

Ю.М. АЖНЮК,¹ А.І. ПОГОДІН,² М.Й. ФІЛЕП,^{1,3} В.В. ЛОПУШАНСЬКИЙ,¹
В.М. КРИШЕНИК,¹ В.Ю. ІЗАЙ,⁴ Л. САТРАПІНСЬКИЙ,⁴ І.М. ВОЙНАРОВИЧ,¹
О.В. ГОМОННАЙ¹

¹ Інститут електронної фізики НАН України

(Вул. Університетська, 21, Ужгород 88017; e-mail: yu.azhniuk@gmail.com)

² Ужгородський національний університет

(Пл. Народна, 3, Ужгород 88000)

³ Закарпатський угорський інститут ім. Ференца II Ракоці

(Пл. Кошута, 6, Берегово 90200)

⁴ Центр нанотехнологій та сучасних матеріалів, факультет математики,

фізики та інформатики, Братиславський університет ім. Яна Коменського

(Млинська Долина, Братислава 84248, Словаччина)

СТРУКТУРНЕ ТА СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ НЕЛЕГОВАНИХ І ЛЕГОВАНИХ СРІБЛОМ ПОЛІКРИСТАЛІВ Sb_2S_3

УДК 621.315.592

Леговані сріблом полікристали Sb_2S_3 зі вмістом срібла до 10% отримано шляхом високотемпературного синтезу. Хімічний склад зразків, визначений за даними EDX-спектроскопії, відповідає вмісту елементів у вихідній суміші при досить рівномірному розподілі елементів по поверхні зразка з незначними відхиленнями в розподілі Ag. Дані рентгенівської дифрактометрії підтвердили орторомбічну (стибніт) структуру синтезованих полікристалічних зразків $Sb_2S_3 : Ag$; для срібловмісних зразків також проявляється кристалічна фаза $AgSbS_2$ (β -міаргірит). Про ймовірну присутність фази $AgSbS_2$ також можуть свідчити раманівські спектри, виміряні при низькій поверхневій густині потужності лазерного опромінення ($P_{exc} = 4 \text{ кВт/см}^2$). Раманівські спектри при підвищеній поверхневій густині потужності опромінення ($P_{exc} = 40 \text{ кВт/см}^2$) свідчать про фотоструктурні та фотохімічні перетворення, зокрема про утворення фаз Sb_2O_3 та елементного Sb внаслідок нагрівання поверхні зразка сильно сфокусованим лазерним променем.

Ключові слова: фазозмінні матеріали, дифракція рентгенівських променів, енергодисперсійна рентгенофлуоресцентна спектроскопія, раманівська спектроскопія, окиснення.

1. Вступ

Трисульфід сурми (Sb_2S_3) належить до класу фазозмінних матеріалів для високопродуктивної енергонезалежної фотоніки та не тільки існує в кристалічній або аморфній формі, а й може легко перетворюватися з однієї форми в іншу при термічному відпалі або лазерному опроміненні [1–6]. При переході з кристалічної в аморфну фазу ширина забороненої зони Sb_2S_3 змінюється від 2,05

Цитування: Ажнюк Ю.М., Погодін А.І., Філеп М.Й., Лопушанський В.В., Кришеник В.М., Ізай В.Ю., Сатрапінський Л., Войнарович І.М., Гомоннай О.В. Структурне та спектроскопічне дослідження нелегованих і легованих сріблом полікристалів Sb_2S_3 . *Укр. фіз. журн.* **71**, № 3, 243 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

до 1,7 еВ [7]. Сполука Sb_2S_3 характеризується високим показником заломлення n ; крім того, різниця між значеннями n у кристалічній та аморфній фазах також досить значна [8]. Важливою перевагою Sb_2S_3 порівняно з традиційними фазозмінними матеріалами, наприклад, $Ge_2Sb_2Te_5$, є його дуже низьке оптичне поглинання ($k < 10^{-5}$) у ближньому інфрачервоному та навіть видимому спектральному діапазоні як в аморфному, так і в кристалічному станах. Це дозволяє використовувати його як середовище для створення нейронних мереж, як альтернативу відомим фазозмінним матеріалам для пристроїв фотоніки з керованими параметрами [1, 9, 10]. Тепловий транспорт у Sb_2S_3 здійснюється переважно за рахунок внеску фононів, а не електронів, що робить цей матеріал перспективним для термоелектричних пристроїв [10]. Цей халькогенідний матеріал має значний потенціал для застосування при перетворенні сонячної енергії [4, 5, 11–14].

Голкоподібні кристали Sb_2S_3 (стибніту) за кімнатної температури мають орторомбічну структуру (просторова група $Pbnm$) з параметрами елементарної комірки $a = 11,3107 \text{ \AA}$, $b = 3,8363 \text{ \AA}$, та $c = 11,2285 \text{ \AA}$ [14]. Структура стибніту утворена довгими ланцюгами (стрічками) $(Sb_4S_6)_n$ вздовж напрямку $[001]$; кожен стрічковий елемент складається з двох тригональних пірамід SbS_3 та двох квадратних пірамід SbS_5 . Стрічки з'єднані між собою, утворюючи зигзагоподібні шари, перпендикулярні до площини (100) [14].

Легування Sb_2S_3 сріблом застосовується, зокрема, для плівок з метою зменшення їх високого власного питомого електричного опору, що важливо для їх застосування як буферних шарів у фотовольтаїчних системах, а також для збільшення їх показника заломлення, що робить їх привабливими для застосування у фотоніці [15]. Досить ефективним методом введення срібла в Sb_2S_3 є фотолегування, або оптично індукована дифузія та розчинення, коли тонкий шар Ag наноситься на зразок, а потім опромінюється для посилення його дифузії в Sb_2S_3 , тим самим досягаючи бажаного вмісту срібла [16]. Матеріали на основі Sb_2S_3 з включеним сріблом є перспективними для застосування в літій-іонних акумуляторах, що перезаряджаються, здебільшого як альтернатива сучасним анодним матеріалам [17]. У такому випадку присутність срібла прискорює електрохімічні процеси

в акумуляторах, збільшує термін їхньої служби та швидкість заряджання, а також зменшує опір акумулятора [17].

У цій роботі ми представляємо результати нашого дослідження полікристалічних злитків Sb_2S_3 та $Sb_2S_3 : Ag$ методом рентгенівської дифракції (X-ray diffraction, XRD), енергодисперсійної рентгенівської флуоресцентної (energy-dispersive X-ray fluorescence, EDX) спектроскопії та раманівської спектроскопії.

2. Експериментальна частина

Сполуку Sb_2S_3 було синтезовано з високочистих елементарних Sb (99,999%) та S (99,9995%) речовин, взятих у стехіометричній пропорції, у вакуумованих кварцових ампулах шляхом двотемпературного синтезу з температурою “гарячої” (Sb -вмісної) зони $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Під час взаємодії між компонентами ампулу поступово переміщували в “гарячу” зону, а після завершення взаємодії – охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$. Колоїдне срібло було отримано відновленням $AgCl$ хлоридом гідразину $N_2H_6Cl_2$ у лужному середовищі ($NaOH$). $AgCl$ було отримано з $AgNO_3$ та KCl , розчинених у деіонізованій воді. Чистота $AgNO_3$, KCl , $N_2H_6Cl_2$ та $NaOH$ була не гіршою за 99,95%.

Зразки $Sb_2S_3 : Ag$ було синтезовано з Sb_2S_3 та колоїдного Ag у вакуумованих кварцових ампулах при температурі $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Розплави витримували при цій температурі при постійному перемішуванні протягом 4 год, а потім швидко охолоджували на повітрі.

Полікристалічні зразки Sb_2S_3 та $Sb_2S_3 : Ag$ досліджувалися методом XRD з використанням настільного дифрактометра AXRD з випромінюванням CuK_α та нікелевим фільтром. Хімічний склад зразків аналізувався на основі даних EDX-спектроскопії, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа Tescan Vega TS5136MM, оснащеного EDX детектором Oxford Instruments INCAx-act (роздільна здатність 129 еВ при 5,9 кеВ). Тонка (15–20 нм) плівка аморфного вуглецю була нанесена на поверхню зразків методом розпилення, щоб уникнути поверхневого заряджання під час вимірювання спектрів та EDX-картування. Для елементного аналізу використовувався пучок первинних електронів з енергією

20 кеВ. EDX-картування проводилося при енергії первинних електронів у 10 кеВ.

Мікрораманівські спектри полікристалічних зразків Sb_2S_3 та $Sb_2S_3:Ag$ вимірювалися при кімнатній температурі за допомогою спектрометра XPLoRa Plus (Horiba), оснащеного лазером з довжиною хвилі 532 нм та CCD-камерою з охолодженням.

3. Результати та їх обговорення

Рентгенівські дифрактограми полікристалічних злитків $Sb_2S_3:Ag$ показано на рис. 1. На перший погляд, дифрактограми виглядають досить схожими для всіх зразків (рис. 1, *a*) та демонструють сильну схожість з довідковими даними для орторомбічної структури стибніту (PDF 42-1393 [18]). Однак, більш уважний розгляд вузького діапазону між 25° та 35° (див. збільшене зображення на рис. 1, *b*) показує ще й дифракційні піки при $27,3^\circ$ та $31,6^\circ$, що з'являються вже при найнижчому вмісті срібла (0,02) та зростають за інтенсивністю при збільшенні вмісту срібла. Ці особливості ідеально відповідають відбиттям від площин (111) та (200) кубічної структури $AgSbS_2$ (β -міаргірит) [19, 20]; для зручності дифрактограму останнього також показано на рис. 1, *b* разом з експериментальними даними. Можна зробити висновок про те, що в нашому випадку полікристалічні зразки $Sb_2S_3:Ag$ з $x > 0$ містять також фазу $AgSbS_2$. Зауважимо, що раніше повідомлялося про кристалізацію кубічного $AgSbS_2$ (разом зі стибнітом) для аморфних зразків $Ag_x(Sb_{0,33}S_{0,67})_{100-x}$, опромінених лазерним світлом з довжиною хвилі 514,5 нм [16, 21], тоді як для зразків $Ag_x(Sb_{0,4}S_{0,6})_{100-x}$ зі співвідношенням Sb до S, подібним до нашого, спостерігалася фотоіндукована кристалізація ромбоєдричного Ag_3SbS_3 (піраргіриту) [21].

Таблиця 1. Вміст y фази $AgSbS_2$ у зразках $Sb_2S_3:Ag$, отриманий за даними рентгенівської дифракції з використанням методу Рітвельда, у порівнянні з вмістом x Ag у вихідній суміші

x , мол.%	y , мол.%	y , мол.%
2	1,25	1,44
4	2,54	2,93
6	3,69	4,24
8	5,33	6,11
10	8,31	9,49

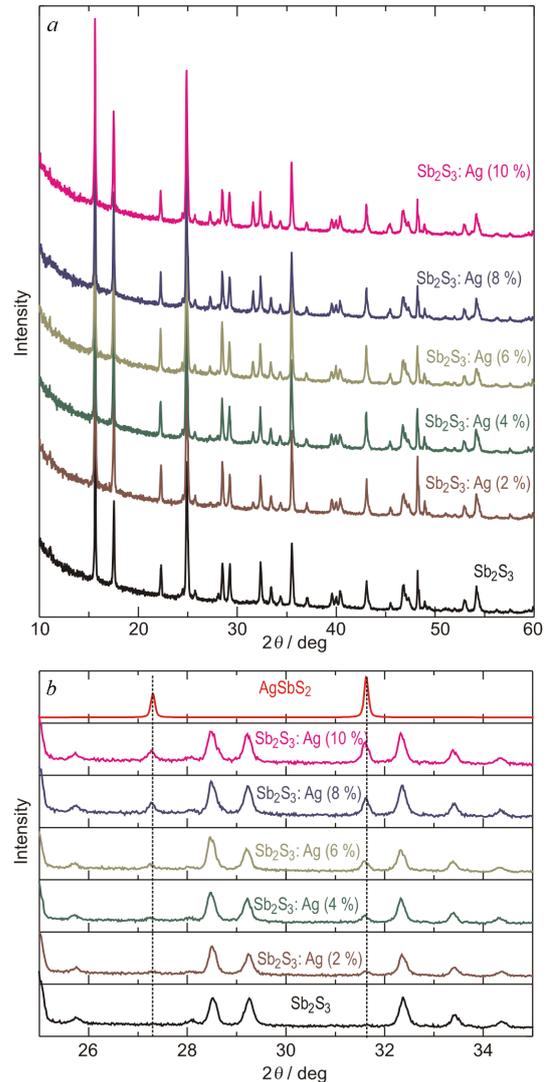


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми полікристалічних зразків $Sb_2S_3:Ag$ (*a*) та збільшене зображення тих самих дифрактограм у вузькому діапазоні разом з літературними даними для $AgSbS_2$, адаптованими з роботи [19] (*b*)

Вміст фаз Sb_2S_3 та $AgSbS_2$ в отриманих сплавах було кількісно оцінено за допомогою методу Рітвельда з використанням програмного забезпечення PowderCell2.4 [22]. Отримані дані зведено в табл. 1, де показано відносно добру відповідність між вмістом Ag у вихідній суміші та даними, отриманими за допомогою рентгенівської дифракції. Невелике відхилення, ймовірно, пов'язане з малою кількістю спостережуваних рефлексів, що відповідають кубічному $AgSbS_2$, а також перекри-

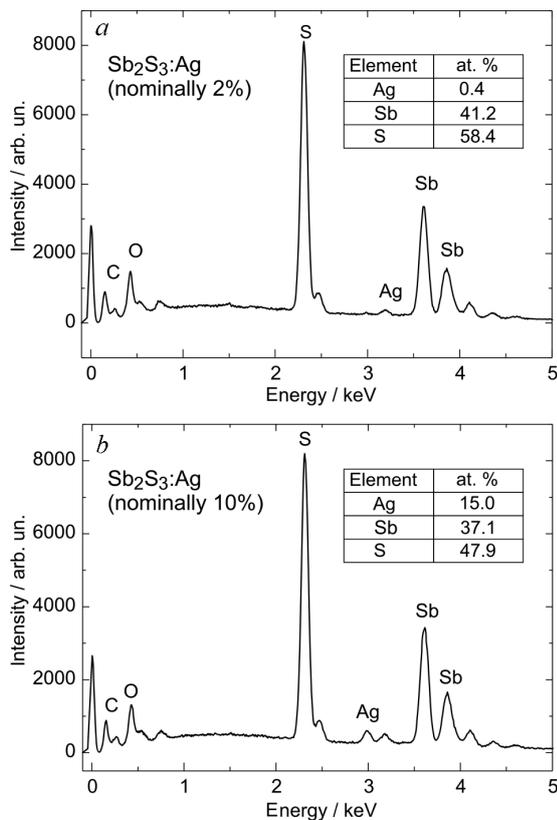


Рис. 2. EDX-спектри полікристалічних зразків Sb₂S₃:Ag з різним вмістом Ag. На вставках показано розрахований за спектрами вміст елементів

тням дифракційних піків при 31,6° та 45,4° для обох фаз. Оскільки вміст фази AgSbS₂, отриманий за допомогою методу Рітвельда, лише трохи нижчий за теоретично розраховане значення, то у поєднанні з відсутністю дифракційних піків від інших фаз, можна зробити висновок про те, що більшість атомів срібла увійшла до складу утвореної фази AgSbS₂. Зазначимо, що синтез, властивості та застосування AgSbS₂, перспективного матеріалу для фотоелектричних систем, детально досліджені в нещодавніх публікаціях [23–25] та посиланнях у них.

EDX-спектри, виміряні для зразків Sb₂S₃:Ag (рис. 2), підтвердили наявність срібла, сурми та сірки. Вставки на рисунку показують, що вміст елементів добре узгоджується з тим, що був завантажений у вихідну суміш.

EDX-картування досліджуваних зразків було проведено для перевірки однорідності розподілу

елементів. Приклади карт елементів разом із зображенням картованої області методом сканувальної електронної мікроскопії (scanning electron microscope, SEM) показано на рис. 3. Вони виявили відносно однорідний розподіл по площі сканованої поверхні для досліджуваних елементів з деякими областями підвищеного вмісту срібла, що, як здається, розташовані вздовж “сходинок” на поверхні полікристалічного зразка.

Спектр раманівського розсіювання об’ємного полікристалічного зразка Sb₂S₃, виміряний при збудженні випромінюванням з низькою густиною потужності $P_{\text{exc}} = 4 \text{ кВт/см}^2$, показано на рис. 4. З теоретико-групового аналізу добре відомо, що фонний спектр Sb₂S₃ включає загалом 30 активних раманівських мод ($10A_g + 5B_{1g} + 10B_{2g} + 5B_{3g}$) [3, 26, 27]. У нещодавньому найдетальнішому дослідженні поляризованого раманівського розсіювання [27], проведеному для монокристалів Sb₂S₃ (стибніт) та полікристалів з використанням кількох довжин хвиль збудження та за низьких температур, де також зроблено порівняння з розрахунковими даними, стверджується про ідентифікацію та визначення симетрії для всіх 30 мод, хоча деякі з них не спостерігаються як окремі піки, але можуть бути ідентифіковані після розкладання експериментальних спектрів. Наші вимірювання, проведені для полікристалічних зразків, виявили менш широкий набір особливостей, подібно до того, що спостерігалися раніше іншими групами для об’ємних [26, 28–30] та тонкоплівкових [3, 15, 18, 31–34] полікристалічних зразків Sb₂S₃.

Як видно з рис. 4, найбільш вираженими є високочастотні піки з максимумами в діапазоні від 280 до 311 см⁻¹. Цікаво, що два раманівські спектри одного й того самого полікристалічного зразка Sb₂S₃, виміряні за подібних умов у різних точках на поверхні зразка, демонструють високочастотний максимум на зовсім різних частотах: 302 та 311 см⁻¹ (див. дві нижні криві на рис. 4). Аналогічно, у раманівських дослідженнях полікристалів Sb₂S₃, проведених іншими авторами, також повідомлялось про пік з найвищою частотою при 303–305 см⁻¹ [3, 29, 30, 32] або при 310–312 см⁻¹ [18, 27, 33]. Мало того, в попередній публікації [26] було виявлено три різні особливості для Sb₂S₃ в цьому спектральному діапазоні, які ще більш виражені при низькотемпературних вимірюваннях.

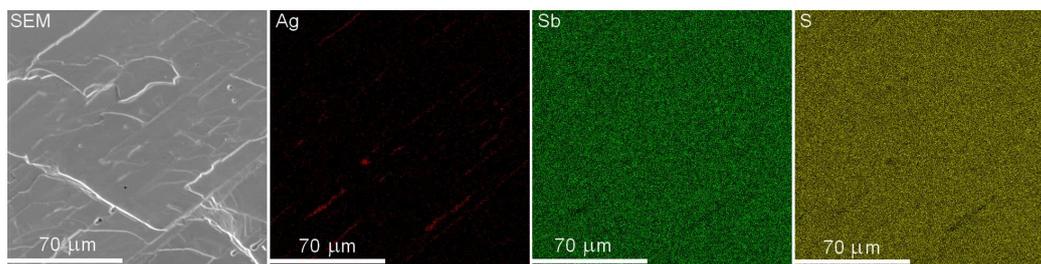


Рис. 3. SEM-зображення та EDX-карти розподілу вмісту елементів Ag, Sb та S для зразка $Sb_2S_3 : Ag$ з 2 ат.% Ag

Пік на частоті 281 см^{-1} відносять до симетрії A_g [3, 15, 18, 26, 32, 34]. Однак думки щодо віднесення максимуму на частоті $303\text{--}305\text{ см}^{-1}$ різняться: частина авторів пов'язує його з коливанням із симетрією A_g [3, 26], тоді як інші приписують йому симетрію B_{1g} [32]. Думки щодо віднесення піка з найвищою частотою (при $310\text{--}312\text{ см}^{-1}$) також різняться: його вважають коливанням із симетрією A_g [27, 33, 34], B_g [3, 15] або B_{2g} [26]. Наші вимірювання були неполяризованими, а зразки – полікристалічними, тому ми не маємо власних експериментальних даних, на які можна було б покластися для визначення симетрії. Однак, на нашу думку, висновки авторів роботи [27] здаються більш вірогідними, оскільки вони базуються на власних вимірюваннях поляризованих спектрів, отриманих для монокристала на різних довжинах хвиль, та підтверджуються відповідними розрахунками.

У наших вимірюваннях для Sb_2S_3 дві смуги при частотах вище 300 см^{-1} не розділені: одна з них є більш інтенсивною, а інша маскується цією більш вираженою смугою. Оскільки експеримент проводився для полікристалічних зразків, різні переважні орієнтації кристалітів у досліджуваному об'ємі зразка можуть бути причиною спостережуваних розбіжностей не тільки в інтенсивностях, а навіть у кількості смуг Sb_2S_3 , виявлених у цьому спектральному діапазоні.

Як зазначалося вище, кристалічна структура Sb_2S_3 містить пірамідальні одиниці двох типів: SbS_3 та SbS_5 [3, 14]. Раманівські смуги при $280\text{--}282$ та $303\text{--}305\text{ см}^{-1}$ приписуються антисиметричним валентним коливанням зв'язків Sb–S [18]. У нещодавній статті [3] низькочастотну смугу пов'язують з коливаннями зв'язку Sb–S у тригональних пірамідах SbS_3 , тоді як пік на вищій частоті – з коливаннями в пірамідах SbS_5 . Така ідентифі-

кація видається цілком обґрунтованою, оскільки довжини зв'язків у пірамідальних одиницях SbS_3 та SbS_5 дещо відрізняються через різне координаційне оточення [14]. Пік з найвищою частотою 311 см^{-1} відповідає симетричним валентним коливанням зв'язків Sb–S [18, 33].

Особливості на низьких частотах є менш вираженими, але вони чітко корелюють з даними попередніх досліджень і відносяться до коливань з симетріями A_g (155 см^{-1}) [3, 15, 33, 34], A_g (190 см^{-1}) [3, 15, 26, 33] та B_{1g}/B_{3g} (237 см^{-1}) [3, 15, 26, 33, 34]. Як виняток, смугу на частоті 190 см^{-1} автори роботи [34] відносять до симетрії B_{2g} .

Додавання срібла до складу зразка в кількості до 10 ат.% не приводить до разючих змін у спектрах Рамана (див. рис. 4). Оскільки дані рентгенівської дифракції чітко свідчать про наявність кристалітів $AgSbS_2$ у зразках, що містять срібло, можна очікувати появи характерних раманівських смуг $AgSbS_2$ зі збільшенням вмісту Ag. Фактично, у спектрі зразка $Sb_2S_3 : Ag$ з 10 ат.% Ag можна спостерігати слабку особливість при 254 см^{-1} , інтенсивність якої лише незначно перевищує рівень шуму. Ця частота відповідає найбільш вираженому раманівському піку міаргіриту при 250 см^{-1} [35] або кубоаргіриту при 254 см^{-1} [15] (моноклінна та кубічна модифікації $AgSbS_2$ відповідно). Можна стверджувати, що, навіть незважаючи на слабку інтенсивність, присутність обговорюваної особливості в раманівському спектрі $Sb_2S_3 : Ag$ (з 10 ат.% Ag) підтверджує висновок про існування кристалічної фази $AgSbS_2$ у зразках на основі даних XRD (рис. 1, b), що саме по собі є досить переконливим. Як варіант, можна припустити, що слабкий максимум при 254 см^{-1} може бути ознакою наявності оксиду сурми Sb_2O_3 , який, як відомо, має інтенсивну особливість раманівського розсіювання на цій частоті [38]. Однак, на відміну від $AgSbS_2$,

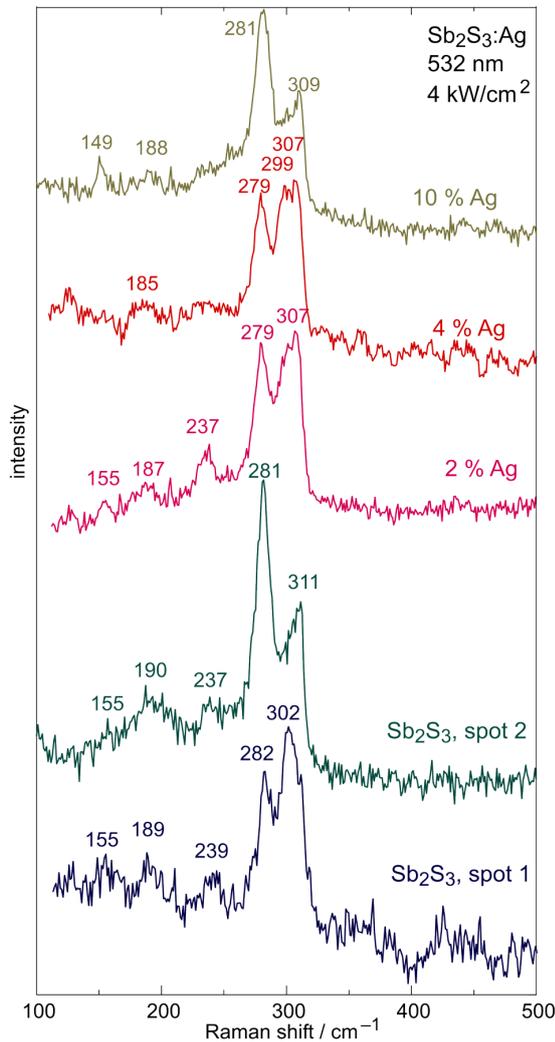


Рис. 4. Раманівські спектри об'ємних полікристалічних зразків $\text{Sb}_2\text{S}_3:\text{Ag}$, виміряні при збудженні опроміненням з $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ та $P_{\text{exc}} = 4 \text{ кВт/см}^2$. Два спектри, представлені для зразка Sb_2S_3 , виміряні у двох різних точках поверхні, демонструють різноманітність, пов'язану з полікристалічністю зразка

XRD вимірювання не підтвердили присутність фази Sb_2O_3 у зразку (рис. 1).

Однак раманівські спектри полікристалів $\text{Sb}_2\text{S}_3:\text{Ag}$, виміряні при більшій поверхневій густині потужності опромінення $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$ (рис. 5), різко відрізняються від спектрів, отриманих при нижчій потужності P_{exc} . Нові інтенсивні піки спостерігаються для всіх зразків поблизу 104, 115, 146, 187, 249, 367 та 446 см^{-1} . Ці особливості проявляються в спектрах усіх зразків,

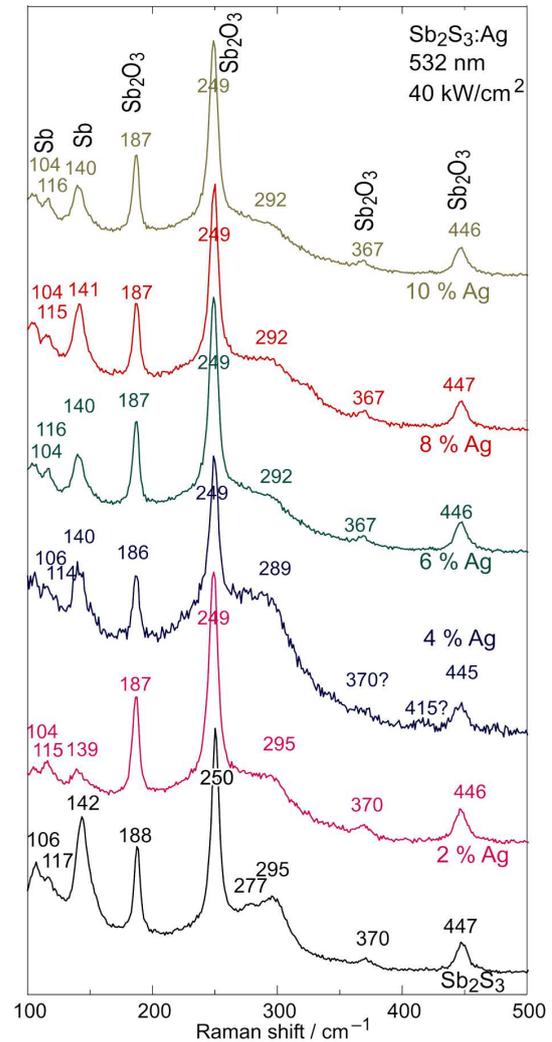


Рис. 5. Раманівські спектри об'ємних полікристалічних зразків $\text{Sb}_2\text{S}_3:\text{Ag}$, виміряні при збудженні опроміненням з $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ та $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$

незалежно від вмісту срібла, та є набагато інтенсивнішими, ніж найбільш виражені максимуми Sb_2S_3 , що спостерігаються при менших P_{exc} і які в цьому випадку виглядають як досить розмитий фон в інтервалі 280–300 см^{-1} . Лише для нелегованого зразка Sb_2S_3 у цьому спектральному діапазоні можна чітко спостерігати два максимуми при 275 та 295 см^{-1} (трохи зміщені до нижчих частот у порівнянні зі значеннями, отриманими при низьких P_{exc}).

Спектральні положення та інтенсивність більшості нових піків чудово збігаються зі значеннями

для сенармонтиту (кубичної модифікації Sb_2O_3). Технічно, пік при $\sim 187 \text{ cm}^{-1}$ можна пов'язати з полікристалічним Sb_2S_3 , оскільки спектр останнього при низькій P_{exc} містить слабку особливість на близькій частоті (див. рис. 4). Однак інтенсивність піка при $\sim 187 \text{ cm}^{-1}$, яка є значно вищою, ніж у піків на вищих частотах (зазвичай найбільш помітних для Sb_2S_3), свідчить про те, що ця особливість пов'язана з іншою фазою, а саме Sb_2O_3 , яка може утворюватися на поверхні Sb_2S_3 під впливом лазерного опромінення.

Слід зазначити, що спектральне положення інтенсивного піка раманівського розсіювання при $249\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$, що з'являється у спектрах полікристалів $Sb_2S_3:Ag$ при $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$, збігається з положенням домінуючої особливості, зареєстрованої для кристалічного $AgSbS_2$ (міаргірит) при 250 cm^{-1} [35]. Тому виникає спокуса припустити, що можливе фотоіндуковане утворення кристалітів $AgSbS_2$ також сприяє високій інтенсивності цього піка. Уважний розгляд співвідношення інтенсивностей піків, що виникають при ~ 250 та $\sim 187 \text{ cm}^{-1}$, не прояснить питання в цьому випадку, оскільки це співвідношення виглядає досить схожим в спектрах Sb_2O_3 [29] та $AgSbS_2$ [35]. Отже, спостережувана незалежність обговорюваного співвідношення від вмісту срібла у зразках (рис. 5) не дає жодних роз'яснень, вимагаючи подальших досліджень. Зауважимо, що автори більш раннього дослідження [15] припускали виникнення фази $AgSbS_2$ після відпаду через появу піка, що виникає на частоті $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$. Однак, на нашу думку, таке пояснення не є достатньо обґрунтованим, оскільки, подібно до нашого випадку, ця особливість також може бути результатом утворення Sb_2O_3 внаслідок термічного окиснення. Тим часом відпал аморфних плівок $Ag\text{--}Sb\text{--}S$ зі значно вищим вмістом срібла, ніж у нашому випадку, чітко показав утворення кубичної та моноклінної фаз $AgSbS_2$, а також моноклінної та гексагональної фаз Ag_3SbS_3 [36].

Навпаки, особливості поблизу нижчих частот 115 та 150 cm^{-1} не спостерігаються для Sb_2O_3 . Їх зазвичай відносять до елементарної сурми [29], яка, як відомо, має моди E_g та A_{1g} відповідно на цих частотах [37].

Очевидно, що раманівські піки Sb_2O_3 та елементарної Sb (а також, можливо, $AgSbS_2$) можуть виникати в спектрах зразків внаслідок фотохімічних

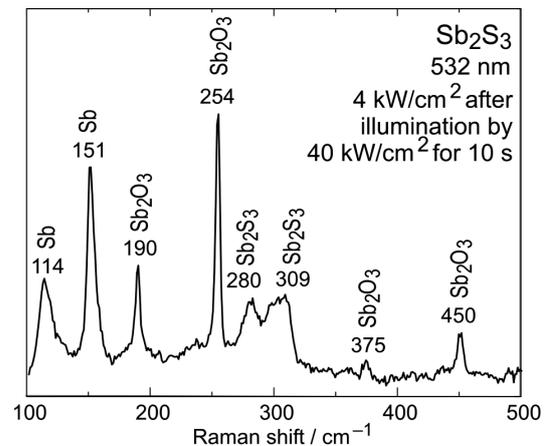


Рис. 6. Раманівські спектри об'ємних полікристалічних зразків Sb_2S_3 : виміряний при збудженні опроміненням з $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$ та $P_{\text{exc}} = 4 \text{ кВт/см}^2$ (а) та виміряний у тій самій точці на поверхні зразка після опромінення з $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$ та $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$ (б)

реакцій на їхній поверхні, ініційованих, перш за все, локальним нагріванням зразка в точці падіння лазерного променя [29]. Реакція відбувається протягом перших секунд після початку опромінення. Зі спектра особливостей, пов'язаних з Sb_2O_3 , можна зробити висновок про те, що окиснення поверхні зразка приводить до утворення кубичного сенармонтиту, а не орторомбічного ізоморфного валентиніту, який має зовсім інший набір раманівських піків [38, 39], або іншого оксиду сурми Sb_2O_4 (сервантиту) з найінтенсивнішим піком поблизу 200 cm^{-1} [38]. Однак, можливість утворення валентиніту не слід повністю виключати, оскільки найінтенсивніша особливість останнього спостерігається при $142\text{--}143 \text{ cm}^{-1}$ [38, 39]. Отже, він, разом з коливанням A_{1g} елементарного Sb , може сприяти прояву максимуму, що спостерігається при $139\text{--}142 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5).

Тут слід пам'ятати, що згадані літературні дані стосуються кімнатної температури. Проте в нашому випадку, через локальне нагрівання зразка лазерним світлом з енергією фотона вище забороненої зони, очікується, що фактичні раманівські частоти будуть дещо нижчими. Отже, цілком ймовірно, що особливість, яка через підвищену температуру в точці падіння лазерного променя спостерігається при $139\text{--}142 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5), відповідає коливанню типу A_{1g} елементарного Sb , зареєстрованому за кімнатної температури при 150 cm^{-1} [37].

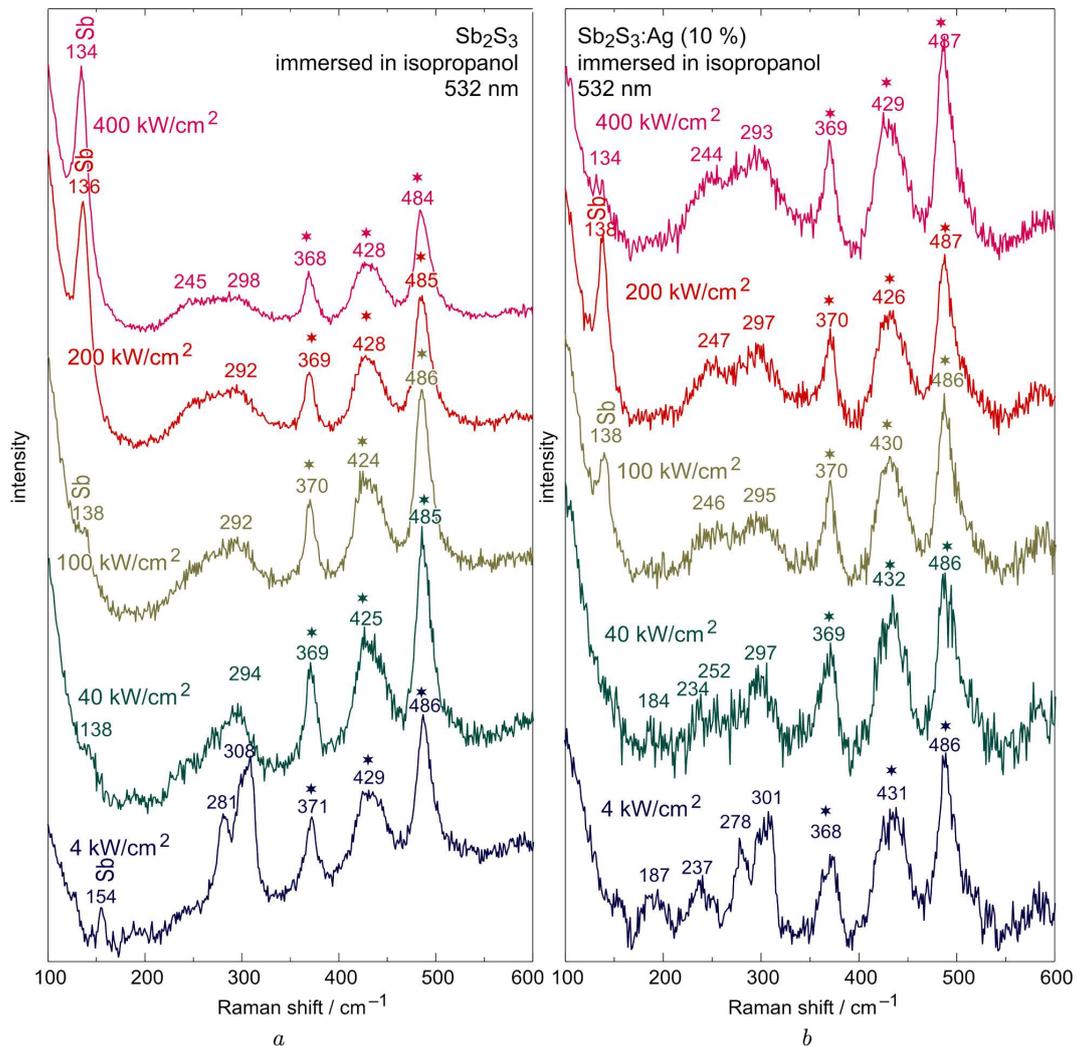


Рис. 7. Раманівські спектри об'ємних полікристалічних зразків Sb_2S_3 (a) та $Sb_2S_3:Ag(10 \text{ ат.}\%)$ (b), занурених в ізопропанол, виміряні при збудженні випромінюванням з $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$ та різними значеннями P_{exc} . Піки ізопропанолу позначені зірочками

Зауважимо, що раманівські спектри, виміряні при $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$, є подібними для всіх досліджуваних зразків, незалежно від вмісту срібла. Зауважимо також, що раманівські особливості елементарного Sb та Sb_2O_3 при підвищених P_{exc} було раніше виявлено іншими авторами, що досліджували Sb_2S_3 [29]. Вплив фотоокиснення Sb_2S_3 є важливим питанням. Воно призводить до деградації оптичних фазозмінних матеріалів на основі Sb_2S_3 . Тому, щоб запобігти цьому, плівки Sb_2S_3 можна пасивувати шарами ZnS/SiO_2 [34].

У раманівському експерименті після того, як зразок було опромінено лазером з довжиною хвилі 532 нм та потужністю $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$, що ініціювало вищезгадані фотохімічні перетворення, ми виконали ще одне раманівське вимірювання тієї ж точки на поверхні, але при зменшеній потужності $P_{\text{exc}} = 4 \text{ кВт/см}^2$ (рис. 6). Ясно видно, що пов'язані з Sb та Sb_2O_3 особливості зберігаються в спектрах. Це свідчить про незворотність ефектів окиснення на поверхні зразка. Чітко видно, що частотні положення піків, пов'язаних з Sb та Sb_2O_3 , дещо вищі при цій потужності, ніж ті, що були ви-

міряні при $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$, що показує різницю між температурами, досягнутими внаслідок нагрівання зразка лазерним променем при різних значеннях P_{exc} .

Хоча тепловий ефект лазерного опромінення під час вимірювання раманівського розсіювання загалом вважається найважливішим механізмом фотохімічних та фотоструктурних перетворень на поверхні зразка $Sb_2S_3 : Ag$, слід також згадати про можливість нетермічного механізму фотоіндукованих змін. Зокрема, відомо, що цей механізм відповідає за фоторозм'якшення аморфних халькогенідів арсену, що приводить до утворення нанокристалів за участю атомів легуючої домішки [40, 41]; для Sb_2S_3 та $Sb_2S_3 : Ag$ також слід враховувати можливість нетермічних ефектів, що викликають спостережувані фотохімічні перетворення. У спробі хоча б частково розділити теплові та нетеплові ефекти, ми провели вимірювання раманівського розсіювання полікристалічного зразка Sb_2S_3 , зануреного в ізопропанол, щоб забезпечити необхідне відведення тепла від області вимірювання, а також виключити доступ навколишнього повітря до поверхні зразка. Ми припустили, що це зменшить тепловий вплив падаючого світла на поверхню зразка та запобігне (або принаймні ускладнить) окисненню поверхні під дією лазера.

Спектри раманівського розсіювання зразків Sb_2S_3 та $Sb_2S_3 : Ag$ (10 ат.%), занурених в ізопропанол, показано на рис. 7. З рисунка добре видно, що при значеннях P_{exc} до 400 кВт/см^2 не виявлено жодних особливостей, пов'язаних з Sb_2O_3 . Це означає, що в цьому випадку фотоокиснення на поверхні зразка під дією лазерного випромінювання не відбувається. Очевидно, що рідкий ізопропанол не тільки відбирає тепло від поверхні зразка, а й, що в цьому випадку видається більш важливим, блокує надходження кисню з навколишнього повітря, тим самим запобігаючи окисненню. Однак, досить слабка особливість при 138 см^{-1} , пов'язана, як зазначалося вище, з елементарним Sb , з'являється вже при $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$. Її інтенсивність помітно зростає зі збільшенням P_{exc} , і при $P_{\text{exc}} = 200 \text{ кВт/см}^2$ вона стає домінуючим піком у спектрі. Оскільки розклад Sb_2S_3 під впливом лазерного опромінення, найімовірніше, зумовлений тепловим механізмом, можна припустити, що відбору тепла в точці падіння лазерного пучка рідким

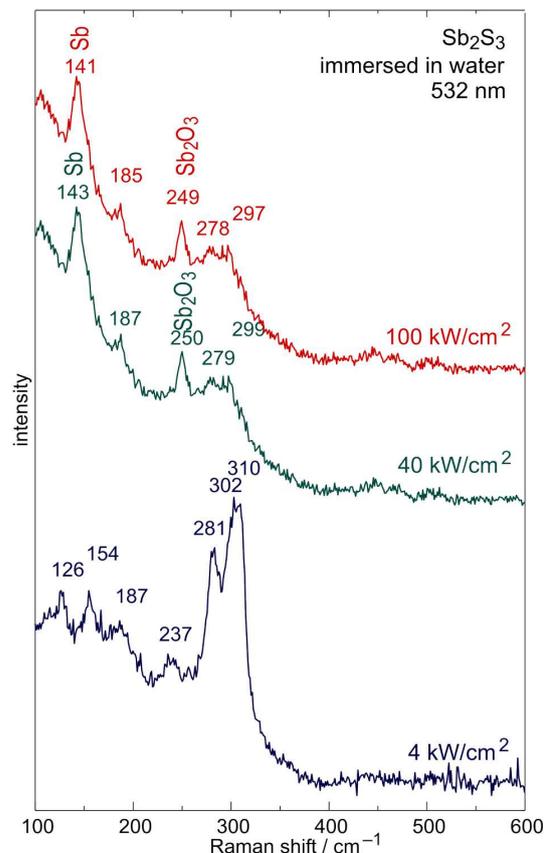


Рис. 8. Спектри раманівського розсіювання об'ємного полікристалічного зразка Sb_2S_3 , зануреного у воду, виміряні при збудженні випромінюванням з $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$ та різними значеннями P_{exc}

ізопропанолом недостатньо для запобігання цій реакції при високих значеннях P_{exc} .

Важливо зазначити, що вибір ізопропанолу як рідини, що використовується для ізоляції поверхні зразка Sb_2S_3 від навколишнього кисню, є цілком обгрунтованим не лише через відсутність інтенсивних раманівських піків безпосередньо в спектральному діапазоні, що нас цікавить (наприклад, для толуолу це не так), а й через вищезгадану нереактивність ізопропанолу. Наприклад, раманівські спектри зануреного в деіонізовану воду зразка Sb_2S_3 , виміряні при $P_{\text{exc}} \geq 40 \text{ кВт/см}^2$, чітко показують появу пов'язаної з Sb_2O_3 особливості поблизу 250 см^{-1} . Очевидно, ця особливість з'являється внаслідок фотохімічної реакції атомів сурми з киснем, що виділяється з води (рис. 8).

4. Висновки

Полікристали $\text{Sb}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ зі вмістом срібла до 10 ат.‰ отримано методом високотемпературного синтезу. Хімічний склад зразків, визначений за допомогою EDX-спектроскопії, відповідав вмісту елементів у вихідній суміші. Розподіл елементів по зразках, виміряний за допомогою EDX-картування, був досить рівномірним з незначними неоднорідностями в розподілі срібла. Дані рентгенівської дифракції підтвердили орторомбічну (стибніт) структуру синтезованих полікристалічних злитків $\text{Sb}_2\text{S}_3:\text{Ag}$, а зразки, що містили срібло, також демонстрували наявність фази AgSbS_2 (β -міаргірит).

Дані спектроскопії раманівського розсіювання, виміряні при низькій густині потужності лазерного випромінювання ($P_{\text{exc}} = 4 \text{ кВт/см}^2$), припускають можливу (хоча й не однозначну) присутність фази AgSbS_2 , тим самим підтверджуючи дані рентгенівської дифрактометрії. Раманівські вимірювання при підвищеному значенні $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$ виявили фотоструктурні та фотохімічні перетворення, а саме: утворення фаз Sb_2O_3 та елементарного Sb внаслідок нагрівання поверхні зразка щільно сфокусованим лазерним променем. Раманівські вимірювання, проведені для зразків, занурених у рідкий ізопропанол (це запобігає окисненню зразка, блокуючи доступ повітря до поверхні), при підвищеному значенні P_{exc} , на відміну від вимірювань на повітрі, не демонструють жодних особливостей, пов'язаних з Sb_2O_3 . Спостережувана тенденція матеріалу до поверхневого окиснення під впливом лазерного світла по суті вимагає врахування пасивації поверхні під час виготовлення тонкоплівкових оптичних фазозмінних елементів на основі Sb_2S_3 .

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

1. W. Dong, H. Liu, J.K. Behera, L. Lu, R.J.H. Ng, K.V. Sreekanth, X. Zhou, J.K.W. Yang, R.E. Simpson. Wide bandgap phase change material tuned visible photonics. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1806181 (2018).
2. M. Xu, R. Gu, C. Qiao, H. Tong, X. Cheng, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, S. Wang, X. Miao, M. Xu. Unraveling the structural and bonding nature of antimony sesquichalcogenide glass for electronic and photonic applications. *J. Mater. Chem. C* **9**, 8057 (2021).

3. Y. Gutiérrez, A.P. Ovvyuan, G. Santos, D. Juan, S.A. Rosales, J. Junquera, P. García-Fernández, S. Dicatoro, M.M. Giangregorio, E. Dilonardo, F. Palumbo, M. Modreanu, J. Resl, O. Ishchenko, G. Garry, T. Jonuzi, M. George, C. Cobianu, K. Hingerl, C. Cobet, F. Moreno, W.H.P. Pernice, M. Losurdo. Interlaboratory study on Sb_2S_3 interplay between structure, dielectric function, and amorphous-to-crystalline phase change for photonics. *iScience* **25**, 104377 (2022).
4. S. Barthwal, S. Singh, A.K. Chauhan, N.S. Prabhu, A.G. Prabhudessai, K. Ramesh. A comprehensive insight into deep-level defect engineering in antimony chalcogenide solar cells. *Mater. Adv.* **4**, 5998 (2023).
5. M.A. Farhana, A. Manjeevan, J. Bandara. Recent advances and new research trends in Sb_2S_3 thin film based solar cells. *J. Sci.: Adv. Mater. Devices* **8**, 141 (2023).
6. C. Laprais, C. Zroumba, J. Bouvier, N. Blanchard, M. Bugnet, A. Gassenq, Y. Gutiérrez, S. Vazquez-Miranda, S. Espinoza, P. Thiesen, R. Bourrellier, A. Benamrouche, N. Baboux, G. Saint-Girons, L. Berguiga, S. Cuff. Reversible single-pulse laser-induced phase change of Sb_2S_3 thin films: multi-physics modeling and experimental demonstrations. *Adv. Opt. Mater.* **12**, 2401214 (2024).
7. A. Mandal, Y. Cui, L. McRae, B. Gholipour. Reconfigurable chalcogenide phase change metamaterials: A material, device, and fabrication perspective. *J. Phys.: Photonics* **3**, 022005 (2021).
8. J. Faneca, I. Zeimpekis, S.T. Ilie, T.D. Bucio, K. Grabska, D.W. Hewak, F.Y. Gardes. Towards low loss non-volatile phase change materials in mid index waveguides. *Neuromorph. Comput. Eng.* **1**, 014004 (2021).
9. Z. Fang, J. Zheng, A. Saxena, J. Whitehead, Y. Chen, A. Majumdar. Non-volatile reconfigurable integrated photonics enabled by broadband low-loss phase change material. *Adv. Opt. Mater.* **9**, 2002049 (2021).
10. K. Aryana, H.J. Kim, M.R. Islam, N. Hong, C.C. Popescu, S. Makarem, T. Gu, J. Hu, P.E. Hopkins. Optical and thermal properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Sb_2S_3 , and Sb_2Se_3 for reconfigurable photonic devices. *Opt. Mater. Expr.* **13**, 3277 (2023).
11. S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films* **517**, 1759 (2009).
12. K.F. Abd-El-Rahman, A.A.A. Darwish. Fabrication and electrical characterization of $p\text{-Sb}_2\text{S}_3/n\text{-Si}$ heterojunctions for solar cells application. *Curr. Appl. Phys.* **11**, 1265 (2011).
13. J. Escorcía-García, D. Becerra, M.T.S. Nair, P.K. Nair. Heterojunction $\text{CdS/Sb}_2\text{S}_3$ solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation. *Thin Solid Films* **569**, 28 (2014).
14. R. Kondrotas, C. Chen, J. Tang. Sb_2S_3 solar cells. *Joule* **2**, 857 (2018).
15. C.J. Diliégros-Godines, J. Santos Cruz, N.R. Mathews, M. Pal. Effect of Ag doping on structural, optical

- and electrical properties of antimony sulfide thin films. *J. Mater. Sci.* **53**, 11562 (2018).
16. J. Gutwirth, T. Wágner, P. Bezdička, Mil. Vlček, S.O. Kasap, M. Frumar. Influence of silver concentration in $Ag_x(Sb_{0.33}S_{0.67})_{100-x}$ thin amorphous films on photoinduced crystallization. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 1431 (2007).
 17. S.F. Ho, Y.C. Yang, H.Y. Tuan. Silver boosts ultra-long cycle life for metal sulfide lithium-ion battery anodes: Taking $AgSbS_2$ nanowires as an example. *J. Colloid Interf. Sci.* **621**, 416 (2022).
 18. M.I. Medina-Montes, Z. Montiel-González, F. Paraguay-Delgado, N.R. Mathews, X. Mathew. Structural, morphological and spectroscopic ellipsometry studies on sputter deposited Sb_2S_3 thin films. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27**, 9710 (2016).
 19. S. Geller, J.H. Wernick. Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure: $AgSbSe_2$, $AgSbTe_2$, $AgBiS_2$, $AgBiSe_2$. *Acta Crystallogr.* **12**, 46 (1959).
 20. B. Zhou, M. Li, Y. Wu, C. Yang, W.-H. Zhang, C. Li. Monodisperse $AgSbS_2$ nanocrystals: size-control strategy, large-scale synthesis, and photoelectrochemistry. *Chem. Eur. J.* **21**, 11143 (2015).
 21. J. Gutwirth, T. Wágner, M. Frumar, P. Bezdička, Mil. Vlček. XRD study of laser induced crystallisation of (Ag)-Sb-S amorphous thin films prepared by thermal evaporation combined with optically induced diffusion and dissolution of Ag. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **47**, 229 (2006).
 22. W. Kraus, G. Nolze. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
 23. U. Chalapathi, A.S. Reddy, P.R. Prasad, G. Manjula, S. Sangaraju, R. Cheruku, B.A. Al-Asbahi, S. Alhammadi, C.P. Reddy, K. Mohanarangam, B.P. Reddy, S.-H. Park. Two-stage-processed $AgSbS_2$ films for thin-film solar cells. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **168**, 107821 (2023).
 24. V. Ekanayake, M.F. Webster, M. Dhillon, D.A. Kunar, S. Nagorny, M. Turfanda, M.P. Lewis, P.L. Wang. Crystal growth of α - $AgSbS_2$ and its preliminary characterization for radiation detector applications. *Cryst. Eng. Comm.* **27**, 4258 (2025).
 25. E. Dutková, M. Baláz, J. Kováč, M.J. Sayagués, M. Wohlgemuth, Z. Lukáčová Bujňáková, L. Fíndoráková, J. Kováč Jr., S. Kováčová, M. Marton, P. Jacko, M. Bereš. Rapid one-step mechanochemical synthesis of ternary semiconductor $AgSbS_2$ for photovoltaic applications. *J. Mater. Sci.* **60**, 14605 (2025).
 26. Y.A. Sorb, V. Rajaji, P.S. Malavi, U. Subbarao, P. Halappa, S.C. Peter, S. Karmakar, C. Narayana. Pressure-induced electronic topological transition in Sb_2S_3 . *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 015602 (2016).
 27. V. Rotaru, P. Vidal-Fuentes, X. Alcobe, T. Jawhari, A. López-García, A. Pérez-Rodríguez, I. Becerril-Romero, V. Izquierdo-Roca, M. Guc. Practical methodologies for accelerated research and application of this low dimensional material. *iScience* **27**, 109619 (2024).
 28. J.P. Tiwari, K. Shahi. Mechanochemically synthesized Ag_2S - Sb_2S_3 amorphous fast ionic conductors. *Mater. Sci. Eng. B* **141**, 8 (2007).
 29. P. Makreski, G. Petruševski, S. Ugarković, G. Jovanovski. Laser-induced transformation of stibnite (Sb_2S_3) and other structurally related salts. *Vibr. Spectrosc.* **68**, 177 (2013).
 30. A.V. Kozyt'skiy, O.L. Stroyuk, M.A. Skoryk, V.M. Dzhanagan, S.Ya. Kuchmiy, D.R.T. Zahn. Photochemical formation and photoelectrochemical properties of TiO_2/Sb_2S_3 heterostructures. *J. Photochem. Photobiol. A* **303–304**, 8 (2015).
 31. I. Watanabe, S. Noguchi, T. Shimizu. Study on local structure in amorphous Sb-S films by Raman scattering. *J. Non-Cryst. Solids* **58**, 35 (1983).
 32. S. Shaji, L.V. Garcia, S.L. Loredó, B. Krishnan, J.A. Aguilar Martínez, T.K. Das Roy, D.A. Avellaneda. Antimony sulfide thin films prepared by laser assisted chemical bath deposition. *Appl. Surf. Sci.* **393**, 369 (2017).
 33. R. Parize, T. Cossuet, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, E. Appert, V. Consonni. In situ analysis of the crystallization process of Sb_2S_3 thin films by Raman scattering and X-ray diffraction. *Mater. Design* **121**, 1 (2017).
 34. M. Delaney, I. Zeimpekis, D. Lawson, D.W. Hewak, O.L. Muskens. A new family of ultralow loss reversible phase-change materials for photonic integrated circuits: Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 . *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2002447 (2020).
 35. B. Minceva-Sukarova, G. Jovanovski, P. Makreski, B. Soptrajanov, W. Griffith, R. Willis, I. Grzetic. Vibrational spectra of $M^I M^{III} S_2$ type synthetic minerals ($M^I = Tl$ or Ag and $M^{III} = As$ or Sb). *J. Mol. Struct.* **651–653**, 181 (2003).
 36. M.I. Medina-Montes, L.A. Baldenegro-Pérez, M. Morales-Luna, T.G. Sánchez, D. Santos-Cruz, S.A. Mayén-Hernández, J. Santos-Cruz. Physical properties of photoconductive Ag-Sb-S thin films prepared by thermal evaporation. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **137**, 106167 (2022).
 37. X. Wang, K. Kunc, I. Loa, U. Schwarz, K. Syassen. Effect of pressure on the Raman modes of antimony. *Phys. Rev. B* **74**, 134305 (2006).
 38. G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, H. Knözinger. Sb_2O_3/Sb_2O_4 in reducing/oxidizing environments: an in situ Raman spectroscopy study. *J. Phys. Chem.* **98**, 11276 (1994).
 39. B.S. Naidu, M. Pandey, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, R. Tewari. Photoluminescence and Raman spectroscopic investigations of morphology assisted effects in Sb_2O_3 . *Chem. Phys. Lett.* **474**, 180 (2009).
 40. Yu.M. Azhniuk, D. Solonenko, V.Yu. Loya, V.M. Kryshenik, V.V. Lopushansky, A. Mukherjee, A.V. Gomonnai, D.R.T. Zahn. Flexoelectric and local heating effects on CdSe nanocrystals in amorphous As_2Se_3 films. *Mater. Res. Expr.* **6**, 095913 (2019).

41. Y.M. Azhniuk, V.V. Lopushansky, V.Yu. Loya, V.M. Kryshenik, V.M. Dzhagan, A.V. Gomonnai, D.R.T. Zahn. Raman study of laser-induced formation of II–VI nanocrystals in zinc-doped As–S(Se) films. *Appl. Nanosci.* **10**, 4831 (2020).

Одержано 15.08.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

*Y.M. Azhniuk, A.I. Pogodin, M.J. Filep,
V.V. Lopushansky, V.M. Kryshenik, V.Y. Izai,
L. Satrapinsky, I.M. Voynarovych, A.V. Gomonnai*

STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDY
OF UNDOPED AND Ag-DOPED Sb_2S_3 POLYCRYSTALS

Ag-doped Sb_2S_3 polycrystals with silver content up to 10 at.% were obtained by high-temperature synthesis. Chemical composition of the samples determined by EDX spectroscopy cor-

responds to the element content in the initial mixture with a rather uniform element distribution over the sample surface with slight inhomogeneities of Ag distribution. XRD data confirmed the orthorhombic (stibnite) structure of the synthesized polycrystalline $Sb_2S_3:Ag$ ingots, for the Ag-containing samples $AgSbS_2$ (β -miargyrite) phase was also revealed. Possible presence of the $AgSbS_2$ phase can also be assumed from Raman measurements performed at low laser power density ($P_{exc} = 4 \text{ kW/cm}^2$). Raman spectra at increased P_{exc} (40 kW/cm^2) reveal photostructural and photochemical transformations, namely the formation of Sb_2O_3 and elemental Sb phases due to heating of the sample surface by the tightly focused laser beam.

Keywords: phase-change materials, X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, Raman spectroscopy, oxidation.