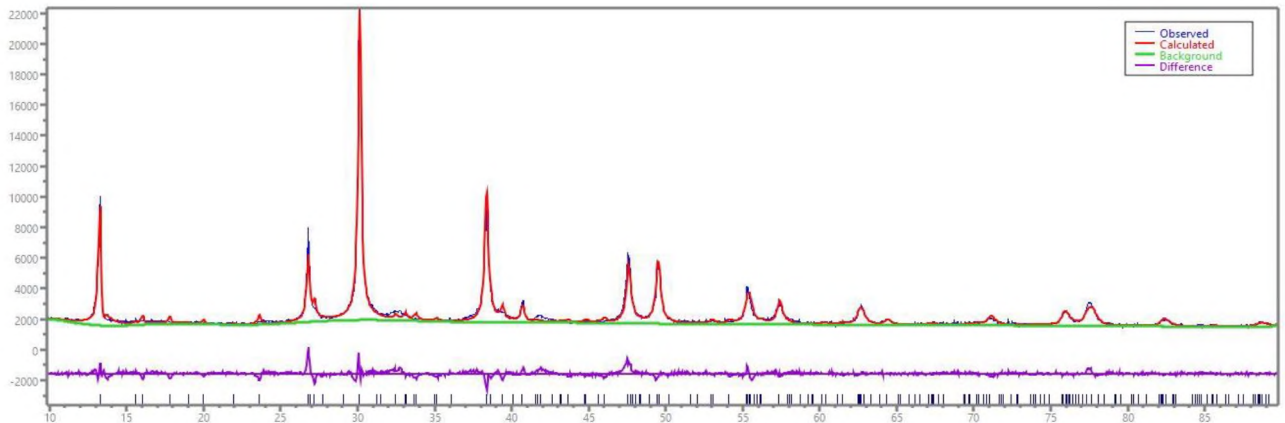


Рис.3.5. Дифрактограми кристалу сполуки $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ($R\bar{3}$)
(синя –експериментальна, червона – розрахована, фіолетова – різницєва),
зелена – фонова лінія

Таблиця.3.2

Координати атомів та їх ізотропні теплові параметри (B_{iso}) $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}, \text{ \AA}^2$	КЗП
Ag1	6 c	0.3333	0.6667	0.0860	5.363	1.000
Sb1	6 c	0.0000	0.0000	0.0910	6.380	1.000
Se1	18 f	0.3260	0.3350	0.1288	0.500	1.000
Se2	18 f	0.3207	0.0142	0.0395	0.500	1.000
P1	6 c	0.6667	0.3333	0.0689	0.500	1.000
P2	6 c	0.6667	0.3333	0.1171	0.500	1.000

Встановлено, що для структури $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ характерним є чітко виражена шаруватість паралельно площині XOY . По цим площинам розташовані як

аніонні групи $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$, так і катіони металів (Рис.3.6). Аніонні групи мають форму тригональних антипризм всередині яких знаходяться два атоми фосфору на відстані 2.036 Å один від одного. Віддалі P – Se в аніонній групі відрізняються. Так, міжатомні відстані одного із атомів фосфору із трьома найближчими атомами селену становлять 2.321 Å, а для другого – 2.478 Å (Рис 3.7).

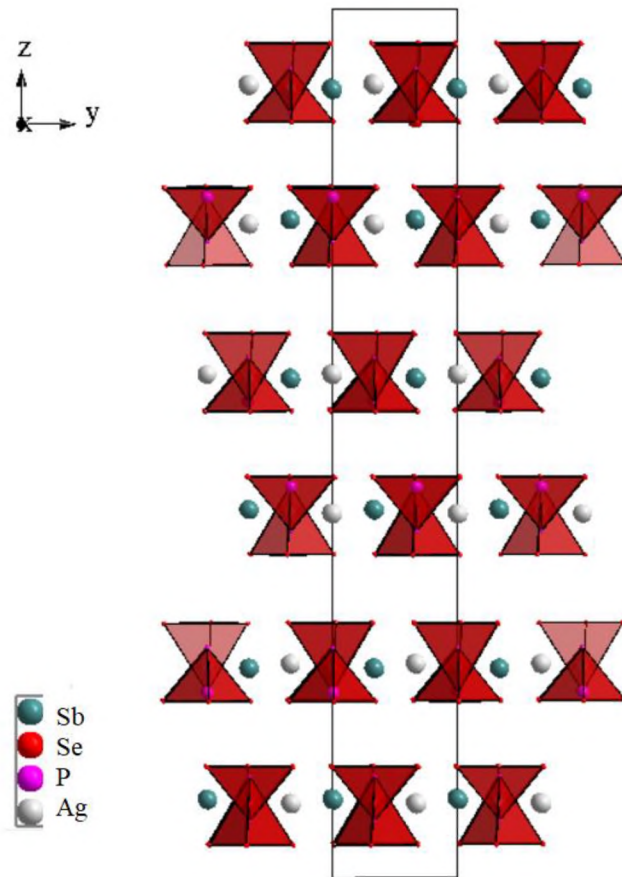


Рис.3.6. Укладання аніонних груп $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ та катіонів Ag^+ , Sb^{3+} у структурі $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Катіони Sb^{3+} розміщуються на площинах утворених центрами $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ аніонних груп, а катіони Ag^+ дещо зміщені від цієї площини (Рис.3.8). Обидва катіони оточені шістьма йонами Se^{2-} , по дві від трьох аніонних груп $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$. Віддалі Sb – Se з одним із атомів аніонної групи складають 2.683 Å, а з другою 2.917 Å. Аналогічно, в оточенні шести йонів Se^{2-} , що належать трьом аніонним групам, а відповідні міжатомні відстані Ag – Se становлять 2.762 Å та 2.999 Å.

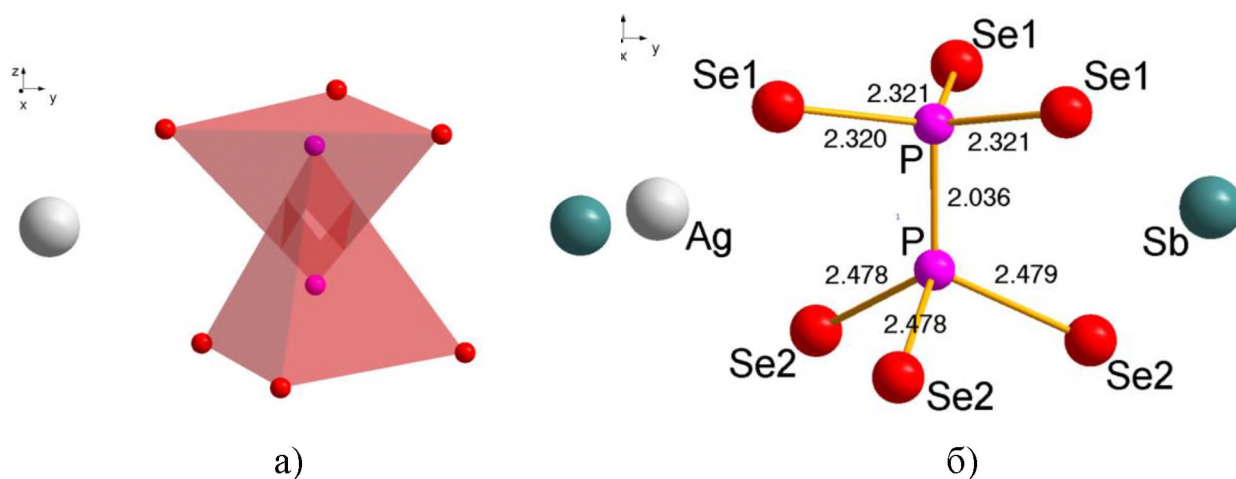


Рис.3.7. Будова аніонної групи $[P_2Se_6]^{4-}$ (а), відстані P–P та P–Se (б) у аніонній групі сполуки $AgSbP_2Se_6$ ($R-3$)

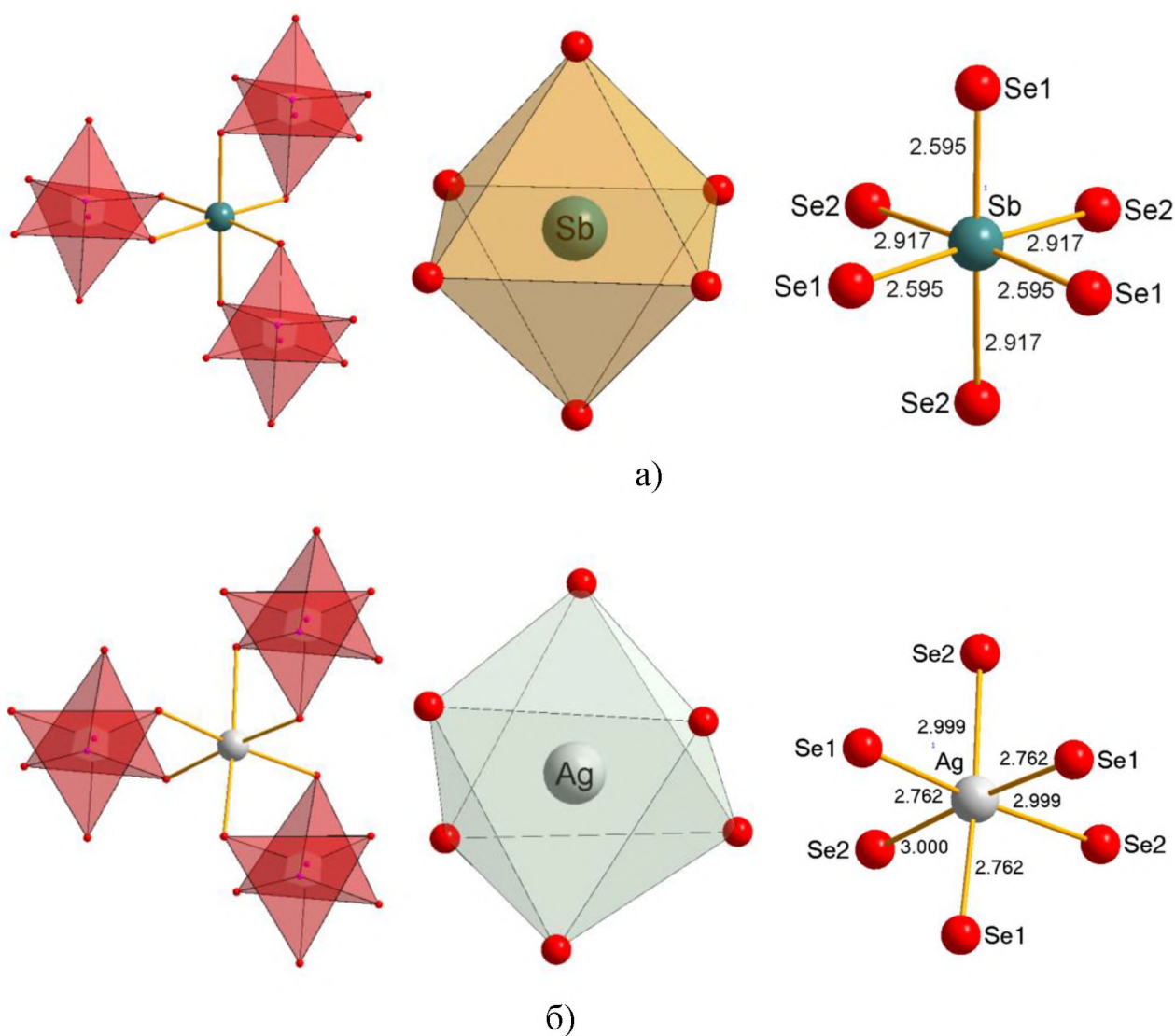


Рис.3.8. Координаційне оточення та міжатомні зв'язки йонів Sb^{3+} (а) та Ag^+ (б) в структурі $AgSbP_2Se_6$

Фактично катіони металів, розташовуються у октаедричних пустотах сформованих атомами аніонних груп $[P_2Se_6]^{4-}$, займаючи асиметричне положення.

Шаруватість структури $AgSbP_2Se_6$ також доводить дифрактограма поверхні природного сколу монокристалу $AgSbP_2Se_6$ (Рис. 3.9), знятого в кутовому діапазоні 10-70 2θ .

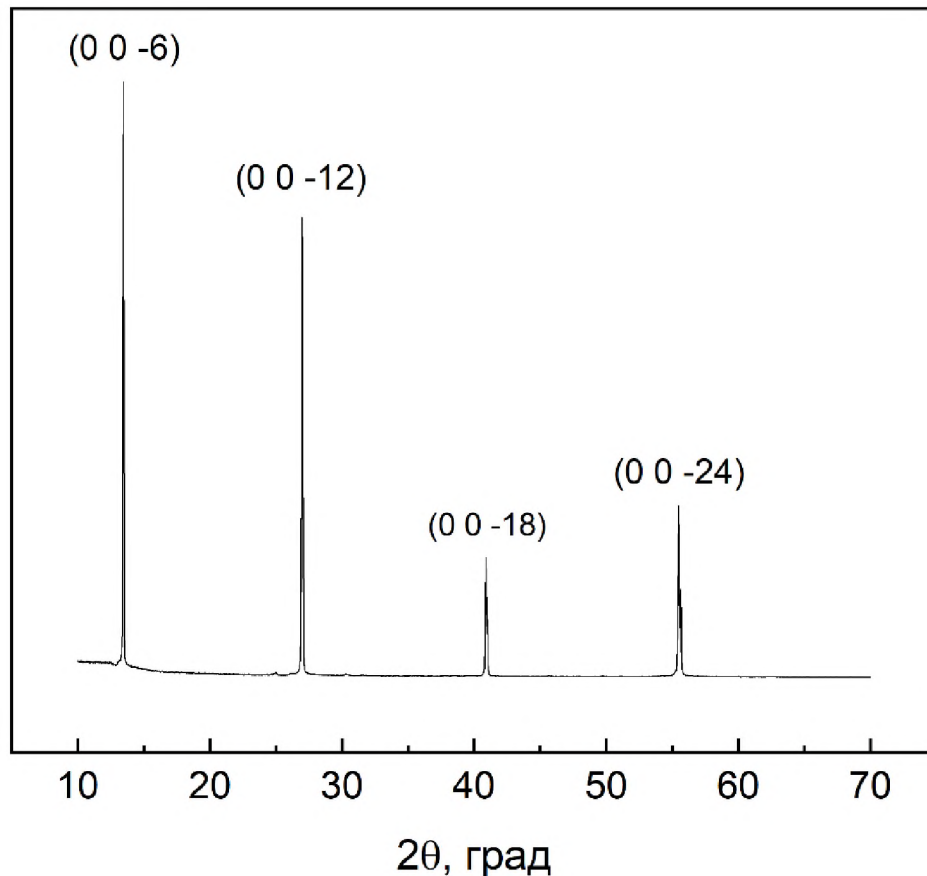


Рис. 3.9. Дифрактограма поверхні природного сколу монокристалу $AgSbP_2Se_6$

На дифрактограмі присутні чотири рефлекси високої інтенсивності. Розміщуються вони через рівні значення кута дифракції. Відповідають вони площинам (0 0 -6), (0 0 -12), (0 0 -18), (0 0 -24) розрахованої методом Рітвельда тригональної структури $AgSbP_2Se_6$.

3.2. Оптичні властивості монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

У літературі представлені квантово-хімічні розрахунки електронної структури методом теорії функціоналу густини (DFT) у різних наближеннях використовуючи узагальнене градієнтне наближення (GGA). Згідно розрахунків, енергетичний максимум валентної зони та мінімум енергії зони провідності знаходяться у різних точках зони Брілюена. Відтак для зонної структури сполуки $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ мають бути притаманні непрямі переходи. Було застосовано чотири методик: PBE (Пердью-Бурке-Ерзенгорфа без врахування параметра Хаббарда), PBE+U (Пердью-Бурке-Ерзенгорфа із врахуванням параметра Хаббарда), mBJ (із використанням модифікованого функціоналу Беке-Джонсона) та TB-mBJ + U + SO (спосіб Трана і Блаха із врахуванням параметра Хаббарда та спин-орбітальної взаємодії). Розраховані значення ширини забороненої зони за наведеними методиками становили 0.209 eV, 0.264 eV, 0.495 eV, 0.509 eV, відповідно. Дані значення видаються дещо заниженими для даного класу сполук. Слід також відмітити, що розрахунки здійснювалися для $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ моноклінної структури.

Враховуючи вищевказане нами було проведено розрахунок електронної структури за теорією функціоналу густини за допомогою програми Quantum Espresso [36,37]. Слід відмітити, що дана програма дає більш точні розрахункові результати, оскільки при розрахунках використовуються нелокально-адитивні функціонали кінетичної енергії (LMGP), кореляційні функціонали rVV10 і vdW-DF, «деорбіталізована» мета-функція GGA (SCAN-L) [42]. Структурною моделлю для розрахунку було обрано встановлену нами методом Рітвельда тригональну структуру $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. Геометрична оптимізація структури здійснювалась методом самоузгодженого поля. За результатом розрахунків було встановлено розподіл енергій електронних станів валентної зони та зони провідності, вклад атомних орбіталей елементів у густину станів, ширину забороненої, тип переходу у напівпровіднику [81].

Згідно розрахунків $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ відноситься до прямозонних напівпровідників із шириною забороненої зони 1.42 еВ.

Розраховані загальна (IDOS) та парціальні густини станів (PDOS) для сполуки $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ представлено на Рис.3.10 та Рис.3.11. За розрахунками у валентній зоні чітко виділяються три зони із високими значеннями густини станів.

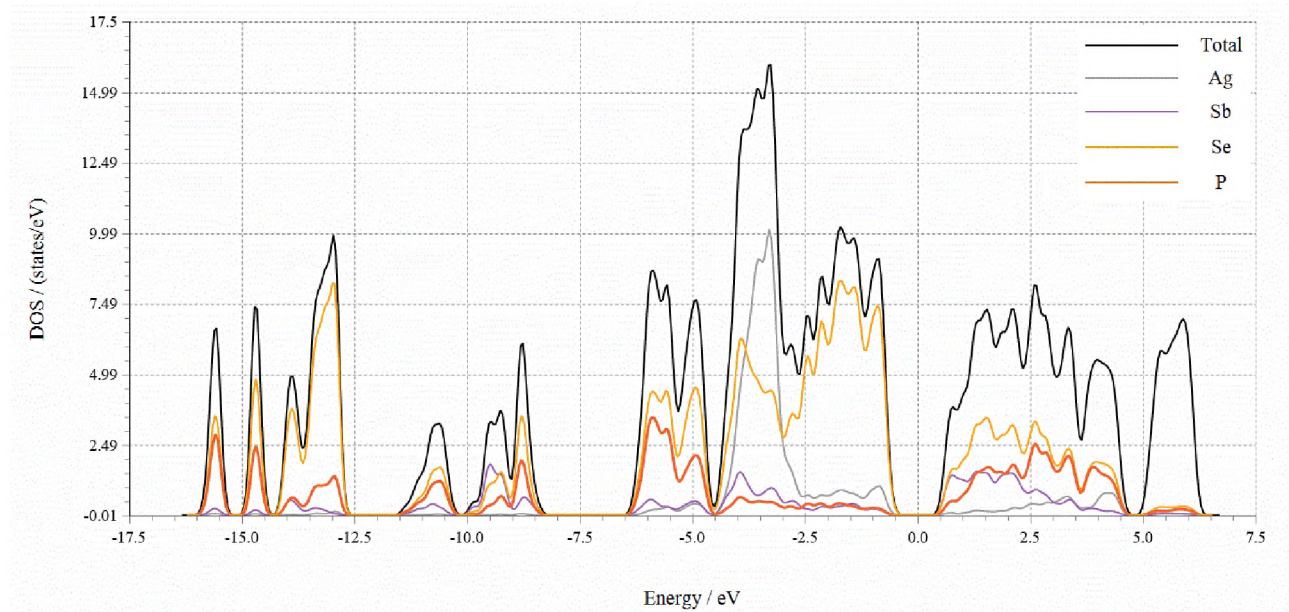


Рис.3.10. Загальна та парціальна густина станів (DOS) сполуки $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Згідно розрахунків для сполуки $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ низькоенергетична частина валентної зони із енергіями $-16.0 \div -12.5$ еВ формується $4s$ -орбіталями селену та $3s$ -орбіталями фосфору. У середньоенергетичній області $-12.5 \div -7.5$ еВ основний вклад мають $4s$ -орбіталі селену та $5s$ -орбіталі стибію, а в енергетичній області $-7.5 \div -4.5$ еВ – $4p$ -орбіталі селену та $3p$ -рівні фосфору. Високоенергетична частина валентної зони $-4.5.0 \div -0.74$ еВ сформована $4d$ -орбіталями аргентуму, $4p$ - орбіталями селену та $4p$ - орбіталями стибію. Визначальний внесок у формуванні дна зони провідності ($0.68 \div 5.0$ еВ) мають $5p$ -орбіталі стибію, $4p$ -орбіталі селену та $3p$ -орбіталі фосфору. Найбільш вірогідно край оптичного поглинання визначається електронними переходами $\text{Se } 4p \rightarrow \text{Sb } 5p$.

Експериментально край оптичного поглинання досліджувались на плоско паралельних зразках сколотих по площині спайності. Поверхня зразків очищалась розчином етанолу та не піддавалась механічній обробці. Товщина зразку становила 0.35 мм. Дослідження спектрів пропускання проводили за допомогою двопробеневого спектрофотометра Shimadzu UV-2600.

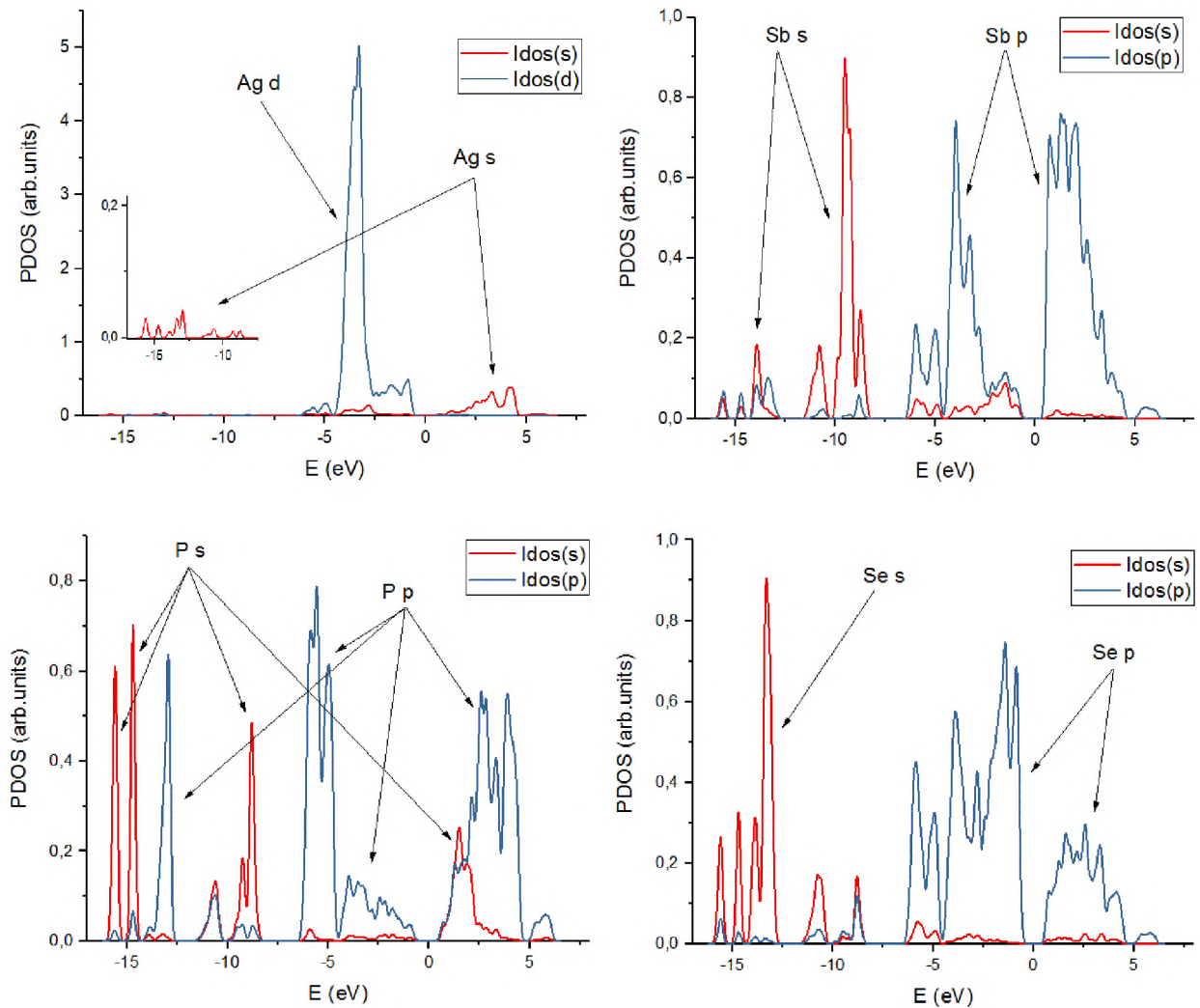


Рис.3.11. Парціальні густина станів (PDOS) елементів сполуки $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Для визначення ширини забороненої зони кристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ використовували графічний метод Таука [71]. Згідно нього для різних типів переходу використовуються побудови у різних координатах. Так для непрямого дозволеного переходу будується графік залежності $(\alpha h\nu)^{1/2}$ від $h\nu$ (де α – коефіцієнт поглинання, що враховує товщину зразка та розраховується за

експериментальним спектром пропускання, а $h\nu$ – енергія відповідного електромагнітного випромінювання розраховна за формулою Планка). У випадку непрямого забороненого переходу побудова здійснюється в координатах $(\alpha h\nu)^{1/3}$ від $h\nu$.

Враховуючи відсутність на спектрі пропускання кристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ (Рис. 3.12) декількох лінійних ділянок в області краю пропускання та результатів квантово-хімічних розрахунків для кристалів $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ із тригональною структурою, нами використана побудова $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ (Рис.3.13), для прямих дозволених переходів.

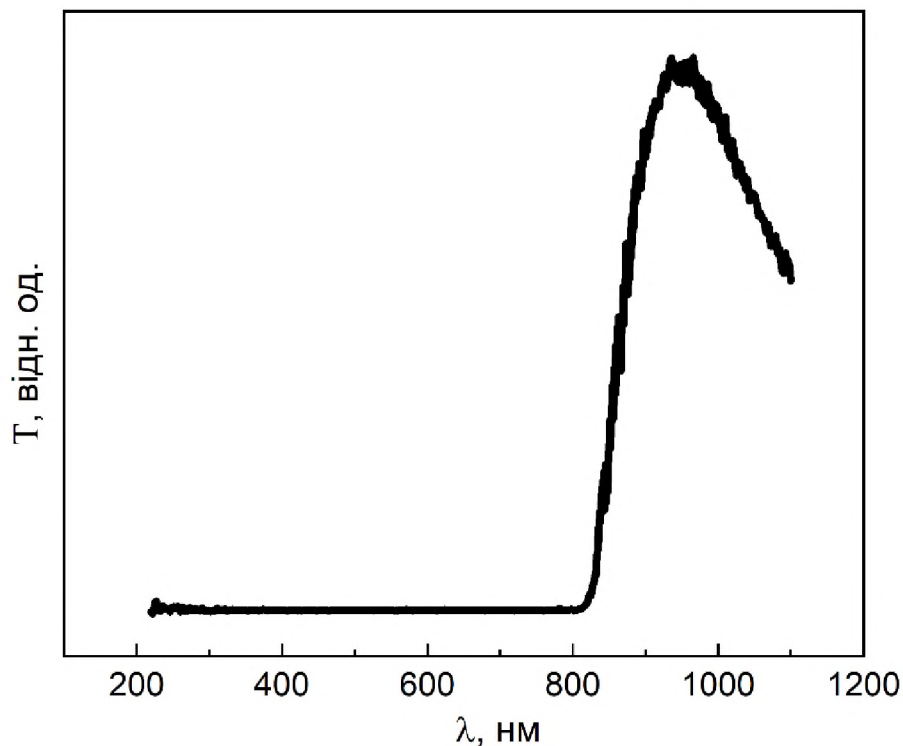


Рис. 3.12. Спектр пропускання монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Із представленого на Рис. 3.13 графіку видно, що на спектральній залежності $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ в області краю оптичного спостерігається одна лінійна ділянка із різкою зміною поглинання, що вказує на правильність обраної моделі. Додатково це підтверджується і тим, що в області пропускання графік паралельний осі $h\nu$. Отже у кристалі $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ спостерігається прямий дозволений перехід, а ширина забороненої зони становить 1.46 еВ.

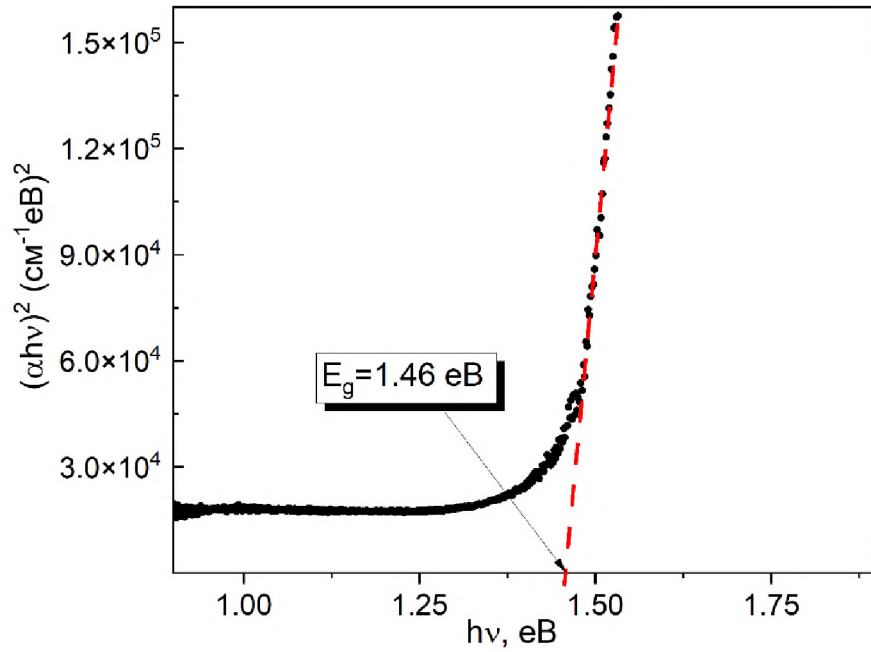


Рис. 3.13. Побудова Таука для монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ у наближенні прямого дозволеного переходу

Було також досліджено Раманівські спектри кристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ із застосуванням двох довжин хвиль збуджуючого лазерного випромінювання (Рис. 3.14).

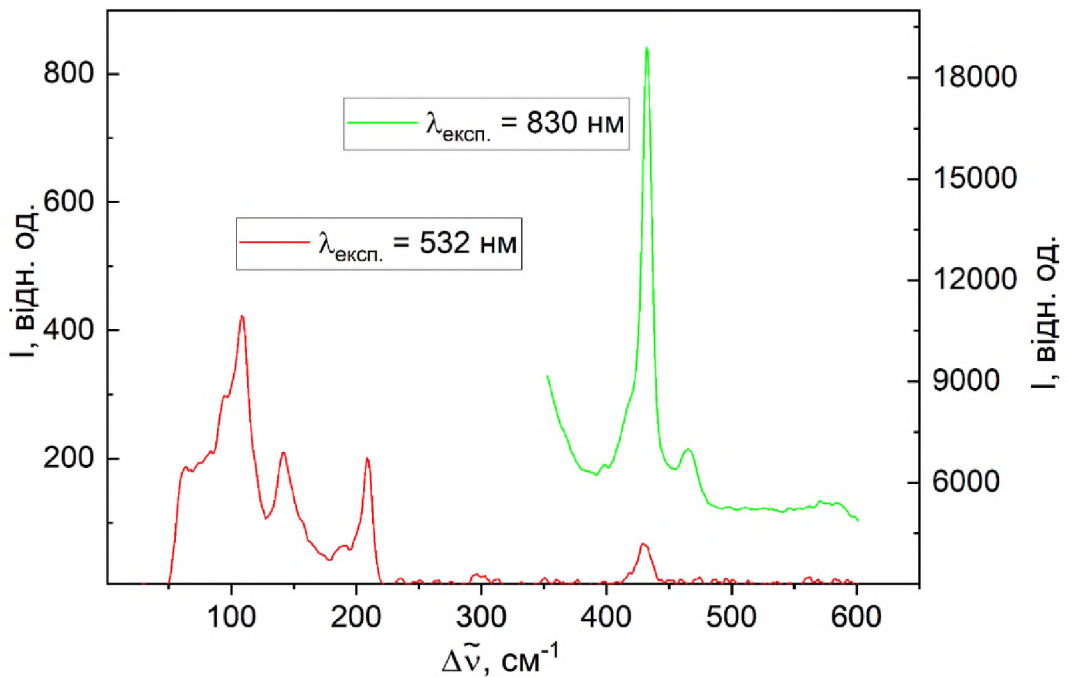


Рис. 3.14. Раманівські спектри монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

Інтесивні смуги на Раманівських спектрах кристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ проявляються у двох частотних діапазонах. Низькочастотна область у діапазоні від 60 до 210 cm^{-1} характеризує коливні рухи атомів аргентуму, стибію та селену. Високоінтесивні смуги у високочастотній області, вище 410 cm^{-1} пов'язані із коливаннями в аніонній групі $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$. Характерним є те, що у цьому частотному діапазоні чітко проявляються дві інтесивні смуги при 432 та 465 cm^{-1} , що може бути доказом асиметрії аніонної групи.

Таким чином, на підставі проведених досліджень доведено, приналежність сполуки $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ до прямозонних напівпровідників із оптичною шириною забороненої зони 1.48 еВ. Із врахуванням шаруватої структури та прозорості у ближній ІЧ області, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ може бути перспективним матеріалом для електрооптичних пристроїв, що працюють у даному оптичному діапазоні.

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано літературні дані щодо умов існування одержання та властивостей сполуки $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, за результатами якого обрано найбільш оптимальні умови одержання монокристалічних зразків та вирошено монокристал $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.
2. Здійснено ідентифікацію монокристалу $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ методами диференційного термічного, рентгенівського структурного, мікроструктурного аналізів, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Доведено, що вирощений монокристал кристалізується у тригональній сингонії, ПГ $R\bar{3}$, із параметрами елементарної комірки $a = 6.61573 \text{ \AA}$, $c = 39.86223 \text{ \AA}$, $Z = 6$ та плавиться конгруентно при 740 К.
3. На основі ab initio квантово-хімічних розрахунків електронної структури за теорією функціоналу густини встановлено, що $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ відноситься до прямозонних напівпровідників із шириною забороненої зони 1,42 еВ.
4. Досліджено оптичні властивості монокристалічних зразків $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. За спектрами пропускання в області краю оптичного поглинання графічним методом Таука визначено оптичну ширину забороненої зони, що становить 1.48 еВ і добре узгоджується із розрахованим на основі теорії функціоналу густини значенням.

АНОТАЦІЯ

Методом Бріджмена були вирощені об'ємні монокристали $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. Ідентифікація монокристалів здійснювалася за допомогою диференціального термічного, рентгеноструктурного, мікроструктурного аналізів, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Було доведено, що вирощений монокристал кристалізується в тригональній сингонії, просторова група R-3 з параметрами елементарної комірки $a = 6,61573 \text{ \AA}$, $c = 39,86223 \text{ \AA}$, $Z = 6$. Сполука $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ плавиться конгруентно при 740 К. На основі квантово-хімічних розрахунків електронної структури *ab initio* за допомогою теорії функціоналу густини було встановлено, що $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ належить до прямозонних напівпровідників із шириною забороненої зони 1,42 еВ. Були досліджені оптичні властивості монокристалічних зразків $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. Зі спектрів пропускання в області краю оптичного поглинання графічним методом Таука було визначено ширину оптичної забороненої зони 1,48 еВ, що добре узгоджується зі значенням, розрахованим на основі теорії функціоналу густини. Враховуючи його шарувату структуру та прозорість у ближньому інфрачервоному діапазоні, монокристал $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ може бути перспективним матеріалом для електрооптичних пристроїв, що працюють у цьому оптичному діапазоні.

Ключові слова: монокристал, ріст кристалу, кристалічна структура, квантово-хімічні розрахунки, спектр пропускання, край оптичного поглинання.

SUMMARY

Bulk $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ single crystals were grown by Bridgman technique. The single crystals identified by differential thermal, X-ray powder diffraction structural, microstructural analyses, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy. It was proved that the grown single crystal crystallizes in a trigonal syngonal SG $R\bar{3}$ with unit cell parameters $a = 6.61573 \text{ \AA}$, $c = 39.86223 \text{ \AA}$, $Z = 6$. $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ melts congruently at 740 K. On the basis of ab initio quantum chemical calculations of the electronic structure by density functional theory, it was found that $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ belongs to the direct-band semiconductors with a band gap of 1.42 eV. The optical properties of single-crystal samples of $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ have been investigated. From the transmission spectra in the region of the optical absorption edge, the optical band gap of 1.48 eV was determined by the graphical Tauc's method, which is in good agreement with the value calculated on the basis of the density functional theory. Taking into account its layered structure and transparency in the near-infrared region, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ can be a promising material for electro-optical devices operating in this optical range.

Keywords: single crystal, crystal growth, crystal structure, quantum chemical calculations, transmission spectrum, optical absorption edge.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Xu B., Xiang H., Xia Y., Jiang K., Wan X., He J., Yin J., Liu Zh. Monolayer $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$: an atomically thin ferroelectric semiconductor with out-plane polarization. *Nanoscale*. 2017, 9, 8427-8434. <https://doi.org/10.1039/C7NR02461D>
2. Quan Ch., Ji Sh., Yao R., Liu W., Yang J., Li X. Two-dimensional Janus $\text{AgBiP}_2\text{X}_3\text{X}'_3$ (X, X' = S, Se, Te): Efficient intrinsic electric field regulatory strategy for photocatalytic overall water-splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024, 56, 1227. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.260>
3. Shang J., Xia C., Tang Ch., Li Ch., Ma Ya., Gu Yu., Kou L. Mechano-ferroelectric coupling: stabilization enhancement and polarization switching in bent $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ monolayers. *Nanoscale Horiz.* 2021, 6, 971-978. <https://doi.org/10.1039/D1NH00402F>
4. Zhou B. Ferroelectric Rashba semiconductors, AgBiP_2X_6 (X = S, Se and Te), with valley polarization: an avenue towards electric and nonvolatile control of spintronic devices. *Nanoscale*, 2020, 12, 5533-5542. <https://doi.org/10.1039/C9NR10865C>
5. Feschotte P., Monachon F., Durussel Ph. The binary system Sb-Ag: a revision of the Ag_3Sb phase boundaries. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992, 6(2), L17-L18.
6. Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. Anodic materials for rechargeable Li-batteries. *J. Power Sources*. 2002, 2, 151-160.
7. Vaughey J.T., Fransson L., Swinger H.A., Edström K., Thackeray M.M. Alternative anode materials for lithium-ion batteries: a study of Ag_3Sb . *J. Power Sources*. 2003, 119-121, 64-68.
8. Wang F., Yao G., Xu M., Zhao M., Zhang P., Song X. Ag–Sb composite prepared by chemical reduction method as new anode materials for lithium-ion batteries. *Mater. Sci. Eng.* 2011, B.5, 442-445.
9. Aspiala M., Tesfaye F., Taskinen P. Electrochemical Study on the Ag–Sb System by Advanced Experimental Method. *Electrochimica Acta*. 2015, 173(10), 649-655.
10. Petruk W., Cabri L.J., Harris D.C., Stewart J.M., Clark L.A. Allargentum, redefined. *Canadian Mineralogist*, 1970, 10, 163-172.

11. Scott J.D. Refinement of the crystal structure of dyscrasite, and its implication for the structure of allargenteum. *Canadian Mineralogist*. 1976, 14, 139-142.
12. Okamoto H. Ag-Sb (Silver-Antimony). *Journal of Phase Equilibria*. 1993, 14 (4), 531-532. <https://doi.org/10.1007/bf02671976>.
13. Vogel R., Dobbener R., Strathmann O. On the Binary Boiling Point of the System Silver-Phosphorus. *Z. Metallkd.* 1959, 50, 130-135.
14. Karakaya I., Thompson W.T. The Ag-P (Silver-Phosphorus) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1988, 9(3), 232-236. <https://doi.org/10.1007/bf02881270>.
15. Ugai Y.A., Pseshtanchik V.P., Anokhin V.Z., Simanova L.T. Interaction of Components in the Ag-P System Along the 3-Phase Equilibrium Line. *Inorg. Mater.* 1974, 10, 1401-1405.
16. Karakaya I., Thompson W.T. The Ag-Se (Silver-Selenium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990, 11(3), 266-271. <https://doi.org/10.1007/bf03029297>.
17. Okamoto H., Schlesinger M.E., Mueller E.M. Ag (Silver) Binary Alloy Phase Diagrams. *Alloy Phase Diagrams. ASM International*. 2016, 3, 3-16. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.9781627081634>.
18. Rajkumar V.B., Sinn-wen Chen. Ag-Se phase diagram calculation associating ab initio – molecular dynamics simulation. *Calphad*. 2018, 63, 51-60. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.08.004>.
19. Jood P., Chetty R., Ohta M. Structural stability enables high thermoelectric performance in room temperature Ag₂Se. *J. Mater. Chem. A*. 2020, 8, 13024-13037. <https://doi.org/10.1039/D0TA02614J>.
20. Wenlong M., Pengfei Q., Tiansong Z., Yanhong Lv., Xun Shi., Lidong Chen. Thermoelectric transport of Se-rich Ag₂Se in normal phases and phase transitions. *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104, 133903. <https://doi.org/10.1063/1.4870509>.
21. Tubtimtae A., Lee M.-W., Wang G.-J. Ag₂Se quantum-dot sensitized solar cells for full solar spectrum light harvesting. *J. Power Sources*. 2011, 196, 6603-6608. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.074>.
22. Wieggers G.A. The crystal structure of the low-temperature form of silver selenide. *American Mineralogist*. 1971, 56, 1882-1888.

23. Billetter H., Ruschewitz U. Structural phase transitions in Ag_2Se (naumannite). *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2008, 634, 241-246.
24. Vogel R., Horstmann D. The Diagram of State for Iron-Phosphorus-Antimony. *Arch. Eisenhüttenwes.* 1952, 23, 127-128.
25. Ansara I., Chatillon C., Lukas H.L., Nishizawa T., Ohtani H., Ishida K., Hillert M., Sundman B., Argent B.B., Watson A., Chart T.G., Anderson T.A. Binary Database for III–V Compound Semiconductor Systems. *Calphad*. 1994, 18(2), 177-222. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(94\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0364-5916(94)90027-2).
26. Keulen E., Vos A. The Crystal Structure of P_4Se_3 . *Acta Crystallographica*. 1959, 12(4), 323-329. <https://doi.org/10.1107/s0365110x59000950>.
27. Wobst M. Verlauf Der Mischungslücken Der Binären Systeme Silber-Tellur, Indium-Tellur, Gallium-Tellur, Thallium-Tellur Und Antimon-Selen. *Scripta Metallurgica*. 1971, 5(7), 583-585. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(71\)90117-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(71)90117-7).
28. Ghosh G. The Sb-Se (Antimony-Selenium) System. *Journal of Phase Equilibria* 1993, 14(6), 753-763. <https://doi.org/10.1007/bf02667889>.
29. Okamoto H., Schlesinger M.E., Mueller E.M. Sb (Antimony) Binary Alloy Phase Diagrams. Alloy Phase Diagrams *ASM International*. 2016, 3, 3-16. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.a0006143>.
30. Min M.-Z., Zhai J.-P., Wang X.-Y., Shen B.-P., Wen G.-D., Fan T. Refinement of the crystal structure for a new mineeral antimonselite. *Chin. Sci. Bull.* 1998, 43, 413-416.
31. Voutsas G.P., Papazoglou A.G., Rentzeperis P.J. The crystal structure of antimony selenide, Sb_2Se_3 . *Z. Kristallogr.* 1985, 171, 261-268.
32. Madelung O. Semiconductors: data handbook. (3rd edition). *Springer*. 2004. ISBN 9783540404880.
33. Wong L.-H., Zakutayev A., Douglas J., Xiaojing H., Walsh A., Todorov T.K., Saucedo E. Emerging inorganic solar cell efficiency tables (Version 1). *J Phys Energy*. 2019, 1(3), 032001. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab2338>
34. Duan Z., Liang X., Feng Y., Zhiqiang Li.et. Sb_2Se_3 Thin Film Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency Enabled by Injection Vapor Deposition

- (IVD) Technology. *Advanced Materials*, 2022, 34(30), 2969. <https://doi.org/10.1002/adma.202202969>.
35. Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H. Binary alloy phase diagrams. *American Society for Metals* 1986, 2224.
36. Monteil Y., Vincent H. Les Seleniures de Phosphore. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1975, 37(10), 2053-2056. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80828-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80828-1).
37. Keulen E., Vos A. The Crystal Structure of P_4Se_3 . *Acta Crystallographica*. 1959, 12(4), 323-329. <https://doi.org/10.1107/s0365110x59000950>.
38. Geller S., Wernick J.H. Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure. *Acta Crystallographica*. 1959, 12, 46-54.
39. Boutserrit A., Ollitrault-Fichet R., Rivet J., Dugué J. Description du système ternaire Ag–Sb–Se. *Journal of Alloys and Compounds*. 1993, 191, 223-232.
40. Jingjing Cui, Xinfeng Tang Dr. Gangjian Tan Advances and Challenges of AgSbSe₂-based Thermoelectric Materials. *ChemNanoMat*. 2022, 8(10), e202200301. <https://doi.org/10.1002/cnma.202200301/>
41. Satya N. Guin, Arindom Chatterjee, Kanishka Biswas. Enhanced thermoelectric performance in p-type AgSbSe₂ by Cd-doping. *RSC Adv*. 2014, 4, 11811.
42. Yaqiong Zh., Keke Liu., Shuo Chen., Hao Sang., Xili Wen., Qingjie Zh., Jinsong Wu., Pierre F., Xianli Su., Ctirad U., Xinfeng T. Regulation of Anderson localization for enhancing thermoelectric properties in Mn doped AgSbSe₂ compounds. *J. Mater. Chem. A*. 2025, 13, 8706-8714.
43. Ворошилов, Ю.В.; Поторій, М.В.; Милян, П.М., Милян, Ж.І. Кристалохімічний аналіз потрійних фаз у системах Me-P-S(Se), де Me – Ag, Cu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb. *ФХТТ*. 2016, 17(3) 412-420.
44. Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. Structure Cristalline de l'hexasélénohypodiphosphate d'argent, Ag₄P₂Se₆. *Acta Crystallographica*. 1978, 34(6), 1779-1781. <https://doi.org/10.1107/s056774087800669x>.

45. Ma H.-W., Guo G.-C., Chen W.-T., Deng L., Zhou G.-W., Dong Z.-C., Huang J.-S. Synthesis and structure of Ag_3PSe_4 . *Jiegou Huaxue*. 2003, 22, 161-164.
46. Xia H., Ma Q. Experimental Study on Nonlinear-optical Property of $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 780, 727-733. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.403>.
47. Francisco R.H.P., Eckert H. Compound Formation and Local Structure in Ternary Metal-Phosphorus-Selenium Systems. *Journal of Solid State Chemistry*. 1994, 112(2), 270-276. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1303>.
48. Gaudin E., Boucher F., Petříček V., Taulelle F., Evain M. Structures and Phase Transitions of the A_7PSe_6 ($A = \text{Ag}, \text{Cu}$) Argyrodite-Type Ionic Conductors. II. β - and γ - Cu_7PSe_6 . *Acta Crystallographica*. 2000, 56(3), 402-408. <https://doi.org/10.1107/s0108768199016614>.
49. Ruck M. Darstellung Und Kristallstruktur Der Hexaselenodiphosphate(IV) von Antimon Und Bismut. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 1995, 621(8), 1344-1350. <https://doi.org/10.1002/zaac.19956210812>.
50. Сабов, В.І., Поторій М.В., Кітик І.В., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. Взаємодія компонентів у системах $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{AgSbSe}_2$ ($\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$). *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія"*. 2019, 41(1), 38-42. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2019.1.38-42>.
51. Сабов В.І., Поторій М.В., П'ясецькі М., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. Взаємодія компонентів у системі $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_{2x}\text{Se}_{(1+5x)}$ ($0 < x < 1$). *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія"*. 2021, 45(1), 35-41. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2021.1.35-41>.
52. Сабов В.І., Барчій І.Є., П'ясецькі М., Філеп М.Й., Погодін, А.І., Сабов М.Ю. Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія"*. 2021, 46(2), 28-34. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2021.2.28-34>.
53. Сабов В.І., Барчій І.Є., П'ясецькі М., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. Формування квазібінарних перерізів в системі Ag-Sb-P-Se . *Наук. вісник*

Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія". 2022, 47(1), 33-37. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2022.1.33-37>.

54. Сабов В.І., Барчій І.Є., П'ясецькі М., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. Квазібінарна ситема $\text{Ag}_7\text{PSe}_6\text{-Ag}_2\text{Se}$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія"*. 2023, 49(1), 15-19. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2023.1.15-19>.

55. Galdámez A., Manríquez V., Kasaneva J., Ávila R.E. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Quaternary Selenodiphosphates: AMP_2Se_6 with $\text{A} = \text{Cu}$, Ag and $\text{M} = \text{Bi}$, Sb . *Materials Research Bulletin*. 2003, 38(6), 1063-1072. [https://doi.org/10.1016/s0025-5408\(03\)00068-0](https://doi.org/10.1016/s0025-5408(03)00068-0).

56. Seidlmayer S. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten Und Verwandten Verbindungen. Thesis for: Ph.D, Technische Universität München, 2009. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15263.00162>.

57. Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D., Breshears J.D., Kanatzidis M.G. On the Lamellar Compounds $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ and AgBiP_2S_6 . Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative Cu^+ and Bi^{3+} Ion Motion. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5293-5303.

58. Vu, T.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Dat D.Vo., Sabov V.I., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Piasecki M., Khyzhun O.Y. Highly anisotropic layered selenophosphate $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$: the electronic structure and optical properties by experimental measurements and first-principles calculations. *Chem.Phys.* 2020, 536, 110813. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110813>.

59. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. *Хімія твердого тіла*, навч. посібник; ТДВ «Патент»: Ужгород, 2011.

60. Fornari R. Single Crystals of Electronic Materials : Growth and Properties. San Diego: *Elsevier Science & Technology*, 2018.

61. Bhadeshia H.K.D.H. Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis, 2002. University of Cambridge, Material Science and Metallurgy. www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf

62. Hatakeyama T., Zhenhai L. Handbook of Thermal Analysis; John Wiley & Sons, Ltd., 1998. ISBN: 978-0-471-98363-7.
63. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. 2005. <https://doi.org/10.1007/b106242>.
64. David W.I.F., Shankland, K.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C. Structure Determination from Powder Diffraction Data. In *Oxford University Press eBooks*; 2006. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199205530.001.0001>.
65. Bowen D.K., Tanner B.K. *High Resolution X-Ray Diffractometry And Topography*. 1998. <https://doi.org/10.1201/b12575>.
66. Rietveld H.M. The Rietveld Method: A Retrospection. *Zeitschrift Fur Kristallographie* .2010, 225(12), 545-547. <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1356>.
67. Altomare A., Cuocci C., Giacobozzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. *EXPO2013: A Kit of Tools for Phasing Crystal Structures from Powder Data*. *Journal of Applied Crystallography*. 2013, 46(4), 1231-1235. <https://doi.org/10.1107/s0021889813013113>.
68. Vander Voort G.F. Metallography Principles and Practice; McGraw Hill Series in Materials Science and Engineering; McGraw Hill Book College. 1984. P.752.
69. Petzow G. Metallographic Etching, Metallographic and Ceramographic Methods for Revealing Microstructure. American Soc. for Metals, 1978.
70. Perkampus H.-H. UV-VIS spectroscopy and its applications. Berlin: *Springer-Verlag*. 1992.
71. Sangiorgi N., Aversa L., Tatti R., Verucchi R., Sanson A. Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Opt. Mater.* 2017, 64, 18-25. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.014>.
72. Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York: *Kluwer Academic, Plenum Publishers*, 2003. ISBN 0-306-47292-9

73. Zhou W., Apkarian R.P., Wang Z.L., Joy D.C. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In *Springer eBooks*, 2006. P. 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.
74. Egerton R.F. Physical Principles of Electron Microscopy. In *Springer eBooks*, 2005. <https://doi.org/10.1007/b136495>.
75. Reimer L. Scanning Electron Microscopy. In *Springer eBooks*, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5>.
76. Smith E., Dent G. Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach. Chichester, UK: *John Wiley & Sons, Ltd*, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470011831>.
77. Ferraro J.R., Nakamoto K., Brown C.W. Introductory Raman spectroscopy, 2nd ed. Amsterdam: *Academic press*, 2003. P.434.
78. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2017, 29(46), 465901-465912. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
79. Dal Corso A. A Pseudopotential Plane Waves Program (PWSCF) and some Case Studies. Springer, Berlin, Heidelberg. 1996, 67, 155-178. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61478-1_10.
80. Mi W., Shao X., Genova A., Ceresoli D., Pavanello M. eQE 2.0: Subsystem DFT Beyond GGA Functionals. *Comp. Phys. Commun.* 2021, 269, 108122. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108122>.
81. Сабов В.І., Погодін А.І., Сабов М.Ю., Барчій І.Є, Студеняк Я.І., Гаврильцо Г.Ю., Стерчо О.О. Вивчення зонної структури Ag_2Se , Sb_2Se_3 , $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2024, 1 (51), 5-18.