

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СЕМКІВ Ігор Володимирович

УДК 535.3:538.9:621.315.592

ДИСЕРТАЦІЯ
СТРУКТУРНО-ДОПЕНТНА МОДИФІКАЦІЯ АРГІРОДИТУ
 Ag_8SnSe_6 ДЛЯ ЕЛЕМЕНТІВ РЕЗИСТИВНОЇ ПАМ'ЯТІ

01.04.07 – фізика твердого тіла
05 Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ І.В. Семків

Науковий керівник ІЛЬЧУК Григорій Архипович, доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2017

АНОТАЦІЯ

Семків І.В. Структурно-допентна модифікація аргіродиту Ag_8SnSe_6 для елементів резистивної пам'яті. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 “Фізика твердого тіла”. – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2017.

Дисертація присвячена дослідженню фізичних властивостей полікристалів та тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 та фізико-хімічних основ технології їх одержання.

Оптимізовано фізико-хімічні основи одержання полікристалічного Ag_8SnSe_6 та розроблено ефективну технологію отримання тонких плівок аргіродиту методом селенізації металічної плівки Ag-Sn.

Проведено рентгеноструктурний аналіз полікристалічного Ag_8SnSe_6 , на основі якого встановлено, що аргіродит кристалізується у β -модифікації орторомбічної структури з просторовою групою $Pmn2_1$ (№ 31) з параметрами кристалічної ґратки $a = 7,91299(17) \text{ \AA}$, $b = 7,81808(18) \text{ \AA}$, $c = 11,0422(3) \text{ \AA}$, $V = 683,12(3) \text{ \AA}^3$. Рентгеноструктурний аналіз тонкої плівки аргіродиту показав, що отримана плівка є сполукою Ag_8SnSe_6 β -модифікації та належить, як і полікристалічний зразок, до орторомбічної сингонії (просторова група $Pmn2_1$) з параметрами кристалічної ґратки $a = 7,9081(6) \text{ \AA}$, $b = 7,8189(7) \text{ \AA}$, $c = 11,0464(9) \text{ \AA}$, $V = 683,03(10) \text{ \AA}^3$.

Проведено обчислення зонної структури β - фази кристала Ag_8SnSe_6 з застосуванням ультратрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта електрон–іонної взаємодії та апроксимацій наближення локальної густини (LDA) та узагальнено градієнтної апроксимації (GGA).

Встановлено, що зони, які формують заборонену зону, виявляють слабку дисперсію, крім напрямків до центру зони Бріллюена. Найменші енергетичні інтервали локалізовані в точці Γ зони Бріллюена, тому кристал характеризується

прямою забороненою зоною. Ширина забороненої зони розрахована із використанням LDA становить $E_g = 0,765$ eV, а у наближенні GGA – $E_g = 0,705$ eV.

На основі зонної структури та густини станів показано типи формування валентних зон кристала. Зони, розміщені поблизу -13 eV, зумовлені переміщенням s - станів Se та Sn. Валентні зони, поблизу -7 eV, сформовані p - станами Se та Sn. Формування зон в околі енергій від -6 до $-0,5$ eV для аргіродиту, в основному відбувається за допомогою d - орбіталей Ag. Енергетичні стани зони провідності в значній мірі формують p - орбіталі Ag з вкладом p - орбіталей Se та Sn.

Встановлено, що врахування локальних кулонівських кореляцій $4d$ електронів Ag приводить до кількісних та якісних змін параметрів енергетичних зон. Зокрема, ширина забороненої зони кристала Ag_8SnSe_6 в точці Γ першої зони Бріллюена становить $E_g = 0,66$ eV. Врахування сильних кореляцій $4d$ електронів Ag, завдяки усуненню кулонівської самодії, спричиняє розщеплення широкої смуги в діапазоні $0 \leq E \leq 6$ eV на дві групи енергетичних зон. Вилучення самодії спричиняє зменшенню значення густини станів $4d$ електронів Ag та зміщенню смуги в сторону нижчих енергій приблизно на $3,5$ eV.

У структурах густин станів електронів розрахованих з врахуванням кореляцій $4d$ електронів Ag спостерігається домінування у верхній частині валентної зони p - станів Se та Sn з незначним внеском s - та p - станів Ag. Дно зони провідності характеризується гібридизованими s - та p - станами Sn та Se, а $4d$ електрони Ag є підсистемою сильно скорельованих електронів. Показано, що верх валентної зони цього аргіродиту формується p -станами Se. Через домінування у дні зони провідності s -станів Sn, дозволеним є дипольний міжзонний оптичний перехід s – p , що характеризує оптичну щілину кристала.

За допомогою теоретико-групового аналізу здійснено класифікацію коливних мод ґратки $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$: $\Gamma_v = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2$; $\Gamma_{\text{ак.}} = A_1 + B_1 + B_2$; $\Gamma_{\text{опт.}} = 25A_1 + 25B_1 + 19A_2 + 18B_2$. Акустичні гілки формують фононні моди, що відповідають трансляціям, а оптичні моди відповідають сукупності нормальних коливань.

Встановлено, що в ІЧ- спектрах аргіродиту будуть активними 66 коливань. Інтенсивними в ІЧ-спектрі аргіродиту будуть коливання типу B_1 і B_2 та коливання симетрії A_1 . В спектрах комбінаційного розсіювання світла (КРС) Ag_8SnSe_6 будуть проявлятися 87 коливань, з яких найбільш інтенсивними будуть коливання типу A_1 . Інші дозволені моди, порівняно з A_1 будуть слабшими.

Здійснено розрахунок спектра дисперсії фононів β -фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 , який характеризується 90 коливними гілками. Три з яких стосуються акустичних коливань, інші є оптичними модами. Встановлено відповідні частоти та тип коливних мод із зазначенням активності у спектрах КРС та ІЧ спектрах.

Експериментальний спектр комбінаційного розсіювання світла (КРС) аргіродиту β - Ag_8SnSe_6 , який характеризується одним піком за частоти $214,3 \text{ см}^{-1}$, апроксимовано функцією Лоренца. Встановлено, що смуги за частот $119,08$; $168,43$; $200,05$; $216,73 \text{ см}^{-1}$ відповідають коливній моді A_1 , що дозволена та найбільш інтенсивна у спектрах КРС, а піки за частот $150,73$ та $212,75 \text{ см}^{-1}$ відповідають модам B_1 та B_2 .

За допомогою спектральної залежності поглинання плівок Ag_8SnSe_6 встановлено, що оптична ширина забороненої зони аргіродиту становить $E_g = 0,82 \text{ eV}$, а формування краю оптичного поглинання формується прямими міжзонними переходами. Теоретично змодельована залежність краю власного поглинання показує добру узгодженість експериментальних даних та теоретичних розрахунків. З спектрів оптичного відбивання полікристалічних зразків Ag_8SnSe_6 , через не чітко виражений край поглинання, можна тільки оцінити його положення, яке перебуває в діапазоні $1413\text{--}1540 \text{ нм}$.

Досліджено спектри фотолюмінесценції аргіродиту за гелієвих температур при різній потужності збудження, які характеризуються одним асиметричним піком.

Встановлено, що значення параметра апроксимації m з закону зміни інтегральної інтенсивності $I_{\Phi L}$ ($I_{\Phi L} \sim P^m$, де P – потужність збудження), для ФЛ аргіродиту за температури 17 K , приймає значення $0,75$, що дозволяє віднести природу цієї люмінесценції до рекомбінаційних процесів з впливом дефектів. Зсув

положення максимуму піку на спектрі ($E_{\text{макс}}$) як функцію потужності збудження можна описати емпіричним рівнянням: $E_{\text{макс}}(P) = E_{\text{макс}}(P_0) + \beta \log_{10} \left(\frac{P_{\text{ex}}}{P_0} \right)$, де P_0 – стала величина, а β – параметр апроксимації, що описує зміщення максимуму піку $E_{\text{макс}}$ за десятикратної зміни потужності збудження. Встановлено, що для спектра залежності інтенсивності ФЛ від потужності збудження значення параметра β змінюється на 1,2 меВ. Отримане низьке значення параметра зміщення β можна пов'язати з переходом донор – акцептор. Проте, поверхня піка є асиметричною з стрімкою високоенергетичною і пологою низькоенергетичною стороною, що є типовим для рекомбінаційних процесів між краями зони провідності і валентної зони. Зміщення положення піку ФЛ на спектрі, а також значення параметра β повинні бути більшими порівняно з отриманими для аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Даний ефект може бути спричинений зонними флуктуаціями, що можуть бути результатом хімічної і/або структурної неоднорідності. Інше пояснення низького значення β дозволяє припустити, що спектр складається з двох піків, що можуть бути пов'язані з переходом донор – акцептор і зміщуються відповідно зі збільшенням потужності лазера збудження. Однак зростання температури та швидке гасіння фотолюмінесценції не привело до виявлення двох окремих переходів в діапазоні енергій від 0,7 еВ до 0,9 еВ.

Показано, що зростання температури спричиняє активацію безвипромінювальної рекомбінації, що зумовлює неможливість реєстрації сигналу вище 70 К. При загасанні фотолюмінесценції починає проявлятися новий рекомбінаційний пік при довжині хвилі 1460 нм (0,74 еВ) який можна пов'язати з глибоким переходом донор–акцептор.

Температурні залежності фотолюмінесценції апроксимовано функцією Гаусса, що дозволило отримати положення, півширину та інтегральну інтенсивність піків у спектрах. Зміна положення піка з температурою (від 17 К до 55 К) за 0,851 еВ відбувається лінійно зі значенням коефіцієнта $-3,78 \cdot 10^{-5}$ еВ/К, що характеризує зміну положення краю поглинання для низькотемпературної β -фази, тоді як для γ - фази такий коефіцієнт становить $-5 \cdot 10^{-4}$ еВ/К. За температур

вище 70 К спектр ФЛ проявляє слабку інтенсивність, що спричиняє значні похибки при визначенні положення та значення півширини піка.

За допомогою імпедансних досліджень, встановлено, що діаграми Найквіста твердотільних електрохімічних комірок на основі Ag_8SnSe_6 , з срібним та графітовим електродами, характеризуються великим низькочастотним та значно меншим високочастотним півколами. Отримані годографи змодельовано електричною еквівалентною схемою з п'яти послідовних RC-ланок та встановлено електричні параметри кожної них. Показано, що ланка R1C1, що описує високочастотне півколо діаграми відповідає носіям заряду присутнім у інертному графітовому електроді. Інші чотири структурні елементи схеми моделюють велике півколо діаграми: ланки R2C2 та R5C5 відповідають за процеси, що відбуваються на границях розділу кожного з електродів з електролітом. Ланка R3C3 моделює процеси у твердому електроліті Ag_8SnSe_6 , а ланка R4C4 відповідає процесам, що відбуваються на межі границь зерен плівки аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Досліджено ефект резистивного перемикання комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ з використанням методу циклічної вольтамперометрії. При прикладанні напруги в межах $-0,6\text{В} - +0,6\text{В}$, на вольтамперних характеристиках (ВАХ) спостерігаються три значення напруги за яких відбувається перемикання, а саме 0,15; 0,42 та 0,6 В. На експериментальному графіку після цих точок спостерігається спад струму, що є типовим для біполярного резистивного перемикання в процесі цього явища.

Ключові слова: аргіродити, тонкі плівки, рентгеноструктурний аналіз, зонно-енергетична структура, фононні моди, край поглинання, фотолюмінесценція, твердотільна електрохімічна комірка, резистивне перемикання.

ABSTRACT

Semkiv I.V. Structure doping modification of Ag_8SnSe_6 argyrodites for resistive memory elements. – scientific thesis on the rights of the manuscript.

A thesis submitted in fulfilment of the Candidate of Technical Sciences Degree (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 – Solid State Physics. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2017.

The thesis is devoted to the physical properties and physics and chemical technology of synthesis polycrystals and thin film Ag_8SnSe_6 argyrodite.

The technology of crystal growth by direct melting of elemental Ag, Sn and Se was improved. It was developed the effective selenization method for Ag_8SnSe_6 argyrodite thin films synthesis.

From X-ray diffraction analysis of polycrystalline Ag_8SnSe_6 has been established that argyrodite crystallizes in a β -modification of an orthorhombic structure with a space group $Pmn2_1$ (No. 31) with lattice parameters $a = 7.91299(17) \text{ \AA}$, $b = 7.81808(18) \text{ \AA}$, $c = 11.0422(3) \text{ \AA}$, $V = 683.12(3) \text{ \AA}^3$. The X-ray diffraction of the Ag_8SnSe_6 argyrodite thin film showed that the compound is a Ag_8SnSe_6 in β -modification and belongs, as well as polycrystalline sample, to the orthorhombic structure (space group $Pmn2_1$) with lattice parameters $a = 7.9081(6) \text{ \AA}$, $b = 7.8189(7) \text{ \AA}$, $c = 11.0464(9) \text{ \AA}$, $V = 683.03(10) \text{ \AA}^3$.

The band structure of the Ag_8SnSe_6 β -phase has been calculated with the use of Vanderbilt ultra-soft pseudopotentials of electron-ion interaction and local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA).

It was established that the zones forming the forbidden zone exhibit weak dispersion, except for directions to the center of the Brillouin zone. The smallest energy intervals are localized at the Γ point of the Brillouin zone, and therefore the crystal is characterized by a direct band gap. The bandgap width calculated using the LDA is $E_g = 0.765 \text{ eV}$ and in the approximation GGA – $E_g = 0.705 \text{ eV}$.

Based on the band structure and density of states, the types of valence zones formation in crystal are shown. Zones located near -13 eV forming due to the mixing of

the s - states of Se and Sn. Valence zones, near -7 eV, formed by p -states of Se and Sn. The formation of zones in the energy region from -6 to -0.5 eV for argyrodite, mainly occurs from Ag d -orbitals. The energy states of the conduction band mainly formed by the p - orbitals of Ag with the contribution of the p - orbitals of Se and Sn.

It is established that taking into account local Coulomb correlations of Ag $4d$ electrons leads to quantitative and qualitative changes in the parameters of energy zones. In particular, the width of the band gap of the Ag_8SnSe_6 crystal at the point Γ of the first Brillouin zone is $E_g = 0.66$ eB. Taking into account the strong correlations of Ag $4d$ electrons, due to the elimination of the Coulomb self-interaction, leads to splits the broad band in the range $0 \leq E \leq 6$ eV into two groups of energy zones. Removing the self-interaction causes a band decrease in the density of states of Ag $4d$ electrons and shift of the band to the lower energies by 3.5 eV.

Density of electron states structures, with taking into account correlations of Ag $4d$ electrons, are characterized by dominance in the upper part of the valence band p -states of Se and Sn with a contribution of the s - and p - states of Ag. The bottom of the conduction band is characterized by hybridized s - and p - states of Sn and Se and Ag $4d$ electrons, which are a subsystem of strongly correlated electrons. It is shown that the top of the valence band of this argyrodite is formed by the p - states of Se. Due to domination of Sn s - states at the bottom of the conduction band, the dipole interband optical transition s - p , characterizing the optical gap of the crystal, is allowed.

By the group-theoretical analysis, the classification of the vibrational lattice modes of the $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ are established: $\Gamma_v = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2$; $\Gamma_{\text{ak.}} = A_1 + B_1 + B_2$; $\Gamma_{\text{opt.}} = 25A_1 + 25B_1 + 19A_2 + 18B_2$. The acoustic branches which formed phonon modes corresponding to broadcasts and the optical modes correspond to a set of normal oscillations.

It is established that 66 vibrational modes will be active in the argyrodite IR spectra. The most intensive in the argyrodite IR spectrum will be modes of B_1 and B_2 type and the modes of A_1 symmetry. In the Raman spectra of Ag_8SnSe_6 will be observed 87 oscillations, and the most intensive will be modes of A_1 type. Other allowed modes, compared with A_1 , will be less intensive.

The phonon dispersion spectrum of the β phase of the argyrodite Ag_8SnSe_6 , which is characterized by 90 oscillating branches, is calculated. Three of which relate to acoustic oscillations, others are optical modes. The corresponding frequencies and the type of vibrating modes with activity in the Raman spectra and infrared spectra are determined.

The experimental Raman spectrum of the β - Ag_8SnSe_6 argyrodite characterized by one peak at a frequency of 214.3 cm^{-1} , and was approximated by the Lorentz function. It was established that the bands at frequencies $119.08, 168.43, 200.05, 216.73 \text{ cm}^{-1}$ correspond to the vibrating mode A_1 , which is the allowed and most intense in the Raman spectra and peaks at frequencies 150.73 and 212.75 cm^{-1} correspond to modes B_1 and B_2 .

By the spectral absorption dependence of the Ag_8SnSe_6 films it was established that the optical width of the band gap is $E_g = 0.82 \text{ eV}$ and the formation of the optical absorption edge is caused by direct interband transitions. The theoretically modeled dependence of the absorption edge shows a good agreement between experimental data and theoretical calculations. From the spectra of the optical reflection of the Ag_8SnSe_6 polycrystalline samples we can only estimate the position of the absorption edge, which is located in the range $1413\text{--}1540 \text{ nm}$ because of not a clear position of absorption edge.

The photoluminescence (PL) spectra of argyrodite at helium temperatures at different excitation power are investigated. Ag_8SnSe_6 spectra are characterized by one asymmetric peak.

It was found that fitted parameter m from the power law of PL integrated intensity (I_{PL}) ($I_{PL} \sim P^m$, where P is the excitation power) for argyrodite at a temperature 17 K has a value of 0.75 which is typical for recombination involving defects. The shift of the energy peak position maximum (E_{max}) in the spectrum as a function of excitation power can be described by the following empirical equation $E_{max}(P) = E_{max}(P_0) + \beta \log_{10} \left(\frac{P_{ex}}{P_0} \right)$, with P_0 as a constant and a fitted parameter β which describes a shift of E_{max} per decade of the excitation. It was found that the value of parameter β is 1.2 meV . It is assumed that such low values of β are typical for donor-acceptor transition. On the

other hand the shape of the peak is asymmetric with steep high energy side and flatter low energy side which is typical for recombination processes occurs between tails of conduction and/or valance band. The peak position shift in the spectrum and the value of β parameter should be higher than reported here. The possible explanation is band fluctuations that can be a result of chemical or structural nonuniformity. Another explanation of low value of β parameter could assume that the spectrum consists of two peaks which could be associated with donor-acceptor transition and shifts similarly with and increase of excitation. However the increase of the temperature and quenching of the spectrum did not lead to the disclosure of two separate transitions in the range of energies from 0.7 eV to 0.9 eV.

Shown that temperature increasing activates nonradiative recombination and above 70 K no signal can be detected. While PL quenches rapidly a new peak at 1460 nm (0.74 eV) emerges which is associated with deep donor-acceptor recombination transition.

The temperature dependences of the photoluminescence are approximated by the Gaussian functions, which allowed obtain the position, half-width and the integral intensity of the peaks in the spectra. The shift of the peak position at 0.851 eV with temperature (from 17 K to 55 K) is linear with the value of the coefficient $-3,78 \cdot 10^{-5}$ eV/K, which characterizes the shift of the the absorption edge position for the low temperature β -phase, whereas for the γ -phase such a coefficient is $-5 \cdot 10^{-4}$ eV/K. At temperatures above 70 K the PL spectrum shows a weak intensity, which causes significant errors in determining the position and half-width values of the peak.

Using impedance spectroscopy, it has been established that Nyquist diagrams of solid-state electrochemical cells based on Ag_8SnSe_6 with silver and graphite electrodes are characterized by large low-frequency and significantly smaller high-frequency semicircle. The obtained hodograph are modeled by an electric equivalent circuit of five consecutive RC-elements and electrical parameters of each elements are found. It is shown that the element R1C1 describing the high-frequency semicircle of the diagram and corresponds to charge carriers present in an inert graphite electrode. The other four structural elements of the circuit modeled a large semicircle of the diagram: the

elements R2C2 and R5C5 are responsible for the processes occurring at the boundaries of each electrodes with the electrolyte. Element R3C3 simulates the processes in the solid electrolyte Ag_8SnSe_6 and the element R4C4 corresponds to the processes occurring at the grain boundaries of the argyrodite Ag_8SnSe_6 .

The resistive switching effect of $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ cells was investigated by using the cyclic voltammetry method. When applying voltage within $(-0,6 \text{ V}) - (+ 0,6 \text{ V})$, on current–voltage characteristic there are three values (0.15, 0.42 and 0.6 V) at which switching is occurring. In the experimental figure, after these points there is a decrease of current, which is typical for bipolar resistive switching in the process of this phenomenon.

Key words: argyrodites, thin films, X-ray analysis, energy band structure, phonon modes, absorption edge, photoluminescence, solid electrochemical cell, resistive switching.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Симетрійний аналіз фононних мод кристалу β - Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, А.І. Кашуба, Г.А. Ільчук, М.В. Чекайло // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, №2. – С. 257–260.
2. Енергетична структура β -фази кристалу Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Б.А. Лукіянець, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь, А.І. Кашуба, М.В. Чекайло // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, №1. – С. 01011-1–01011-5.
3. Структурні та оптичні властивості β' -фази Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, №3. – С. 346–349.
4. Динаміка ґратки кристалу Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Г.А. Ільчук, А.І. Кашуба, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, №3. – С. 03005-1–03005-6.
5. Influence of strong correlation effects on the band structure of Ag_8SnSe_6 argyrodite / S.V. Syrotyuk, **I.V. Semkiv**, H.A. Ilchuk, V.M. Shved // Condensed Matter Physics. – 2016. – V. 19, № 4. – P. 43703-1–43703-6.
6. Синтез та електричні властивості тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Г.А. Ільчук, Т.О. Дубів, Р.Ю. Петрусь, Е.О. Зміювська, В.В. Кусьнеж, Н.А. Українець / Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т. 18, №1. – С. 78–83.
7. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties / **Ihor Semkiv**, Hryhoriy Ilchuk, Marek Pawlowski, Viktor Kusnezsh // Opto-Electronics Review. – 2017. – V. 25. – P. 37–40.
8. Пат. 111131 Україна, МПК (2016.01) H01C 7/00. Застосування аргіродиту Ag_8SnSe_6 як резистивного матеріалу / Чекайло М.В., Українець В.О., Ільчук Г.А., **Семків І.В.**, Українець Н.А., Родич В.М.; власник Національний університет “Львівська політехніка”. – № а201406222; заявл. 05.06.2014; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.

9. Фізико-хімічні засади синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) / М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, **І.В. Семків**, Н.А. Українець, А.В. Пашук // III Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”: тези доповідей, Кременчук. – 2014, 20–23 травня. – С. 141–142.
10. Structure and Channels of Cationic Conduction of Ag_8SnSe_6 Argyrodite / Chekaylo M.V., Ukrainets V.O., Il'chuk G.A., Akselrud L.G., Ukrainets N.A., **Semkiv I.V.** // Materials of XV International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems”, Ivano-Frankivsk. – 2015, 11–16 May. – P. 342.
11. Фононні моди кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків** // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2015). Тези доповідей на Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів, Дніпропетровськ. – 2015, 25–27 листопада. – С. 197–198.
12. Зонно-енергетична структура кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Р.Ю. Петрусь // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2016” з міжнародною участю, Київ. – 2016, 6–8 квітня. – С. 86.
13. Дисперсія фононів аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків І.В.** // Матеріали та програма науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ 2016)”, Суми. – 2016, 18–22 квітня. – С. 144.
14. Density of state of Ag_8SnSe_6 argyrodite / **I.V. Semkiv**, B.A. Lukiyanets, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus // Topical Problems of Semiconductor Physics. IX International Conference. Abstract Book, Truskavets. – 2016, 16–20 May. – P. 67.
15. Люмінесцентні властивості аргіродиту Ag_8GeSe_6 / **Семків І.В.**, Ільчук Г.А., Кусьнеж В.В., Петрусь Р.Ю., Чекайло М.В., Pawlowski M. // IV Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали,

- інформаційні технології та фотовольтаїка”: Тези доповідей, Кременчук. – 2016, 26–28 травня. – С. 158.
16. Дослідження оптичного поглинання аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків І.В.**, Петрушка І.М., Коваль Н.М., Українець Н.А., Змійовська Е.О. // Матеріали VIII Міжнародної конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” – РНАОПМ’2016, Луцьк. – 2016, 1–5 червня. – С. 172–174.
17. Оптичні властивості аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків І.В.**, Змійовська Е.О. // Дванадцята відкрита наукова конференція ІМФН: Збірник матеріалів та програма конференції [«PSC-IMFS-12»], Львів. – 2016, 2–3 червня. – С. 109.
18. Temperature dependence luminescence of Ag_8SnSe_6 argyrodite / **I.V. Semkiv**, Н.А. Ilchuk, V.V. Kusnezh // Conference Program & Book of Abstracts. VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2016”, Kharkiv. – 2016, 6–10 June. – P. 102.
19. Енергетичні та оптичні характеристики низькотемпературної модифікації аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж, В.М. Родич, Е.О. Змійовська // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції, Дніпро. – 2016, 26–30 вересня. – С. 434–435.
20. Synthesis of Ag_8SnSe_6 Argyrodite thin films / **Semkiv I.V.**, Dubiv T.O., Rodych V.M., Zmiiovska E.O., Lopatynskiy I.Ye., Honchar F.M. // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik). Materials. Ed. by Prof. Prokopiv V., Ivano-Frankivsk. – 2017, 15–20 May. – P. 197.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ		18
ВСТУП		19
	ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ВИРОЩУВАННЯ	
РОЗДІЛ 1	КРИСТАЛІВ І ПЛІВОК АРГІРОДИТУ Ag_8SnSe_6 ТА ЙОГО ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	27
	<i>(літературний огляд).</i>	
	1.1. Діаграми фазових станів систем $\text{Ag}_2\text{Se-SnSe}_2$	28
	1.2. Кристалічна структура Ag_8SnSe_6	33
	1.2.1. Кристалічна структура низькотемпературної β - фази	33
	1.2.2. Кристалічна структура високотемпературної γ - фази	36
	1.3. Фізичні властивості аргіродитів	40
	1.4. Специфіка та методи осадження тонких плівок багатокomпонентних напівпровідникових сполук	50
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	56
РОЗДІЛ 2	МЕТОДИКИ ВИРОЩУВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АРГІРОДИТУ Ag_8SnSe_6	58
	2.1. Синтез полікристалічного Ag_8SnSe_6	58
	2.2. Одержання плівок Ag_8SnSe_6	62
	2.3. Рентгенофлуоресцентний аналіз елементного складу Ag_8SnSe_6	72
	2.4. Рентгеноструктурний аналіз Ag_8SnSe_6	76
	2.5. Розрахунок фононних мод та методики обчислення зонно-енергетичної структури Ag_8SnSe_6	79

2.6. Дослідження оптичного поглинання, відбивання та комбінаційного розсіяння світла	85
2.7. Дослідження фотолюмінесцентних характеристик	89
2.8. Методика імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії	91
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	96
РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ АРГІРОДИТУ Ag_8SnSe_6	98
3.1. Рентгенівські дослідження Ag_8SnSe_6	98
3.1.1. Елементний склад аргіродиту Ag_8SnSe_6	98
3.1.2. Структурні особливості полікристалів та тонких плівок аргіродиту	100
3.2. Зонно-енергетична структура Ag_8SnSe_6	105
3.2.1. Розрахунок в наближенні функціоналу локальної густини	105
3.2.2. Розрахунок методом приєднаних проєкційних хвиль	113
3.3. Фононні моди β - Ag_8SnSe_6	120
3.4. Комбінаційне розсіяння світла	130
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	134
РОЗДІЛ 4 ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Ag_8SnSe_6 ТА КОМІРКИ НА ЇХ ОСНОВІ	136
4.1. Оптичне пропускання та відбивання полікристалів та плівок Ag_8SnSe_6	136
4.2. Фотолюмінесценція полікристалів аргіродиту	140

4.3. Частотна залежність імпедансу електрохімічних комірок на основі тонких плівок Ag_8SnSe_6 та ідентифікація їх еквівалентної схеми	148
4.4. Циклічні вольт-амперні характеристики електрохімічних комірок $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ з несиметричними електродами	152
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	155
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	157
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	160
Додаток А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ	183

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- RAM – оперативна пам'ять (Random Access Memory);
- KPC – комбінаційне розсіяння світла;
- ІЧ – інфрачервоний;
- ФП – фазовий перехід;
- ДТА – диференціальний термічний аналіз;
- ЕРС – електрорушійна сила;
- ІЛО – імпульсне лазерне осадження;
- CBD – хімічне осадження з розчину (chemical bath deposition);
- КЗО – квазізамкнений об'єм;
- РФА – рентгенофлуоресцентний аналіз;
- ХРВ – характеристичне рентгенівське випромінювання;
- XRPD – порошкова рентгенівська дифракція;
- GGA – узагальнена градієнтна апроксимація (generalized gradient approximation);
- PAW – проєкційні приєднані хвилі (projector augmented waves);
- ФЛ – фотолюмінесценція;
- CPE – елемент постійної фази (constant phase element);
- ПЕШ – подвійний електричний шар;
- LDA – наближення локальної густини (local density approximation);
- NVM – енергонезалежна пам'ять (Nonvolatile memory);
- RRAM – резистивно перемикаюча оперативна пам'ять (Resistance Random Access Memory);
- ВАХ – вольт-амперна характеристика.

ВСТУП

Актуальність теми

Швидкий розвиток сучасної електроніки стимулює тенденцію до збільшення продуктивності та функціональних можливостей комп'ютерних технологій. Особливе місце у цьому напрямку посідає розвиток та оптимізація покоління енергонезалежних елементів пам'яті на основі твердотільних напівпровідникових матеріалів. На цей час домінуючими є технології пам'яті з довільним доступом (Random Access Memory (RAM)) та флеш пам'яті [1-5].

Відповідно до технології створення RAM поділяється на декілька типів, проте однією з найбільш перспективних є резистивна пам'ять із довільним доступом (ReRAM), що базується на явищі резистивного перемикання в комірках типу метал/твердий електроліт/(метал, інертний електрод). Як твердий електроліт використовують бінарні оксиди перехідних металів, потрійні оксиди чи халькогеніди металів з високою іонною провідністю відносно іонів Ag чи Cu.

Серед твердих електролітів чільне місце посідає родина потрійних напівпровідникових сполук аргіродитів із загальною формулою $Ag_8M^V X^VI_6$ ($M = Si, Ge, Sn; X = S, Se, Te$). Ці матеріали володіють змішаною іонно-електронною провідністю. Іонна компонента забезпечується мобільними іонами срібла Ag^+ , які, відповідно до механізму резистивного перемикання в таких комірках, беруть участь у формуванні каналу провідності в твердому електроліті. Окрім цього зацікавленість комірками на основі аргіродитів зумовлена низьким енергоспоживанням, порівняно з іншими халькогенідами.

Останні публікації свідчать, що аргіродити також перспективні внаслідок можливості застосування у фотоелектрохімічних комірках для розщеплення води [6]. Тут функцію фотоелектрода можуть використовуватись різні напівпровідникові матеріали, зокрема сульфід [7, 8], селенід [9,10] металів, у тому числі потрійна сполука Ag-Sn-Se. Для термоелектричних перетворювачів придатні сполуки, що можуть функціювати за високих температурах. Аргіродит Ag_8SnSe_6 має високу температуру плавлення та хімічні нетоксичні, екологічні та

економні елементи, внаслідок чого матеріал перспективний для виготовлення таких перетворювачів [11].

Ag_8SnSe_6 – напівпровідниковий матеріал зі змішаною іонно-електронною провідністю, низькотемпературним фазовим переходом та значним оптичним поглинанням, що привертає особливий інтерес науковців. Проте цей матеріал мало вивчений, а літературні дані щодо таких аргіродитів фрагментарні і стосуються переважно структурних і теплофізичних властивостей. Такий стан речей спричинений складністю вирощування гомогенного кристалічного та тонкоплівкового аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Тому, аналізуючи різні сфери можливого використання аргіродитів, актуальним як у прикладному, так і у фундаментальному розумінні, є синтез та з'ясування механізмів утворення сполуки, дослідження її структурних, оптичних та електричних властивостей.

Важливим кроком у дослідженні є перехід від масивних кристалів до тонких плівок, що дозволяє мініатюризувати елементи створені на їх основі. Це дозволить наблизити їх до промислового використання у технології створення пристроїв сучасної електроніки.

Тому для полікристалів і плівок сполуки Ag_8SnSe_6 з родини аргіродитів проведено синтез та досліджено комплекс фізичних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертацію виконано на кафедрі фізики Національного університету “Львівська політехніка”, тема дисертації відповідає науковому напрямку “Синтез, структура і фізичні властивості напівпровідникових матеріалів” кафедри фізики. Дисертація виконана в межах науково-дослідних робіт:

– “Сонячні елементи на основі гетеропереходів CdS/CdTe з вбудованими масивами металічних наночастинок” номер державної реєстрації 0113U001368 (2013-2014 рр.).

– “Текстуровані сонячні елементи CdS/CdTe з наночастинками золота і розширеним спектром фоточутливості та системи відбору енергії” номер державної реєстрації 0115U000437 (2015-2016 рр.).

Мета і задачі дослідження

Метою дисертаційного дослідження було вивчення фізичних (структурних, оптичних та електрофізичних) властивостей та закономірностей росту кристалів і плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 , для реалізації ефекту резистивного перемикавання в комірках на їх основі.

Для досягнення мети виконано наступні **завдання**:

- розрахунок зонно-енергетичної структури та фононних мод Ag_8SnSe_6 ;
- модифікування фізико-хімічних основ технології одержання кристалів аргіродиту Ag_8SnSe_6 та дослідження структури синтезованих матеріалів;
- розроблення методики одержання тонких плівок Ag_8SnSe_6 ;
- дослідження оптичного поглинання, відбивання, комбінаційного розсіяння світла та температурної залежності спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) Ag_8SnSe_6 ;
- створення твердотільних резистивних комірок $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ і дослідження їх електричних властивостей та моделювання комірки еквівалентними схемами.

Об’єктом дослідження є фізико-хімічні процеси синтезу, фізичні явища в кристалах та тонких плівках аргіродиту Ag_8SnSe_6 та резистивно перемикаючих комірках на їх основі.

Предметом дослідження є фізико-технологічні основи одержання кристалів і структурно-допентне модифікування тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 , їх структурні, оптичні характеристики та електричні властивості комірок резистивної пам’яті на їх основі.

Методи дослідження.

Для вирішення завдань використано комплекс методів дослідження аргіродиту Ag_8SnSe_6 , серед яких рентгеноструктурний аналіз, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, комп'ютерне моделювання, оптичні методи, фотолюмінесценція, спектроскопія комбінаційного розсіяння світла (КРС), імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

1. Установлено зонно-енергетичну структуру низькотемпературної β -фази Ag_8SnSe_6 та орбіталі атомів, що формують зону провідності та валентну зону, вершини яких локалізовані в Γ -точці зони Бріллюена. Показано, на основі спектрів оптичного поглинання, що аргіродит є прямозонним напівпровідником із шириною забороненої зони 0,82 еВ.

2. Проведено класифікацію фононних мод Ag_8SnSe_6 та встановлено, що аргіродит характеризується 90 коливними модами. Показано, що у спектрах КРС та інфрачервоних (ІЧ) спектрах будуть проявлятися 87 та 66 коливань відповідно, що віднесені до коливних мод A_1 , A_2 , B_1 та B_2 . Одержано фононний спектр β -фази аргіродиту.

3. На основі оцінки термодинамічних параметрів сполуки, встановлено, що використання чотирьох температурно-часових інтервалів та застосування обертання і вібрації під час синтезу аргіродиту Ag_8SnSe_6 з елементарних компонент забезпечує одержання гомогенного кристалічного матеріалу.

4. На основі аналізу термодинамічних даних компонент сполуки встановлено температурно-часові режими допущання селеном плівок Ag-Sn та отримано тонкі плівки аргіродиту Ag_8SnSe_6 стехіометричного складу.

5. Показано, що ФЛ Ag_8SnSe_6 формується рекомбінацією, пов'язаною з зона-зонними переходами та переходами донор-акцептор. Такі переходи дають свічення на енергіях 0,85 еВ та 0,74 еВ відповідно.

6. Дослідженнями вольт-амперних характеристик виготовлених резистивно-перемикаючих комірок на основі Ag_8SnSe_6 показано, що такі структури можна

використовувати за нижчих прикладених напруг порівняно з відомими халькогенідами. Резистивно перемикаючу комірку $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ на основі тонких плівок аргіродиту, можна описати еквівалентною схемою з п'яти RC -елементів, що характеризують процеси і явища в комірці та на межі розділу електрод–електроліт.

Практичне значення отриманих результатів

1. Розроблені і запропоновані модифікації фізико-хімічних основ одержання потрійних сполук аргіродиту Ag_8SnSe_6 з елементарних компонент, що дозволяє проводити менш часо- та енергозатратний синтез матеріалу.

2. Розроблено методику одержання тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 , яка сприяє мініатюризації елементів та збільшенню їх кількості на одиницю площі у пристроях електроніки та іоніки твердого тіла.

3. Реалізовано конструкцію та проведено дослідження методом циклічної вольтамперометрії комірки на основі тонкоплівкових зразків аргіродиту $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$, які показали наявність ефекту резистивного перемикавання, що може бути використано для створення елементів резистивної пам'яті з довільним доступом та функціональних пристроїв на їх основі.

4. Експериментальні дані оптичних досліджень Ag_8SnSe_6 можуть бути використані для створення пристроїв оптоелектроніки.

Особистий внесок здобувача:

Спільно з науковим керівником обрано напрям роботи, сформульовано мету, основні завдання та методи їх виконання, проведено аналіз отриманих результатів.

Експериментальні та теоретичні результати дисертант отримав особисто або за участі на всіх етапах досліджень. Усі результати було обговорено зі співавторами публікацій.

Дисертант особисто або у співпраці:

- вдосконалив експериментальну установку, провів аналіз та встановлення технологічних режимів синтезу полікристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 [14, 18, 20, 21];
- провів симетрійну класифікацію фононних мод β -фази кристала Ag_8SnSe_6 та встановив типи коливань у фононному спектрі [12, 15, 22, 24];
- змодельював зонно-енергетичну структуру та спектр електронної густини станів аргіродиту та пояснив генезу формування зони провідності та валентної зони цього матеріалу орбіталями відповідних атомів [13, 16, 23, 25, 30];
- проаналізував спектри оптичного поглинання та відбивання, встановив тип переходів які формують край фундаментального поглинання β - Ag_8SnSe_6 [18, 27, 28, 30];
- встановив вплив температури на люмінесцентні характеристики та провів ідентифікацію переходів, що відповідають за піки фотолюмінесценції. Встановив тип коливних мод, що проявляються у спектрах комбінаційного розсіяння світла аргіродиту [18, 26, 29, 30];
- на основі аналізу термодинамічних даних компонент сполуки встановлено температурно-часові режими одержання тонких однорідних плівок аргіродиту [17, 31];
- підібрав основні структурні параметри та методи створення комірок резистивного перемикання на основі тонкоплівкових зразків Ag_8SnSe_6 [17, 19, 31], провів аналіз електричних параметрів аргіродиту та описав основні елементи еквівалентної електричної схеми, якою моделюється електрохімічна комірка $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ [17].

Апробація результатів дисертації.

Основні результати дисертації було представлено на наукових конференціях (сім міжнародних), серед яких:

- III Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (Кременчук, Україна, 2014);
- XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015);
- Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених і студентів “Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп’ютерних систем” MEICS-2015 (Дніпропетровськ, Україна, 2015);
- Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання 2016” з міжнародною участю (Київ, Україна, 2016);
- Научно-технические конференции Физика, электроника, электротехника 2016 (ФЭЭ 2016) (Сумы, Украина, 2016);
- IX International conference “Topical problems of semiconductor physics” (Truskavets, Ukraine, 2016);
- IV Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (НМІТФ-2016) (Кременчук, Україна, 2016);
- VIII Міжнародна наукова конференція Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси та матеріали (РНАОПМ-2016) (Луцьк, Україна, 2016);
- 12-та Відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН) (Львів, Україна, 2016);
- VII International conference for young scientists “Low Temperature Physics” (Kharkiv, Ukraine, 2016);
- VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7) (Дніпро, Україна, 2016);
- XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (XVI – ICPTTFN) (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017).

Публікації.

Матеріали дисертації опубліковано у 20 наукових працях, із яких 7 статей у наукових фахових виданнях, 4 з яких входять до наукометричних баз даних, 1 патент України на корисну модель, 12 тез доповідей на конференціях (з них сім міжнародні).

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (231 найменування) та додатків. Основний зміст роботи викладено на 187 сторінках, вона містить 67 рисунків і 20 таблиць.

РОЗДІЛ 1
ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ І
ПЛІВОК АРГІРОДИТУ Ag_8SnSe_6 ТА ЙОГО ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
 (літературний огляд)

Початок вивчення потрійних напівпровідникових сполук аргіродиту почалося з відкриття природнього мінералу Ag_8GeS_6 [32], через високий вміст срібла у сполуці, він отримав назву, що походить від грецької та означає “збагачений сріблом”. Дослідження елементного складу Ag_8GeS_6 показало, що сполука складається на 75% з срібла (Ag), на 18% з сірки (S) та на 7% з матеріалу, який на той час був невідомим, як з’ясувалось пізніше [33] цим матеріалом виявився германій (Ge). Після ряду досліджень мінералу, а також після вивчення заміщення елементів сполуки, було встановлено, що структура матеріалу залишається майже в усіх випадках однаковою та може, по суті, бути описана емпіричною формулою Ag_8GeS_6 . Тому вирішено назву “аргіродиту” взяти за основу для цілого сімейства сполук аргіродитів [34]. До такого класу матеріалів відносяться як потрійні, так і четвертні сполуки. Потрійні аргіродити можна описати загальною молекулярною формулою $A^{m+}_{(12-n)/m}B^{n+}Q^{2-}_6$. При частковій або повній заміні халькогена Q галогеном X може бути отримана четвертна сполука аргіродиту з загальною формулою $A^{m+}_{(12-n-y)/m}B^{n+}Q^{2-}_{6-y}X^-_y$, де y приймає значення в основному між 0 і 1 [34]. Проте можливим є існування аргіродиту для якого значення установить $y > 1$ [35].

При заміщенні халькогена Q^{2-} галогеном X^- , число катіонів повинно бути зменшене на величину, при якій зберігається електронейтральність зв’язку сполуки. На даний час існує велика кількість аргіродитів з різним ступенем атомів заміщення, зокрема $A = \text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Li}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$; $B = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$; $Q = \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}$; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$. Проте незважаючи на велике різноманіття елементів, що можуть входити до складу аргіродиту не всі з них можуть бути поєднані між собою. Крім цього, не тільки зазначені катіони B можуть формувати сполуку аргіродиту. Відомо, що певні катіони перехідних

металів можуть бути використані в якості багатовалентних катіонів B^{n+} . Серед таких елементів відомі іони наступних перехідних металів $B^{n+} = \text{Ti}^{4+}$, Nb^{5+} і Ta^{5+} [36-38].

Велике число можливих комбінацій елементів A , B , Q та X , в результаті яких утворюються сполуки з загальною формулою аргіродиту $A^{m+}_{(12-n-y)/m} B^{n+} Q^{2-}_{6-y} X^-_y$, може дати підстави вважати, що будь-які з'єднання вище зазначених елементів, завжди приводить до утворення сполук з структурою аргіродиту.

Проте, в літературі присутня інформація про матеріали $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ ($X = \text{Cl}$, Br) [39], $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ [40] і $\text{Ag}_5\text{PS}_4\text{X}_2$ ($X = \text{Cl}$ [41], I [42]), які описуються молекулярною формулою аргіродиту, хоча насправді утворюються зовсім в інших типах структур. Тому одна емпірична формула не дає підстави стверджувати, що матеріал належить до певної структури, наприклад аргіродиту.

На сьогодні уже проведено велику кількість досліджень фізичних властивостей аргіродитів. Цікавою характеристикою, безсумнівно, є висока іонна провідність аргіродитів на основі літію [43, 44], срібла [45, 46] та міді [47, 48] кристалізованих в кубічній структурі з просторовою групою $F\bar{4}3m$ (№ 216), $Z = 4$.

1.1. Діаграми фазових станів систем $\text{Ag}_2\text{Se-SnSe}_2$

Дослідження фазових переходів та діаграм фазових станів є важливою інформацією при вивченні та синтезі сполук. Саме тому існує значна кількість досліджень діаграм фазових станів бінарних сполук, з яких утворюються потрібні та четвертні аргіродити [49, 45, 50-56].

Вивчення фазових переходів та процеси утворення потрібної сполуки аргіродиту Ag_8SnSe_6 за допомогою рентгеноструктурного та диференціального термічного аналізу проведено у роботах [49, 53, 54]. Ag_8SnSe_6 утворюється з бінарних компонент Ag_2Se та SnSe_2 . Фазові діаграми стану цих сполук наведені на рис. 1.1. Рівноважні фази, що утворюються за різного вмісту компонент представлені у табл. 1.1.

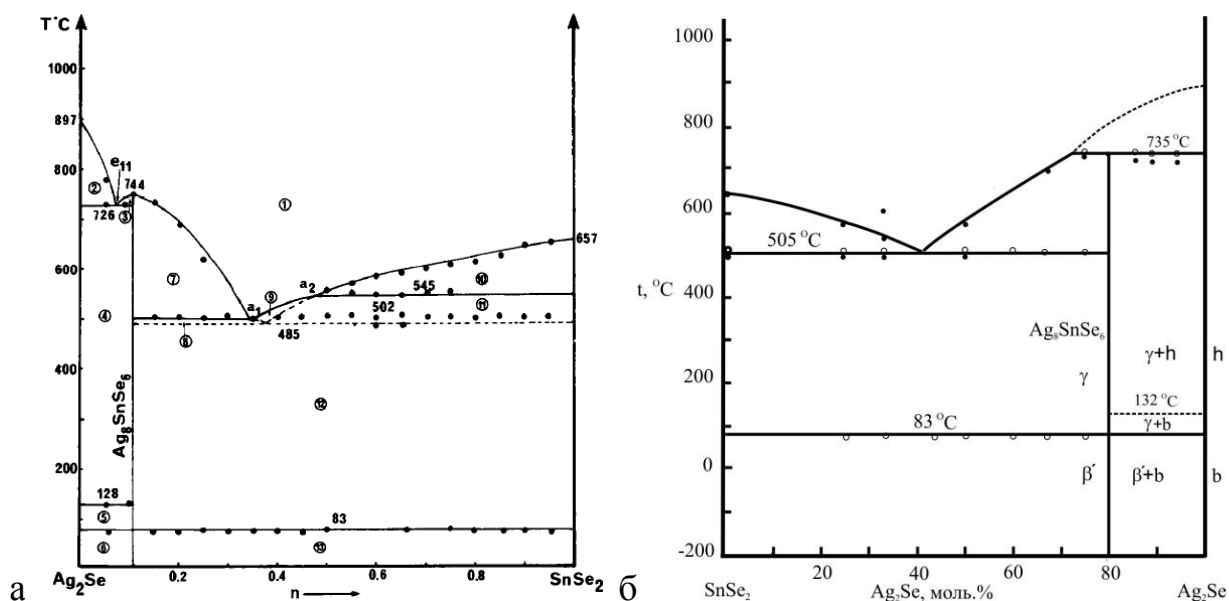


Рис. 1.1. Діаграма фазових станів системи Ag_2Se та SnSe_2 [50] – а, [49] – б. ••• при нагріванні, - - - при охолодженні.

Таблиця 1.1.

Рівноважні фази системи Ag_2Se та SnSe_2

Номер	Рівноважна фаза	Номер	Рівноважна фаза
1	L	8	$L + \gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$
2	$\gamma\text{-Ag}_2\text{Se} + L$	9	$L + \text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$
3	$\gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 + L$	10	$L + \text{SnSe}_2$
4	$\beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$	11	$\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se} + \text{SnSe}_2 + L$
5	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se} + \gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$	12	$\gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{SnSe}_2$
6	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se} + \beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$	13	$\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{SnSe}_2$
7	$\gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 + L$		

Як бачимо утворення сполуки Ag_8SnSe_6 відбувається по перитектиці, а температура плавлення аргіродиту Ag_8SnSe_6 становить 735°C , що значно нижче в порівнянні з спорідненими сполуками Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 , для яких температури плавлення становлять 930°C та 902°C відповідно. Крім цього сполука може плавитися конгруентно за температури 744°C .

В ході досліджень встановлено фазовий перехід $\alpha \rightarrow \beta$ (132 °C) для сполуки Ag_2Se , що спостерігається на діаграмах фазових станів усіх трьох аргіродитів Ag_8SnSe_6 , Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 [49, 55].

У роботі [56] проведено дослідження температур поліморфних перетворень для 8 сполук сімейства аргіродитів. Серед усіх сполук Ag_8SnSe_6 єдиний матеріал, що характеризується відсутністю α -фази та є диморфною сполукою. Диморфними також є Ag_8SnS_6 , Ag_8SiS_6 , Ag_8GeS_6 проте вони характеризуються відсутністю β -фази та досить високою температурою фазового переходу (172 °C, 234 °C, 223 °C відповідно). Сполуки Ag_8SiTe_6 , Ag_8GeTe_6 , Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 є триморфними та характеризуються наявністю α , β та γ фаз.

Незалежно від вмісту Ag_2Se та SnSe_2 , для Ag_8SnSe_6 , на діаграмах станів спостерігається фазовий перехід за температури 83 °C, що відповідає переходу з низькотемпературної β -фази до високотемпературної γ -фази. Температура фазового переходу $\beta \rightarrow \gamma$ для Ag_8SnSe_6 є найвищою серед трьох споріднених сполук Ag_8SiSe_6 (40 °C), Ag_8GeSe_6 (48 °C). Зворотній перехід $\gamma \rightarrow \beta$ відбувається за тієї ж температури, що і прямий.

Залежність температури фазового переходу $\beta \rightarrow \gamma$ для Ag_8SnSe_6 від тиску представлена на рис. 1.2.

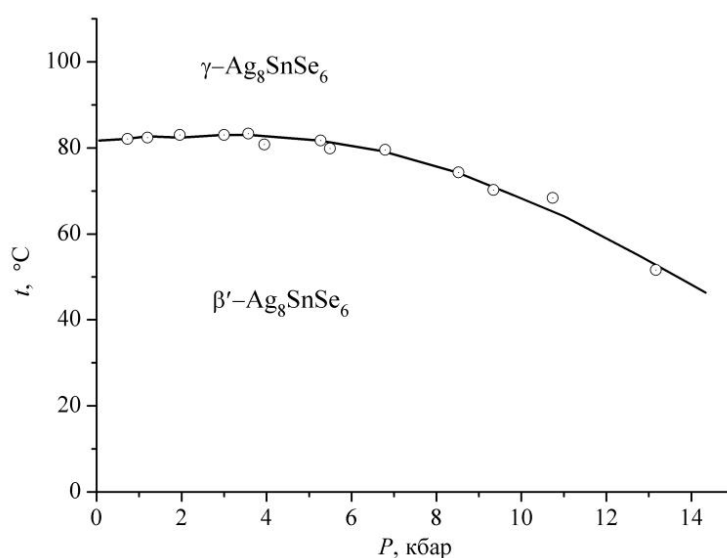


Рис. 1.2. P-T залежність фазового переходу Ag_8SnSe_6 .

При атмосферному тиску фазовий перехід відбувається, як зазначено за 83 °С. При прикладенні тиску до Ag_8SnSe_6 , температура переходу спочатку повільно зростає до 84,4 °С за значення тиску 2,6 кБар, а потім спадає. При прикладеному тиску 8 кБар, сполука починає повільно розкладатись на суміш бінарних компонент Ag_2Se та SnSe_2 , а за тиску 13,3 кБар на кривій залежності $t(P)$ не спостерігається жодних точок фазового переходу $\beta \rightarrow \gamma$. Залежність температури фазового переходу $t_{\phi\Pi}$ аргіродиту Ag_8SnSe_6 від тиску можна описати загальною емпіричною формулою $t_{\phi\Pi} (\text{°C}) = 82,6 + 1,39P - 0,267P^2$ [56]. Ентропія фазового переходу $\beta \rightarrow \gamma$ для Ag_8SnSe_6 становить $S = 45$ Дж моль⁻¹ град⁻¹.

P-T-x простір потрійних та більш складних неорганічних систем не виключає із своїх структур оборотних хімічних реакцій заміщення або витіснення.

Концентраційний трикутник системи Ag-Sn-Se формують три подвійні системи: Ag-Sn [57], Ag-Se та Sn-Se [58]. Побудована проекція поверхні ліквідуса системи Ag-Sn-Se на площину концентраційного трикутника в частині Ag-Sn-SnSe- Ag_8SnSe_6 - Ag_2Se -Ag представлена на рис. 1.3.

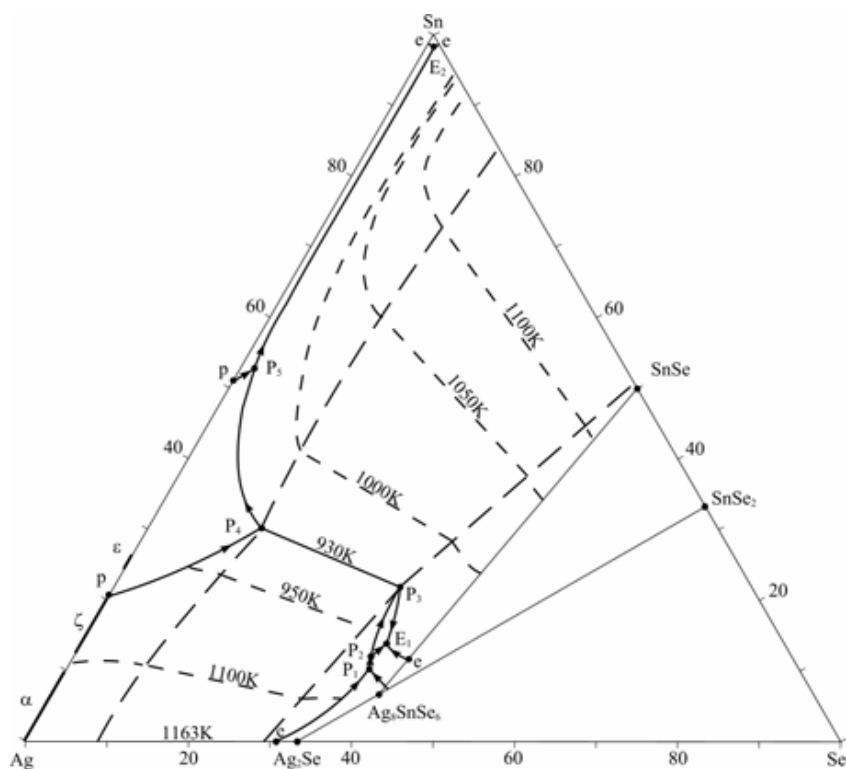


Рис. 1.3. Концентраційний трикутник системи Ag-Sn-Se.

В підсолідусній частині Ag- ζ -фаза-SnSe-Ag₈SnSe₆-Ag₂Se-Ag має місце зміна способу поділу системи на підсистеми через формування (розпад) розрізу Ag₈SnSe₆- ζ -фаза як двофазного. Для сплавів напівпровідникових фаз Ag₂Se, Ag₈SnSe₆ та SnSe, одержаних за температур вищих 824 К, прогноуються зміни в структурі енергетичного спектра заборонених зон в околі кімнатних температур як результат перебігу оборотної реакції [59]. Дослідження системи Ag-Sn-Se в проекції концентраційного трикутника проведено також у [60].

Методом диференціального термічного аналізу (ДТА) досліджено процеси, що відбуваються під час синтезу потрійної сполуки аргіродиту Ag₈SnSe₆ [61]. ДТА термограми при нагріванні та охолодженні системи Ag-Sn-Se, що відповідає стехіометричному складу Ag₈SnSe₆ наведені на рис. 1.4.

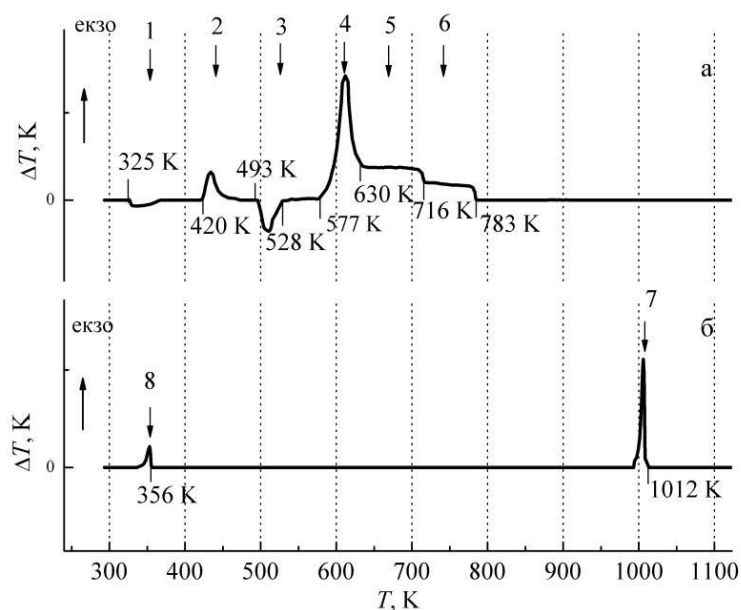


Рис. 1.4. Термограми нагрівання та охолодження системи Ag-Sn-Se.

На термограмі при нагріванні спостерігаються 6 температурних відхилень від рівномірності зміни сигналу. Пік за 325 К відповідає за зм'якшення та кристалізацію елементарного селену Se [62]. Екзотермічний пік за 420 К пов'язаний з фазовим переходом селену Se, а ендотермічний за 493 К за його плавлення [63, 64].

Піки 4, 5, 6 на термограмі характеризують майже одночасний початок реакції елементарних срібла та олова з селеном, з утворенням бінарних компонент Ag_2Se та SnSe_2 , а також їх взаємну реакцію з подальшим синтезом потрібної сполуки Ag_8SnSe_6 . Характерним в цьому випадку є те, що для Ag_8SnSe_6 утворення потрібної сполуки відбувається майже одночасно з бінарними, тоді як для споріднених Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 [65] утворення потрібних сполук відбувається після утворення бінарних.

Ще однією особливістю Ag_8SnSe_6 в порівнянні з спорідненими є відсутність піку кристалізації на термограмі нагрівання, що може бути пов'язане з утворенням евтектичного складу [66].

На термограмі при охолодженні системи Ag-Sn-Se спостерігається два піки. Перший з них за 1012 К пов'язаний з кристалізацією утвореного аргіродиту Ag_8SnSe_6 . А пік за 356 К відповідає за фазовий перехід $\gamma \rightarrow \beta$, що добре узгоджується з раніше встановленими даними.

1.2. Кристалічна структура Ag_8SnSe_6

Відомо що сполуки аргіродиту в основному кристалізуються в орторомбічній та кубічній структурі. Більшість досліджень структурних особливостей аргіродиту Ag_8SnSe_6 є фрагментарними та містять інформацію тільки про просторову групу та параметри кристалічної ґратки. Детальна інформація про низькотемпературну β - та високотемпературну γ - фази описана тільки в роботах [67, 68, 11]

1.2.1. Кристалічна структура низькотемпературної β - фази

У роботі [67] за допомогою рентгеноструктурного аналізу проведено дослідження низькотемпературної β - фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Експериментальна та розрахункова дифрактограми аргіродиту представлені на рис. 1.5. Для уточнення структури використано ізоструктурну сполуку β' - Ag_8GeSe_6 [69].

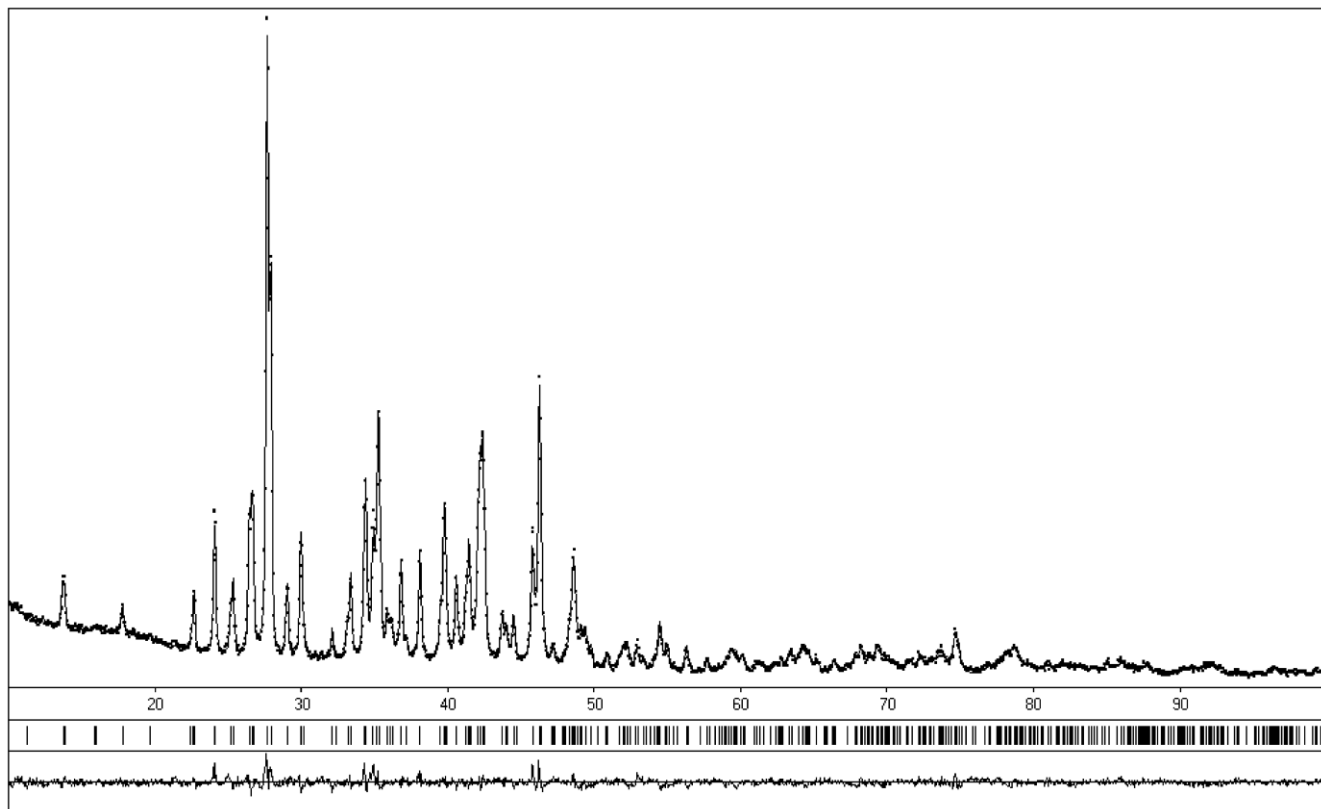


Рис. 1.5. Експериментальна (o), розрахункова (—) та різницева рентгенівські дифрактограми та позиції Брега (вертикальні лінії) β -фази Ag_8SnSe_6 .

З'ясовано, що сполука кристалізується у орторомбічній структурі з просторовою групою $Pmn2_1$. Параметри отримані при уточненні кристалічної структури на основі з експериментальної рентгенівської дифрактограми наведено у табл. 1.2.

Таблиця 1.2.

Результати уточнення кристалічної структури $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$

Кількість формульних одиниць в елементарній комірці	2
Просторова група	$Pmn2_1$ (№31)
a (нм)	0,79168(6)
b (нм)	0,78219(6)
c (нм)	1,10453(8)

Об'єм елементарної комірки, V (нм ³)	0,6834(2)
Розрахована густина ρ (г/см ³)	7,072(2)
Коефіцієнт поглинання (1/см)	1272,11
Параметри уточнення R_I , R_P	0,0679; 0,1081

Проекція кристалічної структури Ag_8SnSe_6 на площину XZ та координаційні багатогранники атомів Ag1 (a), Ag2 (b), Ag3 (c), Ag4 (d), Ag5 (e), Sn (f), Se1 (g), Se2 (h), Se3 (i), Se4 (j) і Se5 (k) показані на рис. 1.6.

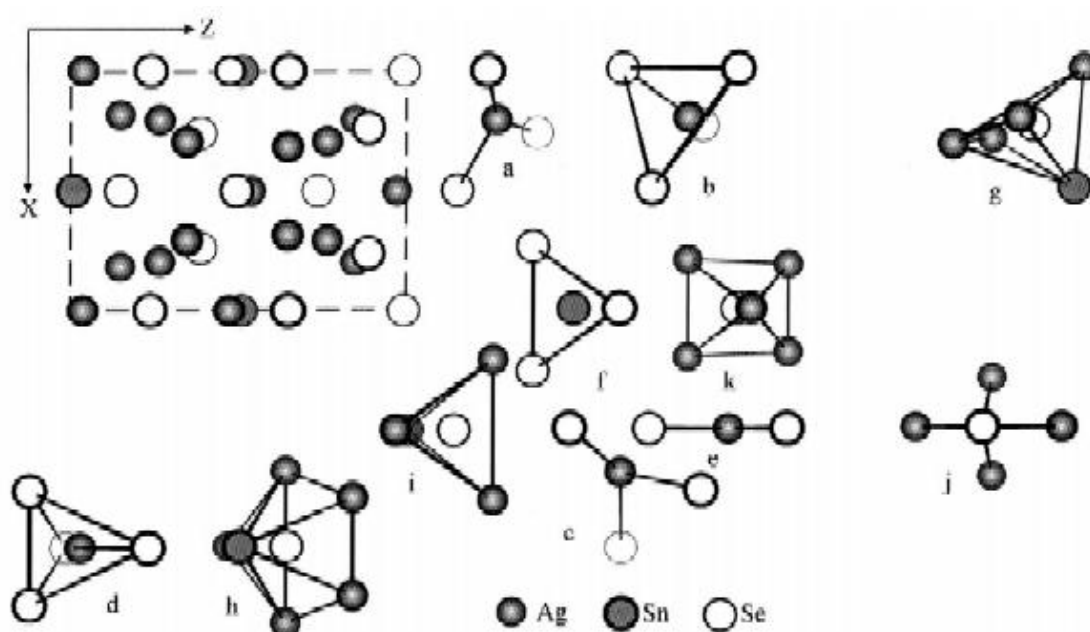


Рис. 1.6. Проекція кристалічної структури β - фази Ag_8SnSe_6 на площину XZ .

Оточення атомів Ag1, Ag3 і Ag5 є тригональним, а для атомів Ag2, Ag4 і Sn тетраедричним. Атоми Se1 і Se5 розташовані в центрі оточення з п'яти атомів в той час як атоми Se2 оточені шістьма атомами. Оточення атомів Se3 є тетраедричним, а атоми Se4 оточені чотирма атомами срібла. Подібне координаційне оточення характерно для атомів Ag в структурі Ag_8GeSe_6 [69] або для атомів Cu в ізоструктурній сполуці Cu_8GeS_6 [70].

Міжатомні відстані Ag-Se (0,2591(9)–0,289(1) нм) в β - фази Ag_8SnSe_6 структури є дещо коротшими, ніж сума іонних радіусів і добре узгоджуються з такими відстанями у β - Ag_8GeSe_6 (0,262–0,291 нм) [69] та β - Ag_9GaSe_6 (0,2573-

0,2810 нм) [71]. Відстані Sn-Se також є трохи коротшими від суми іонних радіусів, а значення відстані (0,244(1)–0,251(1) нм) добре корелює з цими значеннями у сполуках Hg_2SnSe_4 (0,2513 нм) [72] і $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ (0,2460 і 0,2483 нм) [73]. Атоми Se1, Se2 і Se3 оточені атомами Ag і Sn, тоді як Se4 і Se5 оточені тільки атомами срібла Ag. У зв'язку з тим, що відстані Sn-Se коротші, ніж відстані Ag-Se, координаційні багатогранники з атомами Se1, Se2 і Se3 є більш спотвореними, порівняно з атомами Se4 і Se5 [67].

1.2.2. Кристалічна структура високотемпературної γ -фази

Більшість структурних досліджень аргіродиту Ag_8SnSe_6 проведені за кімнатних температур за яких сполука знаходиться у β -фазі. Інформація про структурні дослідження високотемпературної γ -фази в літературі обмежена. Детальні дослідження цієї фази представлені у роботі [68].

Рентгеноструктурний аналіз γ - Ag_8SnSe_6 за температури 393 К представлений на рис. 1.7.

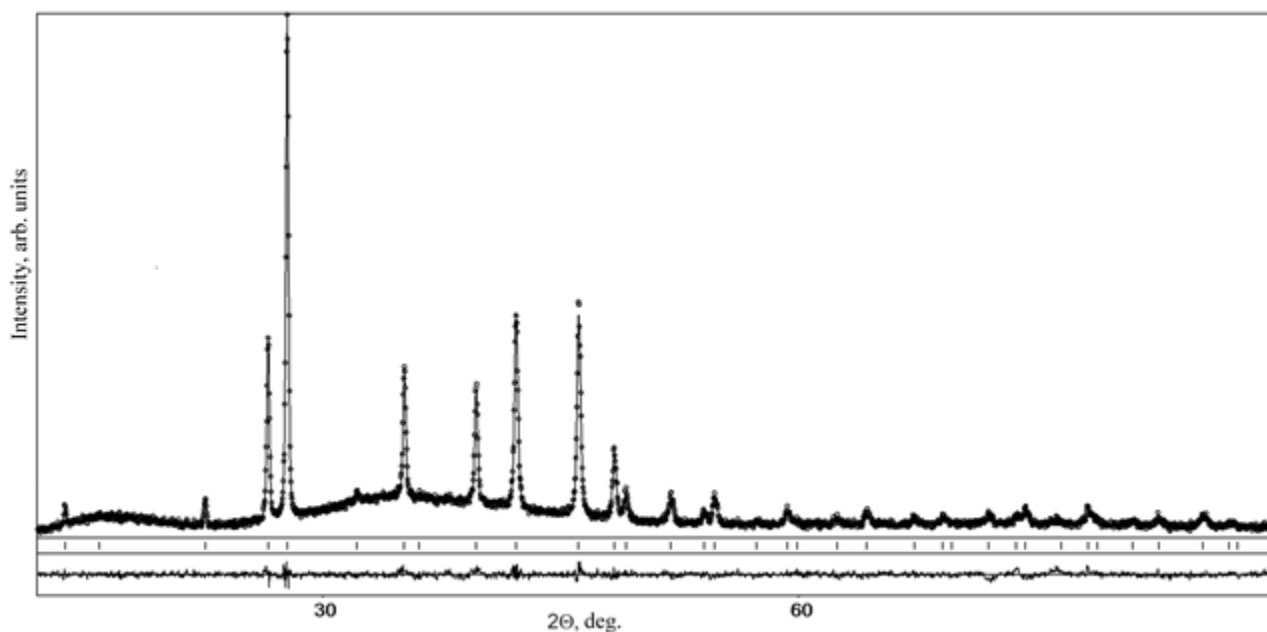


Рис. 1.7. Експериментальна (o), розрахункова (—) та різницева рентгенівські дифрактограми та позиції Брега (вертикальні лінії) γ -фази Ag_8SnSe_6 .

З'ясовано, що сполука кристалізується у кубічній структурі з просторовою групою $F\bar{4}3m$. Параметри отримані при уточненні кристалічної структури на основі експериментальної рентгенівської дифрактограми наведено у табл. 1.3.

Таблиця 1.3.

Результати уточнення кристалічної структури γ - Ag_8SnSe_6

Кількість формульних одиниць в елементарній комірці	4
Просторова група	$F\bar{4}3m$ (№216)
a (нм)	1,11230(9)
Об'єм елементарної комірки, V (нм ³)	1,3761(3)
Розрахована густина ρ (г/см ³)	7,187(2)
Коефіцієнт поглинання (1/см)	1224,32
Параметри уточнення R_I , R_P	0,0788; 0,2036

На основі проведених розрахунків змодельовано кристалічну ґратку γ -фази Ag_8SnSe_6 за $T = 393$ К враховуючи, що аргіродити характеризуються тетраедричним щільним пакуванням атомів [74].

Побудовані многогранники Франка-Каспера з атомів Se з'єднуються між собою трикутними гранями, а з тетраедрами олова – спільними ребрами (рис. 1.8). В тетраедричних пустотах розміщені частково заповнені позиції атомів срібла Ag.

В многогранниках можна виділити кілька типів елементів його структури, а саме біпіраміди (чотири типи) і піраміди (два типи). На рис. 1.9 представлено особливості розміщення атомів Ag в многогранниках Франка-Каспера в околі елементарної комірки для структури γ - Ag_8SnSe_6 .

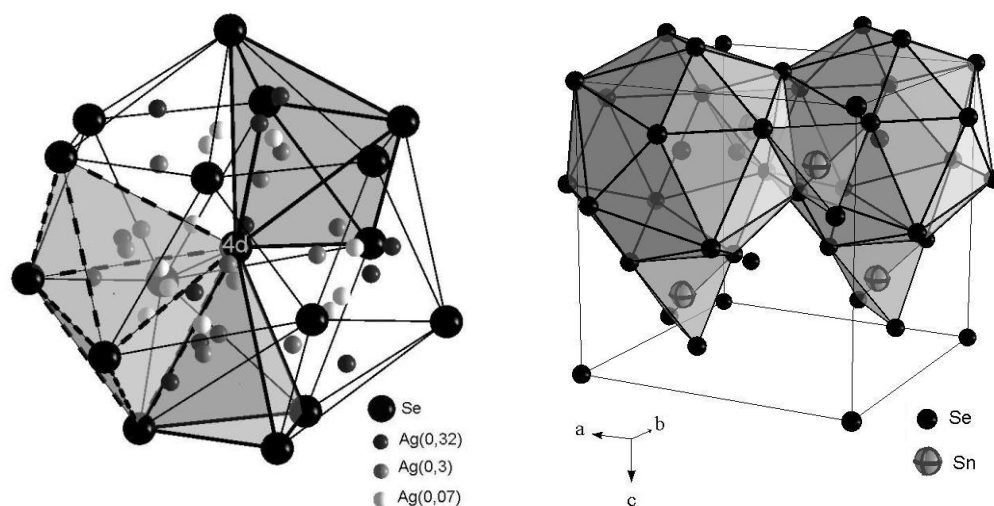


Рис. 1.8. Многогранники Франка-Каспера для структури $\gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$. В дужках біля атомів Ag наведено ступінь заповненості.

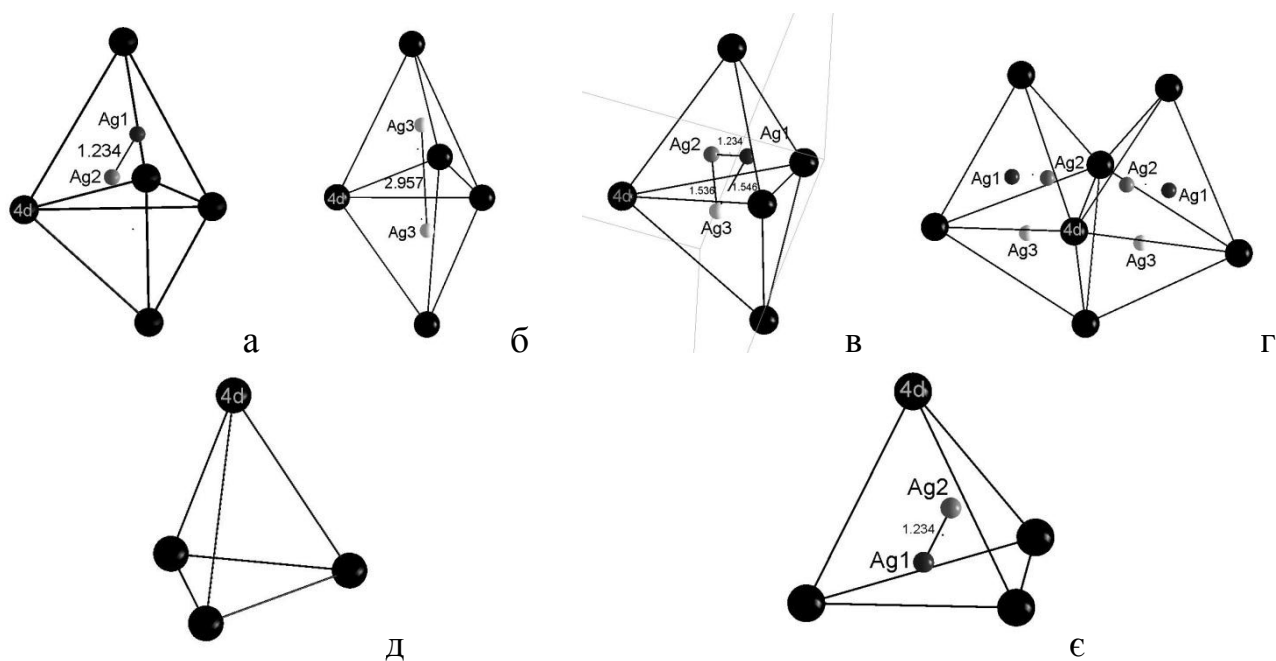


Рис. 1.9. Елементи структури $\gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ побудовані з многогранників Франка-Каспера.

В трьох біпірамідах першого типу (рис. 1.9а) позиції атомів срібла Ag1 та Ag2 знаходяться у верхній частині, в той час як нижня частина залишається не заповненою. В біпірамідах другого типу (рис. 1.9б) верхні та нижні тетраедричні пустоти заповнені атомами Ag3. В наступних біпірамідах третього типу (рис. 1.9в,

г) верхні пустоти заповнені атомами Ag1 та Ag2, а нижні тетраедричні пустоти – атомами Ag3.

В нижній частині поліедрів Франка-Каспера розміщені два види трикутних пірамід. Один тип являє собою піраміду з незаповненою тетраедричною пустотою (рис. 1.9д), а інший це трикутні піраміди з двома атомами срібла (Ag1 та Ag2), що знаходяться в тетраедричній пустоті.

Міжатомні відстані Sn–Se у структурі γ -фази Ag_8SnSe_6 за температури $T = 393 \text{ K}$ у тетраедрі SnSe_4 становлять $2,477(4) \text{ \AA}$, а валентні кути Se2–Sn–Se2 набувають значення $109,47(13)^\circ$. Міжатомні відстані атомів срібла між собою набувають різних значень, а саме: Ag1-Ag1 – $0,980(5)$; Ag1-Ag2 – $1,235(6)$; Ag1-2Ag3 – $1,55(2)$; Ag2-2Ag3 – $1,53(2)$; Ag3-2Ag3 – $1,52(3)$.

Відзначені особливості структури γ -фази Ag_8SnSe_6 дозволяють зробити припущення, що в аніонному каркасі можливі канали катіонної провідності. Такі канали проходять через пустоти зазначеного каркасу та позиції частково зайняті іонами стрібла. З'єднані спільними гранями тетраедри і трикутні біпіраміди можуть утворювати неперервні канали провідності. Маючи зв'язок цих каналів за допомогою спільних тетраедрів можна припустити існування тривимірної сітки провідності по іонах срібла.

Другими компонентами катіонної підгратки Ag_8SnSe_6 є атоми Sn, які в елементарній кубічній комірці оточені чотирма атомами Se та знаходяться в центрах тетраедрів SnSe_4 , утворених цими атомами Se.

У роботі [11] проведено дослідження температурної залежності параметрів кристалічної ґратки β - та γ - фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Отримані результати представлені на рис. 1.10.

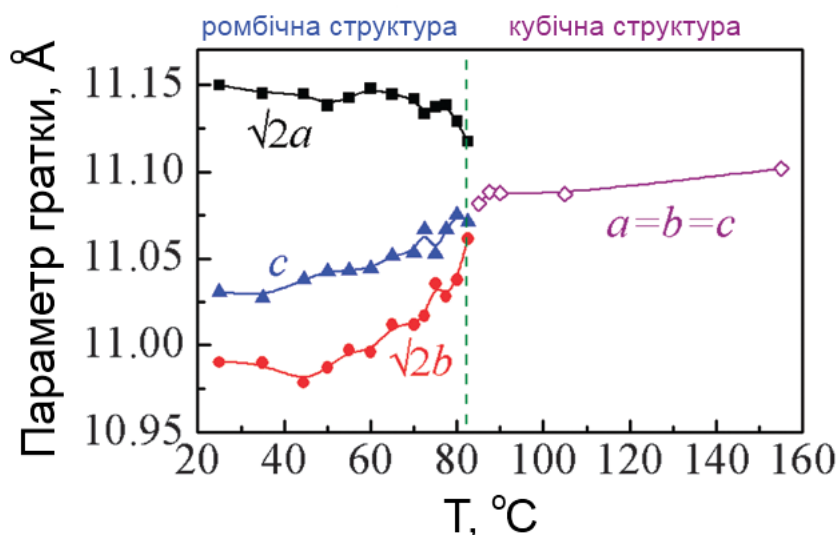


Рис. 1.10. Температурна залежність параметрів кристалічної ґратки аргіродиту Ag_8SnSe_6

З температурних досліджень параметрів ґратки можна зробити висновок, що структурний фазовий перехід Ag_8SnSe_6 відбувається за температури $T_{\text{ФП}} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$ без двохфазного співіснування β - та γ - фаз. Зауважимо, що для низькотемпературної β -фази, при зростанні температури кристалічна ґратка розширюється вздовж b та c осей та повільно стискується вздовж осі a до температури фазового переходу. Після структурного переходу кристалічна ґратка у γ - фазі продовжує розширюватись з підвищенням температури [11].

1.3. Фізичні властивості аргіродитів

Серед усіх фізичних властивостей, окрім структурних характеристик, одними з перших досліджено оптичні властивості сполук аргіродиту. Зокрема у роботах [75-79] представлено дослідження оптичного поглинання сімейства аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

В роботі [75] представлені результати дослідження краю власного поглинання і вплив гідростатичного тиску на ширину забороненої зони сполук Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnSe_6 [76, 79].

Спектри поглинання з'єднань Ag_8MX_6 за 293 К показали різке зростання коефіцієнта поглинання в області краю фундаментального поглинання. З лінійної екстраполяції кривої поглинання отримано величину забороненої зони E_g , що становить 0,97, 0,93, 0,83 еВ для Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnSe_6 відповідно. Відносно різке зростання коефіцієнта поглинання поблизу E_g (рис.1.11) дає підстави припустити, що край власного поглинання зумовлений прямими оптичними переходами.

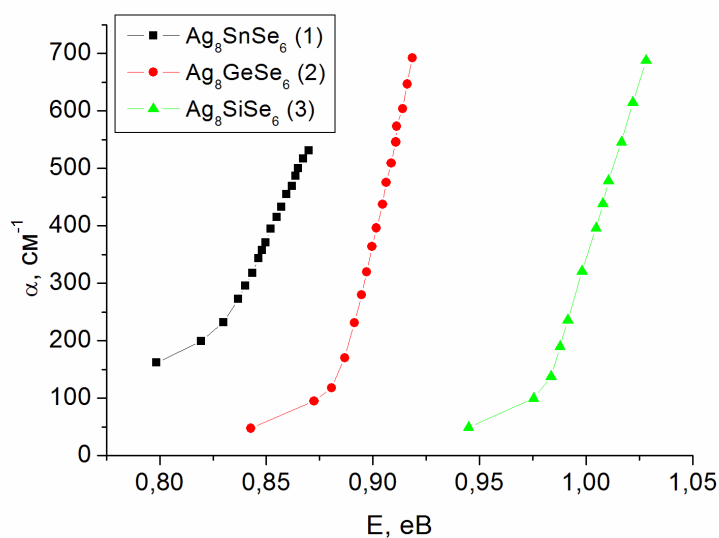


Рис. 1.11. Залежність оптичного поглинання Ag_8SnSe_6 (1), Ag_8GeSe_6 (2), Ag_8SiSe_6 (3) за $T = 293$ К.

Дослідження при гідростатичних тисках [76, 79] показали, що зі збільшенням тиску край спектрів пропускання зміщується в сторону більших енергій. Край поглинання Ag_8SnSe_6 зміщується з тиском лінійно, в той час як для Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 спостерігається стрибкоподібна зміна за певних значень тиску (рис. 1.12). Залежність ширини забороненої зони від тиску була вивчена через зміщення положення краю поглинання. Дані отримані при збільшенні та при зменшенні тиску.

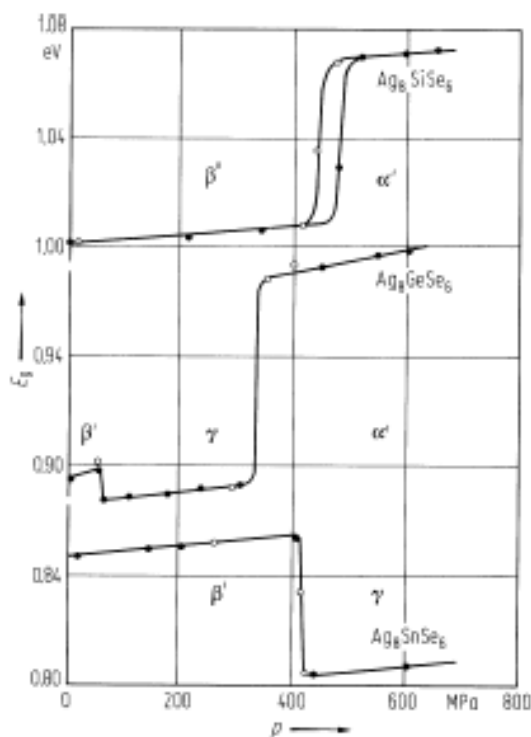


Рис. 1.12. Залежність ширини забороненої зони E_g Ag_8SnSe_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SiSe_6 від гідростатичного тиску.

З нахилів прямих визначені гідростатичні коефіцієнти тиску dE_g/dP що становлять $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Ag_8SiSe_6), $3 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Ag_8GeSe_6) та $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Ag_8SnSe_6). Для γ - фази Ag_8SnSe_6 значення гідростатичного коефіцієнта тиску dE_g/dP становить $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ [80].

На залежностях оптичного поглинання від температури спостерігається різка зміна положення краю поглинання, температура за якої це відбувається визначає температуру фазового переходу. Нахил кривої поглинання для високотемпературної γ - фази Ag_8SnSe_6 є дещо більшим ніж для низькотемпературної β - фази. Температурний коефіцієнт dE_g/dT зміни ширини забороненої зони Ag_8SnSe_6 становить $-5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$. Для β' - Ag_8SnSe_6 температурна залежність E_g може бути також описана рівнянням:

$$E_g(T) = E_g(0) - \eta T^2 / (T + \theta)$$

де $E_g(0) = 0,925 \text{ eV}$, $\eta = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ і $\theta = 330 \text{ K}$ [79].

З експериментальних досліджень встановлено, що оптичні властивості при фазових переходах швидко змінюються. Тому згідно з класифікацією Бюрера

[81] ці переходи можуть обумовлюватися деформаційною зміною другої або вищих координаційних сфер.

У інфрачервоній області на спектрах пропускання аргіродитів (рис. 1.13) спостерігається три смуги ω_1 , ω_2 , ω_3 з довжинами хвиль нижче, ніж у основних смуг поглинання, які знаходяться в діапазоні від 20 до 25 мкм. Значення коефіцієнтів поглинання при максимумі смуги ($\approx 10 \text{ см}^{-1}$) дозволяють віднести ці смуги до фонон-фононних переходів. Бачимо, що зі зміною катіона четвертої групи, смуги зміщуються в довгохвильову область. Для аргіродиту Ag_8SnSe_6 значення максимумів смуг ω_1 , ω_2 , ω_3 становить 63, 57 та 53 меВ [78].

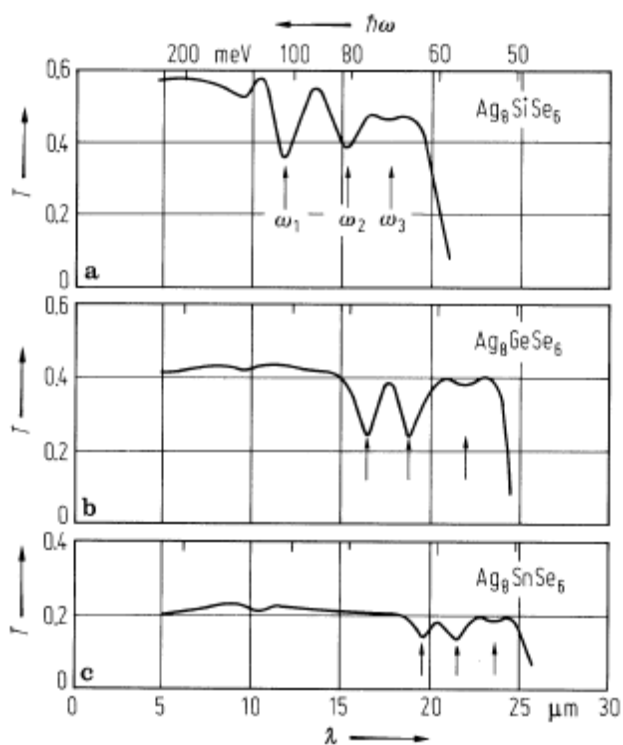


Рис. 1.13. Спектр пропускання в інфрачервоній області за 330 К; а) Ag_8SiSe_6 , б) Ag_8GeSe_6 , в) Ag_8SnSe_6 .

У роботі [6] досліджено оптичне пропускання високотемпературної γ -фази Ag_8SnSe_6 . Значення коефіцієнта пропускання зразків в діапазоні довжин хвиль від 500–1400 нм були меншими 40%. Значення відбивання аргіродиту досягає 60% за довжини хвилі 1600 нм.

У спектрах комбінаційного розсіяння світла кубічної γ -фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 спостерігається дві смуги за частот близько 65 і 178 см^{-1} [6].

Дослідження показали, що аргіродит Ag_8SnSe_6 є фоточутливим матеріалом, але нижче температури ФП. Зокрема у роботах [82, 83] досліджено температурне гасіння фотопровідності Ag_8SnSe_6 , що відбувається за $356 \div 200 \text{ К}$. Для Ag_8SnSe_6 зі зростанням інтенсивності освітлення значення показник степеня люкс-амперної характеристики зменшується від $0,9$ до $0,5$.

Вивчення коефіцієнта термічного розширення аргіродиту Ag_8SnSe_6 показало, що за температур нижче температури фазового переходу коефіцієнт термічного розширення становить $\alpha = (20 \div 25) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а за температур вище фазового переходу значення коефіцієнта збільшується до $\alpha = (25 \div 30) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [84]. Аналогічними є значення цього коефіцієнта отриманого у роботі [11], а саме $\alpha = 20 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ для β -фази та $\alpha = 44,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ для γ -фази.

Мікротвердість аргіродиту в діапазоні температур від 20 до 170°C має стрибкоподібний характер та зростає до значення $>2000 \text{ Н/мм}^2$ при досягненні температури 83°C . Після проходження фазового переходу мікротвердість зменшується до значення 1000 Н/мм^2 за температури 170°C . Середнє значення інтенсивності розпорядкування в кристалах аргіродиту Ag_8SnSe_6 до та після фазового переходу становить $\varepsilon = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ і $\varepsilon = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, відповідно [85].

Залежність електричної провідності аргіродиту від температури Ag_8SnSe_6 представлені на рис. 1.14 [86]. Отримане значення провідності за температури $T = 280 \text{ К}$ становить $\sigma = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

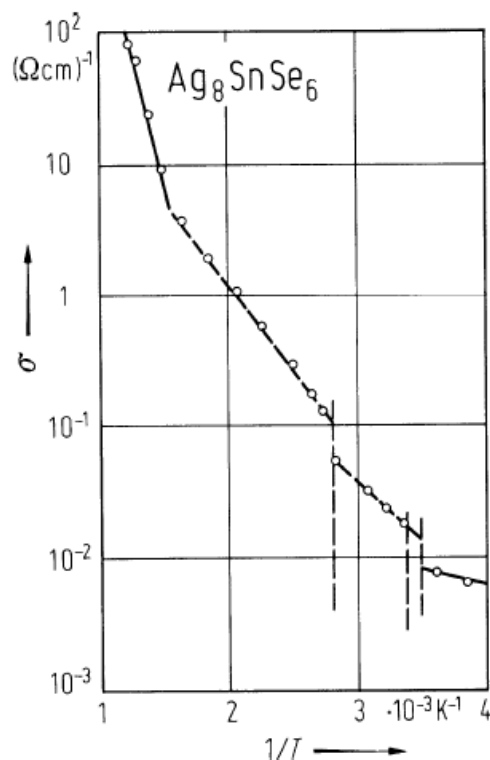


Рис. 1.14. Температурна залежність електричної провідності Ag_8SnSe_6 .

Залежність провідності аргіродиту Ag_8SnSe_6 від температури $\sigma(T)$ була також досліджена у роботі [11] та представлена на рис. 1.15(a). Швидкі зміни в околі ФП $T_{\beta\gamma}$ є зрозумілими, а значення провідності для γ -фази монотонно зменшується з зростанням температури від $205 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ до $175 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. У роботі [87] досліджено питомий опір аргіродиту Ag_8SnSe_6 у режимі нагрівання-охолодження значення якого за $T = 873 \text{ К}$ становить $\rho = 8 \text{ мОм}\cdot\text{см}$, що є прийнятним для матеріалів термоелектрики, однак за $T = 316 \text{ К}$ значення $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, що не дозволяє досягти високого значення термоелектричної ефективності ZT .

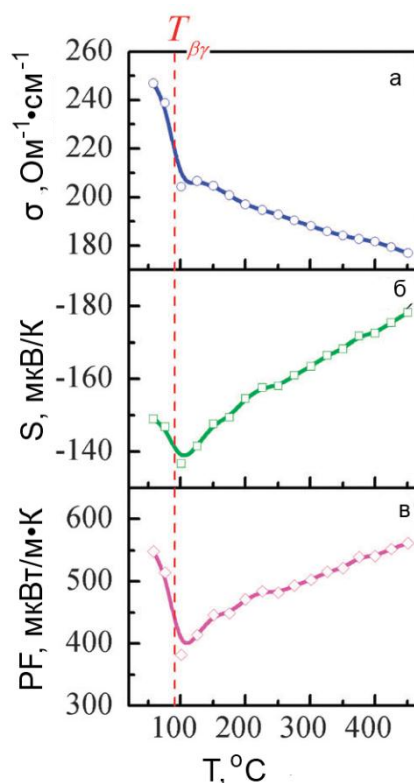


Рис. 1.15. Температурна залежність електропровідності σ (а), коефіцієнта Зеєбека S (б) і коефіцієнта потужності PF (в) [11].

З використанням методу імпедансної спектроскопії досліджено електричні властивості монокристалічних зразків аргіродиту Ag_8SnSe_6 [88]. В інтервалі температур $T = 241\text{K} \div 291\text{K}$, питома електропровідність аргіродиту Ag_8SnSe_6 перебувала у діапазоні $\sigma = 1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. З температурної залежності питомої електропровідності в напівлогарифмічному масштабі визначено енергію активації носіїв заряду $E_a = 0,77 \text{ еВ}$. Електропровідність аргіродиту Ag_8SnSe_6 із змішаною провідністю досліджувалась також в потенціостатичному режимі за допомогою електрохімічних комірок (ЕК) $C/Ag_8SnSe_6/C$, до яких прикладалась напруга в межах $U = 20 \text{ мВ}$. Використовуючи максимальне значення струму графіка $I = f(t)$, знайдено загальну електропровідність $\sigma_{\Sigma} = 0,43 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, зумовлену іонною і електронною компонентами, а струм області “насичення” (мінімальний) визначав електропровідність $\sigma_e = 0,37 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, зумовлену лише електронною компонентою [89]. У роботі [90] автори досліджували ефект перемикання комірок на основі кристалів аргіродиту $Ag/Ag_8SnSe_6/Ag$.

Стрипкоподібне зростання струму (перемикання) спостерігається за прикладеної напрузі $U = 4,5$ В.

Коефіцієнт Зеєбека S , представлений на рис. 1.15(б), з температурою поступово збільшується від -136 до -180 мкВ/К. Негативне значення S і його залежність від T вказує на напівпровідникову поведінку з електронами в якості носіїв заряду, без вкладу дипольного ефекту. На рис. 1.15(б) показано залежність коефіцієнта потужності (PF) від T , який спочатку спадає від ~ 550 мкВт/м \cdot К 2 в β -фазі, а потім зростає до ~ 575 мкВт/м \cdot К 2 в γ -фазі. Такі значення PF є відносно високими в порівнянні з іншими суперіонними термоелектричними матеріалами, такими як Cu_2X ($X = S, Se, Te$) [91].

Аналізуючи ефект Холла аргіродиту Ag_8SnSe_6 встановлено, за $7^\circ C$ спостерігається різке зростання рухливості та її подальше неперервне зростання до $t = 82^\circ C$ (температура ФП), після чого рухливість перестає залежати від температури [92]. Вивчення ефекту Холла були також проведені для γ -фази Ag_8SnSe_6 у роботі [6], де проводилось вимірювання концентрації і рухливості носіїв заряду та встановлення типу провідності зразків $Ag-Sn-Se$ на скляних підкладках за кімнатної температури. Зразки володіють n -типом провідності. Для аргіродиту γ - Ag_8SnSe_6 концентрації носіїв заряду знаходяться в діапазоні від $3,72 \cdot 10^{11}$ см $^{-3}$ до $2,08 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$, а рухливість відповідно $425 \div 627$ см $^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$. Концентрації носіїв зразків Ag_8SnSe_6 є нижчими ніж повідомлялося для інших селенідів металів [9, 93, 94] і трохи нижчі, ніж для зразків Ag_8SnS_6 [95]. Легування Nb замість Sn підвищує концентрацію носіїв Холла до значень від 10^{16} до 10^{19} см $^{-3}$ [96].

Потенціал плоских зон зразків аргіродиту γ - Ag_8SnSe_6 при використанні як електрода $Ag/AgCl$ в водному розчині $Na_2S + K_2SO_3$ знаходилися в діапазоні від $-0,75$ до $-0,70$ В. При освітленні електрода $Ag/AgCl$ найвище значення густини струму набуває значення $3,34$ мА \cdot см $^{-2}$ при прикладеній напрузі 0 В. Коли до електрода прикласти напругу $0,4$ В значення густини струму зменшується набуваючи максимального значення $0,61$ мА \cdot см $^{-2}$ [6].

З даних вимірювань ЕРС концентраційних комірок [97] на основі аргіродиту Ag_8SnSe_6 та твердих розчинів заміщенні з спорідненими сполуками обчислені парціальні вільна енергія Гіббса, ентальпія і ентропія сполуки і твердих розчинів, а також теплоти і ентропії їх поліморфних переходів. Встановлено, що температурна залежність ЕРС комірки з Ag_8SnSe_6 в якості твердого електроліту може бути описана рівняннями:

$$E(\text{мВ}) = 253,5 + 0,089T \pm 2,2 \left((0,08/15) + 1,5 \cdot 10^{-5} (T - 328,2)^2 \right)^{1/2} \text{ за } T = 298 \div 350 \text{ К}$$

$$E(\text{мВ}) = 233,6 + 0,145T \pm 2 \left((0,28/24) + 2,2 \cdot 10^{-5} (T - 394,3)^2 \right)^{1/2} \text{ за } T = 360 \div 430 \text{ К}$$

В цьому випадку як і у роботі [98] ентальпії утворення аргіродиту Ag_8SnSe_6 були розраховані для твердих розчинів заміщення. А у роботі [61] приведено значення ентальпії реакції утворення цієї сполуки з шихти елементарних компонент, яке становить $\Delta H = -387$ кДж/кг.

Залежність $C_P(T)$ та $C_V(T)$ представлена на рис. 1.16(а, б) [11].

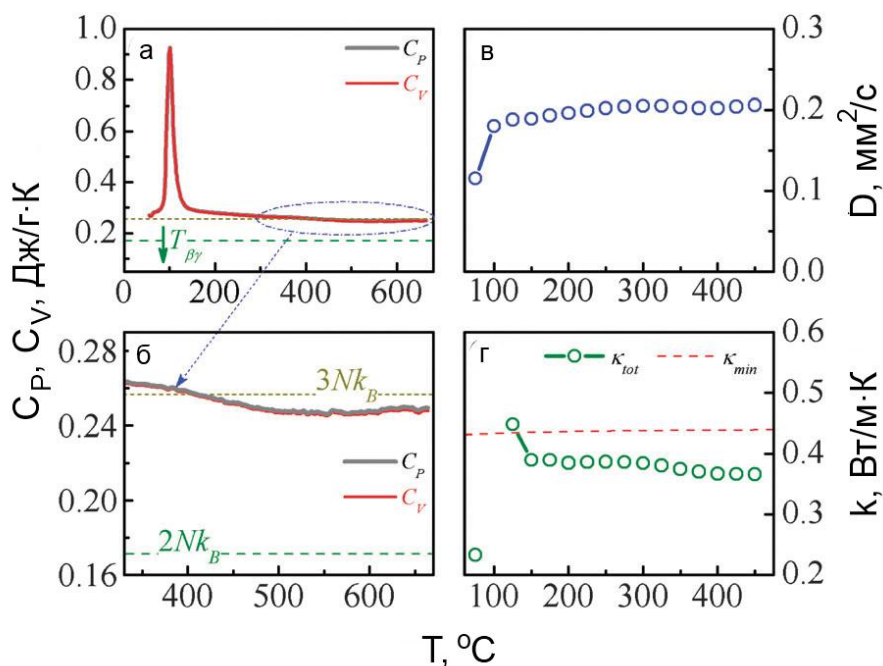


Рис. 1.16. Температурна залежність $C_P(T)$ та $C_V(T)$ (а, б), коефіцієнта дифузії D (в), загальна теплопровідність k_{tot} і межа теплопровідності кристалічної ґратки k_{min} (г).

Гострий пік визначає ФП, ліва частина якого починається за $T_{\Phi\Pi} = 83$ °С, а положення максимуму розташоване за ~ 98 °С. Для кристалів, теоретична верхня

межа (межа Дюлонга-Пті) C_P в високотемпературному діапазоні повинна набувати значення $\sim 3Nk_B$. Проте, значення C_P для γ -фази Ag_8SnSe_6 , за температури меншої 400°C , є нижчим від $3Nk_B$, що вказує на високу розпорядкованість коливання ґратки. Це може виключити деякі фононні моди, що призводить до зниження теплопровідності.

Значення коефіцієнта дифузії $D(T)$ для γ -фази Ag_8SnSe_6 проявляє слабку залежність від температури (рис. 1.16в) та набуває значення $\sim 0,2 \text{ мм}^2/\text{с}$. Залежність загальної теплопровідності k_{tot} від температури є незначною ($0,2\text{--}0,45 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), окрім аномалії в області фазового переходу [11]. Аналогічне значення теплопровідності ($0,2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) показано також у [96].

На рис. 1.17а представлено температурну заалежність загальної теплопровідності k_{tot} та її електронної та ґраткової складової. Виміряне значення співпадає з вище зазначеним та становить $0,2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ [87].

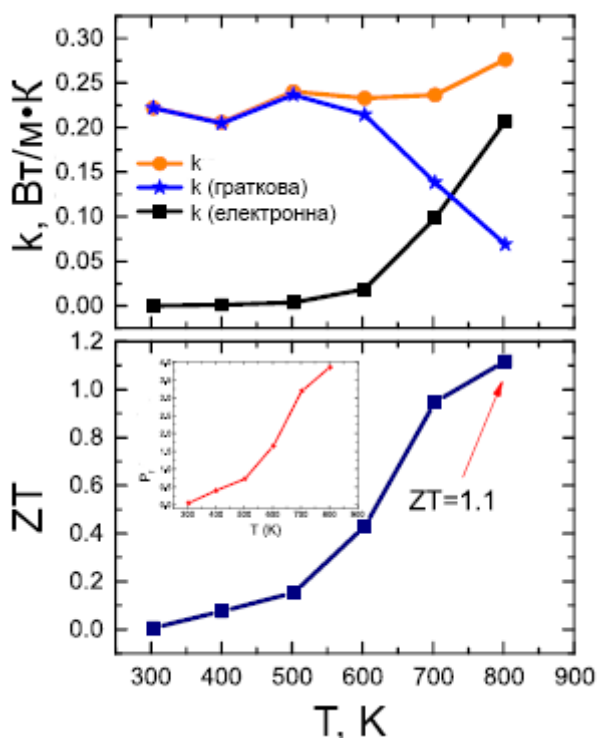


Рис. 1.17. Температурна залежність теплопровідності (а) та термоелектричної ефективності ZT (б) (на вставці залежність фактора потужності).

На рис. 1.176 також представлено температурну залежність значення термоелектричної ефективності ZT [87]. Видно, що зі зростанням температури ZT також збільшується і набуває максимально значення $ZT = 1,1$ за 803 K, що є достатнім для термоелектричних матеріалів, проте через високий питомий опір за 303 K значення становить всього $ZT = \sim 0,2$ [87].

Температура Дебая аргіродиту Ag_8SnSe_6 у β -фазі становить $\Theta_D = 199$ K. Очікується, що γ -фаза повинна мати більш низьке значення Θ_D , в порівнянні з β -фазою [11].

Швидкості звуку у аргіродиті Ag_8SnSe_6 становить 1189, 1318 і 2524 м/с для двох поперечних і одного поздовжнього акустичних фононів, відповідно. Середня швидкість звуку становить 1400 м/с, що є одним з найнижчих значень серед відомих хороших термоелектричних матеріалів [96].

1.4. Специфіка та методи осадження тонких плівок багатокомпонентних напівпровідникових сполук

Відомо десятки технологій осадження та формування матеріалу, що дозволяють отримувати тонкоплівкові шари товщиною від декількох нанометрів до десятків мікрометрів.

В основному, технології осадження тонких плівок поділяються на чисто фізичні, такі як випаровування, або чисто хімічні, такі як газо- і рідкофазна епітаксія, що базується на хімічних процесах. Проте відоме знане число процесів отримання плівок, зокрема реактивне розпилення, які засновані на поєднанні як фізичних, так і хімічних процесів, та можуть бути класифіковані як фізико-хімічні методи [99]. Розглянемо коротко основні методи які використовуються для отримання тонких плівок багатокомпонентних напівпровідникових сполук.

Напилення плівок вакуумним термічним напиленням є одним з найпростіших способів створення тонких плівок. Вихідний матеріал і підкладки знаходяться під вакуумом один над одним. Як правило, вони відокремлені на відстані кілька десятків сантиметрів. Вихідний матеріал нагрівають до тих пір,

поки він не буде сублимуватись або випаровуватись. Коли розпилений матеріал вступає в контакт з підкладкою, він конденсується і утворює плівку [100].

Є два основних способи для нагріву вихідного матеріалу: 1) при проходженні електричного струму через резистивний тримач або нитку розжарення, відбувається їх нагрівання, або 2) шляхом направлення електронного пучка на вихідний матеріал. Пучок викликає сильно локалізований нагрів вихідного матеріалу за рахунок бомбардування електронами поверхні. Електронні пучки використовуються в основному для випаровування матеріалів з високою температурою плавлення [101]. У разі одночасного осадження з декількох джерел, необхідний точний контроль температури кожного джерела, щоб утворювались незалежні потоки матеріалів випаровування. У таких випадках використовуються комірки Кнудсена, що складається з тигля в тепловому контакті з нагрівальним елементом, термопарою, теплозахистом і кришкою, щоб запобігти газовиділенню забруднюючих речовин [101].

Перевагами методу є його простота і хороша однорідність отриманих плівок, проте серед недоліків можна виділити необхідність досягнення високого вакууму, втрату стехіометрії сполуки при напиленні через велику різницю тисків парів компонентів сполуки.

Даним методом отримано велику кількість багатоконпонентних сполук халькогенідів, зокрема $(Ag_3AsS_3)_{0,6}(As_2S_3)_{0,4}$ [102], $Ag_x(As_{0,33}S_{0,67})_{100-x}$ та $Ag_x(As_{0,33}S_{0,335}Se_{0,335})_{100-x}$ [103], $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [104], $Ge_{40}Se_{60}$ [105].

Наступним методом є синтез плівок за допомогою електронного променя. В цьому методі електронним променем впливають на матеріал мішені, в результаті чого відбувається перенесення частинок до підкладок і їх осадження. Для цього потік електронів розганяють до енергії $5\div 20$ кеВ. При зіткненні електронів з мішенню відбувається перетворення їх кінетичної енергії в теплову, яка йде на нагрівання і випаровування матеріалу мішені [100].

Одним з методів, що набув широкого застосування є метод магнетронного напилення. Методика дозволяє отримувати дуже тонкі плівки на різноманітних підкладках. Процес включає в себе застосування високої напруги до робочого

газу, як правило, аргону (Ar). Через велике електричне поле атоми газу стають іонізованими, таким чином, створюючи плазму [106].

Активовані іони плазми вступають в контакт з матеріалом мішені. Коли досягається відповідна енергія, атоми можуть покинути мішень і вступити в зв'язок з матеріалами в плазмовій камері, в тому числі підкладками. Щоб контролювати розташування і кількість плазми використовуються потужні магніти. Це дозволяє отримати більшу густину іонів, що осаджуються, тим самим збільшуючи ефективність напилення [101].

Оскільки швидкість розпилення мішені досягає всього лише кілька нанометрів на 10 с, осадження є стехіометричним [101]. Може здатись, що як і в методі термічного осадження, при використанні багатокомпонентної сполуки, різні компоненти можуть також мати різні швидкості розпилення, тому тільки тоді коли компоненти з вищою швидкістю покинуть мішень, з поверхні почнуть розпилюватись компоненти з меншою швидкістю осадження. Проте при використанні методу магнетронного напилення усі компоненти розпилюються одночасно. Розпилення зв'язує атоми сполуки на молекулярному рівні, утворюючи дуже міцний зв'язок. Це може бути використано для створення дуже тонких та однорідних плівок. Метод може бути також використаний для отримання як провідних так і ізоляційних матеріалів на будь-які типи підкладок, в тому числі чутливих до температури, що є корисним для оптичних дисків [106].

Збільшення тиску аргону зменшує розпилений потік і збільшує співвідношення кількості дифузно-розсіяних атомів, що потрапляють на підкладку, по відношенню до утворених одразу з мішені [107]. Тому підвищення тиску Ar призведе до кращої однорідності плівки, однак швидкість осадження зменшується, що може бути шкідливим для якості плівки.

Переваги магнетронного методу напилення полягають у високій швидкості осадження плівок, їх малій дефектності та оптимальній однорідності. Досягається це за рахунок термалізацій розпилених атомів в середовищі робочого газу на шляху їх до підкладки [100]. Проте метод не позбавлений недоліків, що

полягають у необхідності досягнення високого вакууму та створенні великої мішені з матеріалу для розпилення.

Метод магнетронного розпилення застосовують для синтезу різноманітних подвійних потрійних та багатокомпонентних сполук халькогенідів металів, таких як $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ [108, 109], $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ [110], $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [111], $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [112], ZnS [113], CdS [114], Sb_2Se_3 [115].

Серед хімічних методів осадження плівок можна виділити отримання плівки на підкладці в процесі хімічних реакцій, що відбуваються в газовій фазі в приповерхневої області підкладки, що називається осадження з парової або газової фази [100]. Хімічне осадження з парової фази являє собою спосіб взаємодії газів на поверхні нагрітої підкладки. Тепло від підкладки поставляє енергію, яка може активувати хімічну реакцію з утворенням твердої плівки з компонентів в хімічному складі газів. Принциповою перевагою цього методу є його здатність рівномірно покривати неплоскі поверхні.

Проте осадження з парової фази може бути складним процесом, оскільки існує кілька факторів, що відбуваються одночасно і нерівномірно в газовій фазі. Такими чинниками є спричинені конвекції (через градієнт тиску), вільні конвекції (за рахунок плавучості гарячого газу), гомогенні реакції і дифузії.

Одним з методів, що використовується для синтезу багатокомпонентних матеріалів є метод сульфуризації/селенізації. Суть методу полягає у попередньому приготуванні металічних складових необхідної сполуки та їх осадження на відповідну підкладку відомими методами (термічне, магнетронне напилення). При цьому необхідно забезпечити збереження стехіометричності цих компонент відповідно до їх співвідношення у кінцевій сполуці. Після цього підкладки поміщають у ампулу чи графітову коробку де знаходиться елементарний селен Se чи сірка S та вакуумують. Часто в якості джерела халькогена використовують H_2S та H_2Se . Після чого відбувається нагрів підкладок та халькогена в результаті чого останній перетворюється на газ та вступає в реакцію з компонентами металів утворюючи необхідну сполуку. Для утворення гомогенізованих плівок проводиться витримка за даної температури. Іншим

варіантом отримання є використання протічної системи в якій поміщені підкладки та пропускається газ елементарного халькогена разом з інертним газом.

Метод сульфуризації/селенізації був використаний для синтезу значної кількості складних AgSnSe_2 , Ag_8SnSe_6 [6], Ag_8SnS_6 [116], CuInS_2 [117], MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , WS_2 [118], CuGaSe_2 [119], AgInSe_2 [9], AgInSe_2 [120], CuInSe_2 [121, 122] сполук халькогенідів.

Ще одним методом одержання багатокомпонентних плівок є технологія лазерного осадження. При впливі лазерного випромінювання утворюється плазма. Матеріал не тільки розпилюється, а й іонізується в плазмі. Розпилений матеріал осаджується на підкладки, що закріплені в нагрівачі. Лазерним променем можна розпилити різні матеріали і суміші (діелектрики, метали, напівпровідники, надпровідники і т.д.). У випадку багатокомпонентних сполук потрібно забезпечити стехіометричний склад плівок. В такому випадку будуть досягнуті необхідні параметри напилених плівок. Для покращення параметрів також використовують додаткову термообробку вже осаджених плівок [100]. Переваги цього методу полягають у можливості осадження багатосарових структур та контроль параметрів осаджених плівок, проте недоліком є часта зміна стехіометрії отриманих плівок. Завдяки цьому методу отримано велику кількість халькогенідних $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [123], GaLaS [124], Cu_2Se [125], $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ [126], GaSe [127], $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [128], Ag_2Se [129], $\text{Ge}_{34,5}\text{S}_{65,5}$ і $\text{Ge}_{28}\text{Ga}_{6,5}\text{S}_{65,5}$ [130] сполук.

Хімічне осадження з розчину (chemical bath deposition CBD), ймовірно, найбільш простий спосіб отримання плівок, також відомий як контрольоване осадження, або просто хімічне осадження, що останнім часом набуло популярності для осадження халькогенідних тонких плівок металу. Метод є аналогом, хімічного осадження з парової фази, але в рідкій фазі. Реакція відбувається між розчиненими попередніми компонентами сполуки, як правило, у водному розчині за низької температури (30–80 °C). Як правило, у розчин додають сполуки що дають іонні компоненти халькогена та металів. Цікаво відзначити, подібність цього методу і спреї-піролізу де в якості джерела халькогену використовують ті ж компоненти [131, 132].

Метод CBD в даний час привертає велику увагу, оскільки він не вимагає складної апаратури та дорогого обладнання. Для синтезу потрібне просте обладнання, як плита з підігрівом та магнітною мішалкою. Вихідні хімічні речовини, як правило, доступні і дешеві. При використанні методу CBD, за один раз може бути покрита велика кількість різних підкладок. В якості підкладок можуть використовуватись будь-які матеріали, що не піддаються корозії у розчині.

Для будь-якого осадження, є певне мінімальне число іонів або молекул, необхідних для отримання стабільної фази при контакті з розчином. Формування зародків на підкладці необхідне для подальшого формування плівок. Залежно від умов осадження, таких як температура розчину, швидкість перемішування, рН, концентрації розчину і т.д. формування плівки може відбуватись за допомогою конденсації іонів матеріалів між собою або шляхом адсорбції колоїдних частинок з розчину на підкладку [131]. Використовуючи методи хімічного осадження з розчину, одержано велике число тонких плівок бінарних, таких як CdS, CdSe, Bi₂S₃, Bi₂Se₃, PbS, PbSe, As₂S₃, Sb₂S₃, Ag₂S, CuS, ZnS і т.д. [131], потрійних, таких як CdZnS, CdSSe, CuInSe₂, PbHgS, CdPbSe [131], CuInS₂ [131, 133], Ag₈SnS₆ [95], Ag₂ZnSnS₄ [134], Cu_xAg_yIn_(x+5y)S_(2x+8y) [135] халькогенідів.

Подібним до технології CBD є метод електроосадження з розчину. Він також полягає у приготуванні розчину, що містить сполуки, що є джерелом іонів, наприклад, халькогена та проведення електролізу з використанням попередньо підготовлених підкладок з металами. Таким методом отримано тонкі плівки Ag₂Se [136], Ag₈SnS₆ [137, 138].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

З аналізу літературних даних встановлено, що аргіродити з загальною формулою $A^{m+}_{(12-n)/m}B^{n+}Q^{2-}_6$ завдяки різноманіттю своїх фізичних властивостей є перспективними матеріалами у різних галузях електроніки та іоніки твердого тіла, фотоніки, термоелектрики та ін.

Проведено детальне дослідження фізичних процесів та хімічних реакцій під час синтезу аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Відомо, що сполука Ag_8SnSe_6 кристалізується у двох фазах, високотемпературній орторомбічній β -фазі з просторовою групою $Pmn2_1$ та низькотемпературній кубічній γ -фазі $F\bar{4}3m$. Фазовий перехід відбувається за температури 83 °C.

В літературних даних присутня інформація про дослідження фундаментального краю оптичного поглинання та встановлено значення ширини забороненої зони, що становить $E_g = 0,82$ eV. Показано, що Ag_8SnSe_6 є fotocутливим матеріалом та володіє фотопам'яттю.

В літературі присутня інформація про комплекс електричних досліджень аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Сполука володіє змішаною іонно-електронною провідністю, іонна складова якої характеризується провідністю іонами срібла Ag^+ . Показано, що аргіродит володіє ефектом резистивного перемикання, що робить його перспективним матеріалом при створенні елементів резистивної оперативної пам'яті.

В літературі представлено дослідження, що стосуються термоелектричних характеристик аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Досліджено теплопровідність сполуки, коефіцієнт потужності та Зеєбека, встановлено значення термоелектричної ефективності. Результати дають змогу віднести аргіродит Ag_8SnSe_6 до матеріалів, що є перспективними для використання в галузі термоелектрики.

Важливим з точки зору практичного використання є перехід від масивних кристалів до тонких плівок сполуки. Для аргіродиту Ag_8SnSe_6 усі дослідження проводилися для кристалічних зразків. Єдина робота в якій описано дослідження плівки аргіродиту, стосується високотемпературної фази. Тому доцільним є

проведення синтезу та дослідження фізичних властивостей тонких плівок Ag_8SnSe_6 . З літературних даних встановлено різноманітні способи отримання багатокомпонентних сполук халькогенідів.

Незважаючи на великий комплекс проведених досліджень аргіродиту Ag_8SnSe_6 , залишаються не з'ясованими низка фізичних властивостей, що допоможуть краще зрозуміти природу сполуки та знайти можливі галузі її практичного застосування.

Зокрема важливим, з фундаментальної точки зору, є знання про зонно-енергетичну структуру аргіродиту, що дозволить краще пояснити фізичні властивості сполуки.

Серед оптичних властивостей відсутня інформація про люмінесцентні характеристики аргіродиту Ag_8SnSe_6 , яка дозволить знайти можливе застосування аргіродиту в галузях фотоніки.

Відомо, що аргіродит володіє ефектом резистивного перемикавання, тому доцільним було б створити електрохімічну комірку на основі Ag_8SnSe_6 та провести комплекс дослідження резистивно перемикаючих характеристик для подальшого використання в елементах резистивної пам'яті.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ВИРОЩУВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

АРГІРОДИТУ Ag_8SnSe_6

Для вивчення потрібної напівпровідникової сполуки аргіродиту Ag_8SnSe_6 використано оптимальні та ефективні методи синтезу та дослідження. Описано методики синтезу полікристалів та підбір режимів отримання плівок матеріалу, рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного аналізу, представлено методи розрахунку фононних мод та зонно-енергетичної структури аргіродиту, подано опис установок та методів для дослідження оптичного поглинання, пропускання, комбінаційного розсіяння світла, фотолюмінесценції, імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії. Даний комплекс досліджень дозволяє в повній мірі отримати уявлення про особливості фізичних властивостей Ag_8SnSe_6 , з метою їх подальшого практичного застосування.

2.1. Синтез полікристалічного Ag_8SnSe_6

Досліджувані матеріали готувались з шихти елементарних срібла (Ag), олова (Sn) та селену (Se) напівпровідникової чистоти, наважку яких проводили у стехіометричних співвідношеннях, що відповідають потрібній Ag_8SnSe_6 та подвійним Ag_2Se та SnSe_2 сполукам. Отриману шихту поміщали у попередньо підготовану кварцову ампулу з внутрішнім діаметром 12 мм (рис. 2.1) та вакуумували до тиску $P = 10^{-6}$ мм.рт.ст.

Кварцові контейнери, для забезпечення необхідної чистоти, піддавали наступній обробці. На початку їх заливали підігрітим розчином для обезжирення (миючий засіб + дистильована вода) на 15–20 хв. з наступним трикратним промиванням дистильованою водою. Після обезжирювання контейнери наповнювали водним розчином суміші азотної та плавикової кислот у співвідношенні 1:1 та витримували протягом 2 годин, після чого десятикратно промивали бідистильованою водою. Потім протягом 20–30 хв. контейнери обробляли у водному розчині перекису водню і ретельно промивали

бідистильованою водою. Далі відбувалася сушка контейнерів у вакуумній сушильній шафі за температури 200 °С. Безпосередньо перед завантажуванням кварцові контейнери знегажували за температури порядку 1000 °С в умовах неперервного відкачування.

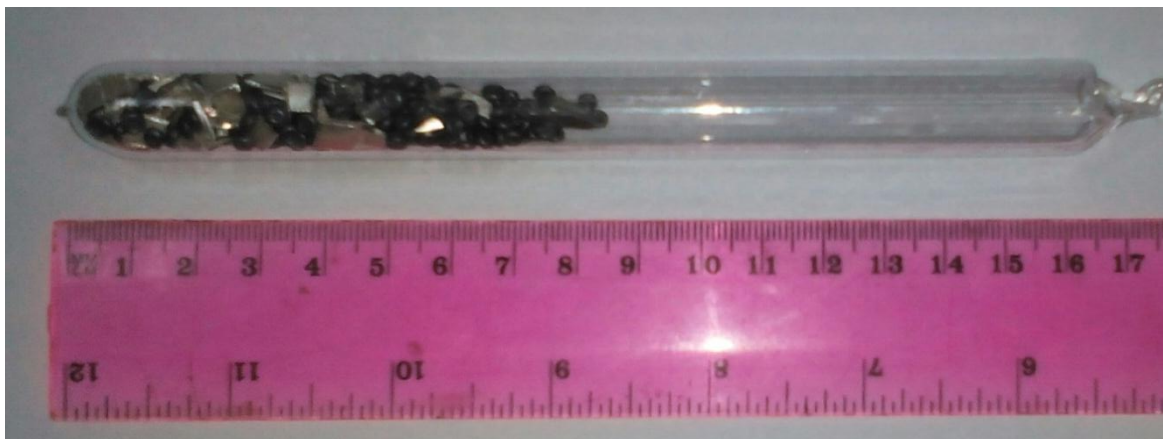


Рис. 2.1. Вакуумована ампула з шихтою елементарних Ag, Sn та Se.

Для подальшого відпалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 використовували резистивну піч зі змінним кутом нахилу та технічними характеристиками наведеними у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Технічні характеристики резистивної печі для синтезу аргіродиту

живлення від мережі, В	220
частота, Гц	50
потужність споживання, кВт	2
частота вібрації ампули, Гц	2
робочий інтервал температур у печі, К	423–1390

Нагрівачі цієї печі були виготовлені з кварцової труби діаметром 50–60 мм, на яку намотано спіраль. Для зменшення теплових втрат та з метою запобігання перегріву корпусу установки, простір між трубою та корпусом печі заповнено теплоізолювальним матеріалом.

Протягом синтезу, температура в печі контролювалася двохканальним регулятором температури PE-202. Також ампула піддавалась обертанню та вібрації для кращого перемішування матеріалу. Під час нагрівання піч з ампулою знаходилась під кутом 45° .

Є кілька відомих методів отримання сполуки аргіродиту. Згідно одного з них [49] кварцеву ампулу з сріблом, оловом та селеном, що взяті у стехіометричному співвідношенні вакуумують до тиску 10^{-2} торр та нагрівають протягом 3 діб до температури $T = 1058$ К (температура, що перевищує температуру ліквідуса сполуки на 50°C).

Інший спосіб [67] передбачає завантаження елементарних компонент срібла, олова та селену напівпровідникової чистоти у кварцову ампулу, яку вакуумують та нагрівають до температури 1073 К з використанням вібрування. Тривалість синтезу становить 4 год. Після цього ампулу охолоджують до $T = 470$ К з швидкістю 10 К/год. При досягненні вказаної температури вимикається піч і ампула охолоджується до кімнатної температури.

Останній метод [139] передбачає підготовку в кварцевій ампулі шихти з срібла, олова та селену та її вакуумування до тиску $(0,9 - 1,2) \cdot 10^{-4}$ торр. Підготовлену суміш нагрівають з проведенням трьох температурних витримок в діапазоні $493-570$ К (проходження реакції зв'язування селену та утворення подвійних сполук з оловом та сріблом), $700-720$ К (реакція утворення Ag_8SnSe_6), $1020-1070$ К (гомогенізація аргіродиту).

Аналізуючи подані методи одержання сполуки аргіродиту, а також діаграму стану [53] та ДТА-термограму Ag_8SnSe_6 [66] обрано режим синтезу показаний на рис. 2.2.

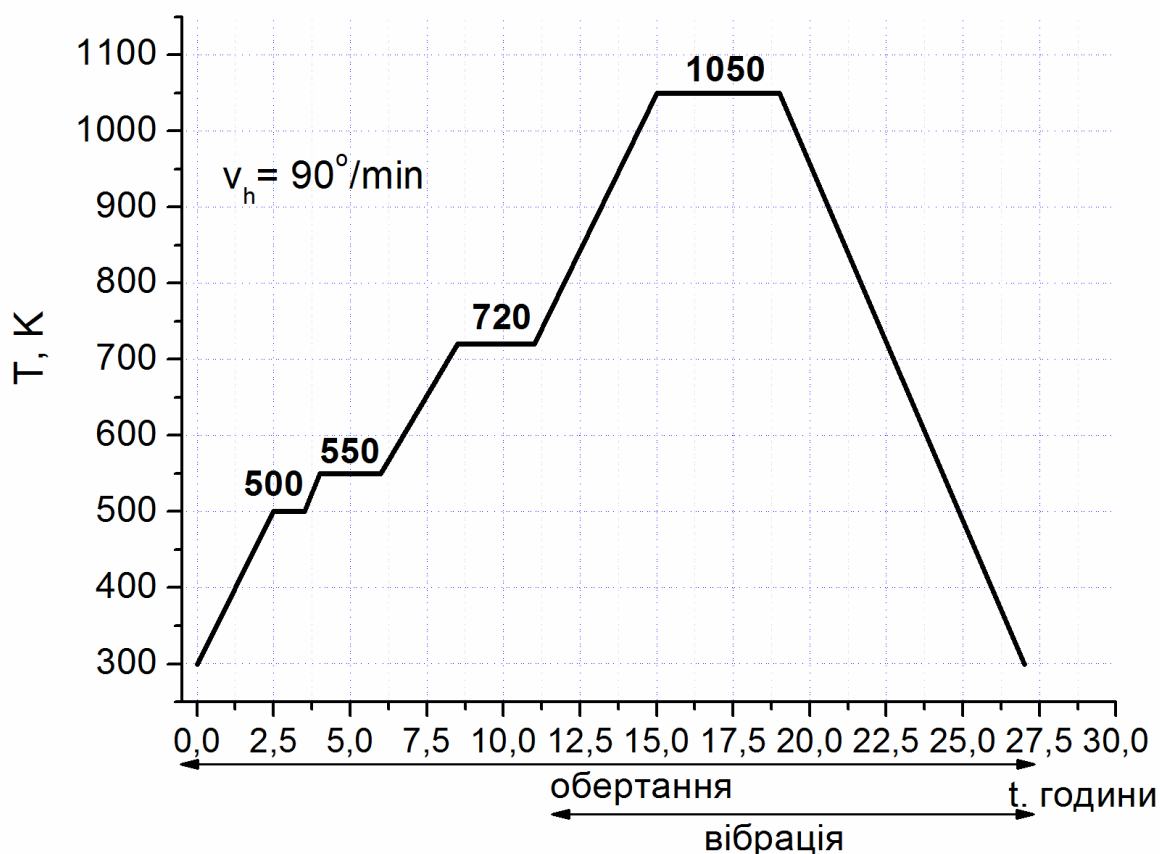
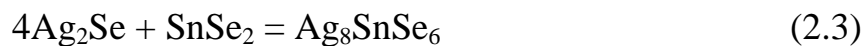


Рис. 2.2. Температурний режим нагрівання ампули під час синтезу аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Підготовлену ампулу з шихтою відповідних елементарних компонент нагрівають зі швидкістю 90 К/год. Під час нагрівання матеріалу проводяться чотири температурні витримки (500, 550, 720 та 1050 К) для протікання проміжних реакцій. За температури 500 К (перша витримка) відбувається плавлення елементарного селену. Друга витримка (550 К) відповідає за зв'язування селену з елементарними сріблом та оловом та проходження хімічних реакцій, що тривають протягом 2 годин з утворенням подвійних сполук Ag_2Se та SnSe_2 :



За температури 720 К (третя витримка тривалістю 2,5 години) починає відбуватись реакція уже утворених подвійних сполук з подальшим синтезом аргіродиту Ag_8SnSe_6 :



Після закінчення витримки до ампули було застосовано вібрацію із частотою 2 Гц, щоб запобігти утворення у сполуці аргіродиту можливих бульбашок. Остання витримка за 1020 К проводиться для повної гомогенізації матеріалу та здійснюється протягом 4 годин. Після завершення нагрівання ампулу охолоджують до кімнатної температури $T = 300$ К. У процесі остигання піч з ампулою знаходилась у вертикальному положенні. В результаті отримано гомогенізовану потрійну сполуку аргіродиту Ag_8SnSe_6 (рис. 2.3).

Синтезований матеріал по всій довжині є частково неоднорідним, що видно на рис. 2.3. Крім цього на поверхні помітні сліди від бульбашок [13].



Рис. 2.3. Отриманий зливоч синтезованої сполуки Ag_8SnSe_6 .

2.2. Одержання плівок Ag_8SnSe_6

На сьогоднішній час існує досить велика кількість методик отримання тонких плівок напівпровідникових матеріалів. Серед великого різноманіття методів, для одержання плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 обрано наступні з них.

Однією з обраних методик було напилення за допомогою імпульсного лазерного осадження (ІЛО). Плівки напилялись на чисті підкладки зі скла, кремнію, сапфіру та поверхню плівки ІТО, нанесеної на скляну підкладку. Мішенями слугували пластини завтовшки 2 мм, діаметром 12 мм, вирізані з полікристалічного зливка аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Процес одержання полягає у використанні явища лазерної абляції матеріалу (laser ablation) – видалення речовини з поверхні лазерним імпульсом. За низької потужності лазера речовина випаровується або сублимується у вигляді вільних молекул, атомів або іонів, тобто над опромінюваною поверхнею у вигляді слабкої плазми (цей режим часто називають лазерною десорбцією). За густини потужності лазерного імпульсу, що перевищує поріг режиму абляції, відбувається мікрровибух з утворенням кратера на поверхні зразка від факела осаджуваного матеріалу.

Для осадження використовували твердотільний лазер типу YAG: Nd з вакуумним постом. Параметри використовуваного лазера: довжина хвилі випромінювання – 532 нм і 1064 нм, потужність у імпульсі для першої гармоніки 10 МВт, густина потужності близько $3 \cdot 10^9$ Вт/см², друга гармоніка – тривалість імпульсу 20 нс, частота слідування 0,3 Гц, енергія в імпульсі 0,2–0,7 Дж. Лазер сертифіковано у СКТБ Інституту фізики напівпровідників ім. В. Лашкарьова НАН України (м. Київ).

Під час проведення експерименту осадження плівок використовувались наступні умови: відстань від мішені до підкладок – 25 мм; максимальна тривалість росту (приблизно 1200 імпульсів) – 60 хвилин; швидкість росту 0,1–1 нм/імпульс залежно від матеріалу мішені; вакуум у межах 10^{-4} – 10^{-5} мм.рт.ст. Передбачено можливості підтримання температури в інтервалі 20–220 °С та механічного сканування мішені для уникнення локального перегріву. Крім цього, можливо почергово нарощувати плівки з двох різних мішеней. При напиленні плівки також використовували наступні параметри: Лазер-№140 Вт, температура підкладки становила 150 °С, час напилення 45 хв.

Однак провівши аналіз оптичного пропускання отриманих плівок не спостерігається край фундаментального поглинання аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Результат може свідчити про надто тонкі отримані плівки, що також є помітним “неозброєним оком”.

Також досліджено морфологію отриманих плівок за допомогою растрового мікроскопа РЕМ-106И з енергодисперсійним мікроаналізатором.

Мікрофотографії за різних збільшень поверхні плівок, осаджених на ІТО, показано на рис. 2.4(а). За малих збільшень ($\times 50$ і $\times 300$) поверхня доволі однорідна. На мікрофотографіях бачимо окремі акцесорії зросту – скульптурні утворення на поверхні, пов’язані з їх зростанням (горбики, світлі безформні, близькі до плоских, утворення). За великих збільшень проявляється регулярна система паралельних ліній (“страт”). Ймовірно, виникнення їх можна пояснити як результат дії згенерованих ударних хвиль, пов’язаних із особливостями процесу лазерного осадження. Появу таких хвиль пов’язують із особливостями дифузійного поля в околі центрів зросту і торців кінематичних хвиль [140].

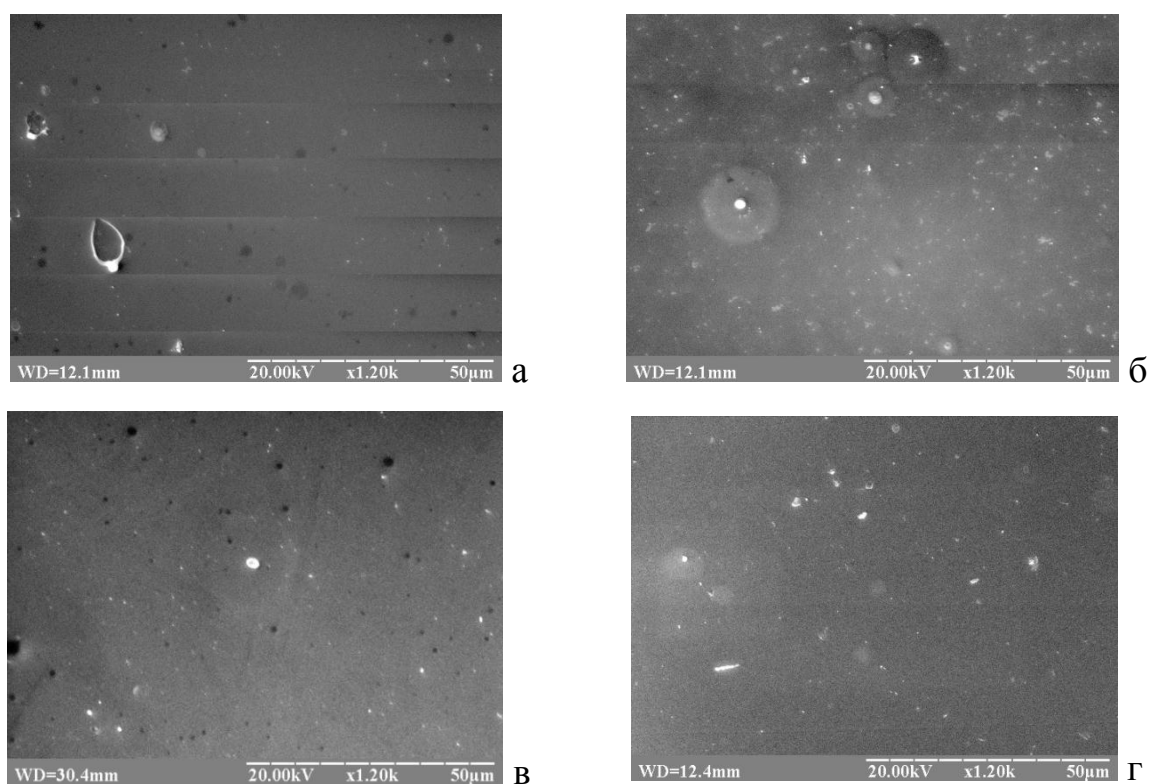


Рис.2.4. Мікрофотографії за різних збільшень поверхні плівок Ag_8SnSe_6 , осаджених на (а) ІТО, (б) склі, (в) Si та (г) сапфірі при збільшенні ($\times 1200$).

Особливості поверхні плівок, осаджених на склі, Si та сапфірі бачимо на рис. 2.4(б-г). Як і для аргіродиту на ITO на мікрофотографіях спостерігається неоднорідність поверхні плівок.

Наступним методом одержання плівок було хімічне осадження з розчину (chemical bath deposition (CBD)). Даний метод застосовувався для отримання, спорідненої до аргіродиту Ag_8SnSe_6 , сполуки Ag_8SnS_6 [95, 138].

Для проведення експерименту приготовано наступні вихідні реагенти: нітрат срібла AgNO_3 (0,4 моль), хлорид олова (II) SnCl_2 (0,4 моль), нітрат амонію NH_4NO_3 (0,4 моль), амоній лимонікислий двозаміщений $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2$ (0,4 моль) та $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0,4 моль). В якості джерела іонів селену у розчині використовувався натрій селеносульфат Na_2SeSO_3 . Елементарний селен вступає в реакцію з сульфідом натрію з утворенням селеносульфатного натрію відповідно до рівняння: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Se} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeSO}_3$. Реакцію проводили шляхом кип'ятіння суміші 5 ммоль порошку чорного елементарного селену і 20 ммоль сульфідату натрію протягом 3 год за 90°C [141, 142]. Для підтримання кислотності розчину використано концентровану сульфатну кислоту H_2SO_4 .

Для проведення синтезу з вихідних компонентів було окремо підготовлено катіонну та аніонну суміш. Катіонна суміш містила: 5 мл AgNO_3 , 5 мл SnCl_2 , 1,25 мл NH_4NO_3 , що слугував як буферний розчин, 10 мл $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2$ та 0,54 мл $\text{Na}_2\text{-EDTA}$. Після приготування, за допомогою H_2SO_4 , встановлено кислотність розчину на рівні $\text{pH} = 1$. У якості аніонної суміші використовувався Na_2SeSO_3 .

Отримані суміші подавались у робочу склянку поступово, за допомогою дозаторів. У склянку поміщались попередньо підготовлені скляні підкладки.

Розчин підігрівався на “водяній бані” з використанням плитки з магнітною мішалкою, за допомогою якої відбувалося перемішування суміші. Температура розчину під час реакції утримувалась на рівні 70°C . Через 4 год підкладки з нанесеними плівками були витягнуті з розчину, очищені, за допомогою ультразвукової ванни, та висушені в сушильній шафі за температури 70°C .

В процесі такого синтезу отримуються бінарні сполуки Ag_2Se та SnSe_2 . Оскільки розчинність селеніду срібла та селеніду олова значно відрізняються [143], спочатку на підкладку осяде шар Ag_2Se , а пізніше шар SnSe_2 . Тому, після проведеного осадження до підкладок застосовано швидкий термічний відпал. Дана процедура використовувалась для проведення синтезу потрібної сполуки аргіродиту згідно реакції $4\text{Ag}_2\text{Se} + \text{SnSe}_2 \rightarrow \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$.

Проте після закінчення процедури одержані плівки виявились неоднорідними, що може бути пов'язане з процедурою перемішування розчину. Крім цього, аналіз елементного складу плівок показав відношення компонентів, що не відповідає стехіометричному складу аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Іншим способом отримання плівок було обрано метод квазізамкненого об'єму (КЗО) в умовах залишкового тиску газу $P = 4,5 \cdot 10^{-3}$ Па з використанням установки вакуумного напилення ВУП-2К. Для реалізації квазізамкненого процесу росту, здійснення контрольованого нагріву та охолодження зони підкладки та зони джерела було використано вакуумну двохзонну ростову установку з комп'ютерним керуванням температурними режимами, розроблену раніше.

Метод КЗО має ряд переваг над методами відкритого вакуумного випаровування серед яких варто відмітити:

- строге дотримання умов синтезу плівок, що забезпечує незмінний хімічний і фазовий склад від зразка до зразка;

- плівки можна вирощувати в широкому діапазоні температур підкладки (у тому числі і достатньо високих). Відомо, що рухливість носіїв заряду сильно залежить від розмірів кристалітів. Також відомо, що ступінь орієнтації зародків, поверхнева дифузія атомів та кінетика рекристалізації тонких плівок різко зростає за температур підкладки $T_n > 450\text{--}500^\circ\text{C}$ [144];

- дозволяє проводити процес вирощування за умов знижених температур випарника та з використанням кварцових тиглів, що значно зменшує забруднення плівки;

– можливість створювати більший тиск парів в околі підкладки та отримувати не тільки тонкі, але й товсті (до 100 мкм) плівки.

В якості матеріалу для приготування джерела слугував подрібнений до порошку раніше синтезований полікристалічний Ag_8SnSe_6 .

Кварцовий ростовий контейнер разом зі кварцовим стаканчиком перед завантаженням вихідним матеріалом хімічно протравлювали у розчині фтористоводневої, азотної (ОСЧ) кислот та у бідистильованій воді (у співвідношенні 1:1:1) впродовж 20 хвилин з подальшим багатократним промиванням бідистильованою водою. В подальшому ампулу сушили, а на кінцевому етапі прожарювали у вакуумі за температури 1200 К.

Стаканчик із заважкою порошку Ag_8SnSe_6 знаходився у верхній частині ростової ампули. Підкладка знаходилася на горизонтально розміщеному столику внизу ампули. Ростову ампулу із завантаженим стаканчиком та підкладкою поміщали у двохзонну вертикальну ростову установку.

В процесі вирощування плівок Ag_8SnSe_6 , області джерела і осадження знаходились в ізотермічних умовах, що дозволяє забезпечити рівномірний перехід матеріалу в парову фазу та його осадження в зоні кристалізації.

Вибір вертикальної схеми розміщення нагрівача зумовлений намаганням виключити неконтрольовану конвекційну складову масоперенесення і забезпечити реалізацію виключно дифузійного механізму в умовах близьких до рівноважних. Це дозволяє зробити процес росту більш контрольованим, що забезпечить можливість керувати складом і фізичними властивостями вирощених сполук. Додатковою перевагою вертикального варіанту розміщення нагрівача є можливість розміщувати на плоскому дні стаканчика перпендикулярно до потоку підкладку, на якій відбувається процес осадження і яка виключає контакт зі стінками.

Процес вирощування плівок передбачав декілька етапів. На першому етапі (I) проводили відкачування системи до вакууму 10^{-2} Торр з нагрівом у три стадії до температури 150°C з метою обезгаження ростової установки. Другий етап (II) – збільшення температури за лінійним законом до 400°C в процесі відкачування

системи до вакууму $3 \cdot 10^{-5}$ Тор. Третій короткотривалий етап (III) забезпечує експозицію зони підкладки за більш високих температур ніж зона джерела впродовж 5-10 хв, з метою термічного травлення (передростового очищення) поверхні підкладки та одночасно виконує роль теплового затвора. Четвертий етап (IV) – ріст плівки, що тривав 10–15 хв. На цьому етапі підкладка знаходилася за нижчих температур ніж стаканчик з порошком Ag_8SnSe_6 . П'ятий етап (V) – охолодження.

Температуру зони осадження встановлювали в межах $T_n = 900$ К, а температуру джерела – $T_{дж} = 1080$ К. Температурні режими росту ($T_{дж}$, T_n), обрано на основі роботи по синтезу аргіродиту [145].

Проте даний метод отримання плівок виявився невдалим, оскільки в результаті експерименту на підкладках не вдалось отримати сполуку аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Наступним методом для отримання плівок Ag_8SnSe_6 обрано метод селенізації [6, 9, 118]. Для проведення експерименту необхідним було отримання плівок Ag-Sn, що відповідають стехіометричному співвідношенню даних компонентів у потрійній сполуці Ag_8SnSe_6 , з метою їх подальшої витримки в парах селену.

Плівки Ag-Sn напилялись за допомогою методу термічного вакуумного напилення. Для цього згідно фазової діаграми стану необхідних компонент [146] виготовлено сплав, що відповідає стехіометричному відношенню Ag та Sn у сполуці аргіродиту. Проте при осадженні даного сплаву, у зв'язку з великою різницею тисків пари даних елементів, спочатку з сплаву осаджується олово, а пізніше срібло. В результаті ми отримуємо порушення стехіометрії отриманих плівок.

Тому в подальшому, для осадження плівок Ag-Sn, вирішено використати метод магнетронного вакуумного напилення. При підготовці процесу осадження плівок Ag-Sn було виготовлено мішень діаметром 40 мм і товщиною 3 мм. В якості вихідних матеріалів використовувались елементарні срібло та олово високої чистоти (99,999 %) у наступному молярному співвідношенні компонент

$[Ag]/[Ag + Sn] = 0,85$ [6]. Сплавлення відбувалось відповідно до фазової діаграми стану [146]. За допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу проведено дослідження елементного складу мішені, що представлено на рис. 2.5. З спектра видно, що в мішені Ag-Sn відсутні будь-які домішки, а елементний склад відповідає необхідним для синтезу співвідношенням компонент.

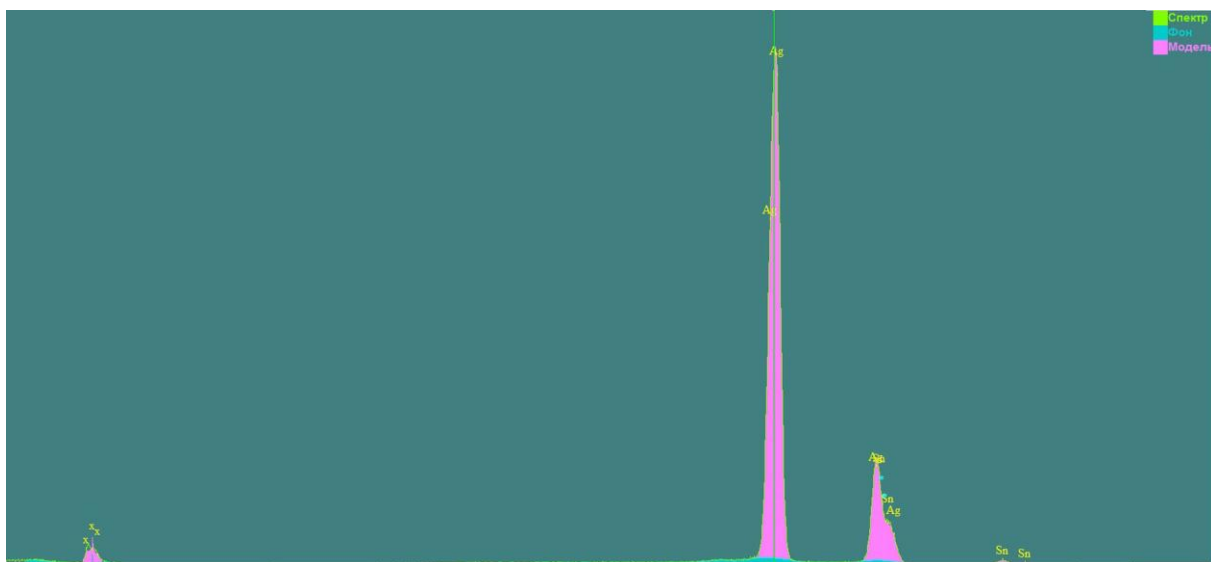


Рис. 2.5. Рентгенофлуоресцентний спектр Ag–Sn.

В якості підкладок використовувався склографіт, який попередньо очищали в ультразвуковій ванні в дистильованій воді та ацетоні протягом 30 хв у кожному реагенті.

Напилення плівок Ag-Sn відбувалось за допомогою методу високочастотного (13,56 МГц) магнетронного напилення з отриманої мішені Ag-Sn в атмосфері аргону. Принципова схема установки представлена на рис. 2.6.

Суть методу полягає в наступному: після прикладання до магнетрона високочастотного сигналу, запалюється плазма і йони Ar^+ бомбардують мішень. Внаслідок бомбардування виникає потік атомів Ag та Sn, які конденсуються на підкладці, що знаходилася на відстані 60 мм від мішені.

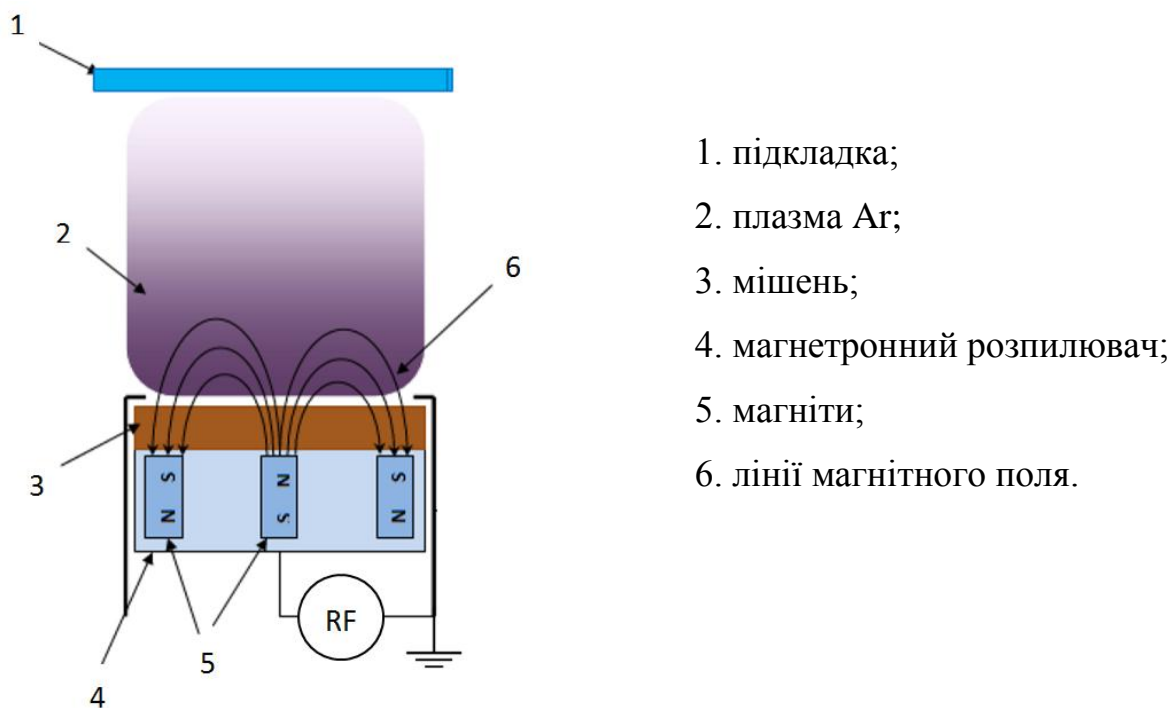


Рис. 2.6. Схема магнетронного напылення (поперечний переріз).

В залежності від потужності прикладеної до магнетрону, тиску Ar в процесі напылення, а також від температури підкладки та відстані до мішені можна одержувати плівки з різними оптичними та електричними властивостями. Тобто метод магнетронного осадження володіє широкими можливостями для одержання тонких плівок із заданими фізичними властивостями. При процесі напылення використано умови представлені у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Умови при напыленні Ag-Sn

Тиск аргону (Ar) в процесі	1,5 Па
Потужність магнетрона	30 Вт
Температура підкладки	345 К
Тривалість напылення	30 хв.

В результаті отримано плівки Ag-Sn товщиною 500 нм. Товщина плівок визначалась за допомогою методу кварцевого резонатора [147].

В подальшому отримані плівки поміщали в кварцову ампулу де знаходився елементарний селен високої чистоти (99,999%) та вакуумували до тиску 10^{-6} Торр. Отриману ампулу поміщали у вертикальну двохзонну піч для синтезу потрібної сполуки аргіродиту. Схема установки та конструкція ампули представлена на рис. 2.7. Температурний синтез Ag_8SnSe_6 проводився за законом показаним на рис. 2.8.

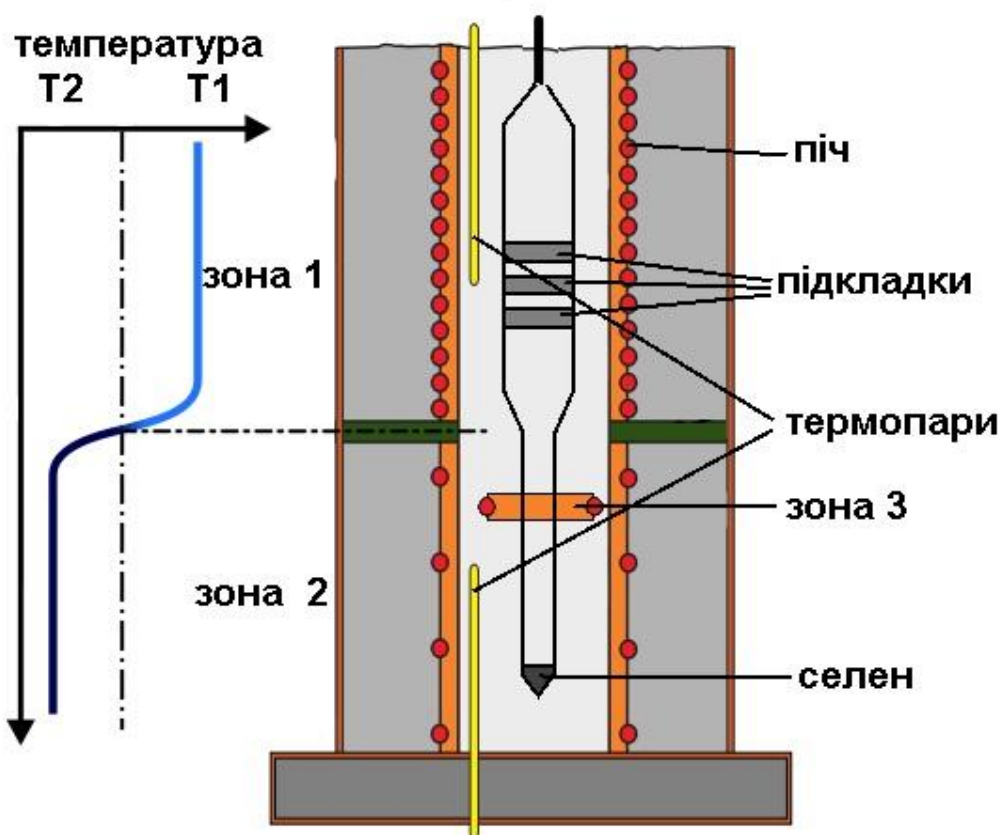


Рис. 2.7. Схема розміщення ампули при проведенні синтезу плівок Ag_8SnSe_6 методом селенізації.

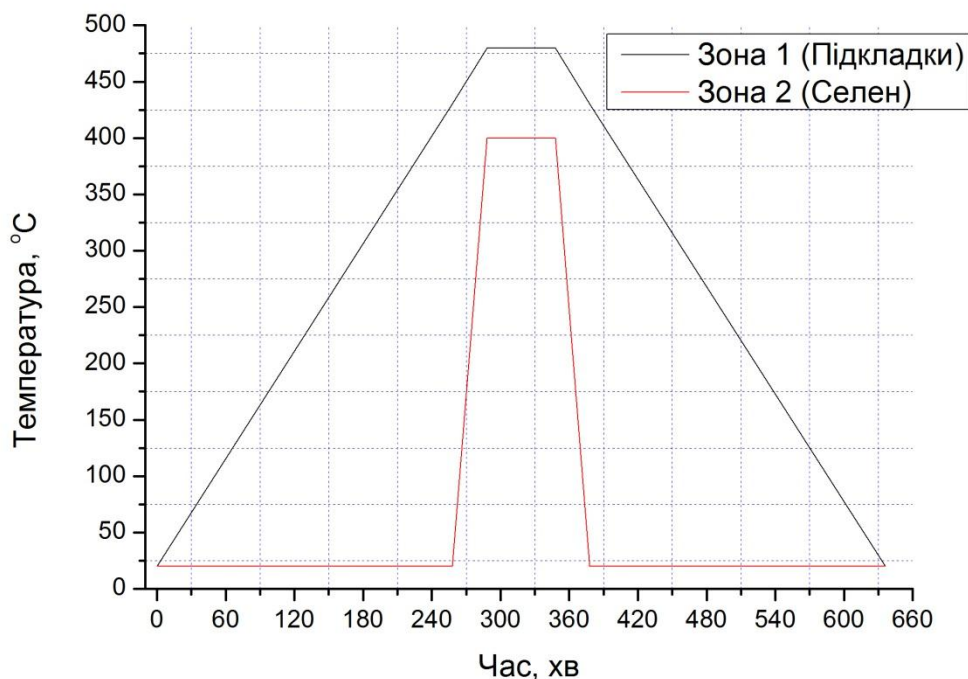


Рис. 2.8. Температурні режими синтезу Ag_8SnSe_6 методом селенізації.

В процесі синтезу зону 1, де знаходились підкладки повільно нагрівали до температури $480\text{ }^\circ\text{C}$ з швидкістю $100\text{ }^\circ/\text{год}$. При досягненні потрібної температури включали швидкий нагрів зони 2, в якій знаходиться елементарний селен, до температури $400\text{ }^\circ\text{C}$ для утворення газоподібного Se. Крім цього між зонами 1 та 2, створено додаткову вузьку зону 3 температура якої становила $700\text{ }^\circ\text{C}$, це було зроблено для розбиття кластерів газоподібного селену, що зменшують активність його реакції з плівками Ag-Sn. При досягненні необхідних температур проводили витримку протягом 1 год після чого швидко охолоджували зону 2. Охолодження підкладок відбувалось за тим же законом, що і нагрівання [17].

2.3. Рентгенофлуоресцентний аналіз елементного складу Ag_8SnSe_6

Принцип дії рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) полягає в збудженні атомів об'єкта контролю зовнішнім джерелом іонізуючого випромінювання і подальшої реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання (ХРВ) атомів. Енергія ХРВ однозначно пов'язана зі структурою рівнів атома конкретного

хімічного елемента. В принципі можна виявити всі елементи з атомним номером від 4 (Be) до 92 (U), хоча і не всі прилади обладнані всім необхідним для “легких” елементів ($Z < 10$). Якісний аналіз включає в себе ідентифікацію ліній в спектрі та не є складним завдяки простоті рентгенівських спектрів. Для якісного аналізу досить за допомогою рентгенівського спектрометра визначити енергії ліній ХРВ від об'єкта і по їх значенню ідентифікувати наявні елементи. Кількісний аналіз (визначення концентрацій присутніх елементів) базується на визначенні пропорційності між інтенсивністю ХРВ елемента та його вмісту в досліджуваному об'єкті.

При скануванні променем на екран комп'ютера можна вивести зображення інтенсивності обраної рентгенівської лінії, зображення розподілу елементів. Крім того, зображення, отримані за допомогою електронів, зібраних від зразка дозволяють виявити топографію поверхні або середнє значення атомних відмінностей в залежності від обраного режиму.

Інтенсивність рентгенівського випромінювання вимірюється шляхом підрахунку фотонів і точність одержуваного спектра обмежена статистичною похибкою. Як правило для основних елементів не важко отримати точність $\pm 1\%$ (відносна), але загальна аналітична точність зазвичай знаходиться в межах $\pm 2\%$, внаслідок низки факторів, таких, як ненадійність стандартів складу та помилки при певних виправленнях, що повинні бути застосовані до необроблених даних.

Крім реєстрації характеристичних рентгенівських ліній, бомбардування електронами призводять також до появи безперервного рентгенівського спектра (наявність “фону”), що обмежує роздільну здатність для піків з низькою інтенсивністю.

За допомогою звичайних вимірювань, межі виявлення, як правило, близько 1000 ppm (по масі), але може бути зменшена через великий час підрахунку.

Роздільна здатність визначається проникненням і поширенням електронного пучка в зразку. Оскільки електрони проникають у приблизно однакову масу, просторова роздільна здатність є функцією щільності. Для

кількісного аналізу кращим для точності вимірювань будуть зразки з мінімальним розміром зерен [148-150].

Для проведення дослідження елементного складу аргіродиту Ag_8SnSe_6 використано мобільний енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний аналізатор EXPERT 3L (рис. 2.9) [151]. Під час дослідження зразки аргіродиту перебували у атмосфері гелію для уникнення попадання домішок та спотворення ними отриманого енергодисперсійного спектра.



Рис. 2.9. Енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний аналізатор EXPERT 3L.

У аналізаторі EXPERT 3L реалізований метод енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) речовин. Перевага цього методу перед іншими – повне збереження об'єкта аналізу від пошкоджень: неруйнівний контроль об'єктів аналізу.

Аналізатор дозволяє визначати склад шару речовини аналізованого об'єкта товщиною від 10 мкм до 1 мм в залежності від щільності і складу шару.

У Аналізаторі в якості зовнішнього джерела застосовано малопотужний пристрій на рентгенівській трубці, а для зменшення часу отримання повного

спектра ХРВ - всехвильовий рентгенівський спектрометр на напівпровідниковому PIN-детекторі з термоохолоджувачем.

Досягнення довгострокової стабільності метрологічних характеристик Аналізатора забезпечують дві апаратурні мікропроцесорні системи стабілізації і реалізований в програмному забезпеченні верхнього рівня метод апостеріорної корекції дрейфу параметрів спектрометричного спектра.

Застосовані рішення забезпечують:

- суттєве скорочення часу отримання даних про наявність усіх присутніх в об'єкті хімічних елементів за одне вимірювання;

- одночасне виявлення за одне вимірювання всіх присутніх в зразку хімічних елементів з діапазону визначення;

- цілковиту безпеку експлуатації і збереження приладу, що має комп'ютерно-кероване джерело іонізуючого випромінювання з відповідним блокуванням;

- повне збереження кількісних метрологічних характеристик Аналізатора на весь час його працездатності без проведення будь-яких переградуювань і рекалібровок.

Основні технічні характеристики Аналізатора EXPERT 3L:

- одночасне визначення елементів від магнію 12Mg до урану 92U (опція від натрію 11Na) за один вимір.

- діапазон вимірюваного вмісту елементів – від 0,005 до 100 %;

- межі виявлення елементів – від 1-10 ppm;

- час вимірювання 2-30 с;

- напруга живлення від мережі змінного струму з частотою 50/60 Гц – 100-240 В;

- потужність блоку вимірювання – менше 30 Вт;

- габарити вимірювальної камери 300×150×240 мм;

- максимальна маса вимірюваного зразка – від 1 мг до 20 кг.

2.4. Рентгеноструктурний аналіз Ag_8SnSe_6

Завдяки дослідженні дифракції рентгенівських променів на кристалах встановлено, що промені мають хвильовий характер. Базуючись на цьому В.Л. Брегг описав дифракцію рентгенівський променів, як звичайне відбиття від площин в ґратці кристала через наступне рівняння [152]:

$$k\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.4)$$

де d_{hkl} – відстань між площинами, hkl – індекси Міллера, λ – довжина хвилі пучка, k – коефіцієнт. Дана формула носить назву закон Брега та встановлює взаємозв'язок між кристалічними площинами (d_{hkl}) та кутом Брега θ_{hkl} при якому спостерігаються відбиті промені. Саме це рівняння лежить в основі дифракційних інструментів [153].

Коли рентгенівські промені падають на кристал кожен атом буде їх розсіювати. Амплітуда розсіяних променів називається фактором розсіяння f_i який сильно залежить від кута Брега. Розсіяні від атомів хвилі в напрямку площин hkl називаються структурним фактором F_{hkl} , що пов'язаний з фактором розсіяння та позицією атома [154]. Знаючи структурний фактор та об'єм елементарної комірки V можна визначити електронну густину $\rho(x, y, z)$ в кожній позиції кристала. Таким чином, знаючи структурний фактор F_{hkl} та розподіл електронної густини $\rho(x, y, z)$ можна визначити позиції атомів у кристалі [154]. Інтенсивність відбитих променів I_{hkl} пропорційна до квадрату структурного фактору, а також може бути виміряна за допомогою рентгенівського дифрактометра.

При поміщенні зразка на шляху монохроматичного променя він буде розсіюти падаючий рентгенівський промінь у всіх напрямках від площин, що задовільняє умову Брега та дозволяє їх зареєструвати відповідно до кута розсіяння [155]. Результат записується як функція інтенсивності I_{hkl} від кута 2θ . З записаних результатів можна отримати інформацію про позицію атомів, інтенсивність та

позицію рефлексів Брега. Також рентгенівська дифракція може слугувати для визначення розмірів кристалітів.

Для уточнення кристалічної структури використовується метод Рітвельда, який спочатку застосовувався для даних від нейтронів, через просту Гаусівську поверхню їх піків [156]. Пізніше метод був застосований до дифрактограм, але з використанням функцій Лоренца та псевдо-Войта, замість тільки Гаусіана [157].

Дифракція рентгенівських променів для Ag_8SnSe_6 проводилась на кафедрі фізики металів у Львівському національному університеті імені Івана Франка на комплексі —STOE Transmission Diffractometer System STADI P (SToe Automated DIffractometer for Powder) ($\text{CuK}\alpha 1$) фірми “STOE & Cie GmbH” (Німеччина) [158, 159]. Установка представлена на рис. 2.10.



Рис. 2.10. Рентгенівський дифрактометр STOE STADI P.

Для того щоб довести чистоту і однорідність об'ємного зразка, для рентгенофазового і структурного аналізу в режимі “на пропускання” (“STOE Transmission Sample Holder”), на дифрактометрі STOE STADI P [160], були зібрані дані порошкової рентгенівської дифракції (XRPD). Для плівок, внаслідок

значного внеску аморфної складової від скляної підкладки, використано режим “на відбиття” (“STOE Reflection Sample Holder”).

Принципова модифікована геометрія Гінье, що використовується у режимі STOE “на пропускання” представлена на рис. 2.11.

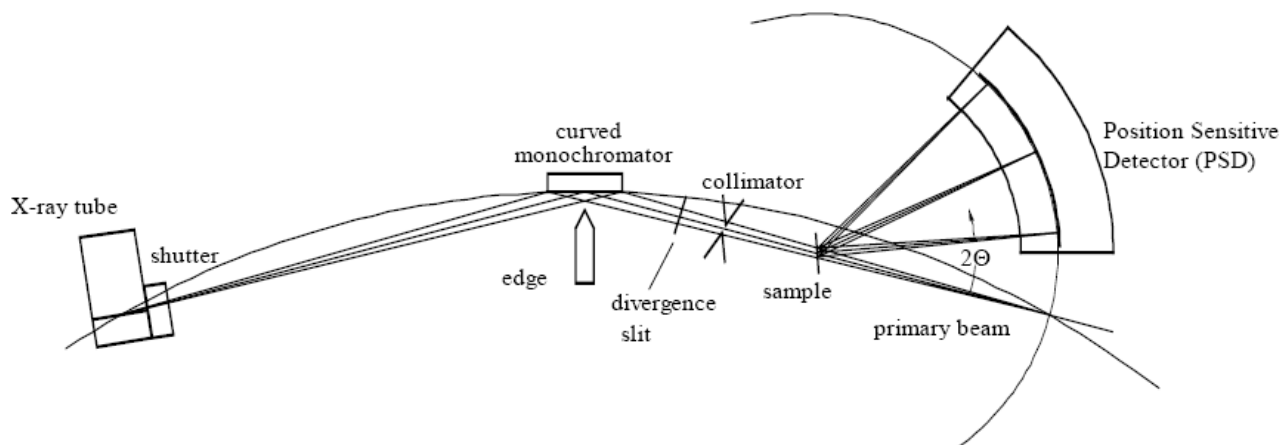


Рис. 2.11 Модифікована геометрія Гінье (геометрія “на пропускання”).

При проведенні рентгеноструктурного дослідження використано наступні параметри: $\text{CuK}\alpha 1$ -випромінювання, вигнутий $\text{Ge}(111)$ монохроматор типу Іоганна на первинному пучку, $2\theta/\omega$ – сканування, кутовий діапазон для збору даних знаходився в діапазоні $10,0\text{--}123,265^\circ 2\theta$ з кроком $0,015^\circ 2\theta$, лінійним позиційно-чутливим детектором з кроком запису $0,480^\circ 2\theta$ з часом зйомки 320 с, прикладена напруга $U = 40$ кВ, струм – $I = 35$ мА, зразок при вимірюванні знаходився за кімнатної температури $T = 21,5^\circ\text{C}$. При дослідженні плівкових зразків аргіродиту Ag_8SnSe_6 використано аналогічні умови за винятком кутового діапазону сканування, який перебуває в межах $22,0\text{--}100,225^\circ 2\theta$. Це спричинено тим, що при вимірюванні дифрактограм у режимі “на відбиття” конструкція приладу не дозволяє реєструвати піки при менших кутах сканування.

Аналітичне індексування зразків і визначення просторової групи були виконані з використанням N-TREOR09 [161]. Кристалічна структура була уточнена за допомогою методу Рітвельда [162] з використанням програмного

пакету FullProf.2k (версія 5.60) [163, 164], із застосуванням профільної функції псевдо-Фойгта та ізотропного наближення для параметрів атомних зсувів. Корекція поглинання розглядалася шляхом вимірювання фактора поглинання для пропускання зразка фольги [160] та уточненням Рітвельда, відповідно до типу геометрії “на пропускання” чи “на відбиття” (STOE) [163, 164].

2.5. Розрахунок фононних мод та методики обчислення зонно-енергетичної структури Ag_8SnSe_6

Зонну структуру та розподіл густини станів зонної структури аргіродиту Ag_8SnSe_6 розраховували з використанням методик описаних у працях [165-167].

Для того, щоб виявити різницю між експериментальними та рівноважними теоретичними параметрами ґратки, використано процедуру оптимізації моделі структури, яка полягає в знаходженні мінімуму повної енергії залежно від об’єму елементарної комірки кристала. Результати (рис. 2.12) апроксимували рівнянням стану Бірча–Мурнагана та отримали рівноважні параметри: мінімум повної енергії E_0 та об’єм елементарної комірки V_0 .

Для обчислення повної енергії, для різних об’ємів елементарної комірки проводили релаксацію позицій іонів на основі розрахованих атомних сил та визначали інтегральне напруження комірки. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми, ставали меншими $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$, а об’ємне напруження – менше за $0,1 \text{ ГПа}$.

Розрахунки повної енергії кристалів проводили самоузгоджено в наближенні функціоналу локальної густини, а електронні енергії та густини визначено з рівнянь Кона–Шема [168]. Обмінно-кореляційний потенціал, застосований в розрахунках електронних властивостей, був обраний у формалізмі узагальненої градієнтної апроксимації (generalized gradient approximation GGA). Аналітичне представлення цього потенціалу використовувалось у формі, параметризованій Пердью, Бурке та Ернзергофом [169].

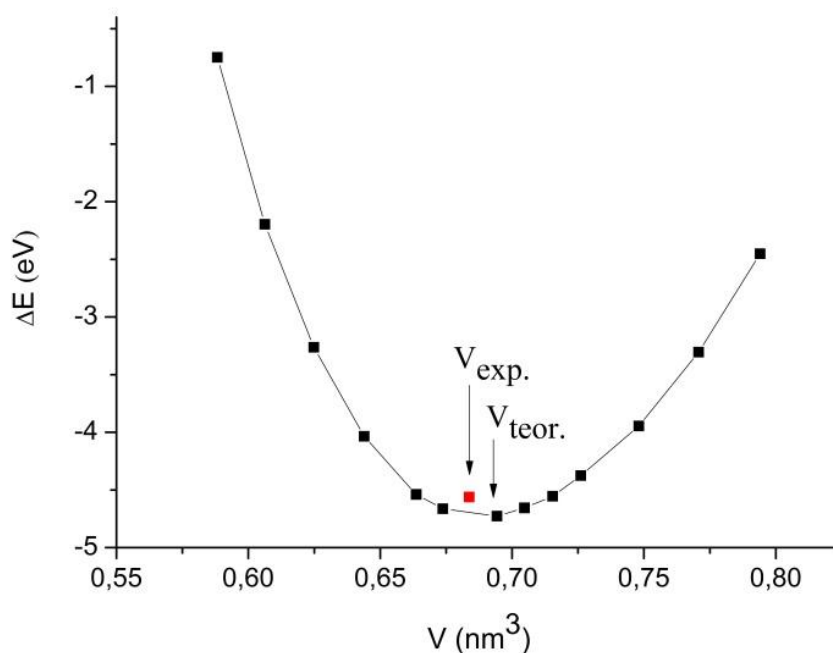


Рис. 2.12. Залежність повної енергії (відрахованої від мінімального значення) кристала від об'єму елементарної комірки β -фази кристалу Ag_8SnSe_6 : V_{exp} , V_{teor} – об'єм елементарної комірки, одержаний експериментально та за допомогою теоретичних розрахунків відповідно.

У загальному випадку цей формалізм при заданому наближенні для обмінного і кореляційного потенціалів визначає густину електронів і повну енергію системи.

Гамільтоніан електронної підсистеми твердого тіла має вигляд:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2.5)$$

де \hat{V} – зовнішній потенціал, що створюється ядрами, \hat{U} – енергія електрон-електронної взаємодії, \hat{T} – кінетична енергія електронів.

Знаходимо енергію основного стану системи шукаючи середнє значення гамільтоніана H за функціями основного стану ψ_0 :

$$E = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d^3r \quad (2.6)$$

Енергія є однозначним функціоналом густини електронів:

$$E(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.7)$$

$E_{ee}(\rho)$ – середня енергія електрон-електронної взаємодії (кулонівська взаємодія), $E_{xc}(\rho)$ – обмінно-кореляційна енергія. $V(\rho) = \int v(r)\rho(r)d^3r$, де $v(r)$ – ефективний потенціал, в полі якого розглядається рух кожного з електронів, $\rho(r)$ – густина електронів.

Застосовуючи до цього концепцію самоузгодженого поля, одержуємо, що густина електронів подається в такому вигляді:

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i|^2 \quad (2.8)$$

З умови варіації функціонала одержуємо, що при точному значенні $\rho(r)$ – повна енергія є мінімальною і дорівнює енергії основного стану:

$$\delta(E - E_n \int \rho(r) d^3r) = 0 \quad (2.9)$$

де E_n – множники Лагранжа, що формують спектр енергії одночастинкових станів.

Шляхом самоузгодженого розв'язку набору одночастинкових рівнянь, варіаційний розв'язок рівняння (2.9) запишеться так:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_i(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + \mu_{xc}(\rho) \right) \psi_n = E_n \psi_n \quad (2.10)$$

де $\mu_{xc}(\rho)$ – обмінно-кореляційний потенціал однорідного газу.

Зонно-енергетичні розрахунки проводилися у межах спільного формалізму теорії функціонала електронної густини із використанням зберігаючих норму та ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта [170].

Рівняння Кона–Шема для ультрам’яких псевдопотенціалів можна записати у вигляді

$$H|\varphi_i\rangle_R = \varepsilon_i S|\varphi_i\rangle_R \quad (2.11)$$

де H представлена як сума кінетичної енергії і локального потенціалу, S – нелокальний оператор перекриття, ε_i – власні значення.

Побудова ультрам’яких псевдопотенціалів відбувається за тим самим алгоритмом, що й для нормозберігаючих. Спочатку, проводять повний електронний розрахунок вільної атомної конфігурації. Тому отримуємо екранований потенціал V_{AE} . Далі розв’язуємо рівняння Шредінгера для сукупності випадкових власних значень ε_n . Далі будують псевдохвильові функції і локальні функції. На завершення “розекрановуються” локальний потенціал і нелокальні коефіцієнти.

У цьому розрахунку як базисну систему функцій використано плоскі хвилі, за якими функція Блоха має вигляд:

$$\Psi_{nk}(r) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{G_n} a(G_n, k) e^{i(k+G_n, r)} = 0 \quad (2.12)$$

де $a(G_n, k)$ – варіаційні коефіцієнти розкладу функцій Блоха за плоскими хвилями, k – квазіімпульс, Ω – об’єм основної області кристала, яка містить N елементарних комірок, G_n – вектори оберненої ґратки.

Рівняння (2.10) у зображенні плоских хвиль набуває вигляду:

$$\langle k_i | H | k_j \rangle = \frac{k_i^2}{2} \delta_{k_i k_j} + \sum_v S^k(q) V_m^k(k_i, k_j) + V_H + V_{xc} \quad (2.13)$$

де $k_i = k + G_i$, $k_j = k + G_j$, $q = G_i - G_j$. Структурний фактор $S^k(q) = \frac{1}{N_s} \sum_v \exp(iq\tau_{kv})$, τ_{kv} – вектор, що визначає положення v -го іона сорту k в елементарній комірці з N_s

іонами. Потенціал Хартрі V_H визначається з рівняння Пуассона, $V_{xc} = \int dr e^{iqr} \mu_{xc}(r)$.

Розподіл заряду електронів розраховується на основі отриманих за результатами зонних обчислень хвильових функцій валентних станів $\psi_{nk}(r)$:

$$\rho(r) = \frac{e}{\Omega} \sum_n^{N_{vb}} \int_{3B} |\psi_{nk}(k)|^2 dk \quad (2.14)$$

де Ω – об'єм зони Брілюена, а N_{vb} – загальне число валентних зон.

Безпосереднє обчислення інтегралу (2.14) вимагає значних комп'ютерних ресурсів, тому для наближеного розрахунку $\rho(r)$ доцільно використати схему Монкхорста і Пака [171], які запропонували метод, що дозволяє розраховувати середнє по зоні Брілюена значення f для функції $f(k)$ при певній сукупності точок у k -просторі. Точки розподілені рівномірно у зоні Брілюена, рядки або стовпці k -точок розміщуються паралельно до векторів оберненої ґратки.

Серед величин, які можна отримати на основі таких першопринципних розрахунків електронних і структурних властивостей твердих тіл є їх кристалічна структура, параметри ґратки та інші статичні і динамічні властивості. Усі ці параметри можна отримати зі значення повної енергії системи [13].

Метод проєкційних приєднаних хвиль (PAW) [172] є все електронним методом, який поєднує особливості підходу псевдопотенціала та методу приєднаних плоских хвиль. У методі PAW кристал поділяється на дві частини: 1) простір всередині сфер, побудованих навколо атомів – простір приєднання (Ω_{aug}); 2) простір поза сферами (Ω_{int}). Хвильові функції у цих двох областях кристала представляються по різному.

В області глибоких електронних оболонок хвильова функція розкладається за атомними парціальними хвилями $|\Psi_{aug}\rangle = \sum_i c_i \varphi_i$. Всередині сфери (Ω_{aug}), але у її периферійній частині псевдохвильова функція розкладається за парціальними атомними псевдохвилями $|\tilde{\Psi}_{aug}\rangle = \sum_i c_i \tilde{\varphi}_i$. У кристалі між сферами плавна

псевдохвильова функція добре апроксимується на базисі $\sim 10^3$ плоских хвиль $|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_G a_G(k)|k + G\rangle$.

Всеелектронна хвильова функція електрона у кристалі будується з означених вище трьох складових наступним чином:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.15)$$

де $\langle \tilde{p}_i |$ – проекторні функції.

Перетворення від псевдохвильових функцій до всеелектронних здійснюється за допомогою оператора τ ,

$$|\Psi\rangle = \tau |\tilde{\Psi}\rangle \quad (2.16)$$

після чого стаціонарне рівняння Шредінгера набуває наступного вигляду:

$$\tau^* H \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle = \tau^* \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle \varepsilon_n \quad (2.17)$$

Обмінно-кореляційний гібридний функціонал PBE0 [173] визначається рівнянням

$$E_{xc}^{PBE0}[n] = E_{xc}^{PBE}[n] + \alpha (E_x^{HF}[\Psi_{sel}] - E_x^{PBE}[n_{sel}]) \quad (2.18)$$

де $E_{xc}^{PBE}[n]$ – обмінно-кореляційний функціонал в узагальненому градієнтному наближенні [169], $E_x^{HF}[\Psi_{sel}]$ – обмінна енергія в теорії Хартрі-Фока, Ψ_{sel} і n_{sel} – хвильова функція та електронна густина обраних електронів [174], тобто $4d$ електронів Ag.

Розрахунки електронних властивостей кристала виконані за допомогою програми ABINIT [175]. Структура кристала модифікації β була визначена експериментально [67]. Просторова група кристала $Pmn2_1$. Параметри

орторомбічної елементарної комірки $a = 0,79168(6)$ нм, $b = 0,78219(6)$ нм та $c = 1,10453(8)$ нм, відповідно. Елементарна комірка кристала складається з двох формульних одиниць ($Z = 2$) і містить 30 атомів.

Проекційні приєднані хвилі (PAW), необхідні для розв'язання системи рівнянь (2.17) відносно власних значень енергії ε_n та власних псевдохвильових функцій $\tilde{\Psi}_n$, отримані нами за допомогою програми AtomPAW [176]. Конфігурації валентних станів, використані для генерування PAW, були такими: $4s^2 5s^1 4p^6 4d^{10}$ для Ag, $4s^2 5s^2 4p^6 5p^2 4d^{10}$ для Sn та $3s^2 4s^2 3p^6 4p^4$ для Se.

Система рівнянь розв'язувалась самоузгоджено. Послідовні наближення проводились до збіжності повної енергії зв'язку елементарної комірки з точністю 10^{-7} Ha [16].

Розрахунки були виконані з трьома значеннями параметра α , а саме: 0,0; 0,25 та 0,33. Автори [174] рекомендують значення $\alpha = 0,25$.

Проведення симетрійного аналізу фононних мод проводилося з використанням фактор групового методу [177, 178].

2.6. Дослідження оптичного поглинання, відбивання та комбінаційного розсіяння світла

Поглинанням світла називається явище втрати енергії світловою хвилею, яка проходить через речовину, внаслідок перетворення енергії хвилі у інші форми енергії.

Поглинання світла речовиною описується законом Бугера–Ламберта, що пов'язує інтенсивність I пучка світла, який проходить через шар поглинаючого середовища з товщиною середовища l , з інтенсивністю падаючого світла I_0 :

$$I = I_0 \exp(-\alpha_\lambda l) \quad (2.19)$$

Незалежний від інтенсивності світла, коефіцієнт α_λ , називають показником поглинання, як правило, α_λ є різним для різних довжин хвиль λ [179].

Залежність α_λ від довжини хвилі світла λ , називається спектром поглинання. Спектрами пропускання називається спектральна залежність коефіцієнта пропускання (T), що показує яка частина падаючого на досліджуваний об'єкт світлового потоку I_0 проходить через нього не поглинаючись.

Дослідження спектра поглинання є найбільш прямим та, можливо, найпростішим способом вивчення зонної структури напівпровідників. В процесі поглинання фотон з визначеною енергією переводить електрон з нижнього енергетичного рівня на вищий. Досліджуючи поглинання напівпровідникової плівки, можна виявити можливі електронні міжзонні переходи та отримати обширну інформацію про розподіл їх енергетичних станів.

Термін “власне поглинання” відноситься до переходів типу зона-зона або до екситонних переходів, тобто до збудження електронів з валентної зони в зону провідності. Власне поглинання, котре проявляється у різкому зростанні коефіцієнта поглинання, можна використати для визначення ширини забороненої зони напівпровідника. Оскільки оптичні переходи підпорядковуються встановленим правилам відбору, процедура визначення ширини забороненої зони з “краю власного поглинання” може бути досить складною.

Поглинання світла використовується в різних областях науки і техніки. На його основі побудовані високочутливі методи кількісного і якісного хімічного аналізу, зокрема, абсорбційний спектральний аналіз, спектрофотометрія, калориметрія. Вигляд спектра поглинання світла вдається пов'язати з хімічною структурою речовини, по вигляді спектра поглинання можна дослідити характер руху електронів в металах, з'ясувавши зонну структуру напівпровідника та багато інших характеристик [180].

Оптичні спектри поглинання аргіродиту Ag_8SnSe_6 у спектральному діапазоні 900 – 1800 нм досліджували за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-3600 [181] (рис. 2.13).



Рис. 2.13. Shimadzu UV-3600

Дослідження оптичного відбивання аргіродиту проводилось за кімнатної температури з використанням Bentham PVE300 з інтеграційною сферою DTR6 [182] (рис. 2.14).



Рис. 2.14. Bentham PVE300

Одним з методів, що застосовується для дослідження коливальних властивостей матеріалів є Раманівська спектроскопія. Метод дозволяє отримати інформацію про молекулярну структуру за допомогою вивчення сукупності частот нормальних коливань молекули у речовині. За допомогою цього методу можна провести кількісний та якісний аналіз речовин та проводити їх ідентифікацію в сумішах, а також здійснити вимірювання температури об'єктів малих розмірів [183, 184]. В основі Раманівської спектроскопії лежить явище комбінаційного розсіяння світла (КРС), що полягає розсіянні речовиною падаючих променів, що супроводжується зміною їх частоти. Тобто при розсіянні молекулами світла крім пружного (релеївського) розсіяння ($\nu' = \nu$) також виникає непружне розсіяння ($\nu' \neq \nu$), яке проявляється лініями у спектрі, частоти таких

ліній є комбінаціями частоти падаючого світла (ν) і частот коливальних переходів молекул, на яких здійснюється розсіяння. У спектрах розсіяння лінію, що відповідає частоті падаючого променя (ν), оточують дві смуги стоксова (“червона”) з частотою $\nu - \nu_i$ та антистоксова (“фіолетова”) з частотою $\nu + \nu_i$, де ν_i – частота одного з коливальних рівнів молекули у спектрі комбінаційного розсіювання світла [185].

Дослідження комбінаційного розсіяння світла аргіродиту Ag_8SnSe_6 були проведені з використанням раманівського спектрометра Renisaw Invia 3000 (рис. 2.15).



Рис. 2.15. Renishaw inVia Raman Microscope

В якості джерела збудження використовувався аргонний лазер з довжиною хвилі 514 нм. Вимірювання проводили за нормальних умов за кімнатної температури. Для збудження використано дуже малу інтенсивність лазерного променя, щоб уникнути структурних змін і впливу температури. Зразки виявилися дуже чутливими до лазерного збудження. Вимірним значенням був усереднений результат 9 повторних вимірювань, що проводились з експозицією накопичення даних 100 с.

2.7. Дослідження фотолюмінесцентних характеристик

З спектрів випромінюваного світла можна отримати важливу інформацію про зонну структуру твердих тіл. У разі напівпровідників вигляд спектра безпосередньо пов'язаний з шириною забороненої зони, енергією активації дефектів і т.д. Випромінювання фотонів, тобто люмінесценція виникає внаслідок відхилення від рівноваги.

Люмінесценція – це спонтанне, нерівноважне, надтемпературне випромінювання, що за своєю тривалістю перевищує період світлових коливань [186, 187].

Збудження речовини може бути викликано, наприклад, при поглинанні світла досить високої енергії. Свічення, яке викликане поглинанням світла, називається фотолюмінесценцією (ФЛ).

В усіх випадках люмінесцентних переходів остаточний акт випромінювання у випадку люмінесценції являє собою спонтанний перехід. Однак, рівні, на які і з яких відбувається перехід розділені енергетично, а інколи і просторово. Механізми релаксації енергії збудження до випромінювального рівня можуть бути різними. В окремих випадках можуть бути задіяні сторонні центри, енергія коливань ґратки і т.д. За механізмами елементарних процесів, в результаті яких здійснюється заселення випромінювального рівня і послідуєчий випромінювальний перехід, розглядають: резонансну, спонтанну, метастабільну і рекомбінаційну люмінесценцію [188].

Дослідження фотолюмінесценції аргіродиту Ag_8SnSe_6 проводилось з використанням установки, схема якої представлена на рис. 2.16. За допомогою даної установки та методики проводилося дослідження потрійних халькогенідів міді [189].

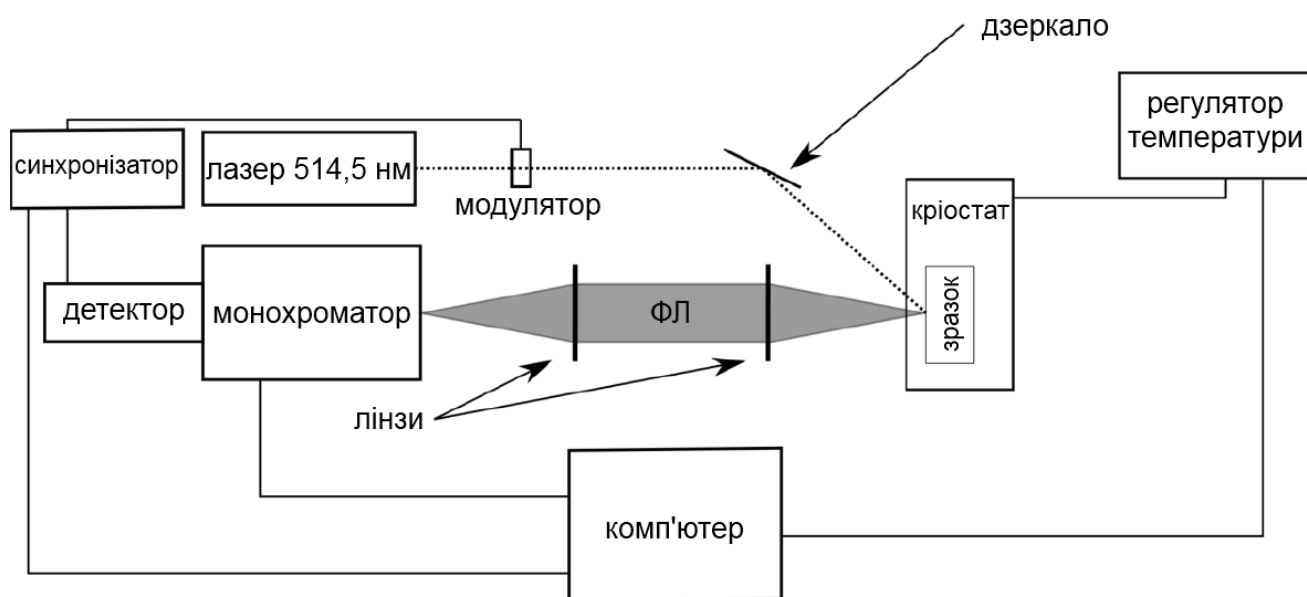


Рис. 2.16. Схема установки для вимірювання фотолюмінесценції.

Система, складається з наступних елементів:

- гелієвий криостат, що дозволяє проводити вимірювання в діапазоні 10 – 330 К;
- регулятор температури Lake Shore 330;
- джерело лазерного випромінювання: аргонний лазер Coherent Innova 90C $\lambda = 514,5$ нм;
- монохроматор Horriba Yvon 550;
- германієвий детектор з охолодженням рідким азотом North Coast 817L;
- джерело напруги;
- фазочутливий вольтметр Stanford Research SR510;
- комп'ютер для збору даних NI 6211.

При дослідженні люмінесценції зразок Ag_8SnSe_6 був поміщений в гелієвий криостат. Збудження фотолюмінесценції проводилось аргонним лазерним випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda = 514,5$ нм. Сигнал фотолюмінесценції (ФЛ), що випромінюється від поверхні зразка збирається за допомогою першої лінзи. Другою лінзою люмінесцентне випромінювання направлялось на щілину монохроматора і за допомогою детектора виміряно аналізований сигнал ФЛ від монохроматора.

З використанням таких методів модуляції були виконані вимірювання ФЛ в залежності від інтенсивності потужності лазера за фіксованої температури та вимірювання ФЛ за різних температур. Лазерний промінь переривався модулятором і за допомогою синхронізованого з комп'ютером вольтметра проводилось вимірювання напруги на виході детектора. Цей широко використовуваний метод забезпечує високу чутливість вимірювань, що дозволяє вимірювати навіть дуже слабкі сигнали.

2.8. Методика імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії

Для опису властивостей різних систем широко використовується метод дослідження імпедансу. Суть імпедансного методу полягає у збудженні системи малим зовнішнім гармонічним (синусоїдальним) сигналом та реєстрації сигналу на виході, що характеризує відгук системи на зовнішнє збудження [190, 191]. Кінцевою метою імпедансного аналізу є знаходження робочої моделі, що дозволяє пояснити отримані експериментальні результати.

Дослідження імпедансних характеристик плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 проводились на імпедансному спектрометричному комплексі AUTOLAB PGSTAT12 (рис. 2.17) фірми EcoChemі (Голландія) з укомплектованим модулем FRA2.



Рис. 2.17. AUTOLAB PGSTAT12

Електричні характеристики є комплексними величинами, що складаються з дійсної та уявної частини. Ці складові є незалежними одна від одної, але в свою чергу залежать від частоти. Тому в загальному імпеданс можна подати у наступному вигляді:

$$Z = ReZ - i \cdot ImZ \quad (2.20)$$

Вимірювання може відбуватися у потенціостатичному або гальваностатичному режимах. Для більшості систем значення вимірюного в різних режимах імпедансу повинне співпадати.

Графічно зображений, у комплексній площині, імпеданс являє собою траєкторію описану точкою $(ReZ, -ImZ)$ при зміні частоти. Отриманий графік називається частотним годографом, або діаграмою Найквіста, де по осі ординат відкладається дійсна складова імпедансу, а по осі абсцис – уявна складова з знаком “-”, що є загальноприйнятим при електрохімічному дослідженні імпедансу [192, 193].

Для аналізу отриманих даних частото використовується діаграма Боде, що представляє частотну залежність модуля імпедансу.

Ідентифікація є кінцевим і важливим етапом при аналізі експериментальних даних. Основна мета якої полягає в тому, щоб побудувати робочу модель, яка відповідає пакету експериментальних даних, тобто розкрити тип і структуру моделі та визначити значення її параметрів, при яких отримується максимальна близькість між моделлю і експериментальними даними.

Використовують два типи ідентифікації: параметрична і структурна.

1. Параметрична ідентифікація є найбільш простою. В ній структура моделі задається на основі певних додаткових міркувань (гіпотези про процеси в системі). Ця структура вибирається попередньо перед наступним процесом числової обробки даних і вводиться в його алгоритм, безумовний або умовний вхід. Мета чисельної процедури – визначити найімовірніші значення параметрів

заданої моделі для того, щоб досягнути максимальної близькості між імпедансною поведінкою моделі і експериментальними даними.

Для параметричної ідентифікації розроблені комп'ютерні програми, наприклад, Zview 2 та ряд наступних її модифікацій.

2. Мета структурної ідентифікації є набагато складнішою і полягає у визначенні як параметрів моделі, так і її структури. До досягнення поставленої мети можна підійти наступними способами, а саме послідовним підбором оптимальної моделі даного класу або методом прямої оцінки структури моделі [194]. Після кожної параметричної ідентифікації потрібно провести перевірку адекватності моделі.

Важливим етапом при ідентифікації даних є побудова відповідної моделі, що визначає стан та властивості електрохімічного об'єкта та процеси, що у ньому відбуваються. Основними елементами при побудові моделі є опір (R), ємність (C) та індуктивність (L), проте інколи для повного опису цих величин недостатньо, тому часто використовуються специфічні елементи і структури. Побудовані таким чином моделі називаються електричними еквівалентними схемами [195, 196].

Фізичний зміст елемента опору полягає в моделюванні пропорційної залежності між параметрами стану — струмом і напругою. В частотній області елемент відображає також і відсутність затримки між цими двома параметрами (відсутність зсуву фаз). Імпеданс цього елемента рівний $Z_R = R$ ($Z' = R$, $Z'' = 0$).

Прямий фізичний зміст ємності полягає в тому, що напруга на елементі пропорційна накопиченому в ньому заряду, тобто елемент C моделює накопичення заряду. В більш загальному розумінні він моделює акумулювання заряджених частинок або затримку одного процесу по відношенню до іншого. Імпеданс цього елемента рівний $Z_C = -i/(\omega C)$ ($Z' = 0$, $Z'' = -1/\omega C$).

Фізичний зміст індуктивності відображає взаємозв'язок енергії магнітного поля із відповідним електричним струмом. В імпедансному аналізі елемент індуктивності використовується безпосередньо при врахуванні як самоіндукції виводів комірки, так і власної індуктивності досліджуваного об'єкта. Імпеданс цього елемента рівний $Z_L = i\omega L$ ($Z' = 0$, $Z'' = \omega L$).

Однак не в усіх випадках вдається змоделювати годограф за допомогою тільки основних елементів. В такому випадку доцільно використати елемент з безмежною їх кількістю. Зокрема імпеданс зумовлений дифузійними процесами перенесення заряду називається елементом Варбурга. В загальному його можна подати у вигляді нескінченної кількості RC -ланок. Імпеданс цього елемента рівний $Z_W = \lambda(i\omega)^{-1/2}$, де λ – коефіцієнт Варбурга.

Узагальненим засобом моделювання є елемент постійної фази (CPE) імпеданс якого рівний $Z_{CPE} = 1/A(i\omega)^n$, де A – коефіцієнт пропорційності, n – показник, що позначає фазове відхилення. При значенні n , що рівне 0, 1, -1 елемент CPE відображає елементи опору, ємності та індуктивності відповідно. При значенні $n = 0,5$ CPE дає імпеданс Варбурга. Проте значення n може мати і проміжні значення, що визначає CPE як узагальнюючий елемент. Відхилення n при якому CPE продовжує моделювати певний елемент набуває значення $\varepsilon = 0,1 \div 0,2$ [193].

Більш складним методом електрохімічних досліджень є циклічна вольтамперометрія, що є одним з класичних методів аналітичного дослідження електрохімічних об'єктів. У цьому методі до досліджуваного зразка прикладається лінійна циклічна розгортка або різниця потенціалів і реєструється залежність струму від потенціалу. Розрізняють методи лінійної і циклічної розгортки потенціалу. У першому з них задають початковий і кінцевий потенціали, а також швидкість розгортки в часі. У другому випадку потенціал циклюють з лінійною розгорткою в певному інтервалі досить тривалий час (кілька періодів циклювання). При цьому можна відслідковувати зміну вольтамперограми або досягнення нею деякого незмінного стану. Метод може бути реалізований як з розгорткою потенціалу (в потенціостатичному режимі), так і з розгорткою струму (в гальваностатичному режимі).

У методі циклічної або лінійної розгортки потенціалу використовується потенціостат. Потенціостати – це електронні пристрої які дають змогу вивчати електрохімічні системи в рівноважному і нерівноважному стані шляхом зміни потенціалу або сили струму на робочому електроді за певним законом і

відслідковуванням відповідної зміни другої величини. В такому випадку в якості джерела потенціалу або струму використовується регульований генератор пілкоподібної напруги [197].

Як і в інших методах, в залежності від того, яка із складових частин електрохімічної системи становить інтерес, може бути реалізований один з декількох варіантів підключення досліджуваного зразка.

Залежності струму від потенціалу носять назву поляризаційних кривих і широко використовуються для вивчення кінетики різноманітних електрохімічних реакцій [197, 198].

За допомогою потенціодинамічного методу визначаються циклічні залежності струму від потенціалу при розгортці за певний час. При цьому струм набуває значень $I = \nu C$, де C – поляризаційна ємність електрода.

Вигляд потенціодинамічних кривих залежить від швидкості розгортки потенціалу. При низьких швидкостях можуть проявитись області, що не спостерігалися при високих швидкостях, що проявляється внаслідок зміни динаміки іонів в електроліті [199].

В ідеальному випадку чиста ємність та ємність подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні електрода експонують прямокутний вигляд кривої при лінійній модуляції потенціалу з часом. В більшості випадків ємність ПЕШ ($C_{ПЕШ}$) не залежить від швидкості розгортки потенціалу, за винятків вимірювань на максимально допустимих значеннях розгортки потенціалу або при вимірюванні $C_{ПЕШ}$ на пористих матеріалах за наявності значного омичного опору [200].

Для дослідження комірки на основі аргіродиту використовувався двохелектродний метод підключення. Вимірювання проводились на імпедансному спектрометричному комплексі AUTOLAB PGSTAT12 (рис. 2.17) фірми EcoChemі (Голландія) з укомплектованим модулем GPES в діапазоні прикладених потенціалів $-0,6 \div 0,6$ В.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Наведено спосіб отримання полікристалів аргіродиту Ag_8SnSe_6 методом прямого сплавлення стехіометричної суміші елементарних компонент срібла (Ag), олова (Sn) та селену (Se).
2. Представлено методики та результати отримання плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 , що не дозволили добитися задовільного результату. Зокрема такими методиками є імпульсне лазерне осадження (ІЛО), хімічне осадження з розчину (CBD), метод квазізамкненого об'єму (КЗО). Проведено та описано методику осадження тонких плівок Ag_8SnSe_6 методом селенізації, завдяки якому вдалося отримати однорідні плівки з співмірними для полікристалічного аргіродиту кристалічними параметрами.
3. Застосування методів рентгенофазного та рентгеноструктурного аналізу Ag_8SnSe_6 дозволяє отримати важливу інформацію про кристалічну структуру матеріалу та встановити наявність фаз інших сполук, що дозволяє перевірити чистоту проведеного синтезу.
4. Уявлення про зонно-енергетичну структуру матеріалу дозволяє отримати важливу інформацію про внутрішню структуру сполуки, дозволяє встановити можливі переходи між зонами, що дозволить зрозуміти та пояснити природу випромінювальних характеристик матеріалу. Описано методики дослідження зонно-енергетичної структури низькотемпературної β модифікації аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Однією з них є методика функціоналу густини з використанням апроксимації локальної густини (LDA) та узагальненої градієнтної апроксимації (GGA). Іншим методом розрахунку зонно-енергетичної структури є метод приєднаних проєкційних хвиль (PAW), що на відміну від методу функціоналу густини, бере у розрахунок вплив сильно скорельованих оболонок атомів якими в аргіродиті є $4d$ -оболонки Ag. Показано основні принципи для розрахунку, класифікації фононних мод сполуки, встановлення частоти їх коливань та активність у спектрах комбінаційного розсіяння світла та ІЧ-спектрах.

5. Представлено схеми установок та методики дослідження оптичного поглинання, пропускання та фотолюмінесценції, що дозволяє отримати важливу інформацію про оптичні характеристики та встановити ширину забороненої зони досліджуваного матеріалу. Дослідження спектрів комбінаційного розсіяння дозволяє отримати важливу інформацію про внутрішню структуру та коливання кристалічної ґратки сполуки.
6. Дослідження електричних параметрів матеріалу важливі з точки зору його практичного використання. Оскільки аргіродит Ag_8SnSe_6 є перспективним матеріалом для резистивно перемикаючих елементів пам'яті, доцільним є проведення досліджень електрохімічних комірок на основі аргіродиту. Одними з поширених методик дослідження комірок є імпедансна спектроскопія та циклічна вольтамперометрія, що дозволяють перевірити резистивні властивості матеріалу та встановити процеси, що відбуватимуться у комірці та встановити їх електричні параметри.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ АРГІРОДИТУ Ag_8SnSe_6

На даний момент у літературі присутня певна інформація про синтез та рентгеноструктурні особливості аргіродиту Ag_8SnSe_6 , проте інформація про зонно-енергетичну структуру, аналіз коливних мод, що є важливою з точки зору фундаментального розуміння матеріалу не представлена повністю.

3.1. Рентгенівські дослідження Ag_8SnSe_6

Одними з методів, що дозволяє встановити структурні параметри матеріалу, а також перевірити правильність та чистоту синтезу сполук є комплекс рентгенівських досліджень, зокрема рентгенофлуоресцентний та рентгеноструктурний аналіз.

3.1.1. Елементний склад аргіродиту Ag_8SnSe_6

Для підтвердження синтезу гомогенізованої сполуки Ag_8SnSe_6 та її чистоти проведено аналіз елементного складу отриманого аргіродиту за допомогою рентгенівської рентгенофлуоресцентної спектроскопії (РФА).

В порівнянні з методом рентгеноструктурного аналізу метод рентгенівської флуоресцентної спектроскопії дозволяє встановити елементний склад синтезованих сполук шляхом визначення атомарних процентів всіх елементів, що присутні у сполуці.

Незважаючи на меншу точність визначення складу сполук за методом РФА в порівнянні з точністю визначення складу методом рентгеноструктурного аналізу, використання різних підходів перевірки вмісту елементів та чистоти отриманих матеріалів є доцільним.

На рис. 3.1 наведено спектри характеристичного випромінювання синтезованих кристалів аргіродиту з різним складом елементів а також представлено результат розрахунку масового вмісту цих елементів у процентах

(табл. 3.1), виконані за допомогою програми, що йде у комплекті з рентгенофлуоресцентним аналізатором.

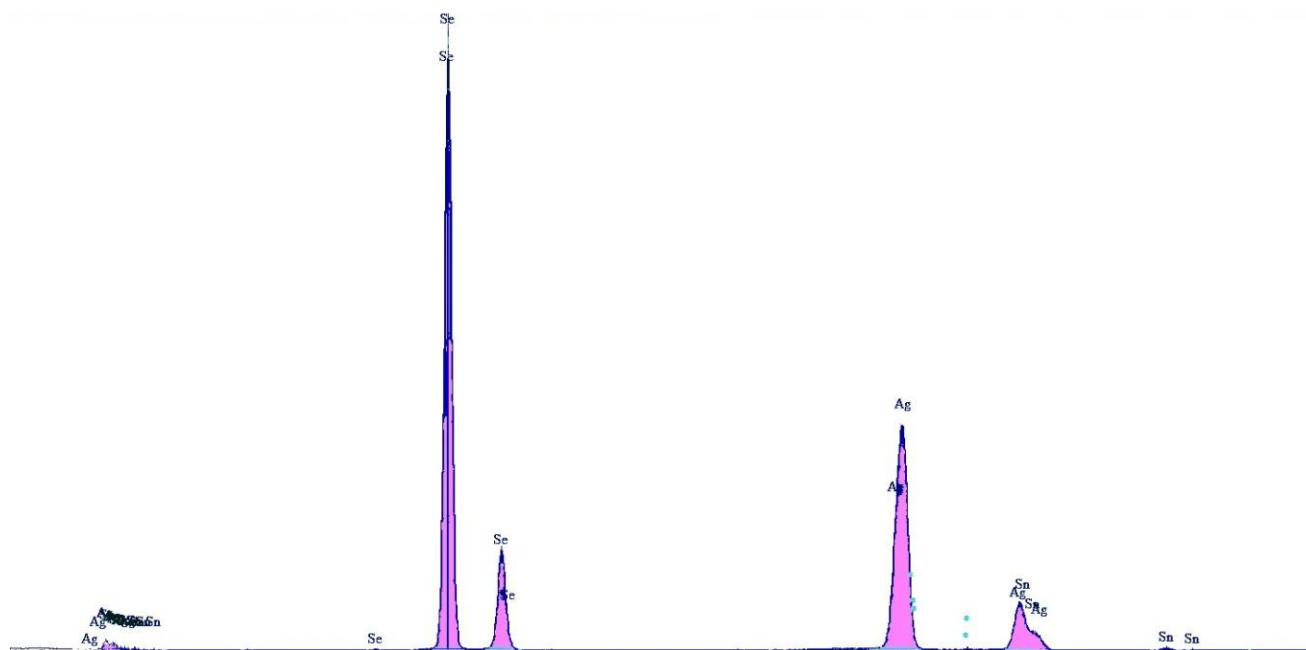


Рис. 3.1. Рентгенофлуоресцентний спектр аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Таблиця 3.1

Масовий вміст елементів у аргіродиті Ag_8SnSe_6

Тип атому	Відносний масовий вміст елементу, %
Ag	59,102
Sn	8,711
Se	32,188

Аналізуючи отримані результати бачимо, що у спектрі (рис. 3.1) спостерігаються лише піки аргентуму, стануму та селену, що свідчить про відсутність домішок у отриманому аргіродиті. Про синтез саме сполуки Ag_8SnSe_6 свідчить відносний масовий вміст елементів, який відповідає їх співвідношенню у даній сполуці.

Провести аналіз отриманих плівок за допомогою РФА не вдалось, оскільки рентгенівський промінь проходить через аргіродит і аналізує також підкладку.

При аналізі аргіродиту нанесеного на скляну підкладку на спектрі спостерігаються піки, які відносяться до елементів, що присутні у склі. Здавалось при дослідженні аргіродиту на графіті, спектр складатиметься тільки з піків елементів Ag, Sn, Se та C, що дозволить віднести ці піки до сполуки та підкладки відповідно, проте, оскільки аналізатор дозволяє проводити аналіз сполук тільки з порядковим номером більшим 10, енергія вивільнена при аналізі графіту розподіляється на спектрі до інших елементів, що дає спотворений результат.

3.1.2. Структурні особливості полікристалів та тонких плівок аргіродиту

Відповідно до рентгеноструктурного аналізу синтезований зразок є однофазним та вміщує сполуку аргіродиту Ag_8SnSe_6 (β -модифікація, стабільна за нормальних умов). Кристалічна структура цього матеріалу була раніше розрахована у роботі [67]. Тому уточнення параметрів проведено з використанням даної структурної моделі для $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$.

На рис. 3.2. представлено експериментальну дифрактограму порошку синтезованого полікристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

При проведенні дослідження зареєстровано 624 рефлекси та проведено уточнення 46 параметрів.

Також на рис. 3.2. наведена теоретично розрахована дифрактограма відповідно до структурної моделі отриманої з [67] та різницева діаграма експериментальної та теоретичної дифрактограм. Вертикальними дискретними лініями на графіку позначено позиції Брега для аргіродиту.

Результати обробки дифрактограми показали, що отриманий аргіродит у β -модифікації кристалізується у орторомбічній структурі з просторовою групою $Pmn2_1$ (№ 31). Молярна маса матеріалу становить $M = 1455,42$ г/моль. Параметри кристалічної ґратки $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ представлені у табл. 3.2.

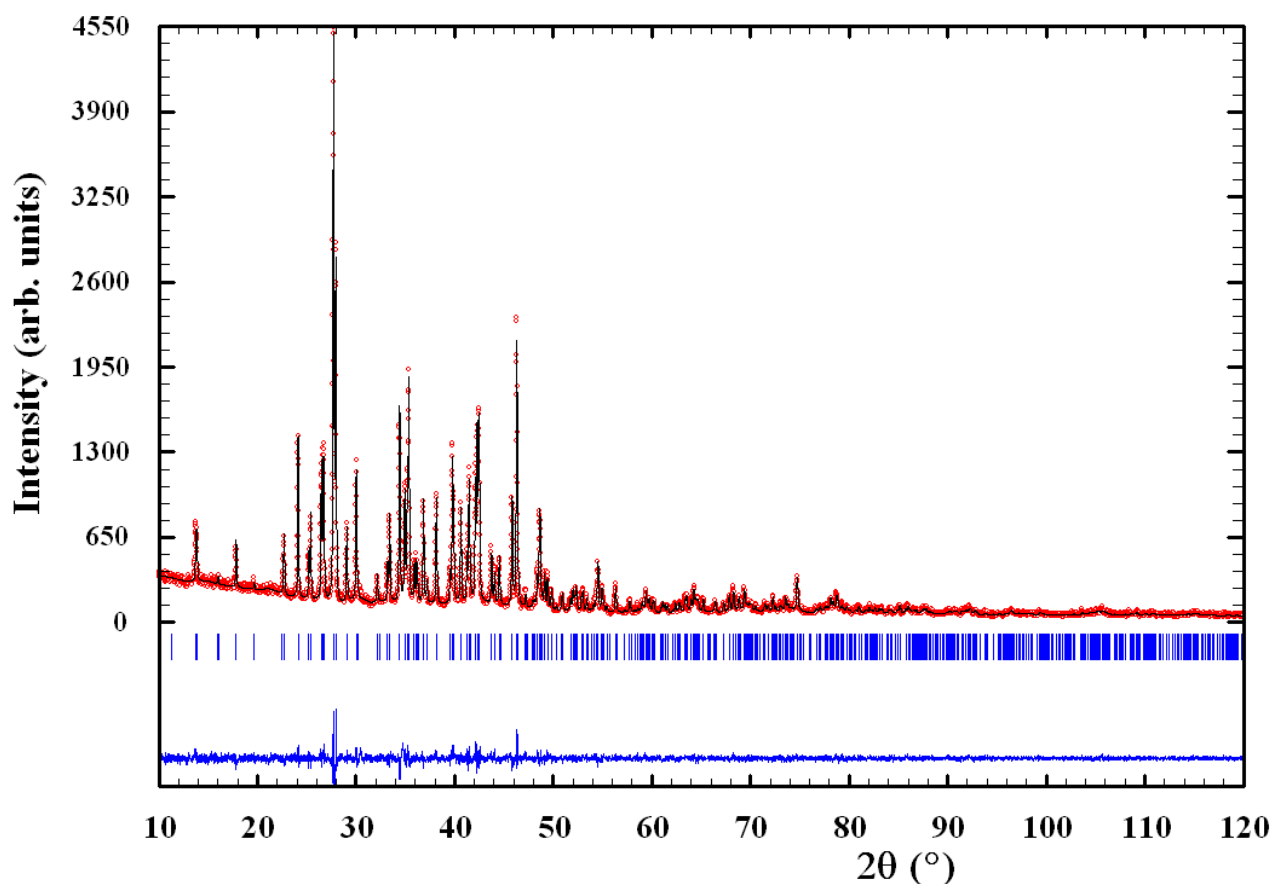


Рис. 3.2. Експериментальна та розрахована рентгенівські дифрактограми β - Ag_8SnSe_6 (збудження $\text{CuK}\alpha_1$). Експериментальні дані (кола) та розрахунковий профіль (суцільна лінія через кола) подані з розрахованими позиціями Брега (вертикальні лінії) та різницева діаграма (нижня суцільна лінія).

Таблиця 3.2

Параметри кристалічної ґратки β - Ag_8SnSe_6

Параметр	Значення
a , Å	7,91299(17)
b , Å	7,81808(18)
c , Å	11,0422(3)
V , Å ³	683,12(3)

Отримані значення параметрів добре узгоджуються з параметрами отриманими раніше у роботі [67].

Елементарна комірка складається з двох формульних одиниць $Z = 2$ і відповідно складається з 30 атомів. При уточненні кристалічної структури використано наступні параметри: $R_I = 0,0383$, $R_F = 0,0514$, $R_p = 0,0647$, $R_{wp} = 0,0839$, $R_{exp} = 0,0740$, $\chi^2 = 1,28$.

Ренгеноструктурний аналіз дозволив встановити положення атомів аргіродиту Ag_8SnSe_6 у β -фазі. Результати представлені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Положення атомів β - Ag_8SnSe_6

Атом	x/a	y/b	z/c	B, Å ²	позиція
Ag1	0,19941(39)	0,53284(51)	0,26654(67)	3,863(122)	4(b)
Ag2	0,20014(44)	0,10140(54)	0,85302(67)	3,236(122)	4(b)
Ag3	0,18968(50)	0,15571(50)	0,14683(66)	4,419(122)	4(b)
Ag4	0,00000(0)	0,61522(83)	0,03881(81)	2,863(155)	2(a)
Ag5	0,00000(0)	0,72164(68)	0,47103(81)	3,141(186)	2(a)
Sn	0,00000(0)	0,25064(48)	0,50870(0)	0,859(95)	2(a)
Se1	0,23776(57)	0,75013(62)	0,88592(62)	1,008(110)	4(b)
Se2	0,00000(0)	0,98885(107)	0,65153(81)	2,142(230)	2(a)
Se3	0,00000(0)	0,50427(92)	0,64413(83)	1,094(194)	2(a)
Se4	0,00000(0)	0,80550(79)	0,24472(95)	1,592(179)	2(a)
Se5	0,00000(0)	0,29017(83)	0,98781(92)	1,768(190)	2(a)

З табл. 3.3 можна зауважити високе значення параметрів зміщення атомів срібла в ізотропному наближенні (“теплові параметри”), проте для таких атомів в аргіродитах, як і для такого типу сполук, таке явище є типовим.

З результатів дослідження отримано міжатомні відстані у аргіродиті Ag_8SnSe_6 за кімнатної температури. Значення представлені у табл. 3.4

Таблиця 3.4

Міжатомні відстані у β - Ag_8SnSe_6 за кімнатної температури

пари атомів	відстань, Å	пари атомів	відстань, Å	пари атомів	відстань, Å
Ag1–Se1	2,622(7)	Ag3–Se1	2,800(10)	Ag5–Se2	2,888(11)
Ag1–Se3	2,751(6)	Ag3–Se2	2,704(5)	Ag5–Se3	2,557(11)
Ag1–Se4	2,663(6)	Ag3–Se5	2,538(10)	Ag5–Se4	2,583(14)
Ag2–Se1	2,786(6)	Ag4–Se1	2,739(8)	Sn–Se1	2,479(5)
Ag2–Se2	2,869(10)	Ag4–Se4	2,717(13)	Sn–Se2	2,583(9)
Ag2–Se4	2,755(7)	Ag4–Se5	2,603(9)	Sn–Se3	2,484(8)
Ag2–Se5	2,627(8)				

Метод рентгеноструктурного аналізу був також застосований для визначення структури тонкої плівки аргіродиту Ag_8SnSe_6 . У режимі пропускання (Transmission mode) отримана дифрактограма показує наявність сполуки Ag_8SnSe_6 , проте через аморфність скляної підкладки отримуємо значну її складову, що накладається та перекриває піки аргіродиту. Тому було проведено зйомку у режимі на відбиття (Reflection Mod) у геометрії Брега-Бретано. На відміну від попереднього режиму, через комплектацію дифрактометра вдається проводити вимірювання починаючи з $25^\circ 2\theta$.

На рис. 3.3 представлено отриману дифрактограму тонкої плівки аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Результати обробки дифрактограми показали, що отримана плівка є аргіродитом Ag_8SnSe_6 β -модифікації та належить, як і полікристалічний зразок, до орторомбічної сингонії (просторова група $Pmn2_1$) (№ 31). Параметри кристалічної ґратки плівки Ag_8SnSe_6 представлені у табл. 3.5.

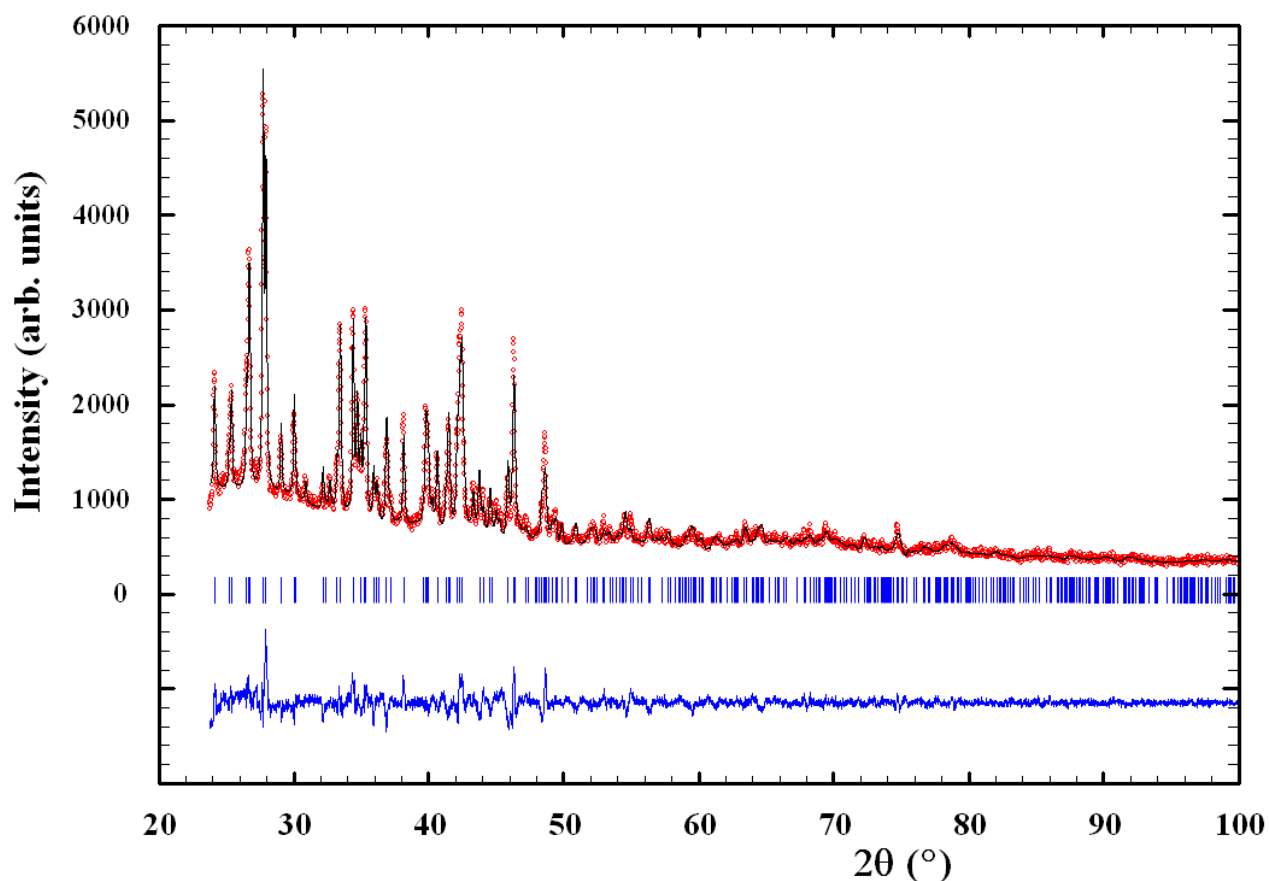


Рис. 3.3. Експериментальна та розрахована рентгенівські дифрактограми плівки Ag_8SnSe_6 (збудження $\text{CuK}\alpha_1$). Експериментальні дані (кола) та розрахунковий профіль (суцільна лінія через кола) подані з розрахованими позиціями Брега (вертикальні лінії) та різницева крива (нижня суцільна лінія).

Таблиця 3.5

Параметри кристалічної ґратки плівки Ag_8SnSe_6

Параметр	Значення
$a, \text{Å}$	7,9081(6)
$b, \text{Å}$	7,8189(7)
$c, \text{Å}$	11,0464(9)
$V, \text{Å}^3$	683,03(10)

Порівнюючи отримані значення параметрів для плівки Ag_8SnSe_6 можна побачити добре узгодження з параметрами отриманими для полікристалічного аргіродиту.

3.2. Зонно-енергетична структура Ag_8SnSe_6

Важливою фундаментальною характеристикою сполуки є інформація про її електронну структуру. Вона дозволяє встановити значення ширини забороненої зони матеріалу, показати положення дна зони провідності та вершини валентної зони, що дозволить встановити тип оптичних переходів, що проявлятимуться у сполуці. Крім того, такі дослідження дозволяють встановити якими саме оболонками атомів формуються зона провідності та валентні зони та встановити їх положення на енергетичному спектрі.

3.2.1. Розрахунок в наближенні функціоналу локальної густини

Експериментальні та розраховані значення рівноважних параметрів елементарної комірки β -фази кристала Ag_8SnSe_6 наведено у табл. 3.6. Для визначення координат атомів знайдено таку конфігурацію координат, за якої повна енергія комірки мінімальна. У табл. 3.7 подано експериментальні [67] координати атомів в елементарній комірці β - фази кристала Ag_8SnSe_6 порівняно з відповідними значеннями, розрахованими теоретично.

Таблиця 3.6

Експериментальні та рівноважні розрахункові параметри структури кристалів β - фази кристала Ag_8SnSe_6

Параметри	Експеримент	Теоретичні розрахунки
$a, \text{Å}$	7,89052	7,824
$b, \text{Å}$	7,78976	8,047
$c, \text{Å}$	11,02717	11,363
$V, \text{Å}^3$	677,78784	715,394
E_0, eV	–	-19760.87

Таблиця 3.7

Експериментальні [67] та теоретичні відносні координати атомів в елементарній комірці β - фази кристала Ag_8SnSe_6

Ато м	№	x/a		y/b		z/c	
		Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.
Se	1	0,2378	0,229135	0,7566	0,760069	0,8981	0,882222
Se	2	0,2622	0,270865	-0,7566	-0,76007	1,3981	1,382222
Se	3	0,7578	0,729135	-0,7566	-0,76007	1,3981	1,382222
Se	4	-0,2378	-0,22914	0,7566	0,760069	0,8981	0,882222
Se	5	0,0	0,0	0,9890	0,99112	0,6637	0,647728
Se	6	0,0	0,0	0,5068	0,490225	0,6598	0,645817
Se	7	0,0	0,0	0,8102	0,801164	0,2501	0,251742
Se	8	0,0	0,0	0,2894	0,300326	0,9931	0,993872
Se	9	0,5	0,5	-0,9890	-0,99112	1,1637	1,147728
Se	10	0,5	0,5	-0,5068	-0,49023	0,1598	1,145817
Se	11	0,5	0,5	-0,8102	-0,80116	0,7501	0,751742
Se	12	0,5	0,5	-0,2894	-0,30033	1,4931	1,493872
Ag	1	0,1970	0,196137	0,5346	0,529260	0,2763	0,267096
Ag	2	0,1966	0,197735	0,1043	0,111791	0,8637	0,858365
Ag	3	0,1922	0,205854	0,1546	0,181198	0,1623	0,147554
Ag	4	0,3030	0,303863	-0,5346	-0,52926	0,7763	0,767096
Ag	5	0,3034	0,302265	-0,1043	-0,11179	1,3637	1,358365
Ag	6	0,3078	0,294146	-0,1546	-0,18120	0,6623	0,647554
Ag	7	0,6970	0,696137	-0,5346	-0,52926	0,7763	0,767096
Ag	8	0,6966	0,697735	-0,1043	-0,11179	1,3637	1,358365
Ag	9	0,6922	0,705854	-0,1546	-0,1812	0,6623	0,647554
Ag	10	-0,1970	-0,19614	0,5346	0,529260	0,2763	0,267096
Ag	11	-0,1966	-0,19774	0,1043	0,111791	0,8637	0,858365
Ag	12	-0,1922	-0,20586	0,1546	0,181198	0,1623	0,147554

Ag	13	0,0	0,0	0,6197	0,627639	0,0507	0,045768
Ag	14	0,0	0,0	0,7192	0,716375	0,4845	0,477991
Ag	15	0,5	0,5	-0,6197	-0,62764	0,5507	0,545768
Ag	16	0,5	0,5	-0,7192	-0,71638	0,9845	0,977991
Sn	1	0,0	0,0	0,2505	0,240845	0,5211	0,507008
Sn	2	0,5	0,5	-0,2505	-0,24085	1,0211	1,007008

Використовуючи отримані теоретичні параметри ґратки проведено обчислення зонної структури β - фази кристала Ag_8SnSe_6 у рівноважному стані із застосуванням ультратрам'яких псевдопотенціалів Вандербілта електрон-іонної взаємодії та певних апроксимацій для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів, а саме наближення локальної густини (LDA) [201] та узагальнено градієнтної апроксимації (GGA) [169]. Для опису псевдохвильових функцій використано базис плоских хвиль. При цьому максимальна кінетична енергія врахованих плоских хвиль $\frac{1}{2} |k+G|^2$ становила 300 еВ.

Після визначення самоузгодженого потенціалу, для отримання зонно-енергетичних діаграм, значення енергій протабульовано в точках, локалізованих на гранях і на високосиметричних лініях незвідної однієї восьмої частини зони Бріллюена (рис. 3.4).

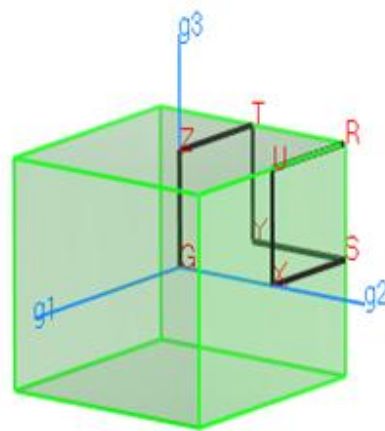


Рис. 3.4. Схематична структура зони Бріллюена для β - фази кристалу Ag_8SnSe_6 : g_1 , g_2 , g_3 – вектори зворотної ґратки.

Аналіз показує, що зони, які формують заборонений проміжок, виявляють досить слабку дисперсію, за винятком напрямків до центру зони Бріллюена. Найменші енергетичні проміжки забороненої зони локалізовані в центрі зони Бріллюена (точка Γ). Отже, кристал характеризується прямою забороненою зоною.

Ширина забороненої зони в результаті розрахунків із використанням наближення LDA становить $E_g = 0,765$ еВ, а у наближенні GGA – $E_g = 0,705$ еВ. Ці значення отримано з використанням оператора Scissors, який для LDA становить 0,7 еВ, а для GGA – 0,6 еВ.

Усереднене значення ширини забороненої зони E_g становить 0,82 еВ [67, 49]. Порівнюючи теоретичні результати з літературними експериментальними даними бачимо, що розрахунки в наближеннях LDA і GGA для кристала занижують значення ширини забороненої зони. У зв'язку з цим можна припустити, що реальні значення ширини забороненої зони для кристала виявляться дещо вищими за величини, розраховані в рамках наближення GGA.

На рис. 3.5 та 3.6 зображено повну зонну енергетичну діаграму β - фази кристала Ag_8SnSe_6 уздовж високосиметричних ліній тетрагональної зони Бріллюена. Тут енергія відрахована від рівня Фермі. Відомо, що залежність густини станів, інтеграла по першій зоні Бріллюена, відповідає залежності власних значень всіх k -векторів уздовж шляху по першій зоні Бріллюена – енергетичного спектра. Наявність піків на залежності густини станів означає, що певні k -вектори мають однакові власні значення, тобто криві на залежності зонної структури перетинаються, або мають однакові значення енергії. З порівняння діаграм стану (рис. 3.5, 3.6) з енергетичним розподілом густини станів, перетин декількох кривих на зонно-енергетичній діаграмі відповідає положенням основних піків на графіку залежності густини станів.

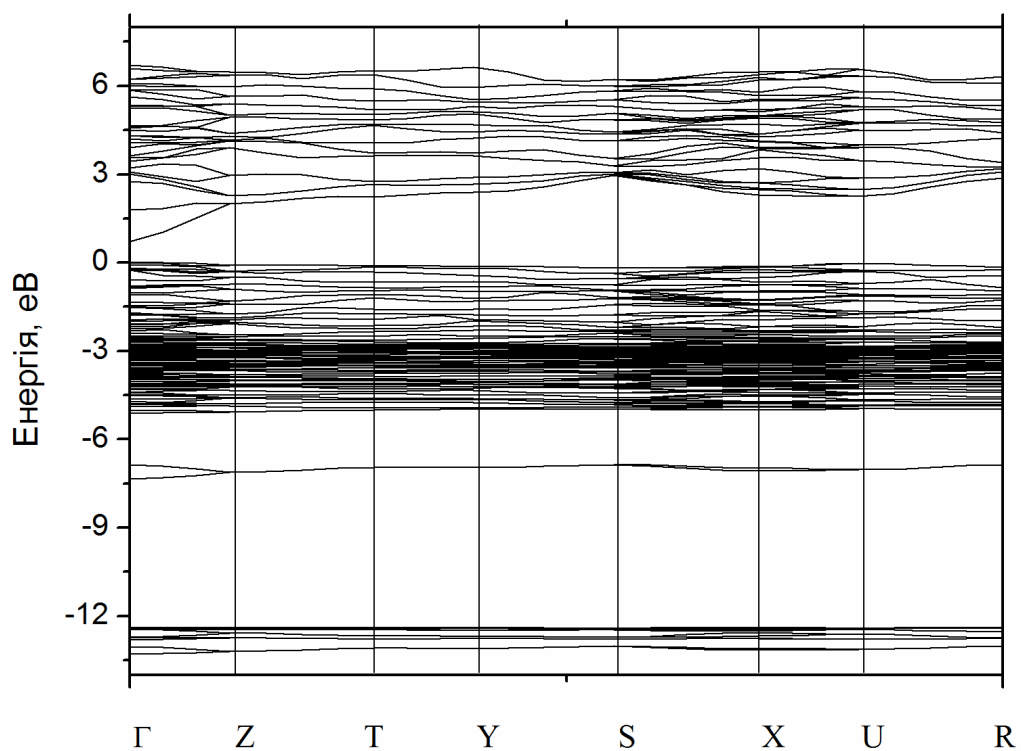


Рис. 3.5. Зонно-енергетична діаграма, розрахована з використанням обмінно-кореляційного потенціалу GGA та оператора Scissors.

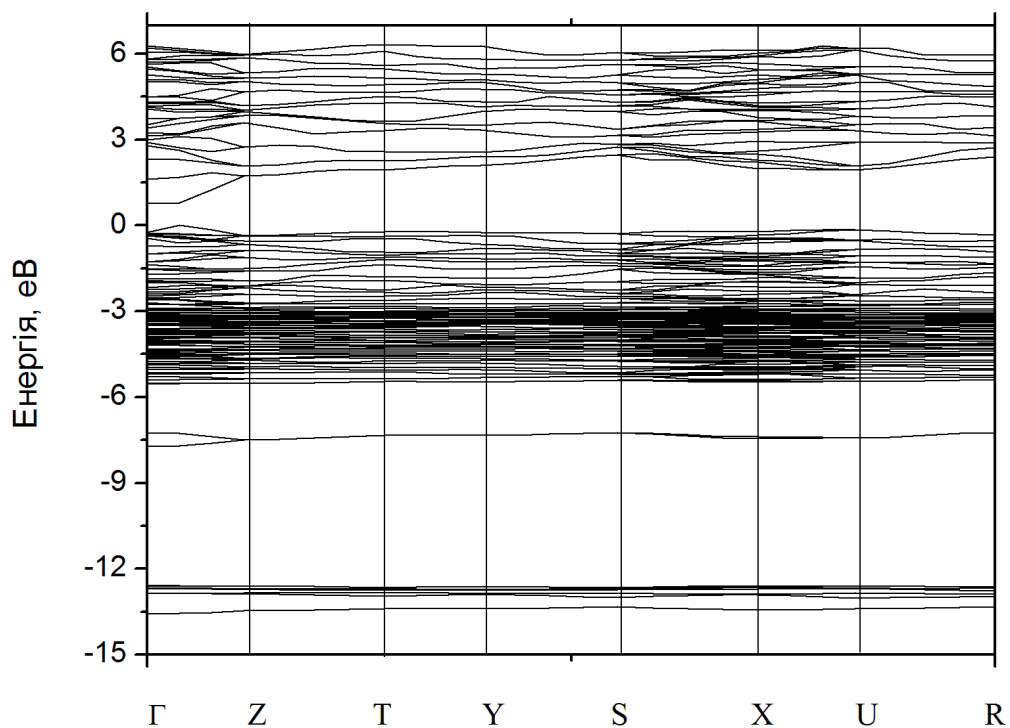


Рис. 3.6. Зонно-енергетична діаграма, розрахована з використанням обмінно-кореляційного потенціалу LDA та оператора Scissors.

Зонна структура складається з кривих, що визначають власні значення кожного з k -векторів уздовж шляху по першій зоні Бріллюена, власні значення кількох з них визначають рівень енергії Фермі $E_F = 7,99$ eВ.

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей до функції повної густини станів (рис. 3.7), а також парціальних внесків окремих зон до електронної густини дав змогу визначити генезис валентних зон кристала. Найнижчі зони, розміщені поблизу -13 eВ, зумовлені перемішанням s - станів Se та Sn.

Наступні валентні зони, розміщені поблизу -7 eВ, сформовані p -станами Se та Sn. Формування зон в околі енергетичних відміток від -6 до $-0,5$ eВ для зразка значною мірою походить уже від d - орбіталей Ag.

У всьому k -просторі згадані зони пов'язані з p - станами електронів аргентуму, селену та стануму із "підмішуванням" s - станів.

Стани дна зони провідності в основному складаються з p -орбіталей Ag із вкладом p -орбіталей Se та Sn.

Також на основі отриманих значень параметрів кристалічної ґратки та використовуючи методику, за допомогою якої було розраховано зонно-енергетичну структуру, було побудовано кристалічну структуру аргіродиту Ag_8SnSe_6 у β - модифікації. Отримані результати у площині YZ представлені на рис. 3.8.

На рис. 3.8, окрім структури, показано основні з'єднання атомів з яких складається аргіродит та позначено їх міжатомні відстані. Можна побачити, що атоми Se знаходяться ближче до атомів Sn та Ag в порівнянні з відстанями, які утворюються при зв'язках Sn–Ag та Ag–Ag, що є дещо віддаленими [15].

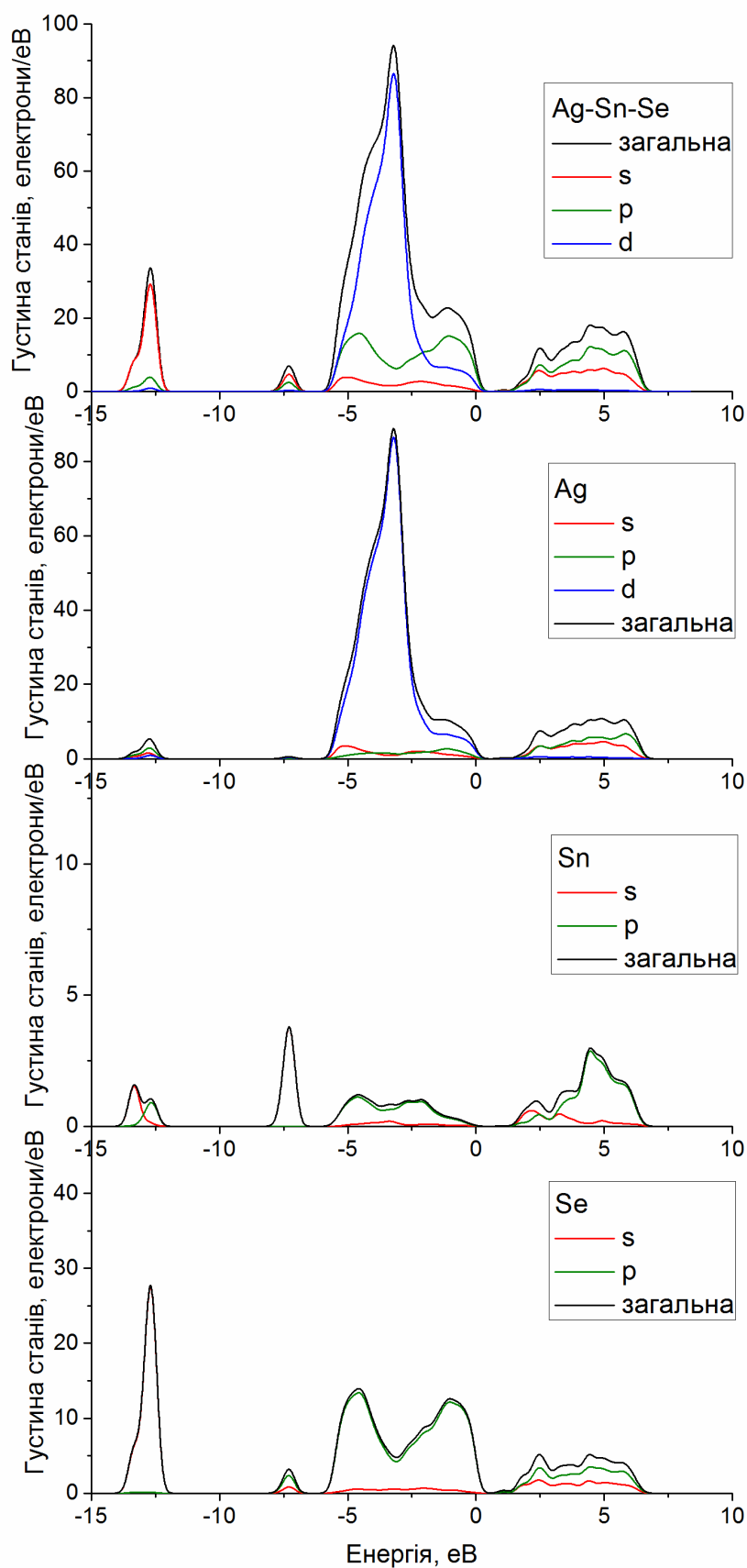


Рис. 3.7. Енергетичний розподіл парціальних внесків окремих орбіталей та повної густини станів окремих іонів Se, Sn, Ag та їх спільної комбінації до зонної структури β -фази кристала Ag_8SnSe_6 .

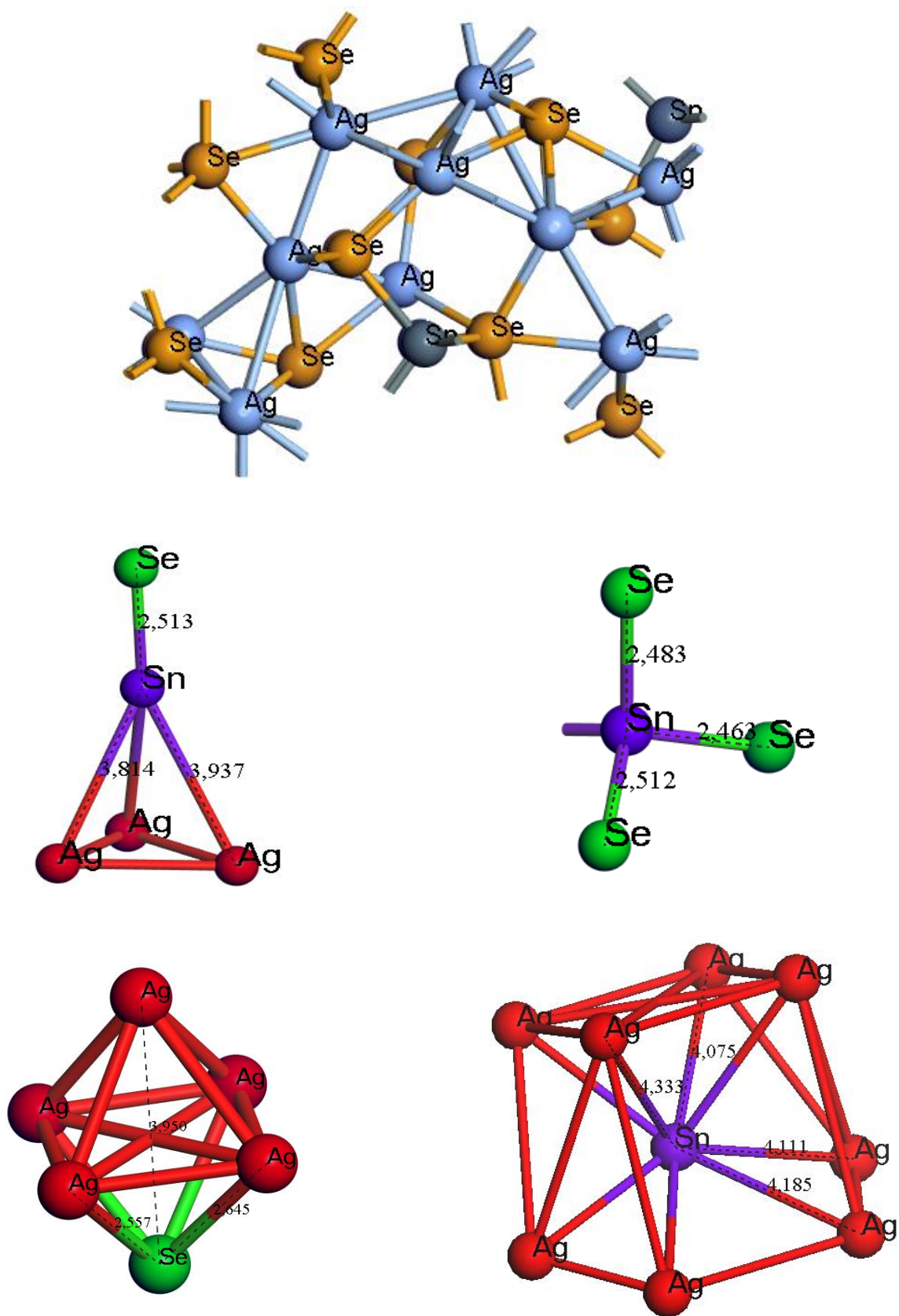


Рис. 3.8. Проекція кристалічної структури β - Ag_8SnSe_6 в YZ площині та основні з'єднання атомів сполуки.

3.2.2. Розрахунок методом приєднаних проекційних хвиль

Ми припускаємо, що $4d$ електрони Ag можуть бути локалізованими у вузьких енергетичних смугах валентної зони. Застосування локального обмінно-кореляційного потенціала до такої системи є сумнівним і може приводити до завищеного положення зонних енергій $E_{4d}(\mathbf{k})$ та до значень ширини забороненої зони $E_g \leq 0$. Так, у праці [202] виявлено, що обмінно-кореляційний потенціал без сильних кореляцій приводить до металевої електронної структури кристала CdO. Врахування кореляцій привело до доброго зіставлення прямих і непрямих міжзонних щілин з експериментом. У працях [202, 203] також виявлено значний вплив сильних кореляцій d електронів домішок перехідних $3d$ елементів на електронну структуру кристалів CdO та AlN.

Розрахунки були виконані з трьома значеннями параметра α , а саме: 0,0; 0,25 та 0,33. Автори [173, 174] рекомендують значення $\alpha = 0,25$.

Електронний енергетичний спектр аргіродиту зображений на рис. 3.9, 3.10. Результати, отримані з використанням обмінно-кореляційного потенціалу у варіанті GGA, який отримується при застосуванні коефіцієнта $\alpha = 0$, представлені на рис. 3.9. В цьому випадку з спектра можна оцінити значення ширини забороненої зони кристала Ag_8SnSe_6 , яке становить $E_g = 0,05$ eВ. На рис. 3.10 представлені закони дисперсії електронів з врахуванням локальних кулонівських кореляцій $4d$ електронів Ag. Для такого розрахунку у рівнянні (2.18) використано коефіцієнт $\alpha = 0,33$.

Порівнюючи обидва варіанти спектра $E(\mathbf{k})$ представлених на рис. 3.9, 3.10 зауважимо, що врахування сильних кореляцій $4d$ електронів Ag приводить не лише до кількісних, але й до якісних змін параметрів енергетичних зон. Зокрема, ширина забороненої зони кристала Ag_8SnSe_6 в точці Γ першої зони Бріллюена $E_g = 0,66$ eВ, що добре зіставляється з експериментальним значенням $E_g = 0,82$ eВ [49]. Для порівняння, також представлено значення ширини забороненої зони $E_g = 0,54$ eВ, що отримана з використанням параметра $\alpha = 0,25$. Відповідно до розрахунків, аргіродит Ag_8SnSe_6 характеризується прямозонною щілиною Γ – Γ . Верх валентної зони аргіродиту формується p -станами Se, а внизу зони

провідності домінуючими є s -стани Sn, таким чином дозволивим є дипольний міжзонний оптичний перехід s - p . Такий перехід також характеризує значення оптичної щільності кристала.

Порівнюючи рис. 3.9 та 3.10, спостерігається значне перенормування законів дисперсії у валентній зоні. На рис. 3.9 бачимо, нижче рівня Фермі, сукупність електронних станів в інтервалі енергії $0 \text{ eV} \leq E \leq 6 \text{ eV}$.

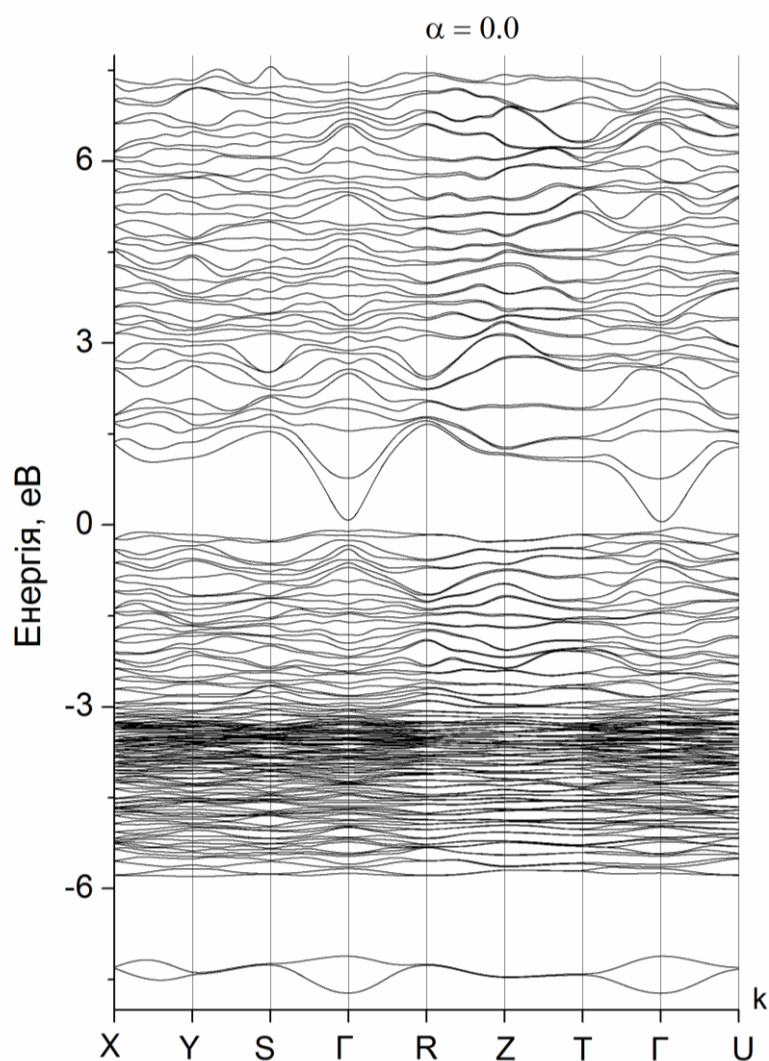


Рис. 3.9. Зонно-енергетична структура кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 розрахована з параметром $\alpha = 0$.

Врахування сильних кореляцій $4d$ електронів Ag приводить до розщеплення цієї широкої смуги електронних станів на дві групи енергетичних зон, що спостерігаються на рис. 3.10. Закони дисперсії, зображені на рис. 3.9 та 3.10,

виявляють значну відмінність електронних енергетичних спектрів, отриманих у звичайному формалізмі GGA ($\alpha = 0$ у рівнянні (2.18)) та з врахуванням сильних кореляцій $4d$ електронів Ag ($\alpha = 0,33$).

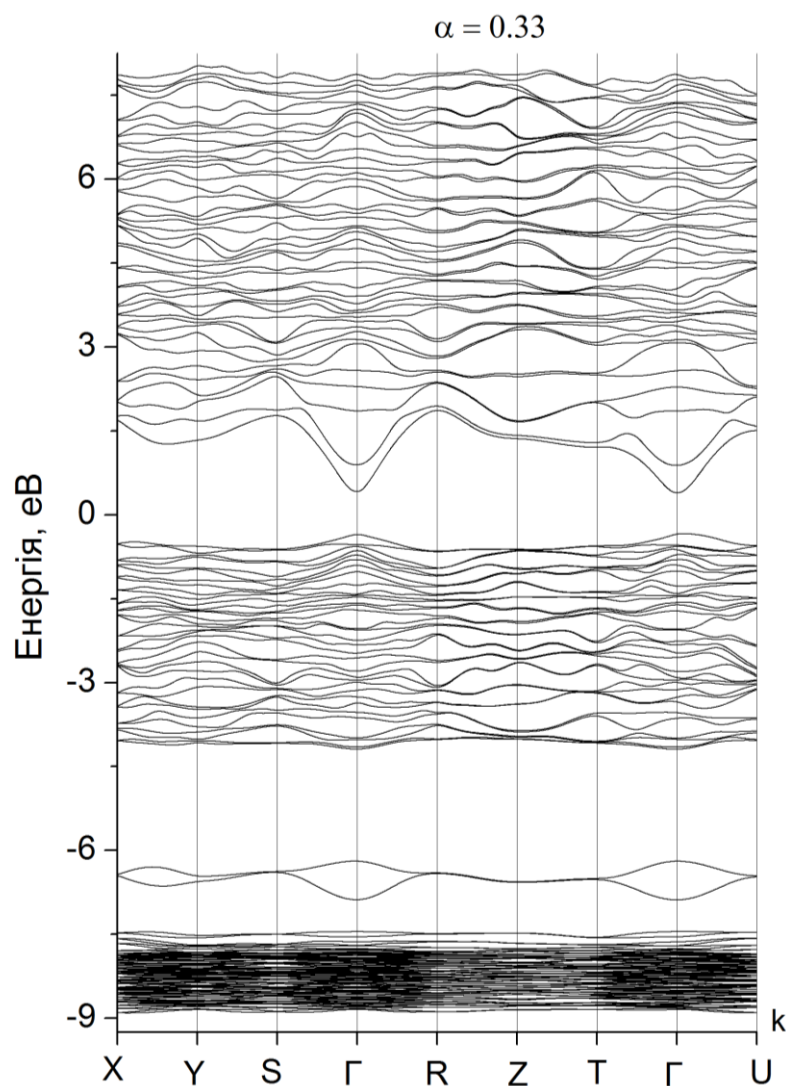


Рис. 3.10. Зонно-енергетична структура кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 розрахована з параметром $\alpha = 0,33$.

Очевидно, що такі значні якісні зміни електронного енергетичного спектра (перехід від рис. 3.9 до рис. 3.10) спричинені тим, що за допомогою відмінного від нуля коефіцієнта α у рівнянні (2.18) для обмінно-кореляційного потенціала частково усувається кулонівська самодія. Часто нехтування такою самодією є

причиною систематичних помилок у розрахунках електронних енергетичних спектрів напівпровідників та діелектриків [204, 205].

На рис. 3.11 можна побачити, що $4d$ електрони Ag характеризуються великими значеннями густини станів і локалізовані у досить вузьких інтервалах енергії. Наближення GGA дає значення ширини цього інтервала $\Delta E_{4d} \approx 3$ еВ. Вилучення самодії за допомогою використання параметра $\alpha = 0,25$ у рівнянні обмінно-кореляційного потенціалу приводить до його помітного зменшення, а саме $\Delta E_{4d} \approx 2$ еВ. Крім того, центр смуги $4d$ електронів Ag зсувається в сторону нижчих енергій приблизно на 3,5 еВ.

На рис. 3.12 представлені парціальні густини електронних станів на атомах Ag та Sn, отриманих зі значенням коефіцієнта змішування обмінно-кореляційного потенціала $\alpha = 0,33$. На рис. 3.13 представлені парціальні густини електронних станів на атомах Se та аргіродиту Ag_8SnSe_6 , отриманих зі значенням коефіцієнта змішування обмінно-кореляційного потенціала $\alpha = 0,33$. Отже, подані криві густин електронних станів отримані в режимі більшого ступеня вилучення самодії локалізованих у вузьких енергетичних зонах $4d$ електронів Ag, порівняно із наведеними на рис. 3.9, 3.10.

Структура парціальних густин станів електронів, зображених на рис. 3.12, 3.13, показує значне домінування у верхній частині валентної зони p - станів Se та Sn. Внесок s - та p - станів Ag в цій області енергій невелика. Тому, верхня частина валентної зони характеризується сильною гібридизацією p - станів Se, Sn та Ag, а також s - станів Ag.

В околі дна зони провідності домінують гібридизовані s - та p - стани Sn та Se. Повна густина електронних станів (рис. 3.13) показує, що $4d$ електрони Ag локалізовані у досить вузьких енергетичних зонах. Саме вони і є підсистемою сильно скорельованих електронів. Тому, відповідно до них і потрібно застосовувати рівняння (2.18) з відмінним від нуля коефіцієнтом змішування α обмінно-кореляційного потенціала в теорії GGA та обмінного потенціала в наближенні Хартрі-Фока [16].

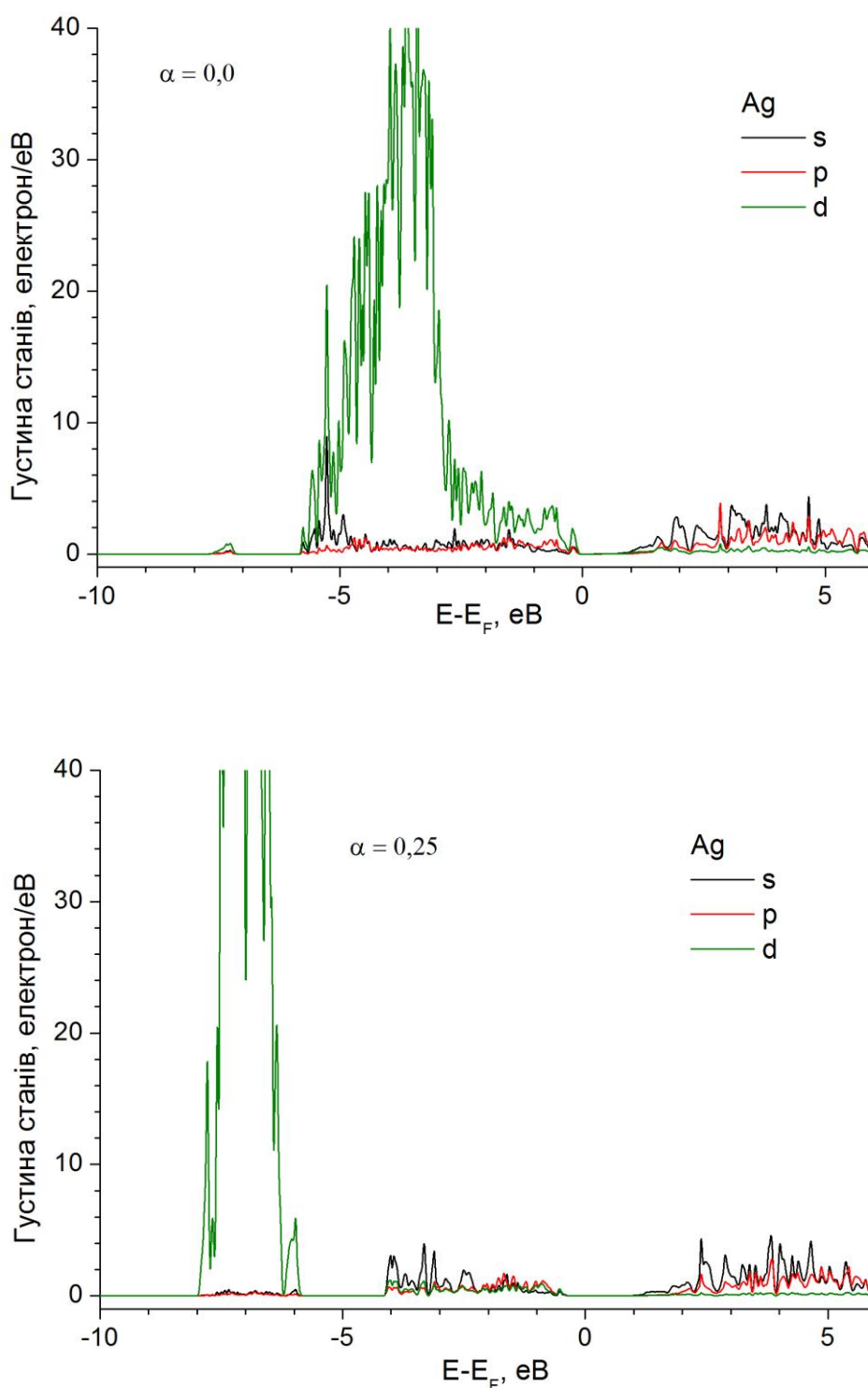


Рис. 3.11. Парціальні густини електронних станів в аргіродиті на атомах Ag, отримані у підході GGA ($\alpha = 0$) (а) та з врахуванням сильних кореляцій $4d$ електронів Ag ($\alpha = 0,25$) (б).

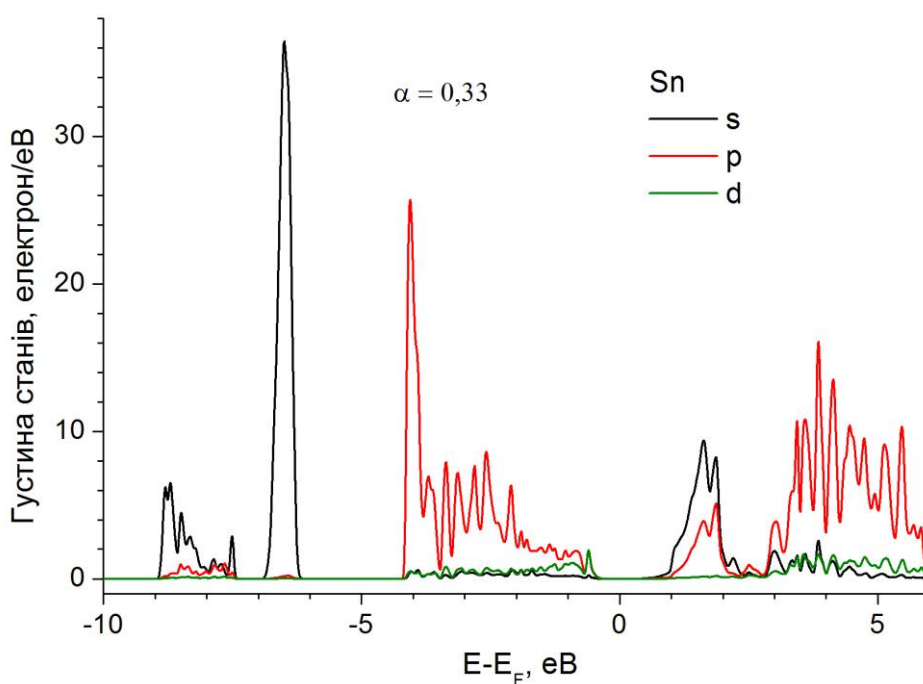
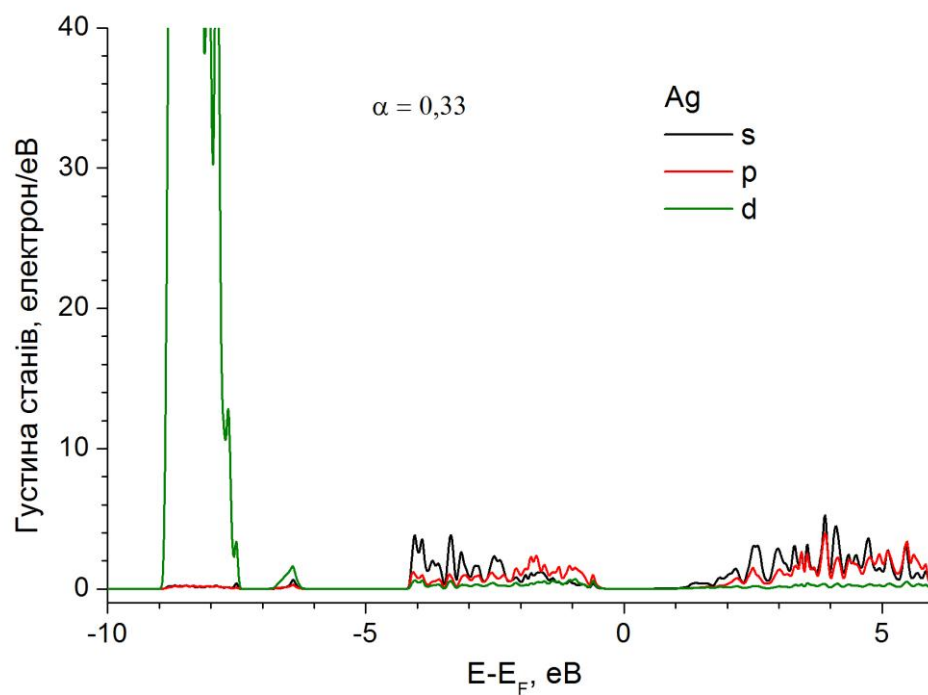


Рис. 3.12. Парціальні густини електронних станів в аргіродиті Ag_8SnSe_6 для атомів Ag та Sn, з урахуванням сильних кореляцій $4d$ електронів Ag ($\alpha = 0,33$).

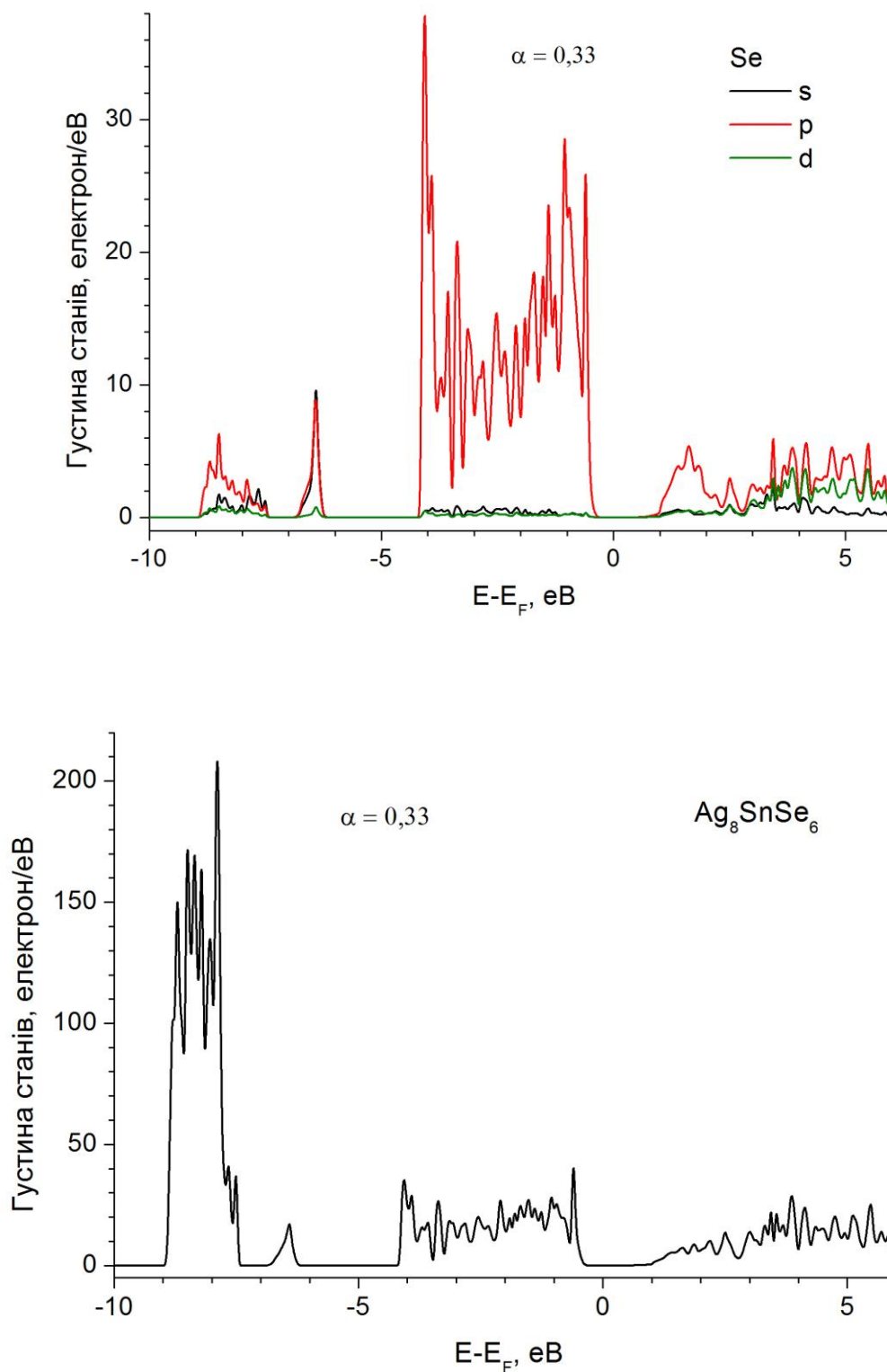


Рис. 3.13. Парціальні густини електронних станів атома Se та повна густина станів у кристалі аргіродиту Ag_8SnSe_6 з врахуванням сильних кореляцій $4d$ електронів Ag ($\alpha = 0,33$).

3.3. Фононні моди β - Ag_8SnSe_6

Дослідження фононних спектрів аргіродиту до цього часу не проводилося. Тому проведено теоретико-груповий аналіз β - Ag_8SnSe_6 для встановлення рівнянь характеристик представлення коливань та визначення правил відбору для фононних спектрів аргіродиту.

Величина хвильового вектора світлової хвилі $k \sim \lambda^{-1}$ набагато менша порівняно з розмірами зони Бріллюена ($\sim a^{-1}$), а фононні спектри першого порядку обмежуються збудженням коливних мод, що є близькими до центра зони Бріллюена. Тому при проведенні дослідження фононних спектрів можна обмежитись Γ -точкою ($k = 0$). В цьому випадку важливим є знання точкових груп досліджуваного аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Зокрема найбільший теоретичний, а також експериментальний інтерес представляють фононні спектри першого порядку.

Моди у Γ -точці зони Бріллюена – це фундаментальні нормальні коливання, при яких відбувається зміщення у фазі всіх конгруентних атомів ґратки. Тому для проведення класифікації мод достатньо взяти за основу примітивну комірку кристала [206].

Встановлено, що кристал β - Ag_8SnSe_6 належить до просторової групи симетрії - $Pmn2_1$.

Для такого кристалу характерними будуть наступні операції:

$$h_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ – тотожне перетворення;}$$

$$h_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ – поворот навколо } (0,0,1) \text{ на } 180^\circ;$$

$$h_{26} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ – відображення в площині } (1,0,0);$$

$$h_{27} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ – відображення в площині } (0,0,1).$$

Фактор-група гратки β - Ag_8SnSe_6 є ізоморфною точкової групі C_{2v} з порядком $h = 4$.

Для встановлення позначень введено наступні базисні вектори \vec{a}_i , які визначатимуть елементарну комірку:

$$\vec{a}_1 = (2\tau, 0, 0), \vec{a}_2 = (0, 2\tau, 0) \text{ та } \vec{a}_3 = (0, 0, 2\tau)$$

Елементарна комірка аргіродиту містить 30 атомів, відповідно фононний спектр β - Ag_8SnSe_6 складається з 90 гілок (по 3 гілки для кожного з атомів комірки). Три з яких – акустичні, у випадку, коли $k \rightarrow 0$ та частота $\omega \rightarrow 0$. Решта 87 гілок є оптичними.

Враховуючи, результати експериментального дослідження кристалу β - Ag_8SnSe_6 представимо розташування іонів в елементарній комірці, так як зображено в табл. 3.8.

Таблиця 3.8

Положення атомів в елементарній комірці

Атом	W [207]	(x,y,z)
Sn	2a	$(0, \frac{\tau}{2}, \tau_z)$
Ag (1)	4b	$(\frac{2\tau}{5}, -v, V), (\frac{2\tau}{5}, \frac{\tau}{5}, u), (v, \frac{2\tau}{3} - v, \gamma)$
Ag (2)	2a	$(0, \frac{4\tau}{3}, 0), (0, \frac{3\tau}{2}, \tau_z)$
Se (1)	4b	$(\frac{\tau}{2}, \frac{3\tau}{2}, \frac{9\tau_z}{5})$
Se (2)	2a	$(0, 2\tau, \frac{4\tau_z}{3}), (0, \tau, \frac{4\tau_z}{3}), (0, \frac{8\tau}{5}, \frac{\tau_z}{2}), (0, \frac{2\tau}{3}, 0)$

Знаючи операції просторової групи та перевіривши груповий закон множення можна задати вектор непримітивної трансляції:

$$\vec{v}_\alpha = (0, 0, 0) \quad (3.1)$$

для усіх операцій.

В табл. 3.9 представлені характери незвідних представлень, де кожен елемент групи складає клас та подані правила відбору.

Таблиця 3.9

Характери незвідних представлень $Pmn2_1$

$C_{2v} = Pmn2_1$	E	C_2	σ_v	σ_v''	Правила відбору		
	h_1	h_4	h_{26}	h_{27}			
A_1	+1	+1	+1	+1	z	x^2, y^2, z^2	
B_1	+1	-1	+1	-1	x	R_y	xz
A_2	+1	+1	-1	-1		R_z	xy
B_2	+1	-1	-1	+1	y	R_x	yz
M	90	0	14	0			

При формуванні симетрійної теоретико-групової класифікації фононних мод використовуючи стандартну методику [178] обчислено характери вібраційного представлення Γ_v , що відповідають коливанням комірки як єдиного цілого. Аналізуючи акустичні моди, встановлено число інваріантних (нерухомих) частинок, що рівне $N = 1$, тобто об'єктом дослідження є примітивна комірка як єдине ціле. Тому, для симетрійної операції R характер представлення можна подати у вигляді:

$$\chi_\alpha(R) = \pm 1 + 2\cos\theta_R \quad (3.2)$$

Для загального обчислення характерів представлень Γ_v необхідно кожній операції R встановити певне число інваріантних атомів N_R у елементарній комірці та помножити його на відповідний коефіцієнт парціального внеску.

$$\chi_v(R) = N_R(\pm 1 + 2\cos\theta_R) \quad (3.3)$$

Отримані результати для гратки β -Ag₈SnSe₆ подані в табл. 3.10.

Таблиця 3.10

Характери представлень χ_v і χ_a

β -Ag ₈ SnSe ₆	E	C ₂	σ_v	σ_v''
N_R	30	0	14	0
χ_v	90	0	14	0
χ_a	3	-1	1	1

Можна побачити, що представлення χ_v і χ_a є звідними. В свою чергу розклад за характерами незвідних представлень Γ_i фактор-групи здійснюється наступними співвідношеннями:

$$\alpha_{v,i} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_v(R) \chi_i(R),$$

$$\alpha_{a,i} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_a(R) \chi_i(R) \quad (3.4)$$

де коефіцієнти розкладу, подані у табл. 3.11 та вказують на кількість та типи усіх фононних мод ($a_{v,i}$) в тому числі і акустичних ($a_{a,i}$) [5].

Таблиця 3.11

Коефіцієнти розкладу представлень Γ_v і Γ_a

β - Ag ₈ SnSe ₆	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂
a_i	26	26	19	19
a_a	1	1	0	1

Таким чином, за допомогою теоретико-групового аналізу можна встановити наступну класифікацію коливних мод ґратки β - Ag₈SnSe₆:

$$\Gamma_v = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2 \quad (3.5)$$

$$\Gamma_{\text{ак.}} = A_1 + B_1 + B_2 \quad (3.6)$$

$$\Gamma_{\text{опт.}} = 25A_1 + 25B_1 + 19A_2 + 18B_2 \quad (3.7)$$

В цьому розкладі: A_1 – повно симетричне представлення, тобто симетрія відносно всіх представлень; A_2 – симетричний, щодо осі C_2 , антисиметрична щодо σ'_v, σ''_v ; B_1 та B_2 – антисиметричні щодо C_2 , симетрія/антисиметрія щодо площин σ'_v, σ''_v .

Акустичні гілки формують фононні моди, що відповідають трансляціям. Оптичні моди, згідно розкладу (3.7), відповідають сукупності нормальних коливань.

Згідно теорії груп, стандартні правила відбору для фононних спектрів визначаються симетрійними властивостями перетворень хвильових функцій початкового та прикінцевого станів при застосуванні операції симетрії точкової групи кристала.

Таким чином, коливання будуть активними в інфрачервоних спектрах поглинання, коли їх тип симетрії співпадає із типом симетрії хоча б однієї компоненти дипольного моменту.

Активними в спектрах комбінаційного розсіювання, будуть коливання, при типі симетрії який співпадає з типом симетрії хоча б однієї компоненти дипольного тензора поляризованості.

Мовою теорії груп, квантові переходи будуть дозволеними і запишуться у вигляді формул:

$$\Gamma_i \times \Gamma_\mu \supset \Gamma_1 \quad (3.8)$$

для інфрачервоних спектрів (ІЧ-спектри), та

$$\Gamma_i \times \Gamma_\alpha \supset \Gamma_1 \quad (3.9)$$

для спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС).

де Γ_i – незвідне представлення фактор-групи, яке відповідає симетрії фононної хвильової функції i -ої фононної гілки $\omega_i(k)$, Γ_1 – повно симетричне одиничне представлення [208].

Тобто, представлення Γ_i активні в спектрах ІЧ поглинання, якщо:

$$\frac{1}{\hbar} \sum_R (\pm 1 + 2\cos\theta_R) \alpha_\alpha(R) \neq 0$$

Отже, в спектрах ІЧ-поглинання будуть активними тільки моди A_1, B_1, B_2 .

В спектрах КРС фононні коливання будуть активні, якщо:

$$\frac{1}{\hbar} \sum_R [2\cos\theta_R (\pm 1 + 2\cos\theta_R)] \alpha_\alpha(R) \neq 0$$

В результаті чого у спектрах КРС активними будуть коливання $A_1(z), A_2, B_1(x), B_2(y)$.

З табл. 3.9 можна представити трансляційні коливання:

$$\Gamma_T = A_1 + B_1 + B_2$$

а обертові коливання, будуть представлені наступним чином:

$$\Gamma_R = B_1 + A_2 + B_2$$

З представлень Γ_T і Γ_R можна отримати симетрію нормальних коливань:

$$\Gamma_o = 25A_1 + 24B_1 + 18A_2 + 17B_2$$

Симетрія компонентів дипольного моменту та симетрія відповідних трансляцій збігається. Із таблиці характерів незвідних представлень знаходимо:

$$\Gamma_\mu = A_1 + B_1 + B_2$$

Характери зображення Γ_α знаходять за формулою [208]:

$$\chi_\alpha(R) = 2\cos\theta_R(\pm 1 + 2\cos\theta_R)$$

Для групи $C_{2v} = Pmn2_1$ характери $\chi_\alpha(R)$ наведені в табл. 3.12.

Таблиця 3.12

Характери зображення Γ_α

C_{2v}	E	C₂	σ_v'	σ_v''
$2\cos\theta_R$	2	-2	2	2
E	6	2	2	2

Розклавши Γ_α за характерами незвідних представлень групи $Pmn2_1$ одержуємо:

$$\Gamma_\alpha = 3A_1 + B_1 + A_2 + B_2$$

При визначенні симетрії компонент тензора поляризованості використаємо наступні матричні елементи:

$$A_1 = \begin{pmatrix} a_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & a_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz} \end{pmatrix} \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & a_{xy} & 0 \\ a_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$B_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ a_{zx} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{yz} \\ 0 & a_{zy} & 0 \end{pmatrix}$$

Знаючи симетрію компонент дипольного моменту (Γ_μ) і знаючи активні коливання в ІЧ- спектрах, при яких змінюється будь-яка компонента дипольного моменту, можна показати, фундаментальні коливання, що будуть проявлятися в ІЧ- спектрах. Для досліджуваної нами групи компоненти дипольного моменту мають симетрію A_1 , B_1 і B_2 , тому в ІЧ- спектрах будуть активними всі коливання з такою симетрією (66 фундаментальних коливань).

В спектрах КРС будуть проявлятися коливання, симетрія яких збігається з симетрією компонент тензора поляризованості. Для аргіродиту β - Ag_8SnSe_6 в спектрах комбінаційного розсіювання (КРС) будуть проявлятися всі 87 фундаментальних коливань.

Коливання типу B_1 і B_2 антисиметричні відносно осі C_2 . Це означає, що x , або y однозначно відмінні від нуля, тому похідні від них матимуть певне значення. Відповідно в інфрачервоному спектрі інтенсивними повинні бути саме коливання типу B_1 і B_2 .

Інтенсивність коливань типу A_1 , що є також дозволені в ІЧ- спектрах, також повинна бути порівняно високою, оскільки при коливаннях цієї симетрії змінюється компонента дипольного моменту m_z . Таким чином, усі фундаментальні коливання, що проявляються в ІЧ спектрах, повинні бути інтенсивні [12].

Інтенсивність піків у спектрах КРС можна описати формулою:

$$I_{\text{кр}} = I_0 \frac{\omega^4}{4\pi c^3} a_{ij}^2$$

Отже у спектрі комбінаційного розсіювання найбільш інтенсивними будуть повносиметричні коливання типу A_1 , які є поляризованими. Інші моди, дозволені в спектрах КРС, порівняно з A_1 будуть слабшими.

Теоретичні розрахунки фононного спектра проводились за допомогою методик описаних в роботах [168, 209, 210]. Обмінно-кореляційний потенціал описувався з використанням методу узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) та параметризацією Пердью-Бурке-Ернзергофа.

Розраховані криві дисперсії фононів для кристала β - Ag_8SnSe_6 (рис. 3.14).

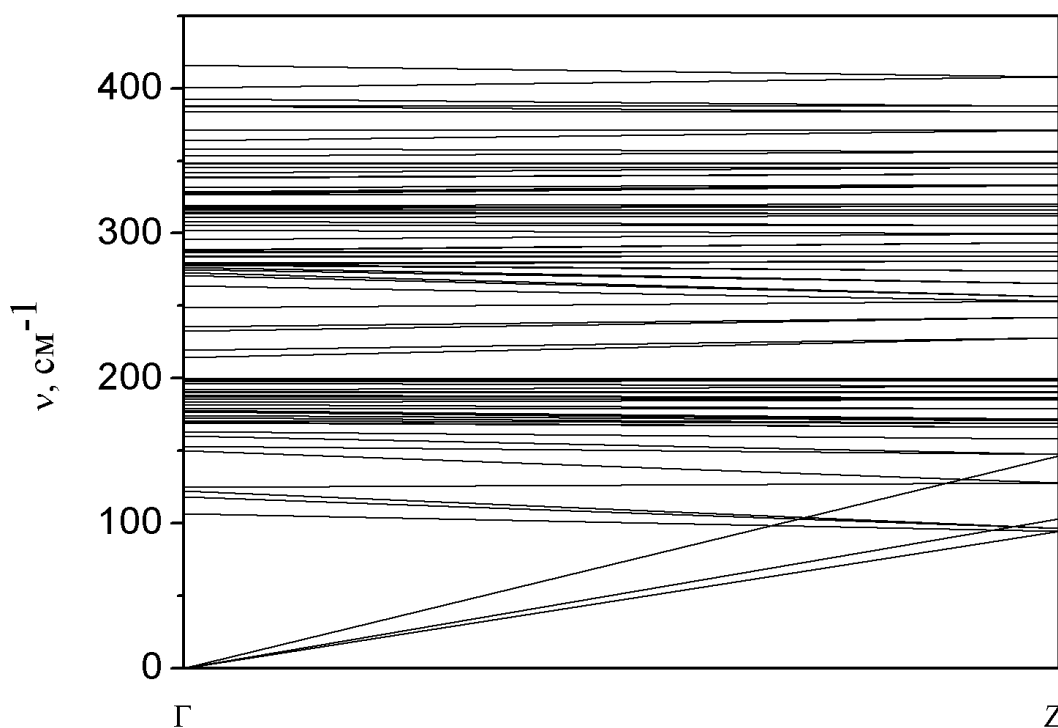


Рис. 3.14. Фононний спектр аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

На спектрі проявляється 90 гілок, як уже зазначалось, що відповідають 30 атомам елементарної комірки аргіродиту β - Ag_8SnSe_6 . Три нижні гілки відповідають акустичним коливанням, а усі інші є оптичними. Отримані під час розрахунку частоти фононів у Γ -точці зони Бріллюена, представлені у табл. 3.13 із

позначенням типів нормальних коливань, що відповідають цим модам. Показано також активність кожної моди у спектрах комбінаційного розсіяння та ІЧ-спектрах.

Таблиця 3.13

Частоти фононів у центрі зони Бріллюена та відповідні їм коливні моди, що проявляються в ІЧ-спектрах та СКР

№	Частота, см ⁻¹	Мода	ІЧ	КРС	№	Частота	Мода	ІЧ	КРС
1	0	A ₁	-	-	46	278,505	A ₂	-	+
2	0,004	B ₁	-	-	47	278,514	B ₁	+	+
3	0,006	B ₂	-	-	48	279,626	B ₂	+	+
4	106,681	A ₁	+	+	49	283,612	B ₁	+	+
5	118,084	A ₁	+	+	50	284,129	A ₂	-	+
6	122,241	B ₁	+	+	51	286,374	B ₂	+	+
7	124,545	A ₂	-	+	52	286,855	A ₂	-	+
8	149,942	B ₁	+	+	53	288,195	A ₁	+	+
9	152,916	B ₂	+	+	54	288,645	B ₁	+	+
10	160,184	A ₁	+	+	55	295,806	B ₂	+	+
11	162,954	B ₁	+	+	56	302,097	A ₁	+	+
12	163,251	A ₂	-	+	57	305,034	B ₁	+	+
13	169,145	A ₂	-	+	58	308,126	A ₂	-	+
14	169,902	A ₁	+	+	59	310,613	A ₂	-	+
15	170,520	B ₂	+	+	60	310,935	B ₁	+	+
16	172,631	B ₁	+	+	61	313,798	B ₂	+	+
17	174,419	B ₂	+	+	62	314,926	A ₁	+	+
18	176,664	B ₁	+	+	63	315,760	B ₂	+	+
19	177,417	A ₁	+	+	64	315,825	A ₂	-	+
20	177,733	A ₂	-	+	65	317,073	A ₁	+	+

21	179,568	A ₁	+	+	66	317,985	B ₂	+	+
22	181,752	B ₁	+	+	67	318,921	A ₂	-	+
23	183,615	A ₂	-	+	68	318,934	B ₁	+	+
24	185,425	B ₂	+	+	69	326,338	B ₂	+	+
25	187,357	A ₂	-	+	70	326,487	A ₂	-	+
26	188,596	B ₁	+	+	71	327,204	B ₁	+	+
27	189,992	B ₂	+	+	72	328,110	A ₂	-	+
28	190,753	A ₁	+	+	73	328,661	A ₁	+	+
29	192,139	B ₁	+	+	74	331,720	B ₂	+	+
30	196,560	A ₁	+	+	75	338,132	A ₁	+	+
31	197,426	B ₂	+	+	76	338,755	B ₁	+	+
32	198,630	A ₁	+	+	77	341,670	B ₁	+	+
33	198,645	B ₁	+	+	78	345,419	A ₁	+	+
34	199,479	A ₂	-	+	79	347,943	A ₂	-	+
35	214,375	B ₂	+	+	80	348,770	B ₂	+	+
36	219,393	A ₁	+	+	81	353,530	A ₁	+	+
37	232,276	B ₁	+	+	82	358,403	B ₁	+	+
38	235,344	B ₁	+	+	83	363,783	B ₁	+	+
39	248,518	A ₁	+	+	84	371,135	A ₁	+	+
40	263,901	A ₁	+	+	85	383,587	B ₁	+	+
41	270,829	B ₂	+	+	86	387,745	B ₂	+	+
42	272,842	B ₁	+	+	87	388,075	A ₂	-	+
43	275,064	A ₂	-	+	88	392,566	A ₁	+	+
44	276,490	A ₁	+	+	89	400,505	B ₁	+	+
45	278,050	A ₁	+	+	90	416,036	A ₁	+	+

3.4. Комбінаційне розсіяння світла

Більш повну інформацію про частоти коливань аргіродиту дозволяє отримати метод комбінаційного розсіяння світла (КРС). Як було з'ясовано [15], у

спектрах КРС низькотемпературної β - фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 будуть проявлятися усі коливні моди окрім акустичних. На рис. 3.15 представлено експериментально виміряний спектр комбінаційного розсіяння світла β - фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

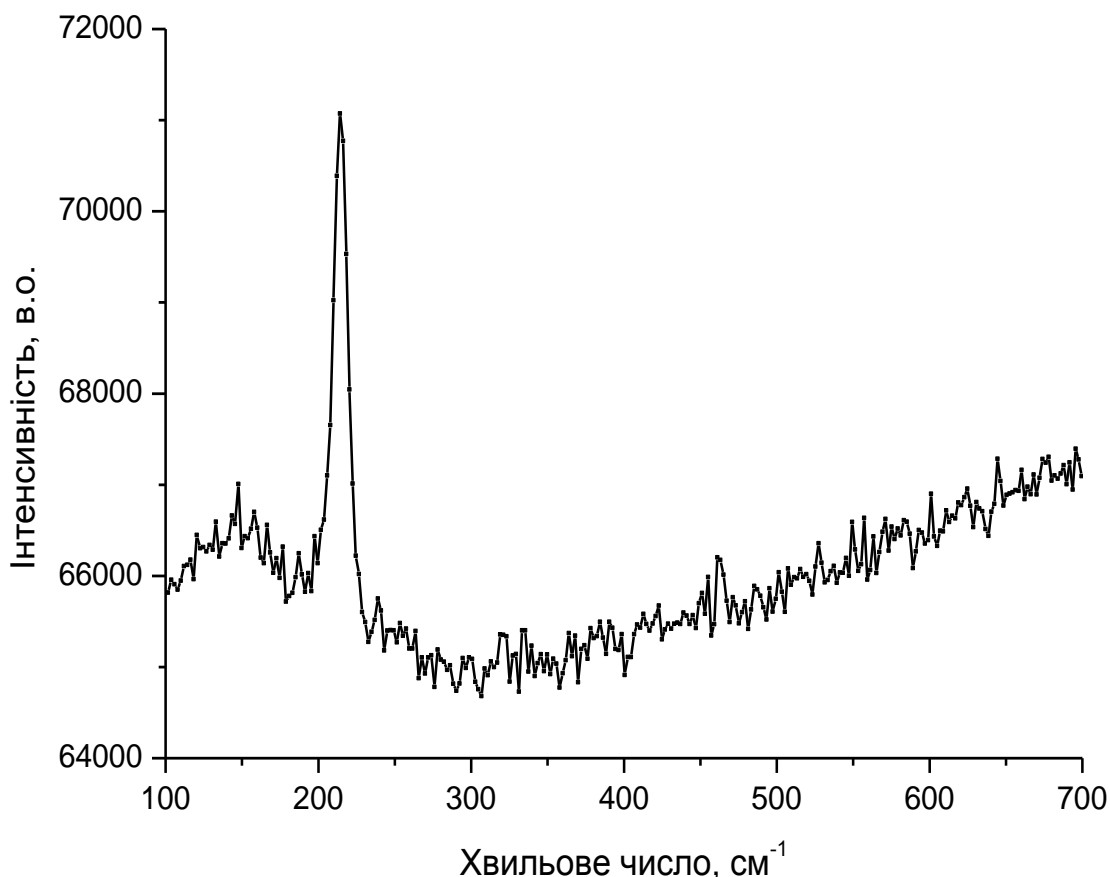


Рис. 3.15. Спектр комбінаційного розсіяння світла низькотемпературної β - фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Отримати чіткий спектр КРС аргіродиту було досить складно. По-перше, при використанні лазерного променя високої інтенсивності спостерігалися структурні зміни зразка, а саме його руйнування в місці застосування лазера. При збудженні матеріалу лазерним променем з малою інтенсивністю у спектрі КРС проявляється великий шум і, відповідно, не вдається зареєструвати чітку смугу випромінювання. Це може бути пов'язане з тим, що Ag_8SnSe_6 володіє великою кількістю носіїв заряду які “глушать” отриманий сигнал. Однак, підібравши відповідну потужність вдалось зареєструвати представлений на рис. 3.15

експериментальний спектр комбінаційного розсіяння світла β - фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

На спектрі проявляється один пік за частоти $214,3 \text{ cm}^{-1}$. Аналізуючи отриману смугу, встановлено, що пік можна описати шестипіковою апроксимацією функцією Лоренца (рис. 3.16).

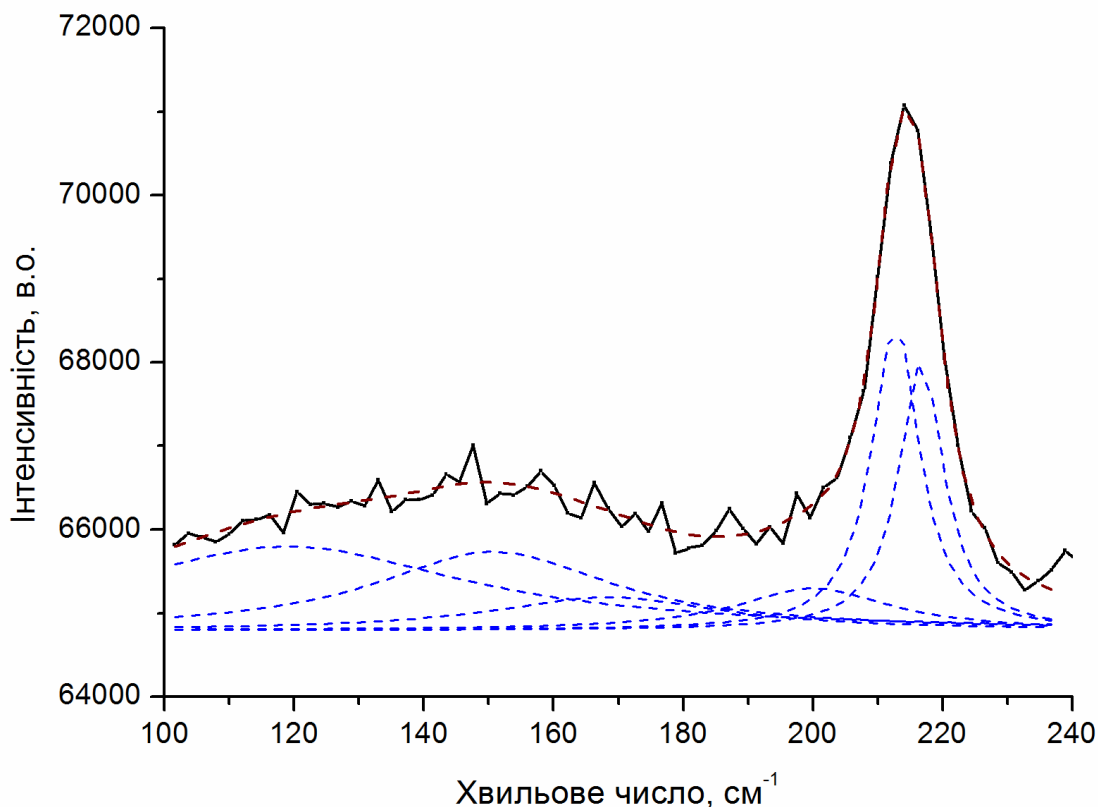


Рис. 3.16. Апроксимація функцією Лоренца спектра комбінаційного розсіяння світла аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Результати апроксимації, а саме положення піків (експериментальне та теоретичне), його півширина та коливна мода, що відповідає піку представлені у табл. 3.14.

Таблиця 3.14

Результати апроксимації спектрів КРС аргіродиту Ag_8SnSe_6

Номер піка	Положення піку (експериментальне), cm^{-1}	Положення піку (теоретичне), cm^{-1}	Півширина піку, cm^{-1}	Колвна мода
1	119,08	118,08	66,34	A_1
2	150,73	149,94	44,53	B_1
3	168,43	169,9	43,5	A_1
4	200,05	198,63	28,93	A_1
5	212,75	214,38	8,65	B_2
6	216,73	219,39	8,31	A_1

Аналізуючи експериментальні дослідження комбінаційного розсіяння світла та результати теоретичної класифікації фононних мод, можна зробити висновок, що зареєстровані смуги за частот 119,08; 168,43; 200,05; 216,73 cm^{-1} відповідають коливній моді A_1 , що дозволена у спектрах КРС та є найбільш інтенсивною в порівнянні з іншими. Піки за частот 150,73 та 212,75 cm^{-1} відповідають коливним модам B_1 та B_2 відповідно, що також є дозволеними у спектрах КРС. Різниця між експериментально виміряними та теоретично розрахованими частотами коливних мод не перевищує 2,66 cm^{-1} , що показує добру узгодженість та підтверджує правильність використаної теорії. Таке зміщення може бути пов'язане з різницею температур за яких проводилось вимірювання спектрів та їх розрахунок.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Проведено дослідження елементного складу отриманого матеріалу. Показано, що у рентгенофлуоресцентному спектрі проявляються лише піки, що відповідають елементам Ag, Sn та Se, що свідчить про відсутність у сполуці домішок інших елементів. Відсотковий масовий вміст елементів відповідає їх співвідношенню у аргіродиті Ag_8SnSe_6 .
2. Рентгеноструктурний аналіз синтезованого полікристалу показав, що сполука є однофазною та належить до β - фази Ag_8SnSe_6 та орторомбічної сингонії (просторова група $Pmn2_1$). Встановлено параметри кристалічної ґратки аргіродиту, що становлять $a = 7,91299(17) \text{ \AA}$, $b = 7,81808(18) \text{ \AA}$, $c = 11,0422(3) \text{ \AA}$, $V = 683,12(3) \text{ \AA}^3$. За допомогою рентгенівської дифрактометрії тонких плівок показано, що отримана сполука є однофазною і належить до тієї ж β - фази та орторомбічної сингонії, що і полікристалічний аргіродит. Отримані параметри кристалічної ґратки $a = 7,9081(6) \text{ \AA}$, $b = 7,8189(7) \text{ \AA}$, $c = 11,0464(9) \text{ \AA}$, $V = 683,03(10) \text{ \AA}^3$ добре узгоджуються з параметрами полікристалу Ag_8SnSe_6 .
3. За допомогою методики функціоналу локальної густини було розраховано зонно-енергетичну структуру низькотемпературної β - фази Ag_8SnSe_6 . На основі отриманих результатів було встановлено, що аргіродит є прямозонним напівпровідником зі значення ширини забороненої зони $E_g = 0,765 \text{ eV}$ при використанні наближення LDA та $E_g = 0,705 \text{ eV}$ у наближенні GGA. Встановлено, що зона провідності формується p -орбіталями Ag з вкладом p -орбіталей Se та Sn, найвища валентна зона сформована d - орбіталями Ag, нижчі валентні зони складаються переважно з s - та p -станів Se та Sn.
4. Проведено розрахунок зонно-енергетичної структури методом приєднаних проєкційних хвиль (PAW). На відміну від методики функціоналу локальної густини, методика PAW враховує вплив $4d$ - оболонки Ag, які в аргіродиті є сильно скорельованими. В порівнянні з попереднім методом розрахунку, де ширина забороненої зони була отримана за допомогою застосуванням

оператора “scissors”, тут одразу отримується значення ширини забороненої зони, що становить $E_g = 0,66$ еВ. Структура зони практично не змінюється, у порівнянні з методом функціоналу локальної густини, на відміну від зони, що сформована $4d$ - оболонками Ag. В методі PAW ця зона зміщена на 3,5 еВ в область нижчих енергій. Відповідно змінився і генезис формування верхньої валентної зони. В даному випадку вона сформована p -станами Se та Sn.

5. Проведено класифікацію фононних мод β - фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Встановлено, що фононний спектр аргіродиту містить 90 коливних коливань, з яких 3 акустичні та 87 оптичних. Класифікацію коливних мод можна подати наступним чином:

$$\Gamma_v = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2$$

Побудовано фононний спектр β - Ag_8SnSe_6 та встановлено частоти відповідних коливних мод та їх активність у спектрах КРС та ІЧ-спектрах.

6. Проведено дослідження спектра комбінаційного розсіяння світла аргіродиту. У спектрі проявляється одна інтенсивна несиметрична смуга з частотою $214,3 \text{ см}^{-1}$. За допомогою шестипікової апроксимації функцією Лоренца встановлено, що спектр КРС в діапазоні $100 - 240 \text{ см}^{-1}$ складається з шести смуг. Згідно з симетрійною класифікацією фононних мод, піки за $119,08; 168,43; 200,05; 216,73 \text{ см}^{-1}$ можна пов'язати з коливною модою A_1 , а піки за $150,73$ та $212,75 \text{ см}^{-1}$ відповідають коливним модам B_1 та B_2 відповідно.

РОЗДІЛ 4

ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Ag_8SnSe_6 ТА КОМІРКИ НА ЇХ ОСНОВІ

Одним з важливих напрямків дослідження матеріалів є встановлення оптичних та електричних характеристик, що дозволяє отримати не тільки фундаментальні значення основних фізичних величин досліджуваної сполуки, але і встановити практичну цінність та придатність матеріалу в різних сферах застосування.

4.1. Оптичне пропускання та відбивання полікристалів та плівок Ag_8SnSe_6

Одним із важливих параметрів, що використовується для характеристики властивостей напівпровідників, є ширина забороненої зони. Оптична ширина забороненої зони може бути розрахована зі спектрів оптичного поглинання.

Поглинання описується за допомогою коефіцієнта $\alpha(h\nu)$, котрий визначається як відносне зменшення інтенсивності світла $I(h\nu)$ вздовж напрямку його поширення:

$$\alpha = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dx}$$

Термін “власне поглинання” відноситься до переходів типу зона-зона або до екситонних переходів, тобто до збудження електронів з валентної зони в зону провідності. Власне поглинання, котре проявляється у різкому зростанні коефіцієнта поглинання, можна використати для визначення ширини забороненої зони напівпровідника. Електронні переходи між валентною зоною і зоною провідності задаються виразом [211, 212]:

$$(\alpha \cdot h\nu) = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (4.1)$$

де A – коефіцієнт, що залежить від типу міжзонного переходу, α – коефіцієнт поглинання, E_g – ширина забороненої зони, ν – частота падаючого випромінювання і h – стала Планка. Показник n дорівнює 1 – для прямих дозволених переходів, 3 – для прямих заборонених переходів, 4 – для непрямих дозволених переходів і 6 – для непрямих заборонених переходів.

Суть методу визначення оптичної ширини забороненої зони полягає в побудові спектральної залежності поглинання в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^{2/n}$ від $h\nu$ та екстраполяції лінійної частини графіка прямою лінією до перетину з віссю енергій. Оскільки Ag_8SnSe_6 належить до прямозонних напівпровідників [13], тому для нього $n = 1$.

На спектральній залежності поглинання плівок Ag_8SnSe_6 $((\alpha \cdot h\nu)^2$ від $h\nu$) спостерігається наявність краю фундаментального поглинання (рис. 4.1).

Екстраполяцією лінійних ділянок кривої до перетину з віссю абсцис ($h\nu$) встановлено оптичну ширину забороненої зони аргіродиту, що становить $E_g = 0,82$ еВ. Лінійний характер залежності $(\alpha \cdot h\nu)^2$ від $h\nu$ в інтервалі 1,1 – 1,4 еВ вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними переходами, що підтверджує літературні дані [13, 76].

Використовуючи отримані теоретичні параметри ґратки та приведені результати зонної структури β - фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 у роботі [13], проведено теоретичні розрахунки краю власного поглинання. Отриманий результат показано на рис. 4.2.

Узгодженість експериментальних даних (рис. 4.1) та теоретичних розрахунків (рис. 4.2) дає підстави вважати, що вибрана, для розрахунку та побудови спектральної залежності краю оптичного поглинання, модель коректно описує оптичні та структурні параметри кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 [14].

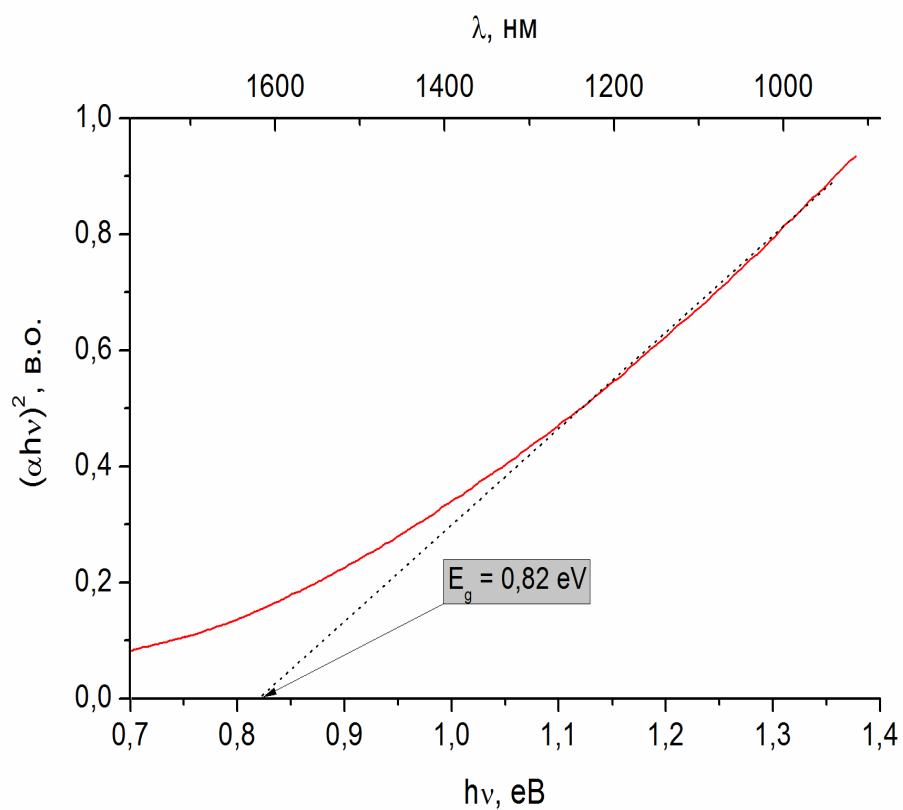


Рис. 4.1. Експериментальна спектральна залежність поглинання $(\alpha \cdot h\nu)^2$ від енергії $h\nu$ (eВ) та довжини хвилі λ (нм).

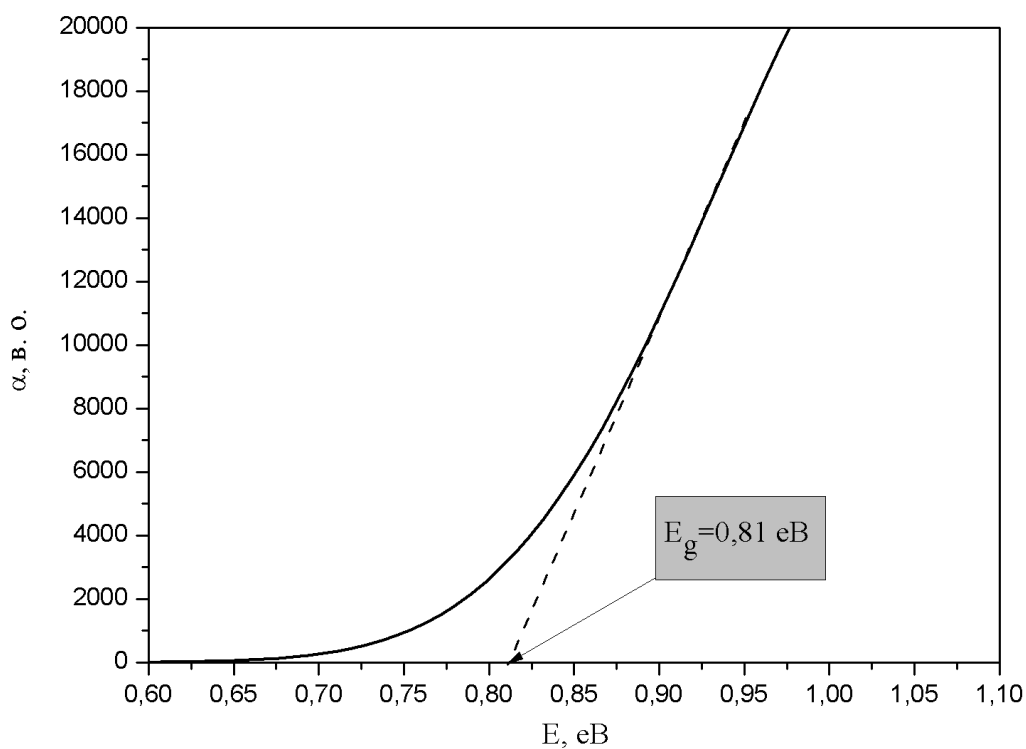


Рис. 4.2. Теоретично розрахований край фундаментального поглинання β -фази Ag_8SnSe_6 з використанням оператора “scissor” (0.37 eВ)

Крім отриманих спектральних залежностей краю фундаментального оптичного поглинання, проаналізовано природу його походження. Згідно зонно-енергетичної структури аргіродиту встановлено, що основний тип переходів, які характеризують заборонену щілину, є $p-s$ переходи.

Для полікристалічних зразків аргіродиту Ag_8SnSe_6 виміряно спектри оптичного відбивання в діапазоні довжин хвиль 800–1750 нм, які представлені на рис. 4.3.

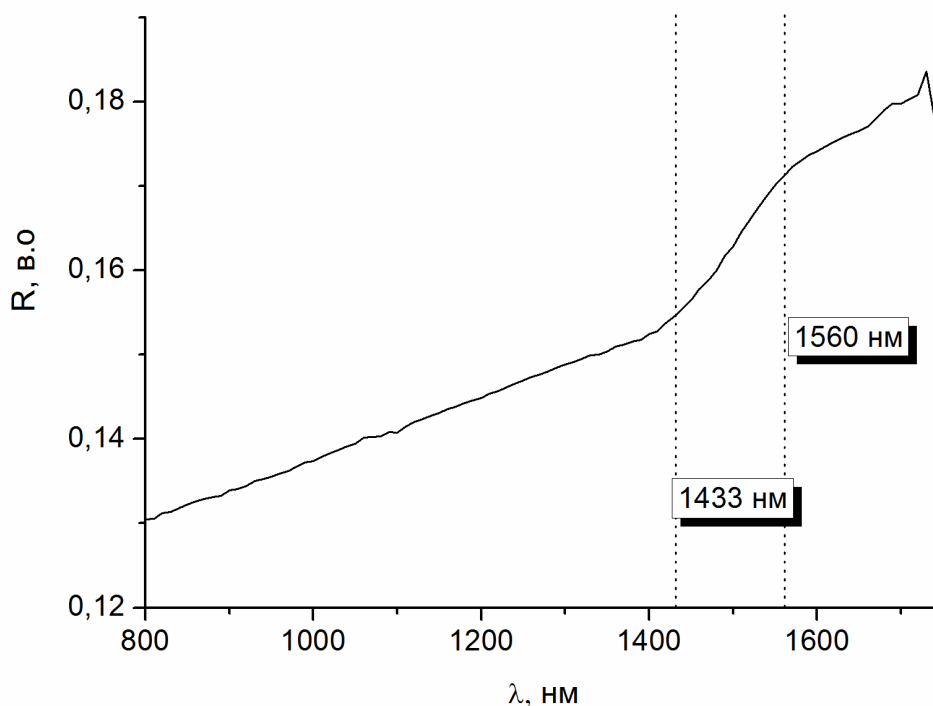


Рис. 4.3. Спектральна залежність відбивання полікристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Спектри відбивання не дають чіткого положення фундаментального краю поглинання, що може бути пов'язано з неоднорідною структурою поверхні полікристалічного зразка. Проте отримана залежність дозволяє оцінити його положення, що лежить в інтервалі довжин хвиль 1413 – 1540 нм [18], що добре узгоджується зі значенням отриманим у роботі [78].

Було виміряно спектри оптичного пропускання полікристалічного аргіродиту. Проте, внаслідок високого ступеня поглинання матеріалу в

досліджуваному діапазоні та його неоднорідність поверхні, на графіку залежності пропускання не спостерігається наявність краю поглинання. Такий результат не дозволяє визначити значення оптичної забороненої зони (E_g) використовуючи рівняння (4.1).

4.2. Фотолюмінесценція полікристалів аргіродиту

Спектри фотолюмінесценції виміряні за 17 К за різної потужності збудження представлені на рис. 4.4. За низьких температур на спектрі спостерігається один асиметричний пік.

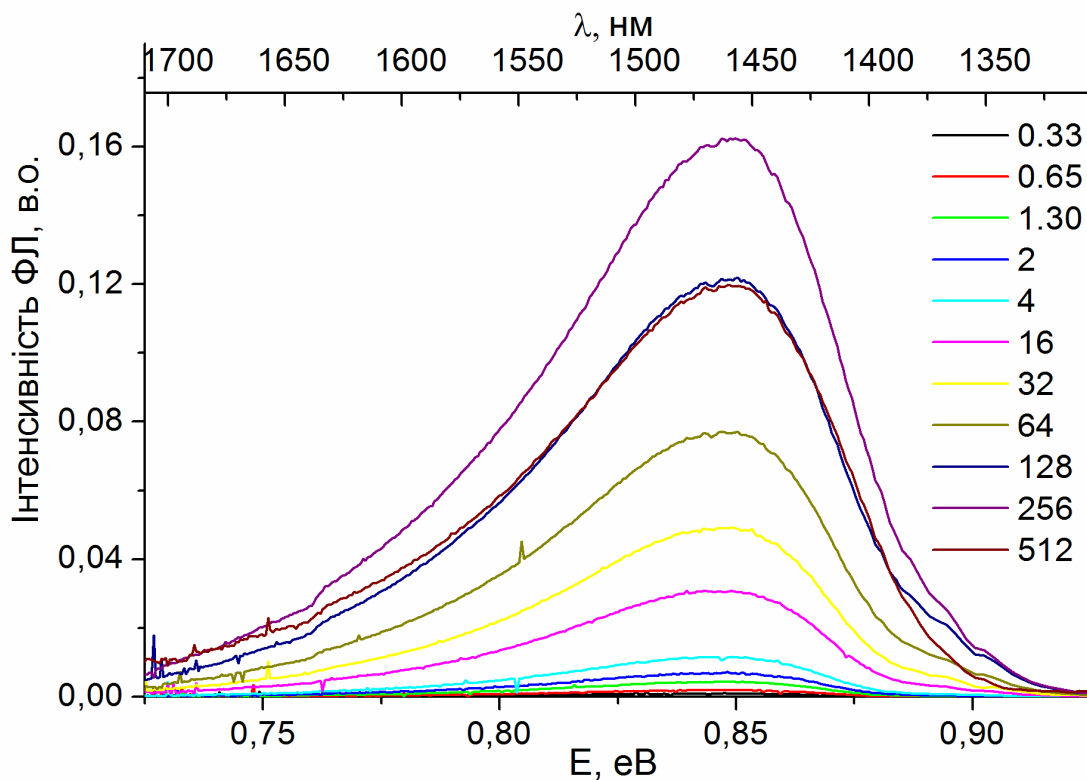
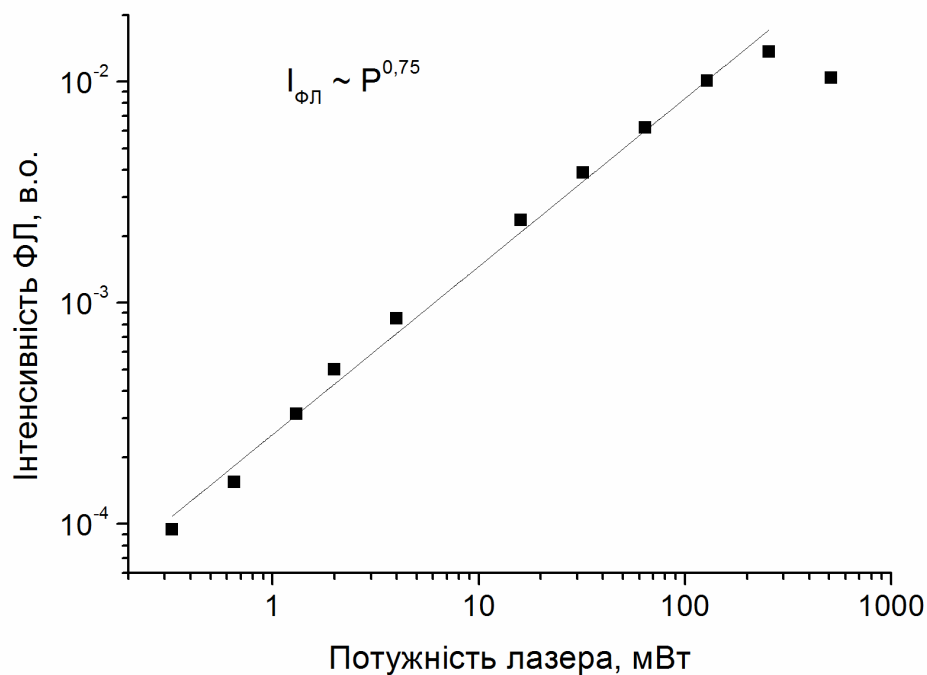


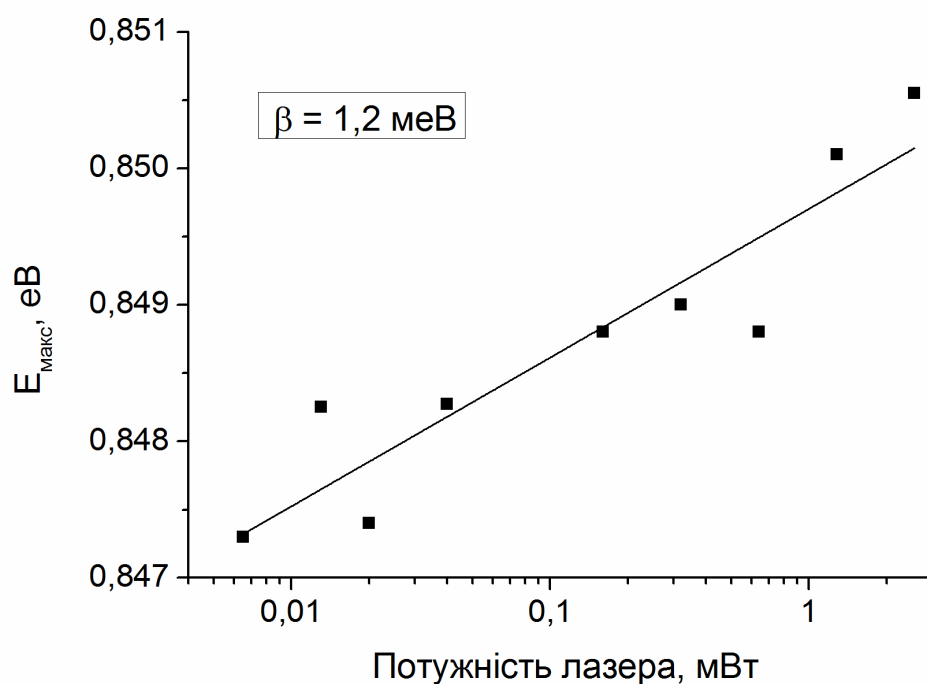
Рис. 4.4. Нормовані спектри фотолюмінесценції як функція потужності лазера збудження за 17 К. Справа на графіку показана нормована потужність збудження (P_{exc}).

Інтегральна інтенсивність ($I_{\text{ФЛ}}$) фотолюмінесценції (ФЛ) змінюється за законом потужності $I_{\text{PL}} \sim P^m$, де P – потужність збудження, а m це параметр апроксимації (рис. 4.5а). В нашому випадку, за температури 17 К, m приймає

значення 0,75, що є типовим для рекомбінаційних процесів, що включають вплив дефектів [213].



а



б

Рис. 4.5. Залежність інтегральної інтенсивності ФЛ $I_{\text{ФЛ}}$ (а) і положення максимуму піка ФЛ E_{max} (б) від нормованої потужності лазера збудження за 17 К.

При збільшенні потужності збудження положення піку майже не змінюється. Зсув енергетичного положення максимуму піку на спектрі ($E_{\text{макс}}$) як функція від потужності збудження може бути описана наступним емпіричним рівнянням:

$$E_{\text{макс}}(P) = E_{\text{макс}}(P_0) + \beta \log_{10} \left(\frac{P_{\text{ex}}}{P_0} \right) \quad (4.2)$$

де P_0 – стала величина, а β – параметр апроксимації, що описує зміщення максимуму піку $E_{\text{макс}}$ при десятикратній зміні потужності збудження [214]. Для спектра представленому на рис. 4.4 значення параметра β змінюється на 1,2 меВ при десятикратному збільшенні потужності лазера збудження (рис. 4.5б). В загальному можна припустити, що таке низьке значення параметра зміщення β пов'язане з типовим переходом донор – акцептор [214]. З іншого боку, поверхня піка, як бачимо з спектра, асиметрична з стрімкою високоенергетичною і пологою низькоенергетичною стороною, що є типовим для рекомбінаційних процесів, які відбуваються між краями зони провідності і валентної зони. У випадку високої концентрації випадково розподілених заряджених дефектів у зразку, збільшення збудження повинне призвести до зменшення флуктуацій через екранування зарядів генерованими носіями заряду. Таким чином зміщення положення піку ФЛ на спектрі, а також значення параметра β повинні бути більшими порівняно з отриманими для аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Можливе пояснення такого явища це зонні флуктуації, що можуть бути результатом хімічної і/або структурної неоднорідності. Інше пояснення низького значення параметра β дозволяє припустити, що спектр складається з двох піків, що можуть бути пов'язані з переходом донор – акцептор і зміщуються відповідно зі збільшенням потужності лазера збудження. Однак зростання температури та швидке гасіння фотолюмінесценції не привело до виявлення двох окремих переходів в діапазоні енергій від 0,7 еВ до 0,9 еВ [18].

На даний момент не існує жодних даних, що стосуються температурної залежності зміщення фундаментального краю оптичного поглинання для

низькотемпературної β - фази, в той час як для високотемпературної γ - фази це зміщення становить $-5 \cdot 10^{-4}$ eV/K [215]. Використовуючи дане значення температурного коефіцієнту та беручи до уваги, що ширина забороненої зони аргіродиту Ag_8SnSe_6 за кімнатної температури є не меншою за 0,81 eV, можна вважати, що максимум піку, що спостерігається на спектрах фотолюмінесценції має енергію, що не відрізняється від значення ширини забороненої зони менш як на 110 meV. Така різниця між положенням спостережуваного піка фотолюмінесценції та значенням ширини забороненої зони приблизно відповідає сумі енергій (по відношенню до зони провідності та валентної зони) станів, що беруть участь в оптичному переході, незалежно від того, чи вони розглядаються як донори чи акцептори чи як локалізовані стани спричинені флуктуацією енергетичних зон.

З збільшенням температури активується ефективна безвипромінювальна рекомбінація, внаслідок чого вище 70 K неможливо зареєструвати сигнал. Оскільки фотолюмінесценція швидко загасає починає проявлятися новий пік при довжині хвилі 1460 нм (0,74 eV) (рис. 4.6). Даний канал рекомбінації, швидше за все, може бути пов'язаний з глибоким переходом донор–акцептор. Однак значне зменшення, зі збільшенням температури, сигналу фотолюмінесценції не дає будь-якого розумного пояснення цього переходу, навіть після апроксимації отриманих експериментальних даних.

Температурна залежність спектра фотолюмінесценції була апроксимована функцією Гаусса та розщепленою функцією Гаусса, яка була використана для апроксимації піків локалізованих за 0,74 eV та 0,85 eV відповідно. Проведена двохпікова апроксимація кривої фотолюмінесценції з похибкою $R^2 \geq 0,996$ показана на рис. 4.7.

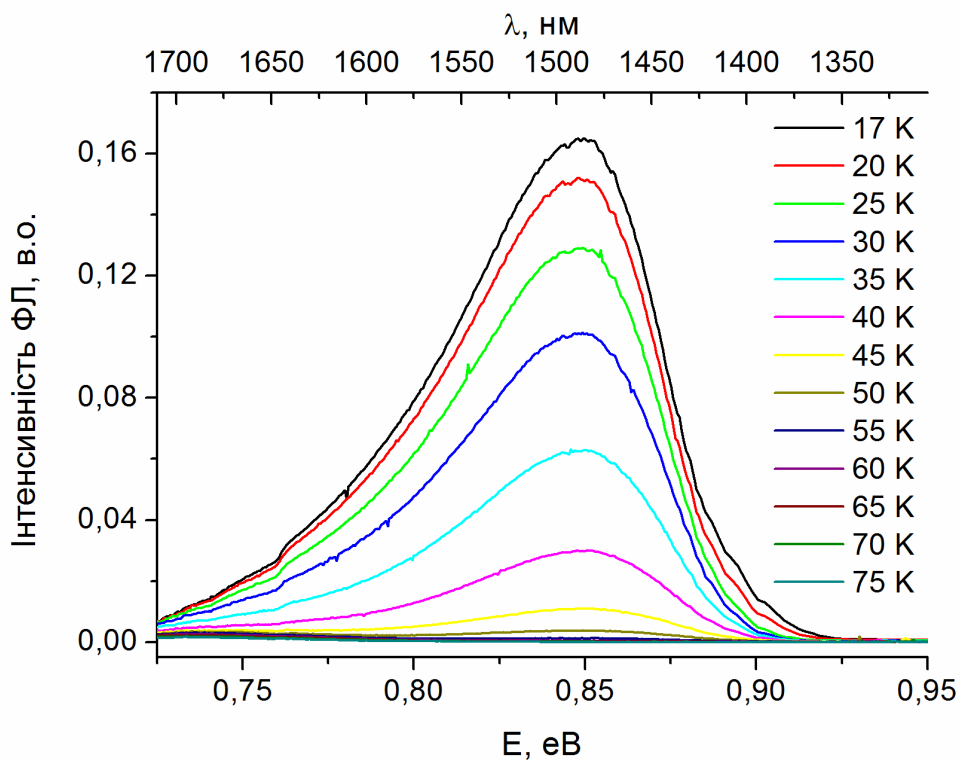


Рис. 4.6. Спектри фотолумінесценції виміряні за різних значень температури.

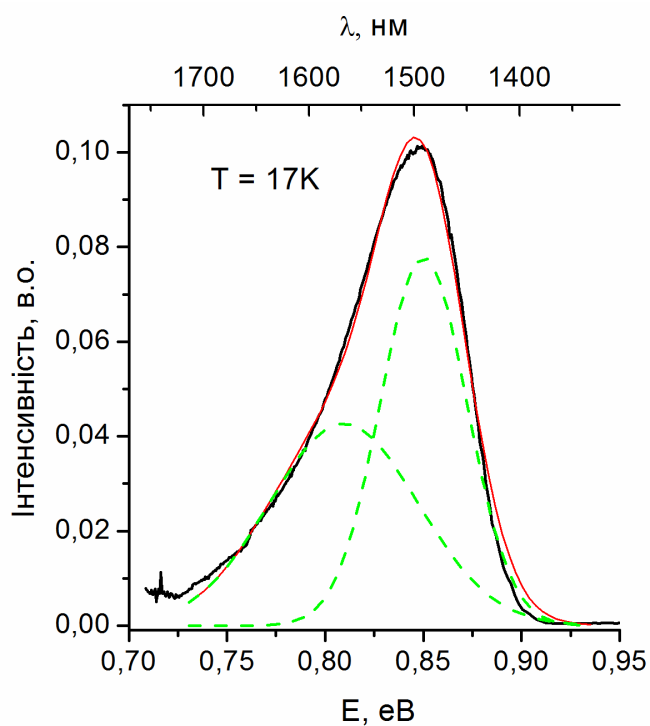


Рис. 4.7. Двохпикова апроксимація функцією Гаусса кривої ФЛ за 17 К.

Температурна залежність енергетичних положень основного піка на спектрах фотолюмінесценції з максимумом за 0,85 еВ показана на рис. 4.8. Як бачимо, положення піка не змінюється з температурою. Аналогічна незначна залежність положення максимуму піка фотолюмінесценції за дуже низьких температур спостерігалась також для полікристалічного CuIn_5Ga_8 . Такий незначний зсув може бути пояснений як наслідок флуктуацій енергетичних зон через високу концентрацію заряджених дефектів, а сигнал фотолюмінесценції можна пов'язати з переходом зона – домішка чи переходами між зоною та станами, що знаходяться поблизу зон.

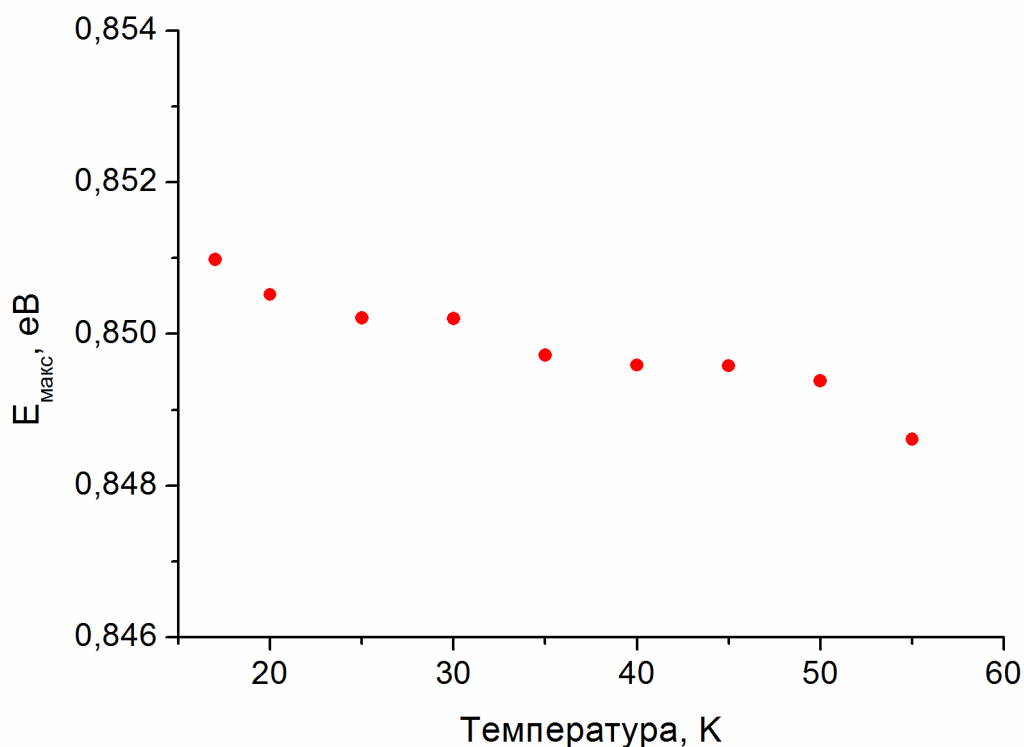


Рис. 4.8. Енергетичне положення основного піку фотолюмінесценції аргіродиту Ag_8SnSe_6 як функція температури.

Інтегральна температурна залежність апроксимованого піку за 0,85 еВ, що відповідає за інтенсивність фотолюмінесценції, показана на рис. 4.9. Іntenсивність фотолюмінесценції швидко зменшується. Швидкості безвипромінювальної рекомбінації в основному є термічно активовані,

незважаючи на те чи вони відповідають депопуляції рівня чи за активацію центру безвипромінювальної рекомбінації.

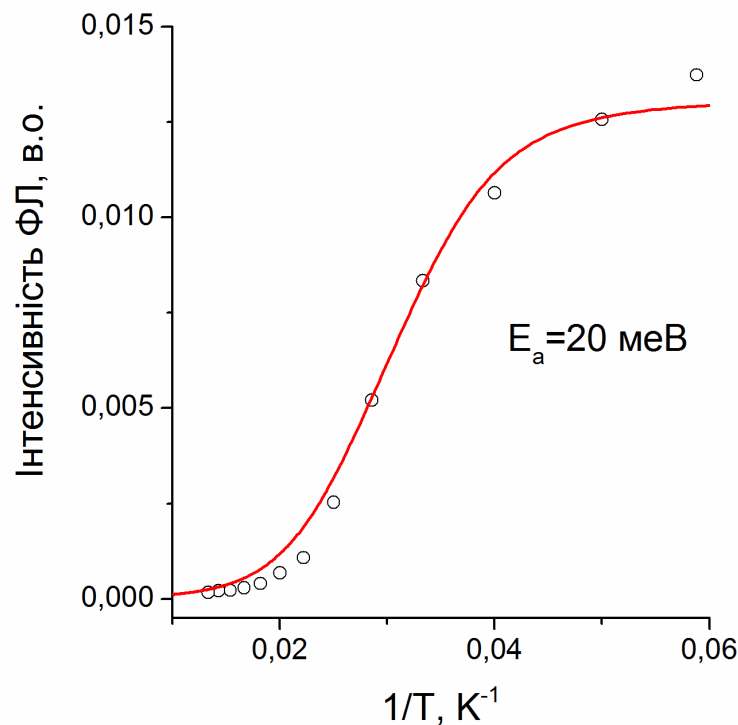


Рис. 4.9. Інтегральна інтенсивність фотолумінесценції як функція температури. Лінія показує результати апроксимації відповідно до рівняння (4.3).

На наступному етапі вивчення через незначну інформацію про енергію активації сполуки аргіродиту Ag_8SnSe_6 використано наступну формулу для її знаходження:

$$I = I_0 / \left[1 + a e^{-E_a/kT} \right] \quad (4.3)$$

Отримане, з апроксимації за допомогою рівняння (4.3), значення енергії активації E_a становить 20 меВ. Внаслідок невеликої кількості інформації, що стосується структури дефектів досліджуваного аргіродиту, енергію активації E_a не можна пов'язати з енергією іонізації певного типу структурних дефектів, але можна розглядати її як енергію активації безвипромінювальних процесів, що є типовими для досліджуваного аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

З результатів апроксимації температурної залежності фотолюмінесценції отримано положення, півширину та інтегральну інтенсивність піка. На рис. 4.10а показано зміну положення піка (П2) за 0,851 еВ від 17 К до значення за 55 К. Можна побачити, що зміна відбувається лінійно з середнім значенням коефіцієнта $-3,78 \cdot 10^{-5}$ еВ/К. На даний момент в літературі не представлена інформація про зміну положення краю фундаментального поглинання для низькотемпературної β -фази, в той час як для γ - фази такий коефіцієнт становить $-5 \cdot 10^{-4}$ еВ/К [215]. Лінійна екстраполяція залежності до 0 К дає значення положення піка П2 0,851 еВ. Розглянуто всі температурні залежності в температурному інтервалі 17 – 70 К, оскільки за температур вище 70 К спектр фотолюмінесценції проявляє слабку інтенсивність, це спричиняє значні похибки при визначенні, апроксимацією функцією Гаусса, положення та значення півширини піка.

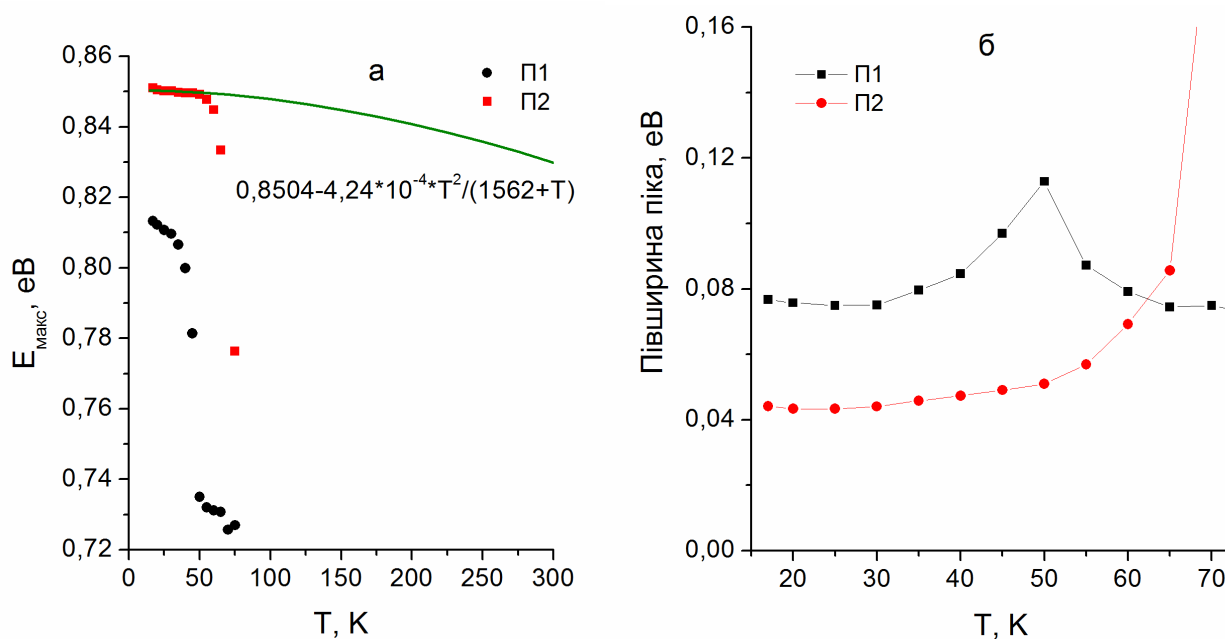


Рис. 4.10. Енергетичне положення піка фотолюмінесценції (а) та його півширина (б) як функція температури. Лінії це криві апроксимації.

Температурна залежність піків була апроксимована феноменологічним рівнянням Варшні [216]:

$$E_g = E_0 - aT^2/(b + T) \quad (4.4)$$

де E_0 значення ширини забороненої зони аргіродиту Ag_8SnSe_6 за 0 К; a і b – константи [216]. Це рівняння було вперше запропоноване для нескінченного кристала і враховує як зміну параметрів ґратки, так і температурну залежність електрон-ґраткової взаємодії.

4.3. Частотна залежність імпедансу електрохімічних комірок на основі тонких плівок Ag_8SnSe_6 та ідентифікація їх еквівалентної схеми

Для дослідження електричних властивостей плівок Ag_8SnSe_6 , а також явища резистивного перемикання на їх основі створено твердотільні електрохімічні комірки. Принципова схема такої комірки сендвіч типу представлена на рис. 4.11.

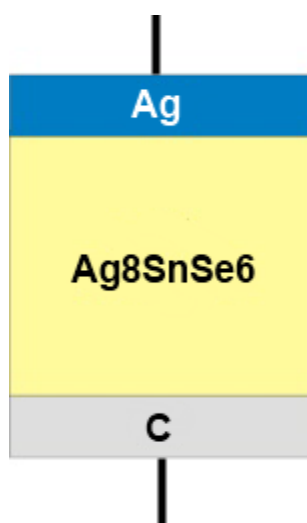


Рис. 4.11. Схема твердотільної електрохімічної комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$.

Підкладка з склографіту виступила в якості інертного, до іонів срібла Ag^+ , електрода. Синтезований аргіродит використовувався як твердий електроліт. Активним, до іонів срібла Ag^+ , електродом слугувала напилена на тонку плівку аргіродиту Ag_8SnSe_6 срібна плівка. В результаті отримано резистивно перемикаючу комірку, представлену на рис. 4.12.

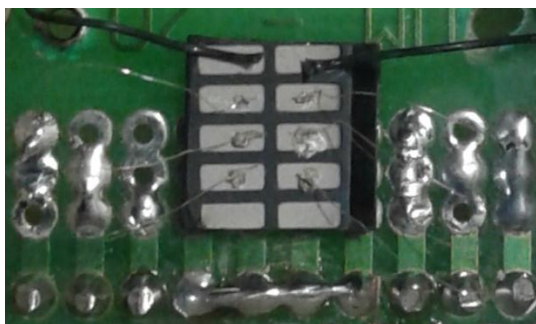


Рис. 4.12. Резистивно перемикаюча комірка $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$.

На рис. 4.13, 4.14 представлено результати імпедансного дослідження створеної комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$. На діаграмах Найквіста спостерігається два півкола, одне з яких, а саме високочастотне є досить малим (показано на вставці). Подану діаграму змодельовано у програмному пакеті Zview2 за допомогою еквівалентної схеми (рис. 4.15) [17].

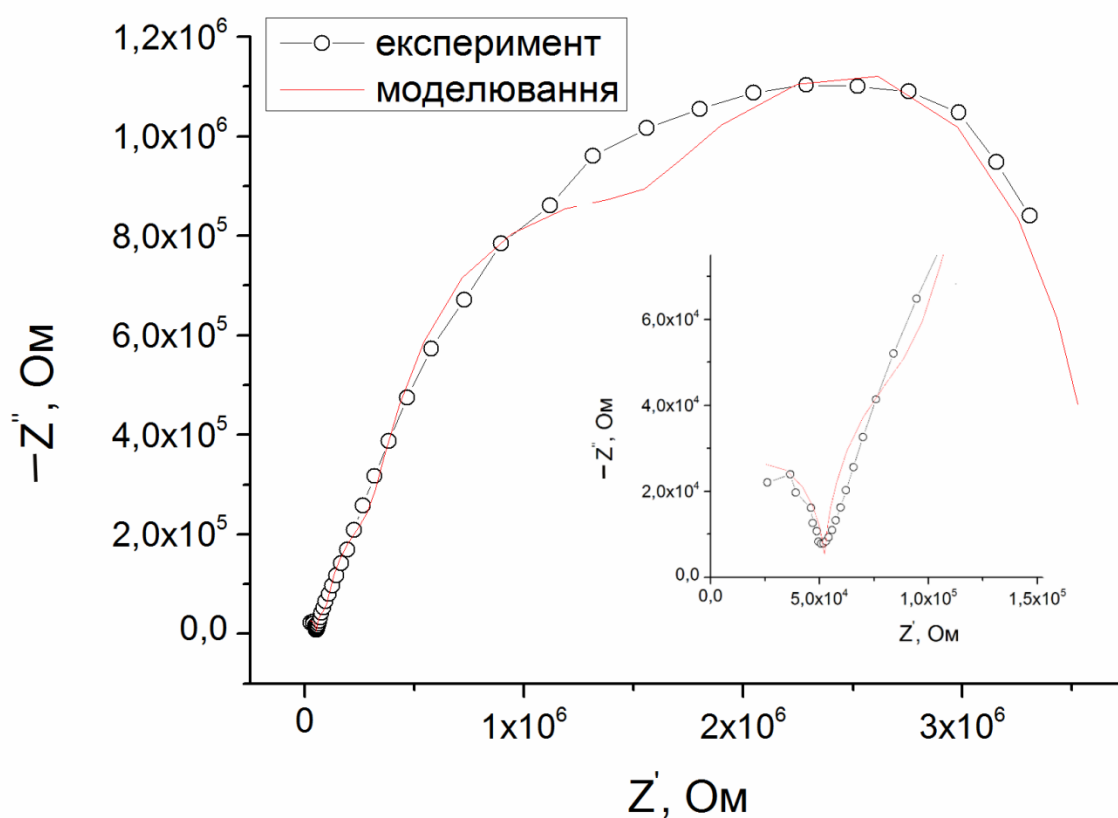


Рис. 4.13. Експериментальна та змодельована діаграми Найквіста для комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$. На вставці високочастотна частина діаграм.

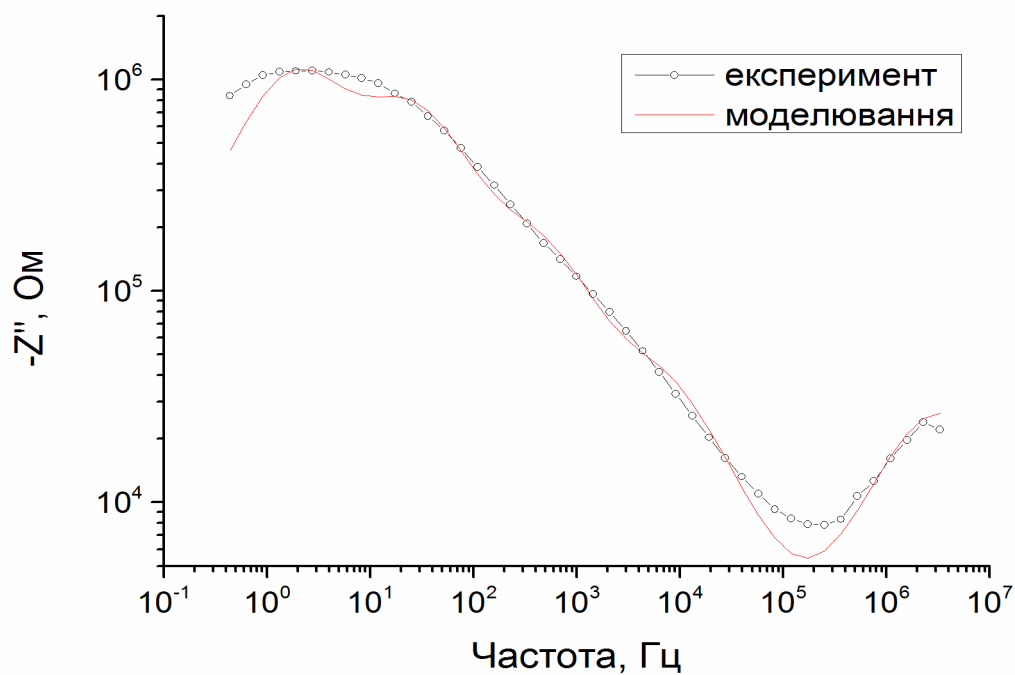
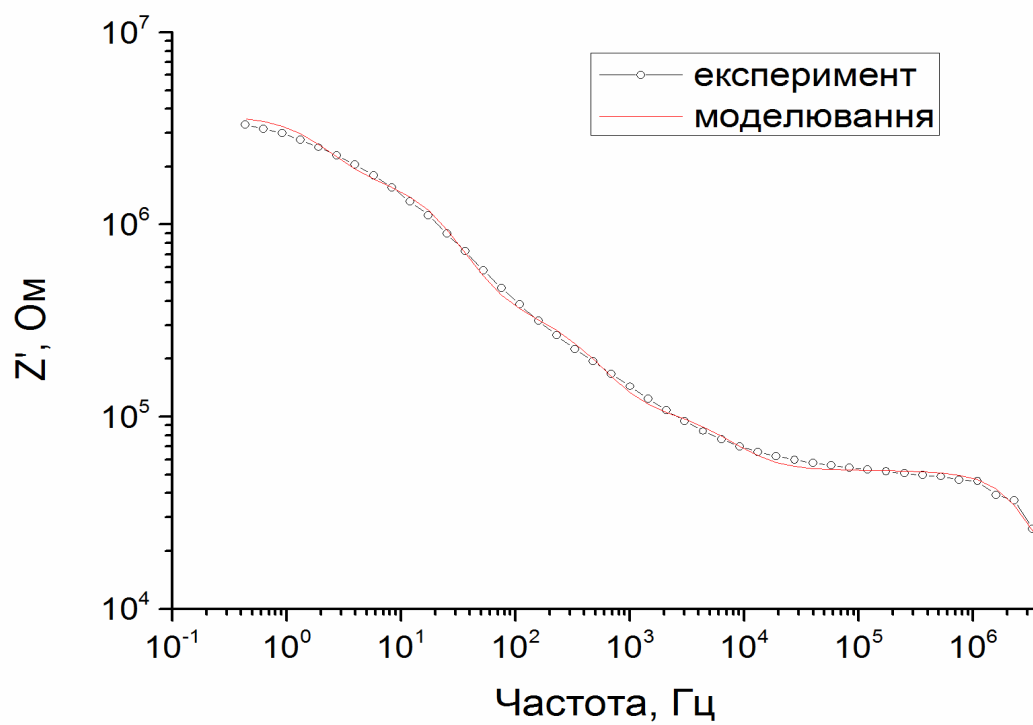


Рис. 4.14. Експериментальні та змодельовані діаграми Бодє для комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$.

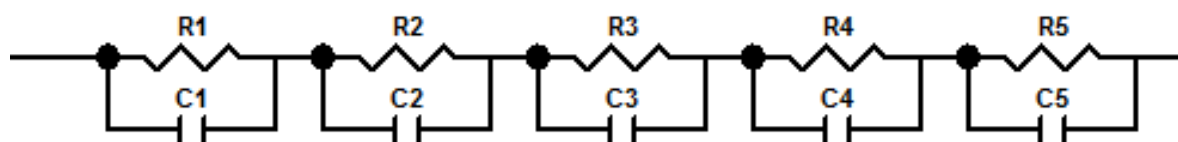


Рис. 4.15. Еквівалентна схема комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$.

Для моделювання годографів отриманих для іонно-електронних провідників доцільно використовувати схему, що містить елементи опору та ємності [217]. Для побудови еквівалентної схеми використана електрична схема, що складається з п'яти послідовних RC-ланок, яким можна поставити у відповідність наступні процеси у комірці та її складові частини. Перша ланка R_1C_1 , що моделює високочастотне півколо відповідає носіям заряду присутнім у інертному скло графітовому електроді. Інші чотири ланки формують наступне велике півколо та відповідають за наступні процеси: ланкам R_2C_2 та R_5C_5 відповідають процеси, що відбуваються на границях розділу срібного і графітового електроду з електролітом. Ланка R_3C_3 моделює процеси, що відбуваються у твердому електроліті Ag_8SnSe_6 , а ланка R_4C_4 відповідає процесам, що відбуваються на межі границь зерен плівки аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Кожна окрема ланка через яку проходить струм має свої параметри опору та ємності. Відповідні параметри даних елементів і відповідно процесів, що вони моделюють подано у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Параметри елементів еквівалентної схеми, використаної для моделювання комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$.

	Значення параметра	Похибка, %
R1	52,4 кОм	1,42
C1	$9,45 \cdot 10^{-12}$ Ф	4,47
R2	2,04 МОм	4,99
C2	$4,02 \cdot 10^{-7}$ Ф	10,56
R3	48,56 кОм	9,46
C3	$4,87 \cdot 10^{-9}$ Ф	8,15

R4	214,1 кОм	7,27
C4	$1,75 \cdot 10^{-8}$ Ф	7,91
R5	1,27 МОм	5,33
C5	$5,13 \cdot 10^{-8}$ Ф	5,19

4.4. Циклічні вольт-амперні характеристики електрохімічних комірок Ag/Ag₈SnSe₆/C з несиметричними електродами

Енергонезалежна пам'ять (Nonvolatile memory (NVM)) – комп'ютерна пам'ять, в якій інформація зберігається навіть при вимкненому живленні. Одним з найбільш часто використовуваних типів NVM є флеш-пам'ять, яка знаходиться в жорстких дисках і картах пам'яті. Протягом останніх 10 років, були створені нові концепції для розробки нових NVM [218]. Однією з таких нових концепцій пам'яті є резистивне перемикання (Resistive Switching), також відома як Резистивно перемикаюча оперативна пам'ять (Resistance Random Access Memory (RRAM)). Концепція заснована на електричному перемиканні опору матеріалу від високого до низького, формуючи таким чином цифрові біти збереження даних 0 і 1 [219].

Інтерес до практичного застосування RRAM спричинений високою швидкістю читання/запису, великою густиною зберігання інформації та низьким енергоспоживанням, що робить її однією з найбільш перспективних [4, 220]. Інтенсивний розвиток RRAM зумовлює пошук та вдосконалення матеріалів які можуть використовуватись в елементах цієї пам'яті. Зокрема створюються списки матеріалів, що володіють явищем резистивного перемикання [221]. Хоча створені на їх основі пристрої прокласифіковані відповідно до механізму за яким відбувається перемикання [222], залишається багато невирішених питань щодо фізичних механізмів, завдяки яким відбувається резистивне перемикання.

Одним з типів резистивного перемикання є явище, що відбувається за рахунок міграції катіонів. В результаті чого з цих іонів утворюються та руйнуються канали провідності. Дані процеси відбуваються у електрохімічній

комірці з твердим електролітом [219]. Електрохімічна комірка складається з електрохімічно активного металічного електрода (Ag, Cu, Ni і т.п.), електрохімічно інертного контр електрода (Pt, W, Au, C і т.п.) та твердого електроліта, з провідністю щодо іонів відповідного матеріалу, поміщеного між електродами. В якості твердого електроліту для комірок такого типу можуть слугувати халькогеніди металів, з хорошою провідністю іонів Ag^+ чи Cu^+ . Серед таких сполук інтенсивно використовуються Ag_2Se [223], Ag_2S [1], $\text{Ge}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$ [224], $\text{Ge}_{0,2}\text{S}_{0,8}$ [225], Ag-Ge-Se [226]. Відомо, що аргіродит Ag_8SnSe_6 також володіє властивостями резистивного перемикачання [19], що робить вивчення електричних властивостей тонких плівок цього матеріалу актуальним напрямом дослідження. Про це свідчать ряд публікацій, що представляють дослідження халькогенідів металів в якості матеріалів для резистивно перемикаючих комірок [227-229, 223].

Процес резистивного перемикачання відбувається за механізмом представленим на рис. 4.16 [230].

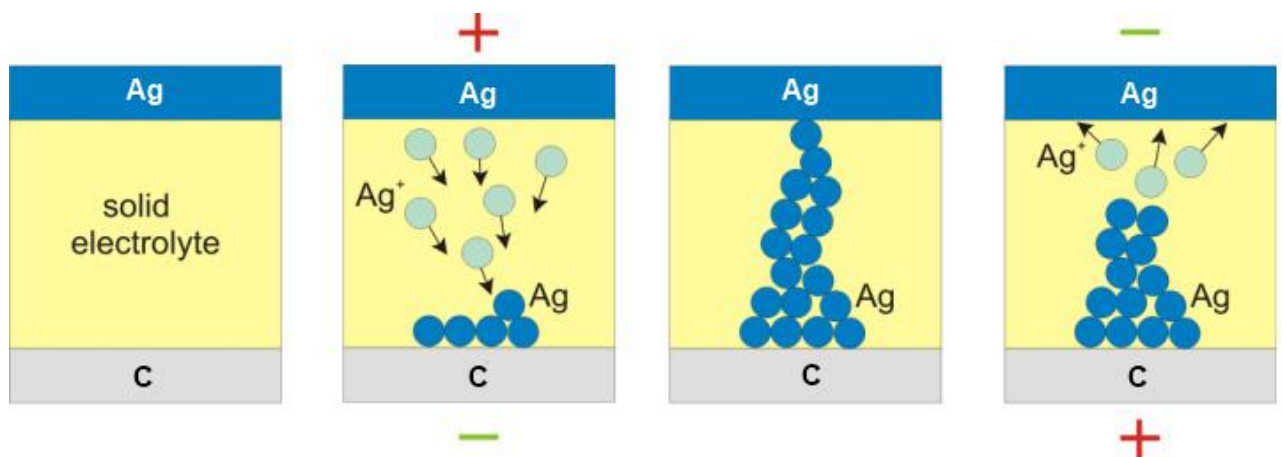


Рис. 4.16. Схема процесу резистивного перемикачання в твердотільних комірках.

Прикладаючи до комірки Ag/ Ag_8SnSe_6 /C напругу, причому додатній полюс приєднується до срібного контакту, а від'ємний до графітового, атоми срібла Ag, що знаходяться в електроліті, окислюються до позитивно заряджених іонів Ag^+ та відбувається рух утворених іонів до графітового контакту (рис. 4.16б). Оскільки цей електрод є блокувальним, відбувається блокування та відновлення іонів Ag^+ і

вибудовується, свого роду, канал провідності (рис. 4.16в), в момент коли він сформується відбувається різке зростання струму, або іншими словами, відбувається резистивне перемикання. При зміні полярності електродів відбувається зворотній процес, а саме, іони Ag^+ руйнують канал і переходять у об'єм твердого електроліту (рис. 4.16г).

Для дослідження явища резистивного перемикання комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ використано метод циклічної вольтамперометрії. Значення прикладеної напруги знаходилось в діапазоні $(-0,6) \div (+0,6)$ В. Отримана вольт-амперна характеристика (ВАХ) представлена на рис. 4.17 [17].

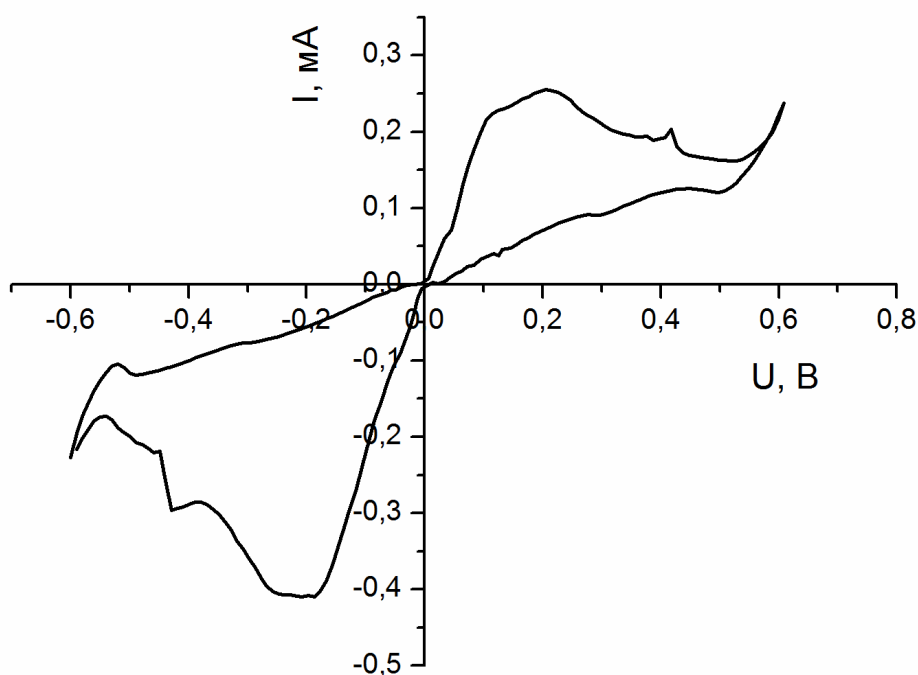


Рис. 4.17. Циклічна вольт-амперограма комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$.

Прикладаючи напругу в межах $(-0,6) \div (+0,6)$ В, спостерігається 3 точки перемикання за напруг 0,15; 0,42 та 0,6 В. На експериментальному графіку після цих точок спостерігається спад струму, що є типовим для біполярного резистивного перемикання в процесі цього явища [231].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Проведено дослідження оптичних характеристик аргіродиту Ag_8SnSe_6 . На спектрах оптичного відбивання не спостерігається чіткого краю оптичного поглинання, що можливо зумовлено високим ступенем поглинання та поверхневою неоднорідністю матеріалу. Проте отриманий результат дозволяє оцінити положення краю поглинання, що лежить у діапазоні довжин хвиль 800–1750 нм. На спектрах оптичного поглинання спостерігається наявність краю фундаментального оптичного поглинання, що дозволило встановити значення ширини забороненої зони аргіродиту, яке становить $E_g = 0,82$ еВ. Отриманий експериментальний спектр добре узгоджується з теоретично розрахованим.
2. Проведено дослідження фотолюмінесцентних характеристик аргіродиту Ag_8SnSe_6 за гелієвих температурах. На спектрах спостерігається один асиметричний пік з максимумом за 0,85 еВ. Положення піку майже не змінюється при значному зростанні потужності лазера збудження, що може бути пов'язане з наявністю переходу донор-акцептор. За допомогою двохпікової апроксимації функцією Гаусса встановлено положення максимумів піків за 0,74 еВ та 0,85 еВ. Пік за 0,74 еВ пов'язаний з переходом донор-акцептор, а пік за 0,85 еВ характеризується випромінювальною рекомбінацією між носіями заряду, які перебувають у зоні провідності та валентній зоні. Встановлено значення енергії активації сполуки, що становить $E_a = 20$ меВ. За допомогою феноменологічного рівняння Варшні проведено апроксимацію температурної залежності положення основного піку, що відповідає за міжзонні переходи.
3. Створено резистивно перемикаючі комірки сендвіч типу на основі тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 з активним срібним та блокувальним графітовим електродами.
4. Проведено імпедансні дослідження створеної комірки та змодельовано отримані експериментальні результати за допомогою еквівалентної електричної схеми, що складається з п'яти послідовних RC -ланок.

Встановлено складові частини комірки та поставлено у відповідність кожній з ланок процеси, які вони описують. Встановлено електричні параметри кожного з встановлених процесів.

5. Для перевірки резистивно перемикаючих характеристик комірки проведено дослідження електричних параметрів за допомогою циклічної вольтамперометрії. В діапазоні вимірюваних напруг $(-0,6) \div (+0,6)$ В встановлено наявність резистивного перемикання комірки. На вольт-амперних характеристиках в діапазоні від 0 В до +0,6 В спостерігається наявність трьох піків перемикання за 0,15; 0,42 та 0,6 В.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. З розрахунків зонно-енергетичної структури Ag_8SnSe_6 методом функціоналу густини встановлено, що аргіродит у β - фазі є прямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони $E_g = 0,765$ еВ, вершиною валентної зони та дном зони провідності, локалізованими в Γ - точці зони Бріллюена. Показано, що вершину валентної зони формують d - орбіталі Ag, а дно зони провідності сформоване p - орбіталями Ag із вкладом p -орбіталей Se та Sn. Методом проєкційних приєднаних хвиль встановлено, що врахування впливу локальних сильних кореляцій $4d$ електронів Ag приводить до значного усунення самодії і спричинює значення ширини забороненої зони до 0,66 еВ. Тому можна зробити висновок про значне перекривання хвильових функцій $4d$ електронів Ag зі станами, локалізованими у верхній частині валентної зони та у нижчих смугах зони провідності, тобто з p - станами Se та з s - та p - станами Sn.
2. Встановлено, що фононний спектр аргіродиту характеризується 90 коливними гілками, три з яких акустичні. За допомогою теоретико-групового аналізу β - фази Ag_8SnSe_6 проведено класифікацію фононних мод, які поділяються на 4 типи, яку можна записати наступним чином: $\Gamma_v = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2$. Показано, що акустичним модами є коливання A_1 , B_1 та B_2 , усі решта є оптичними.
3. На основі оцінки термодинамічних параметрів сполуки вдосконалено фізико-хімічні основи технології синтезу полікристалічного потрійного халькогеніду Ag_8SnSe_6 методом прямого сплавлення елементарних компонент Ag, Sn, Se у відповідних стехіометричних співвідношеннях. Встановлено, що одержані полікристали аргіродиту Ag_8SnSe_6 характеризуються орторомбічною сингонією з кристалічною структурою $Rmn2_1$ та параметрами ґратки $a = 7,91299(17)$ Å, $b = 7,81808(18)$ Å, $c = 11,0422(3)$ Å, $V = 683,12(3)$ Å³.

4. На основі аналізу термодинамічних даних компонент сполуки та експериментальних досліджень встановлено температурно-часові режими технології отримання тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 методом магнетронного осадження плівок Ag-Sn, у відповідних стехіометричних співвідношеннях, та їх допущанням з температурною витримкою в парах елементарного селену за температури 480°C . Результати рентгеноструктурного аналізу підтвердили синтез потрібної сполуки аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Параметри кристалічної ґратки плівок $a = 7,9081(6) \text{ \AA}$, $b = 7,8189(7) \text{ \AA}$, $c = 11,0464(9) \text{ \AA}$, $V = 683,03(10) \text{ \AA}^3$ близькі до параметрів ґратки полікристалічних зразків.
5. З спектрів поглинання аргіродиту Ag_8SnSe_6 у інфрачервоній області встановлено положення краю фундаментального поглинання, що перебуває у околі 1512 нм та відповідає міжзонному електронному переходу з енергією $0,82 \text{ eV}$, що відповідає значенню ширини забороненої зони Ag_8SnSe_6 . Спектр оптичного відбивання характеризується наявністю розмитого краю фундаментального поглинання проте дозволяє оцінити його положення, що лежить в діапазоні $1433 - 1560 \text{ нм}$ ($0,87 - 0,81 \text{ eV}$).
6. Експериментально встановлено, що у спектрі комбінаційного розсіяння світла аргіродиту Ag_8SnSe_6 проявляється одна інтенсивна асиметрична смуга. На основі проведеної теоретичної класифікації активності та інтенсивності коливних мод у спектрах комбінаційного розсіяння світла (КРС) та ІЧ спектрах та за допомогою мультипікової апроксимації функцією Гаусса, встановлено, що в діапазоні $100 \div 240 \text{ см}^{-1}$ у спектрі КРС наявні шість смуг, чотири з яких за частот $119,08$; $168,43$; $200,05$; $216,73 \text{ см}^{-1}$ відповідають коливній моді A_1 , та дві за частот $150,73$ та $212,75 \text{ см}^{-1}$, що відповідають коливним модам B_1 та B_2 відповідно.
7. У спектрах низькотемпературної залежності фотолюмінесценції Ag_8SnSe_6 спостерігаються дві смуги з максимумами за $0,85 \text{ eV}$ та $0,74 \text{ eV}$. Пік за $0,85 \text{ eV}$ відповідає за випромінювальну рекомбінацію носіїв заряду, що знаходяться біля дна зони провідності та у валентній зоні, а пік $0,74 \text{ eV}$

пов'язаний з “домішковою” фотолюмінесценцією, що зумовлена випромінювальною рекомбінацією донор-акцептор.

8. За допомогою еквівалентної електричної схеми, що складається з п'яти послідовних RC -ланок змодельовано електрохімічну резистивно перемикаючу комірку сендвіч типу на основі аргіродиту Ag_8SnSe_6 з активним до іонів Ag^+ , срібним та блокувальним до них, графітовим електродами. Встановлено складові частини комірки які моделюються кожною з ланок та процеси всередині аргіродиту та на межі розділу електрод-електроліт за які вони відповідають.
9. На вольт-амперних характеристиках електрохімічної комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$, в діапазоні від 0 В до +0,6 В спостерігається наявність трьох піків за 0,15; 0,42 та 0,6 В, що відповідають за процеси резистивного перемикання у комірці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. K. Terabe. Quantized conductance atomic switch / K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama and M. Aono // *Nature*. – 2005. – 433. – P. 47–50.
2. S. Kaeriyama. A nonvolatile programmable solid-electrolyte nanometer switch / S. Kaeriyama, T. Sakamoto, H. Sunamura [et al.] // *IEEE J. Solid-State Circuits*. – 2005. – 40. – P. 168–176. [et al.]
3. D. B. Strukov. The missing memristor found / D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart and R. S. Williams // *Nature*. – 2008. – 453. – P. 80–83.
4. R. Waser. Nanoionics-based resistive switching memories / R. Waser and M. Aono // *Nat. Mater.* – 2007. – 6. – P. 833–840.
5. E. Linn. Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories / E. Linn, R. Rosezin, C. Kugeler and R. Waser // *Nat. Mater.* – 2010. – 9. – P. 403–406.
6. Kong-Wei Cheng. Photoelectrochemical salt water splitting using ternary silver-tin-selenide photoelectrodes / Kong-Wei Cheng, Yu-Hsiang Wu, Ting-Hsuan Chiu // *Journal of Power Sources*. – 2016. – 307. – P. 329–339.
7. A. Vaneski. Collidal hybrid heterostructures based on II-VI semiconductor nanocrystals for photocatalytic hydrogen generation / A. Vaneski, J. Schneider, A.S. Susha, A.L. Rogach // *J. Photochem. Photobiol. C*. – 204. – 19. – P. 52–61.
8. A. Kudo. Photocatalyst materials for water splitting / A. Kudo // *Cat. Surv. Asia*. – 2003. – 7. – P. 31–38.
9. K.W. Cheng . Ternary AgInSe₂ film electrodes created using selenization of RF. Magnetron sputtered Ag-In metal precursor for photoelectrochemical applications / K.W. Cheng, C.H. Yeh // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – 37. – 13638–13644.
10. R.C. Valderrama. Photoelectrochemical characterization of CIGS thin films for hydrogen production / R.C. Valderrama, P.J. Sebastian, J. Pantoja-Enriquez, S.A. Gamboa // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2005. – 88. – P. 145–155.
11. Lin Li. High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound Ag₈SnSe₆ / Lin Li, Yuan Liu, Jiyan Dai [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. – 2016. – 4. – P. 5806–5813.

12. Семків І.В. Симетрійний аналіз фононних мод кристалу β - Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків, А.І. Кашуба, Г.А. Ільчук, М.В. Чекайло // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, №2. – С. 257–260.
13. Семків І.В. Енергетична структура β -фази кристалу Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків, Б.А. Лукіянець, Г.А. Ільчук, [та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, №1. – С. 01011-1–01011-5.
14. Семків І.В. Структурні та оптичні властивості β' -фази Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, №3. – С. 346–349.
15. Семків І.В. Динаміка ґратки кристалу Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків, Г.А. Ільчук, А.І. Кашуба [та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, №3. – С. 03005-1–03005-6.
16. Syrotyuk S.V. Influence of strong correlation effects on the band structure of Ag_8SnSe_6 argyrodite / S.V. Syrotyuk, I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, V.M. Shved // Condensed Matter Physics. – 2016. – V. 19, № 4. – P. 43703-1–43703-6.
17. Семків І.В. Синтез та електричні властивості тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків, Г.А. Ільчук, Т.О. Дубів [та ін.] / Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т. 18, №1. – С. 78–83.
18. Semkiv Ihor. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties / Ihor Semkiv, Hryhoriy Ilchuk, Marek Pawlowski, Viktor Kusnezh // Opto-Electronics Review. – 2017. – V.25 – P. 37–40.
19. Пат. 111131 Україна, МПК (2016.01) H01C 7/00. Застосування аргіродиту Ag_8SnSe_6 як резистивного матеріалу / Чекайло М.В., Українець В.О., Ільчук Г.А., Семків І.В., Українець Н.А., Родич В.М.; власник Національний університет “Львівська політехніка”. – № а201406222; заявл. 05.06.2014; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.
20. Чекайло М.В.. Фізико-хімічні засади синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 (X = Si, Ge, Sn) / М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук [та ін.] // III Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”: тези доповідей, Кременчук. – 2014, 20–23 травня. – С. 141–142.

21. Chekaylo M.V. Structure and Channels of Cationic Conduction of Ag_8SnSe_6 Argyrodite / Chekaylo M.V., Ukrainets V.O., Il'chuk G.A. [та ін.] // Materials of XV International Conference "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems", Ivano-Frankivsk. –2015, 11–16 May. – P. 342.
22. Семків І.В. Фононні моди кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2015). Тези доповідей на Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів, Дніпропетровськ. – 2015, 25–27 листопада. – С. 197–198.
23. Семків І.В. Зонно-енергетична структура кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків, Р.Ю. Петрусь // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання – 2016" з міжнародною участю, Київ. – 2016, 6–8 квітня. – С. 86.
24. Семків І.В. Дисперсія фононів аргіродиту Ag_8SnSe_6 / Семків І.В. // Матеріали та програма науково-технічної конференції "Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ 2016)", Суми. – 2016, 18–22 квітня. – С. 144.
25. Semkiv I.V. Density of state of Ag_8SnSe_6 argyrodite / I.V. Semkiv, B.A. Lukiyanets, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus // Topical Problems of Semiconductor Physics. IX International Conference. Abstract Book, Truskavets. – 2016, 16–20 May. – P. 67.
26. Семків І.В. Люмінесцентні властивості аргіродиту Ag_8GeSe_6 / Семків І.В., Ільчук Г.А., Кусьнеж В.В. [та ін.] // IV Міжнародна науково-практична конференція "Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка": Тези доповідей, Кременчук. – 2016, 26–28 травня. – С. 158.
27. Семків І.В. Дослідження оптичного поглинання аргіродиту Ag_8SnSe_6 / Семків І.В., Петрушка І.М., Коваль Н.М. [та ін.] // Матеріали VIII Міжнародної конференції "Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали" – РНАОПМ'2016, Луцьк. – 2016, 1–5 червня. – С. 172–174.
28. Семків І.В. Оптичні властивості аргіродиту Ag_8SnSe_6 / Семків І.В., Змійовська Е.О. // Дванадцята відкрита наукова конференція ІМФН: Збірник

- матеріалів та програма конференції [«PSC-IMFS-12»], Львів. – 2016, 2–3 червня. – С. 109.
29. Semkiv I.V. Temperature dependence luminescence of Ag_8SnSe_6 argyrodite / I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, V.V. Kusnezh // Conference Program & Book of Abstracts. VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2016”, Kharkiv. – 2016, 6–10 June. – P. 102.
30. Семків І.В. Енергетичні та оптичні характеристики низькотемпературної модифікації аргіродиту Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь [та ін.] // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції, Дніпро. – 2016, 26–30 вересня. – С. 434–435.
31. Synthesis of Ag_8SnSe_6 Argyrodite thin films / **Semkiv I.V.**, Dubiv T.O., Rodych V.M. [et al.] // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik). Materials. Ed. by Prof. Prokopiv V., Ivano-Frankivsk. – 2017, 15–20 May. – P. 197.
32. Weisbach A. Argyrodite, ein neues Silbererz / Weisbach, A. // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie. – 1886. – Band II. – P. 67-71.
33. Witzke, T. <http://tw.strahlen.org/typloc/argyrodite.html> (Stand 13.11.2012).
34. Kuhs W.F. The argyrodites - A new family of tetrahedrally close-packed structures / Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. // Mater. Res. Bull. – 1979. – 14. – P. 241–248.
35. Frank, D. Neue Ionenleiter mit Argyroditstruktur Darstellung, Kristallstruktur und Impedanzspektroskopie. Diplomarbeit, Universität Regensburg, Regensburg, 2009.
36. Wada H. Crystal structure and conductivity of a new compound, Ag_7TaS_6 / Wada H., Onoda M. // Journal of the Less Common Metals. – 1991. – 175. – P. 209–217.
37. Wada H. Crystal growth and properties of $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0 < x < 1$) / Wada H., Sato A. // J. Cryst. Growth. – 1993. – 128. – P. 1109–1112.
38. Wada H. Phase transition and crystal structure of silver-ion conductor $\text{Ag}_{12-n}\text{M}_{+n}\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$) / Wada H., Sato A., Onoda M. [et al.] // Solid State Ionics. – 2002. – 154-155. – P. 723–727.

39. Wagener M. $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$ (X: Cl, Br): surprisingly no filled Laves phases but the first representatives of a new structure type / Wagener M., Deiseroth H.-J., Reiner C. // *Z. Kristallogr.* – 2006. – 221. – P. 533–538.
40. Mikolaichuk AG. Phase relations in the Ag_8SnS_6 - Ag_2SnS_3 - AgBr system and crystal structure of $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ / Mikolaichuk AG., Moroz N.V., Demchenko P.Yu. [et al.] // *Inorganic Materials.* – 2010. – V.46, I.6. – P. 590–597.
41. Jörgens S. $\text{Ag}_5\text{PS}_4\text{Cl}_2$ and $\text{Ag}_{15}(\text{PS}_4)_4\text{Cl}_3$ – Crystal structures and their relation to Ag_3PS_4 / Jörgens S., Mewis A. // *Solid State Sciences.* – 2007. – 9. – P. 213–217.
42. Jabłońska M. Preparation and Crystal Structure of $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{PS}_4$ / Jabłońska M., Pfitzner A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – 630. – P. 1731.
43. Deiseroth H.-J. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li^+ Mobility / Deiseroth H.-J., Kong S.-T., Eckert H. [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – 47. – P. 755–758.
44. Deiseroth H.-J. Li_7PS_6 and $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X: Cl, Br, I): Possible Three-dimensional Diffusion Pathways for Lithium Ions and Temperature Dependence of the Ionic Conductivity by Impedance Measurements / Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K. [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2011. – 637. – P. 1287–1294.
45. Boucher F. Distribution and Ionic Diffusion Path of Silver in γ - Ag_8GeTe_6 : A Temperature Dependent Anharmonic Single Crystal Structure Study / Boucher F., Evain M., Brec R. // *J. Solid State Chem.* – 1993 – 107. – P. 332–346.
46. Evain M. Structures and Phase Transitions of the A_7PSe_6 (A = Ag, Cu) Argyrodite-Type Ionic Conductors. I. Ag_7PSe_6 / M. Evain, E. Gaudin, F. Boucher [et al.] // *Acta Cryst.* – 1998. – B54. – P. 376–383.
47. Nilges T. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure — property relations of high temperature ion conductors / Nilges T.; Pfitzner A. // *Z. Kristallogr.* – 2005. – 220. – P. 281–294.
48. Studenyak I.P. Electrical and optical absorption studies of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ fast-ion conductor / Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovács G.S. [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2002. – 63. – P. 267–271.

49. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($M = Si, Ge, Sn$ et $X = S, Se, Te$) / O. Gorochov / Bulletin de la société chimique de France. – 1968. – №6. – P. 2263 – 2275.
50. Ollitrault-Fichet R. Diagramme de phase du système Ag-Ge-Se / R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut / Journal of the Less-Common Metals. – 1985. – 114. – P. 273–289.
51. Piskach L.V. Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements / L.V. Piskach, O.V. Parasyuk, I.D. Olekseyuk [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – 421. – P. 98–104.
52. Hahn H. Über einige ternäre Chalkogenide vom Argyrodit – Typ / H. Hahn, H. Schulze und L. Sechser // Naturwissenschaften. – 1965. – 52(15), – P. 451.
53. Ollitrault-Fichet R. Description du système ternaire Ag-Sn-Se / R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut // Journal of the Less-Common Metals. – 1988. – 138, – P. 241–261.
54. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 avec $M = Si, Ge, Sn$ et $X = S, Se, Te$ / O. Gorochov, J. Flahaut // C. R. Acad. Sci. Paris. – 1967. – C. 264. – P. 2153–2155.
55. Миколайчук А.Г. Сечение Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6 системы Ag-Ge-S-Se / А.Г. Миколайчук, В.Н. Мороз // Неорганические материалы. – 1985. – 21(5). – С. 766–769.
56. Pistorius C.W.F.T. Polymorphism and stability of the semiconducting series Ag_8MX_6 ($M = Si, Ge, Sn$, и $X = S, Se, Te$) to high pressures / C.W.F.T. Pistorius, O. Gorochov // High Temperatures-High Pressures. – 1970. – 2(1). – P. 31 – 42.
57. М. Хансен. Структуры двойных сплавов. Металлургия. Т.1 / М. Хансен, К. Андерко. – М., 1962. – 608 с.
58. Н.Х. Абрикосов. Полупроводниковые материалы на основе $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. – М.: Наука, 1975. – 195 с.
59. В.М. Мороз. Система Ag-Sn-Se. Особенности структуры T-x простору/ В.М. Мороз, А.И. Щурок, О.Г. Миколайчук [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т.4, №3. – С. 532–535

60. M. V. Moroz. Measurement of the Thermodynamic Properties of Saturated Solid Solutions of Compounds in the Ag–Sn–Se System by the EMF Method / M. V. Moroz and M. V. Prokhorenko // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2015. – V.89, No.8. – P. 1325–1329.
61. М.В.Чекайло. Диференціальний термічний аналіз шихти Se, Ag-Se, Sn–Se в процесі її нагрівання та синтезу сполук Ag_2Se , SnSe_2 , Ag_8SnSe_6 / М.В.Чекайло, В.О.Українець, Г.А.Ільчук [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла.* –2008. – Т.9, №1. – С. 126–134.
62. З.У. Борисова. Хімія склообразних напівпровідників / З.У. Борисова. – Л., 1972. – 245 с.
63. Фізико-хімічні властивості напівпровідникових речовин. Справочник. Колектив авторів. – М.: Наука, 1978. – 239 с.
64. Landolt-Börnstein. Numerical data and Functional Relationship in Science and Technology, Group III / Landolt-Börnstein. – Berlin·Heidelberg·New York: Springer-Verlag, 1986. – 17.
65. M.V. Chekaylo. Differential thermal analysis of Ag–Ge–Se, Ge–Se charge materials in the process of their heating and Ag_8GeSe_6 , GeSe_2 compound synthesis / M.V. Chekaylo, V.O. Ukrainets, G.A. Il'chuk [et al.]// *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2012. – 358. – P. 321–327.
66. М.В. Чекайло. Фазові перетворення в шихті при синтезі сполук сімейства аргіродитів Ag_8XSe_6 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) / М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2011. – Т.12, №1. – С. 191–196.
67. L.D. Gulay. Crystal structure of $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ / L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2002. – V. 339, № 1. – P. 113–117.
68. Чекайло М.В. Модифікація структури та властивостей аргіродитів Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnSe_6 для електроніки: дис. на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук: 01.04.07 “фізика твердого тіла” / Чекайло Микола Володимирович. – Львів, 2012. – 183 с.

- 69.P.D. Carre. Structure de β' - Ag_8GeSe_6 . / P.D. Carre, R.O. Trault-Fichet, J. Flahaut // Acta. Cryst. – 1980. – B 36. – P. 245–249.
- 70.M. Onoda. Structure refinement of Cu_8GeS_6 using X-ray diffraction data from a multiple-twinned crystal / M. Onoda, X.-A. Chen, K. Kato [et al.] // Acta Crystallogr. – 1999. – B 55. – P. 721–725.
- 71.J.P. Deloume. Structure cristalline de la phase $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 \beta$ / J.P. Deloume, R. Faure, H. Loiseleur et M. Roubin // Acta Crystallogr. – 1978. – B34. – P. 3189–3193.
- 72.L.D. Gulay. Crystal structure of the $\text{Ag}_{2,66}\text{Hg}_2\text{Sn}_{1,34}\text{Se}_6$ and Hg_2SnSe_4 compounds / L.D. Gulay, O.V. Parasyuk // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – 337. – P. 94–98.
- 73.O.V. Parasyuk. The Ag_2Se — HgSe — SnSe_2 System and the Crystal Structure of the $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ Compound / O.V. Parasyuk, L.D. Gulay, L.V. Piskach, Yu.O. Kumanska // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – 339. – P. 140–143.
- 74.A. Gagor. Diffusion paths formation for Cu^+ ions in superionic $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystals studied in terms of structural phase transition / A. Gagor, A. Pietraszko, D. Kaynts // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – 178. – P. 3366–3375.
- 75.Киндурис А.С. Изменение края собственного поглощения Ag_8MX_6 при полиморфных превращениях / А.С. Киндурис, Р.А. Бендориус, Д.Б. Сенулене // Физика и техника полупроводников. – 1976. – 10(8). – С. 1544–1547.
- 76.Бендориус Р.А. Край поглощения соединений $\text{Ag}_8\text{M}^{\text{IV}}\text{Se}_6$ при гидростатических давлениях / Р.А. Бендориус, А.С. Киндурис, Е.В. Цветкова, А.Ю. Шилейка // Неорганические материалы. – 1976. – 12(10). – С. 1745 – 1748.
- 77.Киндурис А.С. Исследование полиморфных превращений в Ag_8GeSe_6 оптическим методом / А.С. Киндурис, Р.А. Бендориус, А.Ю.Шилейка, И.Ю.Веркелис // Литовский физический сборник. – 1976. – XVI(3). – С. 427–433.
- 78.R. Bendorius. The Absorption Spectra of $\text{Ag}_8\text{M}^{\text{IV}}\text{Se}_6$ and $\text{Ag}_8\text{GeX}_6^{\text{VI}}$ Compounds / R. Bendorius, A. Irzikevicius, A. Kindurys, E.V. Tsvetkova // Phys.Stat. Sol. (a). – 1975. – 28. – P. K125–K127.

79. Kindurys A. Investigations of the absorption edge of the compounds at phase transitions / A. Kindurys, A. Shileika // *Inst. Phys. Conf. Ser.* – 1977. – 35. – P. 67 – 72.
80. Bendorius R., Kinduris A., Shileika A. // *High Temp. - High Pressure.* – 1976. – 7. – P. 695–.
81. Buerger M. J., 1951, Crystallographic aspects of phase transformations, in *Phase Transformations in Solids*, edited by R. Smoluchowski, J. E. Mayer, and W. S. Weyl, John Wiley and Sons, New York.
82. Осипишин И.С. Температурное гашение фотопроводимости в кристаллах Ag_8SnSe_6 / И.С. Осипишин, Н.В. Чекайло // *Физическая электроника*, Львов, Львовский государственный университет, "Вища школа", 1987. – Вып. 34. – С. 95 – 97.
83. Осипишин И.С. Фотопроводимость и оптические свойства кристаллов Ag_8SnSe_6 / И.С. Осипишин, З.С. Кулык, Н.В. Чекайло // Вторая Всесоюзная научно-техническая конференция "Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников" (октябрь 1986 г.): тезисы докл. – Черновцы. – 1986. – Т II. – С. 137.
84. Жданова В.В. Дилатометрическое исследование фазового перехода в Ag_8SnSe_6 / В.В. Жданова, В.К. Зайцев, В.М. Орлов, В.П. Сергеев // *Физика твердого тела.* – 1977. – Т.19, №5. – С. 1491 – 1493.
85. Осипишин І.С. Мікротвердість та дилатометричні вимірювання Ag_8SnSe_6 в області фазового переходу / І.С. Осипишин, М.І. Буцко, С.М. Ярема // *Вісник Львівського політехнічного інституту №132. Електронна техніка та прилади.* – 1979. – С. 34 – 38.
86. Петров А.В. Особенности теплопроводности соединений Ag_8MX_6 , обладающих сложной кристаллической структурой / А.В. Петров, В.М. Орлов, В.К. Зайцев, В.А. Фейгельман // *Физика твердого тела.* – 1975. – Т.17, вып. 12. – С. 3703 – 3705.

87. Xiao Zhang. Thermoelectric properties of n-type Nb-doped Ag_8SnSe_6 / Xiao Zhang, Cheng-Long Zhang, Siqi Lin [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2016. – 119. – P. 135101-1–135101-6.
88. М.В. Чекайло, Г.А. Ільчук, Н.А. Українець, Б.Я. Венгрин, В.О. Українець. Електропровідність і діелектрична проникність монокристалічного аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Тринадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська політехніка" з проблем електроніки : тези доп. – 13-15.04. 2010. – Львів, Україна. – С. 66.
89. Чекайло М.В. Електропровідність аргіродитів Ag_8XSe_6 ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$) / М.В. Чекайло, Н.А. Українець, Г.А. Ільчук, В.О. Українець // П'ятнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська політехніка" з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем, (3 – 5.04. 2012 р.): тези доп. – Львів. – С. 114.
90. Chekaylo M.V. Switching effect in solid electrochemical cells on the basis of Ag_8SnSe_6 argyrodites / Chekaylo M.V., G.A. Ilchuk, N.A. Ukrainets, A.B. Danylov, V.O. Ukrainets // XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIV), May 20-25, 2013. – Ivano-Frankivsk. – P. 533.
91. Y. He. Ultrahigh Thermoelectric Performance in Mosaic Crystals / Y. He, P. Lu, X. Shi [et al.] // *Adv. Mater.* – 2015. – 27. – P. 3639–3644.
92. Колосов Е.Е. Эффект Холла в кристаллах Ag_8SnSe_6 / Е.Е. Колосов // Неорганические материалы. – 1978. – Т.14, №12. – С. 2245 – 2246.
93. B. Tell. Room-Temperature Electrical Properties of Ten I-III-VI₂ Semiconductors / B. Tell, J. L. Shay, H.M. Kasper // *J. Appl. Phys.* – 1972. – 43. – P. 2469–2470.
94. Xia Wang . High-efficient dye-sensitized solar cells with all-inorganic $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ counter-electrode by ligand exchange / Xia Wang, Wen-Hui Zhou, Zheng-Ji Zhou [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 2013. – 104. – P. 26–32.

95. Lin-Ya Yeh. Preparation of chemical bath synthesized ternary Ag–Sn–S thin films as the photoelectrodes in photoelectrochemical cell / Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng // *Journal of Power Sources*. – 2015. – 275. – P. 750–759.
96. Wen Li. Low Sound Velocity Contributing to the High Thermoelectric Performance of Ag_8SnSe_6 / Wen Li, Siqi Lin, Binghui Ge [et al.] // *Adv. Sci.* – 2016. – 3(11). – P. 1600196-1–1600196-7.
97. Алвердиев И.Дж. Термодинамические свойства твердых растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_6$ / Алвердиев И.Дж., Машадиева Л.Ф., Имамалиева С.З., Юсубов Ю.А. // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. химические науки*. – 2016. – 7. – С. 394–398.
98. M.V. Moroz. Thermodynamic properties of saturated solid solutions of $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$ and Ag_8SnSe_6 compounds in the Ag–Sn–Se–Br system measured by the EMF method / M.V. Moroz, M.V. Prokhorenko, P.Yu. Demchenko, O.V. Reshetnyak // *J. Chem. Thermodynamics*. – 2017. – 106. – P. 228–231.
99. Krishna Seshan. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. 2nd edition / [edited] by Krishna Seshan. -- Norwich, New York: William Andrew Publishing, 2002. – 656 p.
100. Антоненко С.В. Технология тонких пленок: Учебное пособие / Антоненко С.В. – М.: МИФИ, 2008. – 104 с.
101. Donald L. Smith. Thin-Film Deposition: Principles and Practice / Donald L. Smith. – New York: McGraw Hill, 1995. – 616 p.
102. I.P. Studenyak. Structural and optical properties of annealed and illuminated $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{0,6}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,4}$ thin films / I.P. Studenyak, Yu.Yu. Neimet, Y.Y. Rati [et al.] // *Optical Materials*. – 2014. – 37. – P. 718–723.
103. J. Orava. Selective wet-etching of amorphous/crystallized Ag–As–S and Ag–As–S–Se chalcogenide thin films / J. Orava, T. Wagner, M. Krbal, [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2007. – 68. – P. 1008–1013.
104. В.В. Косяк. Оптичні характеристики та склад плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ отриманих методом квазізамкненого об'єму / В.В. Косяк, А.С. Опанасюк, П.В. Коваль [та ін.] // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2011. – Т.3, №2. – С. 48–58.

105. M.S. Ailavajhala. New functionality of chalcogenide glasses for radiation sensing of nuclear wastes / M.S. Ailavajhala, Y. Gonzalez-Velo, C.D. Poweleit [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – 269. – P. 68–73.
106. Angstrom Sciences. Overview of sputtering, 2003: <http://www.angstromsciences.com/magnetron-sputtering-technology> .
107. H. Dieker. Influence of deposition parameters on the properties of sputtered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films / H. Dieker and M. Wuttig // Thin Solid Films. – 2005. – 478(1-2). – P. 248–251.
108. I.P. Studenyak. Electrical and optical parameters of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited using magnetron sputtering / I.P. Studenyak, A.V. Bendak, V.Yu. Izai [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2016. – V.19, N1. – P. 79–83.
109. Ihor Studenyak. Structural disordering studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited by magnetron sputtering / Ihor Studenyak, Stefan Rybak, Andrii Bendak [et al.] // EPJ Web of Conferences. – 2017. – 133. – P. 02002-1–02002-3.
110. I.P. Studenyak. Optical studies of as-deposited and annealed $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ thin films / I.P. Studenyak, A.V. Bendak, S.O. Rybak [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2016. – V.19, N2. – P. 192–196.
111. Rachmat Adhi Wibowo. Single step preparation of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets / Rachmat Adhi Wibowo, Woo Seok Kim, Eun Soo Lee [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – 68. – P. 1908–1913.
112. Dong Hyun Hwang. Structural and optical properties of ZnS thin films deposited by RF magnetron sputtering / Dong Hyun Hwang, Jung Hoon Ahn, Kwun Nam Hui [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2012. – 7. – 26-1–26-7.
113. Seung Wook Ryu. SiO_2 Incorporation Effects in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Films Prepared by Magnetron Sputtering for Phase Change Random Access Memory Devices / Seung Wook Ryu, Jin Ho Oh, Byung Joon Choi [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. – 2006. – V.9, I.8. – P. G259–G261.

114. Sachin Rondiya. Synthesis of CdS thin films at room temperature by RF-magnetron sputtering and study of its structural, electrical, optical and morphology properties / Sachin Rondiya, Avinash Rokade, Adinath Funde [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2017. – 631. – P. 4149.
115. Guang-Xing Liang. Facile preparation and enhanced photoelectrical performance of Sb₂Se₃ nano-rods by magnetron sputtering deposition / Guang-Xing Liang, Xiang-Hua Zhanga, Hong-Li Ma [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2017. – 160. – P. 257–262.
116. Kong-Wei Cheng. Photo-enhanced salt-water splitting using orthorhombic Ag₈SnS₆ photoelectrodes in photoelectrochemical cells / Kong-Wei Cheng, Wei-Tseng Tsai, Yu-Hsuan Wu / *Journal of Power Sources*. – 2016. – 317. – P. 81–92.
117. Yan You-Hua. Characterization of CuInS₂ thin films prepared by sulfurization of Cu-In precursor / Yan You-Hua, Liu Ying-Chun, Fang Ling [et al.] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2008. – 18. – P. 1083–1088.
118. Yumeng Shi. Recent advances in controlled synthesis of twodimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques / Yumeng Shi, Henan Li and Lain-Jong Li // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – 44. – P. 2744–2756.
119. W.K. Kim. In situ investigation of the selenization kinetics of Cu–Ga precursors using time-resolved high-temperature X-ray diffraction / W.K. Kim, E.A. Payzant, T.J. Anderson, O.D. Crisalle // *Thin Solid Films*. – 2007. – 515. – P. 5837–5842.
120. Kong-Wei Cheng. Photoelectrochemical performances of AgInS₂ film electrodes fabricated using the sulfurization of Ag–In metal precursors / Kong-Wei Cheng, Po-Hung Liu // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – 95. – P. 1859–1866.
121. F.O. Adurodija. Growth of CuInSe₂ thin films by high vapour Se treatment of co-sputtered Cu-In alloy in a graphite container / F.O. Adurodija, J. Song, S.D. Kim[et al.] // *Thin Solid Films*. – 1999. – 338. – P. 13–19.
122. R. Caballero. CuInSe₂ Formation by selenization of sequentially evaporated metallic layers / R. Caballero, C. Guillen // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2005. – 86. – P. 1–10.

123. Rachmat Adhi Wibowo. Pulsed laser deposition of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films / Rachmat Adhi Wibowo, Eun Soo Lee, Badrul Munir and Kyoo Ho Kim // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2007. – 204(10). – P. 3373–3379.
124. O.G. Pompilian. Pulsed laser deposition of rare-earth-doped gallium lanthanum sulphide chalcogenide glass thin films / O.G. Pompilian, G. Dascalu, I. Mihaila [et al.] // *Appl. Phys. A*. – 2014. – 117. – P. 197-1–197-2.
125. Jikun Chen. Composition control of pulsed laser deposited copper (I) chalcogenide thin films via plasma/Ar interactions / Jikun Chen, Yanhong Lv, Max Döbeli [et al.] // *China Mater.* – 2015. – 58. – P. 263-1–263-6.
126. A.M. Adam. Characterization and optical properties of bismuth chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition technique / A.M. Adama, E. Lilov, V. Lilova, P. Petkov // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2017. – 57. – P. 210–219.
127. Masoud Mahjouri-Samani. Pulsed Laser Deposition of Photoresponsive Two-Dimensional GaSe Nanosheet Networks / Masoud Mahjouri-Samani, Ryan Gresback, Mengkun Tian [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – 24(40). – P. 6365–6371.
128. Andrea Cazzaniga. Ultra-thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell by pulsed laser deposition / Andrea Cazzaniga, Andrea Crovetto, Chang Yan [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2017. – 166. – P. 91–99.
129. Kexiong Zhou. Non-epitaxial pulsed laser deposition of Ag_2Se thermoelectric thin films for near-room temperature applications / Kexiong Zhou, Jikun Chend, RenKui Zheng [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – V.42, I.10. – P. 12490–12495.
130. S. Valkova. Electrochemical metallization cells based on Ag-Ge-S and Ag-Ge-Ga-S electrolytes / S. Valkova, T. Wagner, J. Prikryl // *Chalcogenide Letters*. – 2016. – V.13, No.4. – P. 139–144.
131. R.S. Mane. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. Review / R.S. Mane, C.D. Lokhande // *Materials Chemistry and Physics*. – 2000. – 65. – P. 1–31.

132. Dhananjay Mugle. Short review on chemical bath deposition of thin film and characterization / Dhananjay Mugle and Ghanshyam Jadhav // International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2015) AIP Conf. Proc. 2016. – 1728. – P. 020597-1–020597-6.
133. Kong-Wei Cheng. Effect of [Cu]/[Cu + In] ratio in the solution bath on the growth and physical properties of CuInS₂ film using one-step electrodeposition / Kong-Wei Cheng, Wei-Hao Chiang // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2011. – 661. – P. 57–65.
134. Lin-Ya Yeh. Preparation of the Ag–Zn–Sn–S quaternary photoelectrodes using chemical bath deposition for photoelectrochemical applications / Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng // Thin Solid Films. – 2014. – 558. – P. 289–293.
135. Chia-Chun Chang. Physical properties and photoresponse of Cu–Ag–In–S semiconductor electrodes created using chemical bath deposition / Chia-Chun Chang, Chia-Jui Liang, Kong-Wei Cheng // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2009. – 93. – P. 1427–1434.
136. Luigi Genovese. Electrochemical deposition of Ag₂Se nanostructures / Luigi Genovese, Cristina Cocchiara, Salvatore Piazza [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2017. – 86. – P. 10–18.
137. Taher Ghrib. High Thermoelectric Figure of Merit of Ag₈SnS₆ Component Prepared by Electrodeposition Technique / Taher Ghrib, Amal Lafy Al-Otaibi, Munirah Abdullah Almessiere [et al.] // Chin. Phys. Lett. – 2015. – V.32, No.12. – P. 127402-1–127402-5.
138. Munirah Abdullah Almessiere. Electrodeposited and characterization of Ag–Sn–S semiconductor thin films / Munirah Abdullah Almessiere, Amal Lafy Al-Otaibi, Ibtissem Ben Assaker [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2015. – 40. – P. 267–275.
139. Пат. на винахід №107754 Україна, МПК (2006.01) С 30 В 29/46. Спосіб отримання кристалічного аргіродиту Ag₈SnSe₆. Чекайло М.В., Українець В.О., Ільчук Г.А., Українець Н.А., Петрусь Р.Ю. (Україна); заявник та

- патентовласник Національний університет “Львівська політехніка” - № а 2013 11837; заявл. 07.10.2013 ; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 3.
140. Чернов А.А. Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов / Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. [и др.]. – Москва: Наука, 1980. – 401 с.
141. García V.M. Copper selenide thin films by chemical bath deposition / García V.M., Nair P.K., Nair M.T.S. // J Cryst Growth. – 1999. – 203. – P. 113–124.
142. Rodriguez-Lazcano Y. Polycrystalline thin films of antimony selenide via chemical bath deposition and post deposition treatments / Rodriguez-Lazcano Y, Pena Y, Nair M.T.S. [et al] // Thin Solid Films. – 493. – P. 77–82.
143. D.R. Lide, H.P.R. Ederikse, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1994.
144. Калинин, И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / Калинин, И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. – 311 с.
145. S.M. Bagheri. Phase equilibria in the Ag_8SnS_6 - Ag_8SnSe_6 system / S.M. Bagheri, S.Z. Imamaliyeva, L.F. Mashadiyeva, M.B. Babanly // International Journal of Advanced Scientific and Technical Research. – 2014. – V.2, Is.4. – P. 291–296.
146. I. Karakaya. The Ag-Sn (Silver-Tin) system / I. Karakaya and W.T. Thompson // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1987. – 8(4). – P. 340–347.
147. Проценко І.Ю. Технологія одержання і застосування плівкових матеріалів: Навчальний посібник / Проценко І.Ю., Шумакова Н.І. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008. – 198 с.
148. Agarwal B.K. X-ray Spectroscopy, 2nd edn, / Agarwal B.K. – Berlin: Springer-verlag, 1991. – 421 p.
149. Goldstein, J.I. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3rd ed. / Goldstein J.I., Newbury D.E., Joy D.C. [et al.] – New York: Plenum Press, 2003. – 689 p.
150. Russ, J.C. Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis / Russ, J.C. – London: Butterworths, 1984. – 308 p.
151. <http://inam.kiev.ua/expert-31/>

152. W.L. Bragg. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal / W.L. Bragg // Proceedings of the Cambridge Philosophical Society – 1913. – 17. – P. 43–57.
153. L.A. Aslanov. Crystallographic Instrumentation / L.A. Aslanov, G.V. Fetisov, J.A.K. Howard. – New York: Oxford University Press, 1998. – 328 p.
154. L.E. Smart. Solid State Chemistry: an Introduction 3rd ed. / L.E. Smart, E.A. Moore. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. – 486 p.
155. http://www.matter.org.uk/diffraction/x-ray/powder_method.htm
156. H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // J. Appl. Crystallogr. – 1969. – 2. – P. 65–71.
157. G. Malmros. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer / G. Malmros, J. O. Thomas // J. Appl. Crystallogr. – 1977. – 10. – P. 7–11.
158. <https://www.stoe.com/product/stoe-stadi-p/>
159. <http://labs.lnu.edu.ua/x-ray-structure-analysis/equipment/>
160. STOE & Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany, 2010.
161. A. Altomare. Advances in powder diffraction pattern indexing: N-TREOR09 / A. Altomare, G. Campi, C. Cuocci [et al.] // J. Appl. Crystallogr. – 2009. – 42. – 768–775.
162. R.A. Young. The Rietveld Method, IUCr Monographs on Crystallography / Ed.: R.A. Young. – New York: Oxford University Press, 1993. – 298 p.
163. J. Rodriguez-Carvajal. Commission on Powder Diffraction (IUCr) / J. Rodriguez-Carvajal // Newsletter. – 2001. – 26. – P. 12–19.
164. T. Roisnel. WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis / T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // Mater. Sci. Forum. – 2001. – 378(1). – P. 118–123.
165. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. B. – 1964. – Vol. 136, N 3. – P. 864–871.

166. О. Бовгира. Зонно-енергетичний спектр кристала InCl у різних структурних типах / О. Бовгира, М. Охримчук, А. Франів // Вісник Львів. ун-ту, серія фіз. – 2010. – 45. – С. 3–14.
167. В.О. Харченко. Структурні властивості сплавів Zr – 12.5% Nb та Zr – 25% Nb з ГПУ та ОЦК ґратками: моделювання з перших принципів / В.О. Харченко, Д.О. Харченко, А.В. Дворниченко // Ж. нано- електрон. фіз. – 2012. – 4, № 2. – Р. 02034-1–02034-6.
168. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, W. Sham // Phys. Rev. A. – 1965. – Vol. 140, N 4. – P. 1133–1138.
169. Perdew J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868.
170. Vanderbilt D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism / David Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 41, N 11. – P. 7892–7895.
171. Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integration / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 13. – P. 5188–5192.
172. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method / Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. – 1994. – 50(24). – P. 17953–17979.
173. Ernzerhof M. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional / Ernzerhof M., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. – 1999. – 110. – P. 5029–5036.
174. Tran E. Hybrid exchange–correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides / Tran E., Blaha P., Schwarz K., Novák P. // Phys. Rev. B. – 2006. – 74. – P. 155108-1–155108-10.
175. Gonze X. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties / Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M. [et al.] // Comput. Phys. Commun. – 2009. – 180(12). – P. 2582–2615.
176. Holzwarth N.A.W. A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atompaw for generating atom-centered functions /

- Holzwarth N.A.W., Tackett A.R., Matthews G.E. // *Comput. Phys. Commun.* – 2001. – 135. – P. 329–347.
177. S. Bhagavantum. *Theory of Groups and Its Application to Physical Problems* / S. Bhagavantum and T. Venkatarayudu. – India: Bangalore Press, 1948. – 290 с.
178. Пуле А. Колебательные спектры и симметрия кристаллов / Пуле А., Матье Ж.-П. – М. “Мир”, 1973. – 437с.
179. 179. 2.51.1. (Av1) Т.И. Трофимова. Курс физики / Т.И. Трофимова – М.: Высш шк., 1990. – 478 с.
180. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – Москва : Мир, 1973. – 458 с.
181. http://www.shimadzu.com/an/molecular_spectro/uv/uv-3600plus.html
182. <http://www.bentham.co.uk/index.htm>
183. О.В. Сегеда. Вимірювання температури з використанням явища рекомбінаційного розсіювання світла / О.В. Сегеда, С.П. Яцишин – Львів: Технічні Вісті, 2008. – с. 121-123.
184. Б.І. Стадник. Лазерна термометрія у мікротехнологіях / Б.І. Стадник, М.М. Семерак, Яцишин С.П., О.В. Сегеда – Черкаси: Гурзуф, 2008. – с. 129-132.
185. Вебер А. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях / Под ред. Вебер, А.; Бродерсен, С.; Фридман, Ж.М. и др. — М.: Мир, 1982 – 376 с.
186. Назаренко Л.А. Фізичні основи джерел світла: Навчальний посібник / Назаренко Л.А. – Харків: ХНАМГ, 2009. – 206 с.
187. Волошиновський А.С. Основи люмінесценції / Волошиновський А.С., Неділько С.Г., Підзирайло М.С. – 2008. – 231 с.
188. Левшин Л.В. Люминесценция и ее измерение / Левшин Л.В., Салецкий А.М. – М. Издат-во Моск. Ун-та, 1989, – 279 с.
189. M. Pawlowski. Photoluminescence as a tool for investigations of the junction region in Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells / M. Pawlowski, P. Zabierowski, R. Baciewicz [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2011. – 519. – P. 7328–7331.

190. J.R. Macdonald. Reply to comments by Almond and West on Na β -alumina immittance data analysis / J.R. Macdonald, G.B. Cook // *J. Electroanal. Chem.* – 1985. – Vol.193. – P. 57–74.
191. J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy* // Ed. J.R. Macdonald, – N.Y.: Wiley, 1988.
192. Григорчак І.І. Імпедансна спектроскопія / Григорчак І.І. Понеділок Г.В. – Львів, В-во НУ “Львівська політехніка”, 2011. – 352 с.
193. З.Б. Стойнов. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
194. Першина К.Д. Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів / Першина К.Д., Каздобін К.О. – К.: Освіта України. – 2012. – 224 с.
195. Bard Allen J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed / Allen J. Bard, Larry R. Faulkner.— N.Y.: Wiley, 1988. – 833 p.
196. Evgenij Barsoukov. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications Second Edition* / Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, – N.Y.: Wiley, 2005. – 595 p.
197. Астафьев Е.А. Электрохимические ячейки и методы исследований / Астафьев Е.А. – ООО “Элинс” 2011. – С. 40.
198. О.В. Белоусов. Оценка удельной поверхности порошков палладия методом циклической вольтамперометрии / О.В. Белоусов, Р.В. Борисов, В.А. Парфёнов, Ю.В. Салтыков // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* – 2008. – 2.– P. 206–211.
199. Li Liu. A comparison among $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ and FeF_3 cathode materials for lithium ion batteries: Structural, electrochemical, and mechanism studies / Li Liu, Haipeng Guo, Meng Zhou [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2013. – 238. – P. 501–515.
200. Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция в катодные материалы. Электродные потенциалы / Н.В. Коровин // *Электрохимия*. – 1988. – Т. 34 №7. – С. 748–754.

201. D.M. Ceperley. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – 45 No 7. – P. 566–569.
202. Syrotyuk Stepan. The Spin-Resolved Electronic Band Structure of Cadmium Oxide Doped with Transition Elements / Syrotyuk Stepan, Shved Vira // *Solid State Phenomena.* – 2013. – 200. – P. 123–128.
203. Syrotyuk S.V. Electronic properties of AlN crystal doped with Cr, Mn and Fe / Syrotyuk S.V., Shved V.M. // *Condensed Matter Phys.* – 2013. – 16. – P. 13701-1–13701-8.
204. Lebegue S. Implementation of an all-electron GW approximation based on the projector augmented wave method without plasmon pole approximation: Application to Si, SiC, AlAs, InAs, NaH, and KH / Lebegue S., Arnaud B., Alouani M., Blöchl P.E. // *Phys. Rev. B.* – 2003. – 67. – P. 155208-1–155208-10.
205. Schlipf M. HSE hybrid functional within the FLAPW method and its application to GdN / Schlipf M., Betzinger M., Friedrich C. [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – 84. – P. 125142-1–125142-11.
206. Ярослав Довгий, Софія Тернавська, Андрій Франів. Фононні спектри твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$, Фізичний збірник НТШ. – т. 5. – 1-31 (2002).
207. <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list>
208. Я. Довгий. Комбінаційне розсіяння світла в системі $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{J}$: теоретико-груповий аналіз / Я. Довгий, А. Франів, С. Тернавська // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2003. – 36. – С. 34–41.
209. А.І. Кашуба. Фононний спектр кристалів твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ / А.І. Кашуба, С.В. Апунович // *Ж. нано-електрон. фіз.* – 2016. – 8, № 1. – С. 01010 -1–01010 -5.
210. Keith Refson. Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics / Keith Refson, Paul R. Tulip, and Stewart J. Clark // *Phys. Rev. B.* – 2006. – 73. – P. 155114-1–155114-12.
211. Anders Hagfeldt. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems / Anders Hagfeldt and Michael Gratzel // *Chem, Rev.* – 1995. – 95. – P. 49–68

212. J.I. Pankove. Optical Processes in Semiconductors / J.I. Pankove. – New Jersey: Prentice-Hall, 1971. – .448 p
213. Schmidt, T. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors / Schmidt, T., K. Lischka, and W. Zulehner // Physical Review B. – 1992. – 45. – P. 8989–8994.
214. Susanne Siebentritt. Wide-gap chalcopyrites, Vol. 1. / Susanne Siebentritt. – Berlin: Springer, 2006. – 257 p.
215. Otfried Madelung. Semiconductors: data handbook / Otfried Madelung. – Berlin: Springer Science & Business Media, 2012. – 691 p.
216. T. K. Tran. Photoluminescence properties of ZnS epilayers / T.K. Tran, W. Park, W. Tong [et al.] // J. Appl. Phys. –1997. – 81. – P. 2803–2809.
217. Б.В. Щепетильников. Диэлектрическая дисперсия и ионная проводимость в кристаллах α -LiIO₃ / Б.В. Щепетильников, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов // Физика твердого тела. – 1987. – Т.29, В.3. – С. 790–797.
218. T. Mikolajick. Nonvolatile memory concepts based on resistive switching in inorganic materials / T. Mikolajick, M. Salinga, M. Kund, and T. Kever // Adv. Eng. Mater. – 2009. – 11(4). – P. 235–240.
219. Rainer Waser. Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges / Rainer Waser, Regina Dittmann, Georgi Staikov and Kristof Szot// Adv. Mater. –2009. – 21. – P. 2632–2663.
220. A. Sawa. Resistive switching in transition metal oxides / A. Sawa // Materials Today. – 2008. – 11. – P. 28–36.
221. Y. V. Pershin. Memory effects in complex materials and nanoscale systems / Y.V. Pershin and M. Di Ventra // Advances in Physics. – 2011. – 60(2). – P. 145–227.
222. R. Waser. Function by defects at the atomic scale – New concepts for non-volatile memories / R. Waser, R. Dittmann, M. Salinga and M. Wuttig // Solid-State Electron. – 2010. – 54. – P. 830–840.

223. Zheng Guo. Cation Exchange Synthesis and Unusual Resistive Switching Behaviors of Ag₂Se Nanobelts / Zheng Guo, Min-Qiang Li, Jin-Huai Liu, and Xing-Jiu Huang // *Small*. – 2015. – 11, No.47. – P. 6285–6294.
224. M. Mitkova. Silver incorporation in Ge–Se glasses used in programmable metallization cell devices / M. Mitkova, M.N. Kozicki // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2002. – 299-302. – P. 1023–1027.
225. M. Mitkova. Thermal and photodiffusion of Ag in S-rich Ge–S amorphous films / M. Mitkova, M.N. Kozicki, H.C. Kim, T.L. Alford // *Thin Solid Films*. – 2004. – 449. – P. 248–253.
226. M.N. Kozicki. Nanoscale memory elements based on solid-state electrolytes / M.N. Kozicki, M. Park, M. Mitkova // *IEEE T-NANO*. – 2005. – 4. – P. 331–338.
227. Attila Geresdi. From stochastic single atomic switch to nanoscale resistive memory device / Attila Geresdi, Andras Halbritter, Andras Gyenis [et al.] // *Nanoscale*. – 2011. – 3. – P. 1504–1507.
228. Stephan Menzel. Simulation of multilevel switching in electrochemical metallization memory cells / Stephan Menzel, Ulrich Bottger and Rainer Waser // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – 111. – P. 014501-1–014501-6.
229. Ilia Valov. Electrochemical metallization memories – fundamentals, applications, prospects / Ilia Valov, RainerWaser, JohnR Jameson and Michael N Kozicki // *Nanotechnology*. – 2011. – 22. – P. 254003-1–254003-22.
230. Rainer Waser. Electrochemical Reactions in Nanoionics – Towards Future Resistive Switching Memories / Rainer Waser, IliaValov // *ECS Transactions*. – 2009. – 25(6). – 431–437.
231. Kyung Jean Yoon. Memristive tri-stable resistive switching at ruptured conducting filaments of a Pt/TiO₂/Pt cell / Kyung Jean Yoon, Min Hwan Lee, Gun Hwan Kim [et al.] // *Nanotechnology*. – 2012. – 23. – P. 185202-1–185202-8.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО
АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Симетрійний аналіз фононних мод кристалу β - Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, А.І. Кашуба, Г.А. Ільчук, М.В. Чекайло // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, №2. – С. 257–260.
2. Енергетична структура β -фази кристалу Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Б.А. Лукіянець, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь, А.І. Кашуба, М.В. Чекайло // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, №1. – С. 01011-1–01011-5.
3. Структурні та оптичні властивості β' -фази Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, №3. – С. 346–349.
4. Динаміка ґратки кристалу Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Г.А. Ільчук, А.І. Кашуба, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, №3. – С. 03005-1–03005-6.
5. Influence of strong correlation effects on the band structure of Ag_8SnSe_6 argyrodite / S.V. Syrotyuk, **I.V. Semkiv**, H.A. Ilchuk, V.M. Shved // Condensed Matter Physics. – 2016. – V. 19, № 4. – P. 43703-1–43703-6.
6. Синтез та електричні властивості тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Г.А. Ільчук, Т.О. Дубів, Р.Ю. Петрусь, Е.О. Зміювська, В.В. Кусьнеж, Н.А. Українець / Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т. 18, №1. – С. 78–83.
7. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties / **Ihor Semkiv**, Hryhoriy Ilchuk, Marek Pawlowski, Viktor Kusnezsh // Opto-Electronics Review. – 2017. – V. 25. – P. 37–40.
8. Пат. 111131 Україна, МПК (2016.01) H01C 7/00. Застосування аргіродиту Ag_8SnSe_6 як резистивного матеріалу / Чекайло М.В., Українець В.О., Ільчук Г.А., **Семків І.В.**, Українець Н.А., Родич В.М.; власник Національний університет “Львівська політехніка”. – № а201406222; заявл. 05.06.2014; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.

9. Фізико-хімічні засади синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) / М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, **І.В. Семків**, Н.А. Українець, А.В. Пашук // III Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”: тези доповідей, Кременчук. – 2014, 20–23 травня. – С. 141–142.
10. Structure and Channels of Cationic Conduction of Ag_8SnSe_6 Argyrodite / Chekaylo M.V., Ukrainets V.O., Il'chuk G.A., Akselrud L.G., Ukrainets N.A., **Semkiv I.V.** // Materials of XV International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems”, Ivano-Frankivsk. – 2015, 11–16 May. – P. 342.
11. Фононні моди кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків** // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2015). Тези доповідей на Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів, Дніпропетровськ. – 2015, 25–27 листопада. – С. 197–198.
12. Зонно-енергетична структура кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Р.Ю. Петрусь // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкар'євські читання – 2016” з міжнародною участю, Київ. – 2016, 6–8 квітня. – С. 86.
13. Дисперсія фононів аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків І.В.** // Матеріали та програма науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ 2016)”, Суми. – 2016, 18–22 квітня. – С. 144.
14. Density of state of Ag_8SnSe_6 argyrodite / **I.V. Semkiv**, B.A. Lukiyanets, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus // Topical Problems of Semiconductor Physics. IX International Conference. Abstract Book, Truskavets. – 2016, 16–20 May. – P. 67.
15. Люмінесцентні властивості аргіродиту Ag_8GeSe_6 / **Семків І.В.**, Ільчук Г.А., Кусьнеж В.В., Петрусь Р.Ю., Чекайло М.В., Pawlowski M. // IV Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”: Тези доповідей, Кременчук. – 2016, 26–28 травня. – С. 158.

16. Дослідження оптичного поглинання аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків І.В.**, Петрушка І.М., Коваль Н.М., Українець Н.А., Змійовська Е.О. // Матеріали VIII Міжнародної конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” – РНАОПМ’2016, Луцьк. – 2016, 1–5 червня. – С. 172–174.
17. Оптичні властивості аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків І.В.**, Змійовська Е.О. // Дванадцята відкрита наукова конференція ІМФН: Збірник матеріалів та програма конференції [«PSC-IMFS-12»], Львів. – 2016, 2–3 червня. – С. 109.
18. Temperature dependence luminescence of Ag_8SnSe_6 argyrodite / **I.V. Semkiv**, Н.А. Ilchuk, V.V. Kusnezh // Conference Program & Book of Abstracts. VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2016”, Kharkiv. – 2016, 6–10 June. – P. 102.
19. Енергетичні та оптичні характеристики низькотемпературної модифікації аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж, В.М. Родич, Е.О. Змійовська // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції, Дніпро. – 2016, 26–30 вересня. – С. 434–435.
20. Synthesis of Ag_8SnSe_6 Argyrodite thin films / **Semkiv I.V.**, Dubiv T.O., Rodych V.M., Zmiiovska E.O., Lopatynskiy I.Ye., Honchar F.M. // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik). Materials. Ed. by Prof. Prokopiv V., Ivano-Frankivsk. – 2017, 15–20 May. – P. 197.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Фізико-хімічні засади синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) / М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, **І.В. Семків**, Н.А. Українець, А.В. Пашук // III Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” – Кременчук. – 2014, 20–23 травня. – стендова доповідь.
2. Structure and Channels of Cationic Conduction of Ag_8SnSe_6 Argyrodite / Chekaylo M.V., Ukrainets V.O., Il'chuk G.A., Akselrud L.G., Ukrainets N.A.,

- Semkiv I.V.** // XV International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems”, Ivano-Frankivsk. –2015, 11–16 May. – стендова доповідь.
3. Фононні моди кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **I.V. Семків** // Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів “Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп’ютерних систем (MEICS-2015). – Дніпропетровськ. – 2015, 25–27 листопада. – стендова доповідь.
 4. Зонно-енергетична структура кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **I.V. Семків**, Р.Ю. Петрусь // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2016” з міжнародною участю, Київ. – 2016, 6–8 квітня. – стендова доповідь.
 5. Дисперсія фононів аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків I.V.** // Науково-технічна конференція “Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ 2016)”, Суми. – 2016, 18–22 квітня. – стендова доповідь.
 6. Density of state of Ag_8SnSe_6 argyrodite / **I.V. Semkiv**, B.A. Lukiyanets, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus // Topical Problems of Semiconductor Physics. IX International Conference. – Truskavets. – 2016, 16–20 May. – стендова доповідь.
 7. Люмінесцентні властивості аргіродиту Ag_8GeSe_6 / **Семків I.V.**, Ільчук Г.А., Кусьнеж В.В., Петрусь Р.Ю., Чекайло М.В., Pawłowski M. // IV Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” – Кременчук. – 2016, 26–28 травня. – стендова доповідь.
 8. Дослідження оптичного поглинання аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків I.V.**, Петрушка І.М., Коваль Н.М., Українець Н.А., Змійовська Е.О. // VIII Міжнародна конференція “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” – РНАОПМ’2016 – Луцьк. – 2016, 1–5 червня. – стендова доповідь.
 9. Оптичні властивості аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків I.V.**, Змійовська Е.О. // Дванадцята відкрита наукова конференція ІМФН [«PSC-IMFS-12»] – Львів. – 2016, 2–3 червня. – усна доповідь..

10. Temperature dependence luminescence of Ag_8SnSe_6 argyrodite / **I.V. Semkiv**, H.A. Ilchuk, V.V. Kusnezh // VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2016”, Kharkiv. – 2016, 6–10 June. – стендова доповідь.
11. Енергетичні та оптичні характеристики низькотемпературної модифікації аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **I.V. Семків**, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж, В.М. Родич, Е.О. Змійовська // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників – Дніпро. – 2016, 26–30 вересня. – стендова доповідь.
12. Synthesis of Ag_8SnSe_6 Argyrodite thin films / **Semkiv I.V.**, Dubiv T.O., Rodych V.M., Zmiiovska E.O., Lopatynskyi I.Ye., Honchar F.M. // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems – Ivano-Frankivsk – 2017, 15–20 May. – стендова доповідь.