

НАУКОВИЙ ВІСНИК

Ужгородського університету

ISSN 2414-0260

серія

ХІМІЯ

випуск №1 (47)

2022

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

**НАУКОВИЙ ВІСНИК
УЖГОРОДСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ
СЕРІЯ «ХІМІЯ»**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ISSN 2414-0260

**Засновник і видавець: Державний вищий навчальний
заклад «Ужгородський національний університет»**

Виходить 2 рази на рік

Заснований у жовтні 1996 року

Випуск № 1 (47) 2022

Ужгород – 2022

УДК 54
Н 34



**Науковий вісник Ужгородського університету.
Серія «Хімія». 2022, Випуск № 1 (47)**

Збірник наукових праць друкує статті, які містять теоретичні та практичні результати в галузі хімічних наук, охорони навколишнього природного середовища, а також методики викладання хімії та екології у вищій школі. Публікуються також огляди сучасного стану важливіших наукових проблем у галузі хімії та екології, огляди наукових конференцій, які відбулися в ДВНЗ «УжНУ», а також матеріали присвячені ювілеям.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор: Барчій І.Є., д.х.н. (Україна)
Заступник головного редактора: Сухарев С.М., д.х.н. (Україна)
Члени редколегії: Базель Я.Р., д.х.н. (Словаччина); Ворохта М., PhD (Чехія); Драбович Й., д.н. (Польща); Іщенко О.В., д.х.н. (Україна); Лендсел В.Г., д.х.н. (Україна); Марійчук Р.Т., PhD (Словаччина); Мілюкін М.В., д.х.н. (Україна); Онисько М.Ю., д.х.н. (Україна); Онисько П.П., д.х.н. (Україна); П'ясецькі М., д.н. (Польща); Переш Є.Ю., д.х.н. (Україна); Пехньо В.І., д.х.н., академік НАН України (Україна); Сідей В.І., к.х.н. (Україна); Сливка М.В., к.х.н. (Україна); Студеняк Я.І., к.х.н. (Україна); Тананайко О.Ю., д.х.н. (Україна); Федорчук А.О., д.х.н. (Україна)
Технічний помічник редактора: Стерчо І.П., к.х.н. (Україна)

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21056-10856Р від 07.11.2014 року (раніше КВ №7972 від 09.10.2003 року).

Збірник наукових праць «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія» внесений у Список наукових видань, у яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт (Наказ МОН України № 1643 від 28.12.2019 р. (категорія Б, спеціальність 102 Хімія); Наказ МОН України № 261 від 06.03.2015 р.; Постанова Президії ВАК України № 1-05/4 від 14.10.2009 р.). Всі статті підлягають незалежному рецензуванню.

Видання індексується наукометричними базами даних: **Camical Abstracts Service (CAS), WordCat, Crossref, BASE, Google Scholar.**

Рекомендовано до друку Вченою радою Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» (Протокол № 6 від 21.06.2022 року) та редакційно-видавничою радою університету (Протокол № 4 від 15.06.2022 року).

Адреса засновника та видавця: ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. тел. (03122)33341, факс: (03122)34202; e-mail: official@uzhnu.edu.ua
Веб-сайт видання: www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua

Адреса редакції:
88000, м. Ужгород, вул. О. Фединця, 53/1
тел./факс (+3803122)35091; e-mail: visnyk-khim@uzhnu.edu.ua

© ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 2022

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCES
OF UKRAINE
STATE UNIVERSITY
«UZHHOROD NATIONAL UNIVERSITY»**

**SCIENTIFIC BULLETIN OF THE
UZHHOROD UNIVERSITY.**

**Series «Chemistry»
(Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.)**

***NAUKOVIJ VÌSNIK UŽGORODS'KOGO
UNÌVERSITETU. Serìâ «Hìmiâ»***

COLLECTION OF THE SCIENTIFIC WORKS

ISSN 2414-0260

**Founder and publisher: State University
«Uzhhorod National University»**

Periodicity of 2 times per year

Founded in October, 1996

Issue № 1 (47) 2022

Uzhhorod – 2022

Scientific Bulletin of the Uzhhorod University.
Series «Chemistry». 2022, Issue № 1 (47)

Naukovij visnik Užgorods'kogo univrsitetu.
Seriâ Himiâ. 2022, Issue № 1 (47)

The collection of scientific works publishes articles that contain theoretical and practical results in the field of chemical sciences and environmental protection. Topics: inorganic chemistry, material science, analytical chemistry, organic chemistry; physical and colloidal chemistry, ecology, environmental safety.

EDITORIAL BOARD BY:

Editor-in-Chief:

Barchiy I., Dr. Sci., Ukraine

Deputies of Editor-in-Chief:

Sukharev S., Dr. Sci., Ukraine

Members:

Bazel Ya., Dr. Sci., Slovak Republic; **Drabowicz J.**, Dr. hab., Poland; **Fedorchuk A.**, Dr. Sci., Ukraine; **Ischenko O.**, Dr. Sci., Ukraine; **Lendel V.**, Dr. Sci., Ukraine; **Mariychuk R.**, PhD, Slovak Republic; **Milyukin M.**, Dr. Sci., Ukraine; **Onysko M.**, Dr. Sci., Ukraine; **Onysko P.**, Dr. Sci., Ukraine; **Pekhnyo V.**, Dr. Sci., Academic of Ukrainian National Academy of Sciences, Ukraine; **Peresh E.**, Dr. Sci., Ukraine; **Piasecki M.**, Dr. hab., Poland; **Sidey V.**, PhD, Ukraine; **Slivka M.**, PhD, Ukraine; **Studeniyak Ya.**, PhD, Ukraine; **Tananaiko O.**, Dr. Sci., Ukraine; **Vorokhta M.**, PhD, Czech Republic

Technical Assistant Editors

Stercho I., PhD, Ukraine

Certificate of state registration number KV 21056-10856R from 07.11.2014 (before KV 7972 from 09.10.2003).

Papers published in **Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»** are considered as publications suitable for Doctoral and PhD thesis (Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from 28.12.2019, № 1643 (Category B); Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from 06.03.2015, № 261; Decree of the Presidium of HAC of Ukraine from 14.10.2009, № 1.05/4). All manuscripts are subject to independent reviewed.

Indexing: Camical Abstracts Service (CAS), WordCat, Crossref, BASE, Google Scholar.

Recommended for printing of Academic Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 6 from 21.06.2022) and Editorial and Publishing Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 4 from 15.06.2022).

Address of founder and publisher: State University «Uzhhorod National University», Pidhirna str. 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine. Tel.: (03122)33341, fax: (03122)34202; *e-mail: official@uzhnu.edu.ua*
Website edition: www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua

Address of release editing's:

Fedencja str. 53/1, Uzhhorod, 88000, Ukraine
tel./fax (+3803122)35091; *e-mail: visnyk-khim@uzhnu.edu.ua*

ЗМІСТ (CONTENTS)

2022, Випуск № 1 (47)	Issue № 1 (47)	Стор.
СТЕПАНУ ЮРІЙОВИЧУ ЧУНДАКУ – 75 <i>THE 75TH ANNIVERSARY OF CHUNDAK STEPAN YURIYOVICH</i>		5-10
Малаховська Т.О., Погодін А.І., Філеп М.Й., Барчій І.Є., П'ясецькі М., Кохан О.П., Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. ВИЗНАЧЕННЯ ПСЕВДОШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ РОЗУПОРЯДКОВАНИХ ФАЗ СТРУКТУРИ АРГІРОДИТУ <i>Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.J., Barchii I.E., Piasecki M., Kokhan O.P., Zhukova Yu.P., Studenyak Ya.I. DETERMINATION OF THE OPTICAL PSEUDOGAP IN DISORDERED PHASES WITH ARGYRODITE STRUCTURE</i>		11-18
Івашенко І.А., Козак В.С., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $AgGa_2Te_3I$ <i>Ivashchenko I.A., Kozak V.S., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. CRYSTAL STRUCTURE OF $AgGa_2Te_3I$ COMPOUND</i>		19-21
Переш Є.Ю., Зубака О.В., Барчій І.Є., Сідей В.І., Сабов М.Ю., Козьма А.А. СПОЛУКИ ТИПУ Tl_6BC_4 І A_2TeC_6 (А – ЛУЖНІ МЕТАЛИ І ТАЛІЙ (I); В – S, Se, Te; С – F, Cl, Br, I): ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ТА ПРОГНОЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ <i>Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Barchii I.E., Sidey V.I., Sabov M.Yu., Kozma A.A. COMPOUNDS OF THE Tl_6BC_4 AND A_2TeC_6 (A – ALKALI METALS AND THALLIUM (I); B – S, Se, Te; C – F, Cl, Br, I) TYPES: REGULARITIES OF CHANGES AND PREDICTION OF THE PROPERTIES</i>		22-27
Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю. ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ Ag_7PS_6 МЕТОДОМ СПРЯМОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ <i>Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Chundak S.Yu. CRYSTAL GROWTH OF Ag_7PS_6 BY DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION METHOD</i>		28-32
Сабов В.І., Барчій І.Є., П'ясецькі М., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. ФОРМУВАННЯ КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗІВ В СИСТЕМІ $Ag - Sb - P - Se$ <i>Sabov V.I., Barchiy I.Ye., Piasecki M., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. QUASIBINARY SECTIONS FORMATIO IN THE $Ag - Sb - P - Se$ SYSTEM</i>		33-37
Шпенник В.Ю., Шафраньош І.І., Шпенник О.О., Барчій І.Є. ВИВЧЕННЯ ЗОННОЇ СТРУКТУРИ ЦИТОЗИНУ <i>Shpenik V.Yu., Shafranyosh I.I., Shpenik O.O., Barchiy I.E. STUDY OF ELECTRONIC STRUCTURE OF CYTOSINE</i>		38-45
Малаховська Т.О., Погодін А.І., Філеп М.Й., Поп М.М., Шендер І.О., асп.; Кохан О.П., Васько Ю.Ю., Жукова Ю.П., Студеняк Я.І., Сусліков Л.М. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $Ag_7Si_5I-Ag_7GeS_5I$ <i>Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.J., Pop M.M., Shender I.O., Kokhan O.P., Vasko Yu.Yu., Zhukova Yu.P., Studenyak Y.I., Suslikov L.M. OPTICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS IN THE $Ag_7Si_5I-Ag_7GeS_5I$ SYSTEM</i>		46-52
Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Поп М.М. ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АРГІРОДИТУ Ag_8GeS_6 <i>Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Pop M.M. CRYSTAL GROWTH OF ARGYRODITE Ag_8GeS_6</i>		53-57
Крупко О., Шчербак Л. КОЛОЇДНІ РОЗЧИНИ НАНОЧАСТИНОК CdS/L -ЦИСТЕЇН: ОСОБЛИВОСТІ, СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ <i>Krupko O., Shcherbak L. COLLOIDAL SOLUTIONS OF CdS/L-CYSTEIN NANOPARTICLES: FEATURES, SYNTHESIS AND PROPERTIES</i>		58-69
Жолт Кормош, Людмила Савчук, Наталія Кормош, Микола Шевчук, Катерина Люшук, Тетяна Савчук, Світлана Корольчук. МЕТФОРМІН-ЧУТЛИВИЙ ІОН-СЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД <i>Zholt Kormosh, Lyudmila Savchuk, Natalia Kormosh, Mikola Shevchuk, Katherina Lyushuk, Tanya Savchuk, Svitlana Korolchuk. METFORMIN-SENSITIVE ION-SELECTIVE ELECTRODE</i>		70-77
Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. СИНТЕЗ ТІАЗОЛОХІНАЗОЛІН-АРИТЕЛУРИДУ <i>Kut D., Kut M., Onysko M., Lendel V. SYNTHESIS OF THIAZOLOQUINAZOLINARYLTELURID</i>		78-83
Повідайчик М.В., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. КОМПЛЕКС АЛІЛДИФЕНІЛГУАНІДИНУ З АРИТЕЛУРТРИХЛОРИДОМ <i>Povidaichyk M., Kut M., Onysko M., Lendel V. ALLYLDIPHENYLGUANIDINE COMPLEX WITH ARYLTELURIDIUM THRICHLORIDE</i>		84-87

Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. АРИЛТЕЛУРОХЛОРИВАННЯ 4,5-ДИАРИЛЗАМІЩЕНИХ 3-АЛІЛТІО-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ <i>Kut M., Kut D., Onysko M., Lendel V. ARYLTELUROCHLORINATION OF 4,5-DIARYL-SUBSTITUTED 3-ALLYLTHIO-1,2,4-TRIAZOLES</i>	88-92
Дзямко В.М. ПАРЦІАЛЬНЕ КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПРОПАНУ НА АЛЮМОСИЛКАТНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ <i>Dziamko V.M. PARTIAL CATALYTICAL PROPANE OXIDATION ON ALUMOSILICATE CATALYSTS</i>	93-98
Помазанова А.І., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. СКРИНІНГ ВМІСТУ АНТИОКСИДАНТІВ У ТРАДИЦІЙНИХ ВИНАХ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ <i>Pomazanova A.I., Sukhareva O.Yu., Sukharev S.M. SCREENING OF CONTAINS OF ANTIOXIDANTS IN TRADITIONAL WINES OF THE TRANSCARPATHIAN REGION</i>	99-104
<i>Delehan-Kokaiko S.V., Malychkovych O.B., Emilia Hlydzyk, Liudmyla Harapko. PROBLEMS OF IMPLEMENTATION AND COVERAGE OF THE EUROPEAN GREEN COURSE IN THE MEDIA AND SOCIAL NETWORKS OF UKRAINE</i>	105-116
Делеган-Кокайко С.В., Маличкович О.Б., Глюдзик Е.І., Гарапко Л.І. ПРОБЛЕМИ РЕАЛІЗАЦІЇ ТА ВИСВІТЛЕННЯ ЄВРОПЕЙСЬКОГО ЗЕЛЕНОГО КУРСУ В ЗАСОБАХ МАСОВОЇ ІНФОРМАЦІЇ ТА СОЦІАЛЬНИХ МЕРЕЖАХ УКРАЇНИ	117-120
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	121-122
ЗМІСТ	

УДК 546.55/.59+546.185+546.23+54.03

¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; ¹Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.;
¹Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с.; ¹Барчій І.Є., д.х.н., проф.; ²П'ясецькі М., PhD, проф.;
¹Кохан О.П. к.х.н., доц.; ¹Жукова Ю.П., к.х.н., інж.; ¹Студеняк Я.І., к.х.н., доц.

ВИЗНАЧЕННЯ ПСЕВДОШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ РОЗУПОРЯДКОВАНИХ ФАЗ СТРУКТУРИ АРГІРОДИТУ

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м.Ужгород, вул. Підгірна46;

²Університет ім. Яна Длугоша, 42200, Ченстохова, вул. Армії Крайової 13/15, Польща;

e-mail: tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

Дана робота присвячена визначенню значень псевдоширини забороненої зони у твердих розчинах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$, простим та швидким методом спектроскопії дифузного відбиття. Зразки твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$) одержано у формі мікрочасточкових порошків шляхом розмелювання в агатовій ступці. Спектри дифузного відбиття отриманих зразків $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ досліджено у спектральному діапазоні 220 – 1400 нм (293 К) та проаналізовано з використанням функції Кубелки-Мунка. Встановлено, що для твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ збільшення вмісту Cu зумовлює зміщення початку краю поглинання в область вищих енергій. Поєднанням функції Кубелки-Мунка та графічного методу Таука оцінено псевдоширину забороненої зони твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$. Встановлено, що ізовалентне катіонне заміщення $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^+$ призводить до монотонного зменшення псевдоширини забороненої зони, а концентраційна залежність є близькою до лінійної. Така поведінка зміни оптичної ширини псевдозабороненої зони пов'язана зі зменшенням параметрів елементарної комірки, що є характерним при утворенні твердих розчинів.

Ключові слова: аргіродити; тверді розчини; оптичні властивості; спектри дифузійного відбиття; псевдоширина забороненої зони.

Сполуки структури аргіродиту, завдяки наявності рухливих катіонів та жорсткому аніонному каркасу, утвореному тетраедричними групами, відомі своїми суперіонними властивостями [1-3]. Тернарні селеніди Ag_7PSe_6 та Cu_7PSe_6 належать до змішаних провідників з наявними фазовими переходами [4-6]. Низька теплопровідність купрумівмісних аргіродитів (Cu_7PSe_6) у поєднанні з домінуванням електронної провідності над іонною [7] довела їх ефективність у якості термоелектричних матеріалів [8]. Визначальний вплив на електрофізичні параметри сполук структури аргіродиту має неупорядкована катіонна підгратка, існування якої зумовлене частковим заповненням позицій. Подальше розупорядкування спричиняє ізо- та гетеровалентне заміщення в аніонній та катіонній підгратках. Останнє викликає до них інтерес при вивченні явищ упорядку-

вання і розупорядкування та фазових переходів. Структурне розупорядкування викликане нееквівалентністю між числом мобільних іонів та позиціями, які вони можуть займати, і відноситься тільки до підгратки мобільних катіонів, оскільки жорстка аніонна підгратка зберігає свою регулярну структуру [9]. Дійсно, з одного боку, рентгеноструктурні дослідження вказують на звичайну кристалічну структуру суперіонних провідників. З іншого боку, їх Раман-спектри містять широкі смуги, характерні для аморфних та склоподібних матеріалів. Відповідно суперіонні провідники займають проміжне місце між кристалічними та аморфними тілами [9].

У зв'язку з тим, що оптичні властивості тернарних селенідів Ag_7PSe_6 та Cu_7PSe_6 та твердих розчинів не досліджувалися, дана робота присвячена визначенню псевдо-

ширини забороненої зони твердих розчинів складу $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$) на основі спектроскопії дифузного відбиття у наближенні теорії Кубелки-Мунка з використанням графічного методу Таука. Аналіз зміни оптичної псевдоширини забороненої зони, визначеної за допомогою оптичних спектрів, дозволить підтвердити розупорядкування рухливої катіонної підґратки при ізовалентному катіонному заміщенні $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^+$ у твердих розчинах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$.

Оптична спектроскопія широко використовується як один з методів визначення псевдоширини забороненої зони і зонних структур напівпровідників [10], серед яких і спектроскопія дифузного відбиття. Спектроскопія дифузного відбиття є неруйнівним і простим методом дослідження при дослідженні пористих, мікро- та нанокристалічних матеріалів [11], особливо коли неможливо визначити оптичне пропускання матеріалів. При опроміненні матеріалу, що складається з багатьох частинок (кристаліти, наночастинки), одна частина випромінювання проникає через зразок, а інша – відбивається від його поверхні. Частина випромінювання, яка проникає через зразок, розсіюється у великій кількості точок на його шляху, а також пропускається через частинки кілька разів. Дифузним відбиттям вважається лише та частина цього випромінювання, яка повертається на поверхню зразка і виходить назовні [12, 13].

Застосування спектроскопії дифузного відбиття для визначення псевдоширини забороненої зони у фазах зі структурою аргіродиту є більш складним завданням. Це пов'язано з інтерпретацією електронних переходів, які відбуваються у мікрочастинках і змінюються в залежності від міжфазних електронних взаємодій у розупорядкованих системах.

Експериментальна частина

У якості вихідних компонентів для синтезу тернарних селенідів Ag_7PSe_6 та Cu_7PSe_6 використано елементарні компоненти високої чистоти: срібло (99.995%), фосфор (99.999%), селен (99.999%), мідь (99.995%) у стехіометричних

співвідношеннях. Синтез здійснювали прямим однотемпературним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Ампули з навантаженими компонентами нагрівали з швидкістю 50 К/год до 1085 К із витримкою при максимальній температурі 24 год. Гомогенізація шихти досягалася відпадом при температурі 523 К протягом 120 год. Охолодження до температури відпалу 523 К здійснювали із швидкістю 50 К/год, а подальше зниження температури до кімнатної – в режимі виключеної печі. Тверді розчини складу $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7, 0.9$) отримували прямим однотемпературним методом з попередньо синтезованих тернарних сполук. Режим синтезу включав у себе нагрів із швидкістю 100 К/год до 1085 К, що на 50 К вище температури плавлення Cu_7PSe_6 і витримкою 24 год при цій температурі, температура відпалу складала 523 К (витримка 120 год), охолодження до кімнатної температури здійснювали у режимі виключеної печі.

Вимірювання спектрів дифузного відбивання проведено при температурі 293 К на мікрочастинках порошках $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$) з розміром кристалітів ~10-20 мкм, одержаних шляхом розмелюванням у агатовій ступці. Гранулометричний склад одержаних порошків контролювався просіюванням через сита відповідної пористості. Спектри дифузного відбивання одержано з використанням двопробного спектрофотометра Shimadzu UV-2600 (детектори: фотопомножувач та напівпровідниковий InGaAs, спектральний діапазон: 220 – 1400 нм, крок сканування 1 нм, програмне забезпечення UVProbe), обладнаного інтегруючою сферою ISR-2600Plus (стандартна кювета з кварцовим віконцем для порошкоподібних зразків). В якості еталонного матеріалу використано наданий Shimadzu BaSO_4 (~100% відбивна здатність у досліджуваному спектральному діапазоні).

Дифузне відбиття (R_d) визначається як відношення інтенсивності випромінювання відбитого зразком $R_{\text{зразок}}$ по відношенню до стандарту $R_{\text{еталон}}$, у даному випадку BaSO_4 :

$$R_d = \frac{R_{\text{зразок}}}{R_{\text{еталон}}}$$

Спектри дифузного відбиття (рис. 1) твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$) розглядалися у двох спектральних діапазонах: 950 – 1350 нм, що відповідає області різкого зниження R_d спостерігається поява початку краю оптичного поглинання; нижче 750 нм виділяється область сильного оптичного поглинання.

За результатами концентраційних досліджень (рис. 1) встановлено, що короткохвильова границя дифузного відбивання для твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$) зміщується у довгохвильову область при заміщенні атомів Ag на Cu, що є характерним для твердих розчинів [14].

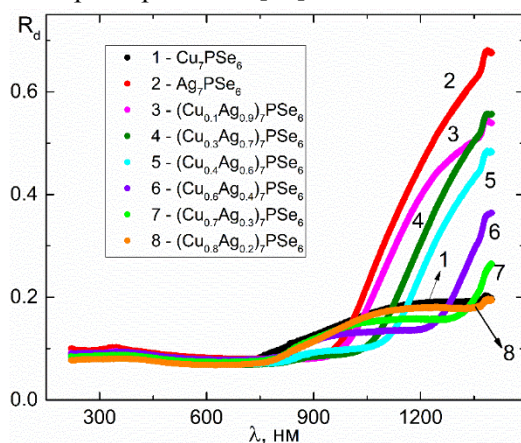


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$).

Однак початок краю оптичного поглинання для складів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0, 0.2, 0.3$) лежить поза межами вимірювального діапазону, тобто більше за 1400 нм. Саме тому подальша багаторівнева апроксимація, з використанням функції найменших квадратів, буде застосована для твердих розчинів, спектральні залежності яких знаходяться у досліджуваному діапазоні.

Відомо, що глибина проникнення падаючого випромінювання визначається властивостями зразка та його поверхні, а також кутом падіння фотонів. Тому визначити довжину шляху та коефіцієнт поглинання світла в експерименті з дифузним відбиттям надзвичайно важко. Однак для оцінки значень псевдоширини забороненої зони E_g за спектральною залежністю, отриманою методом обробки функцією

Кубелки-Мунка, вищеописані параметри є менш важливими, навіть у порівнянні з вимірюванням оптичного пропускання [15].

Результати

Існує кілька способів визначення значення псевдоширини забороненої зони за допомогою спектрів дифузного відбиття [12, 16], однак найкращий метод визначення E_g базується на одночасній апроксимації багатьох механізмів з використанням функції найменших квадратів [12]. Тобто у застосуванні функції Кубелки-Мунка (для перетворення спектру дифузного відбиття у спектр поглинання) із використанням графічного методу Таука, для врахування енергетичної структури досліджуваних матеріалів.

Справедливість функції Кубелки-Мунка виконується при використанні товстих нескінчених щільно упакованих зразків з довільною формою частинок, що є досить точним методом для кристалічних напівпровідників [13]:

$$F[R_d(h\nu)] = \frac{[1-R_d(h\nu)]^2}{2R_d(h\nu)} \propto \frac{\alpha}{s} \propto \alpha,$$

де R_d – дифузне відбивання, α – коефіцієнт поглинання, s – коефіцієнт розсіювання, останній є постійним при товщині зразка, що значно перевищує розміри за окремо взятого кристаліта [17-22]. Отже форма спектральної залежності $F(R_d)$ може розглядатися з використанням підходів, що справджуються для оптичної поведінки коефіцієнту поглинання.

Природу краю оптичного поглинання можна пояснити квантово-механічною теорією збуджень електронно-фотонної взаємодії для різних механізмів переходу. В результаті дослідження оптичних спектрів (відбивання та поглинання) у широкому діапазоні частот і температур можливим є надійне визначення найбільш важливих оптичних констант. Основною характеристикою будь-якої речовини, яка визначає її властивості є зонна енергетична структура [9], що дозволяє встановити характеристичні точки в k -просторі зони Бріллюена. Таким точкам відповідають ті чи інші енергетичні щілини. Переходи електронів через заборонену зону при поглинанні світла будуть здійснюватися передусім між

енергетичними станами, які відповідають максимуму валентної зони і мінімуму зони провідності (для прямих переходів при $k_{min}=k_{max}=0$, для непрямих переходів – $k_{min}\neq k_{max}$). У такому випадку, для реального експерименту, варто використовувати функцію Кубелки-Мунка та графічний метод Таука [23]:

$$(F(R_d)hv)^n = A(hv - E_g),$$

де R_d – абсолютна дифузна відбивна здатність на кожній довжині хвилі, h – стала Планка, ν – частота фотону, α – коефіцієнт поглинання, E_g – ширина забороненої зони, A – константа пропорційності. Коефіцієнт n залежить від природи електронного переходу, і набуває значень 2 або 2/3, що вказує на прямий дозволений або заборонений перехід відповідно, при $n=1/2$ або $n=1/3$, міжзонний перехід є непрямим дозволеним або забороненим, відповідно. Використовуючи одержаний вираз, здійснено

спробу визначення механізму власного поглинання, шляхом побудови залежностей: $(F(R_d)hv)^2=f(hv)$, $(F(R_d)hv)^{2/3}=f(hv)$, $(F(R_d)hv)^{1/3}=f(hv)$, $(F(R_d)hv)^{1/2}=f(hv)$ (рис. 2). Належність оптичного електронного переходу до того чи іншого типу визначається за найбільш лінійною залежністю, що добре узгоджується з результатами досліджень зонної структури Cu_7PSe_6 [8].

В результаті проведеного аналізу із застосуванням графічного методу Таука та проведенням обробки лінійної частини спектру функцією найменших квадратів встановлено, що тверді розчини складу $(Cu_{1-x}Ag_x)_7PSe_6$ ($x=0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$) належать до прямозонних напівпровідників, що характеризуються забороненим оптичним переходом, тобто коефіцієнт n становить 2/3 (рис. 2).

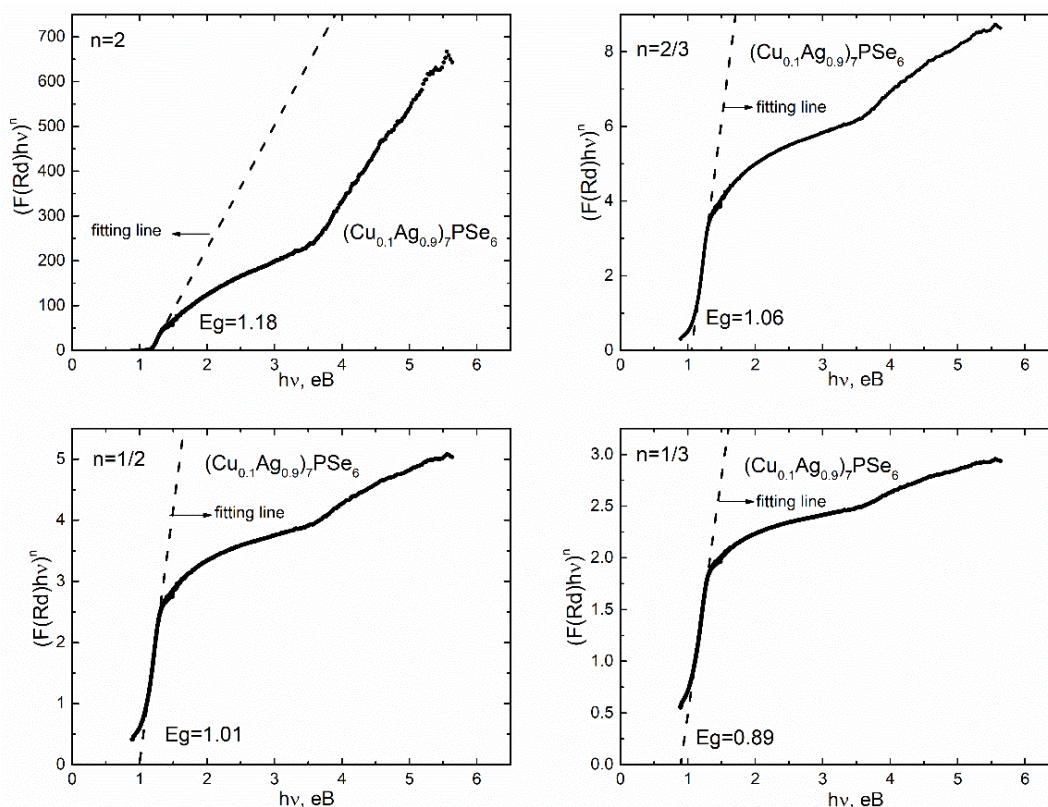


Рис. 2. Визначення механізму власного поглинання твердих розчинів $(Cu_{1-x}Ag_x)_7PSe_6$ на прикладі $(Cu_{0.1}Ag_{0.9})_7PSe_6$.

У зв'язку з цим, для розрахунку оптичної псевдоширини забороненої зони твердих розчинів $(Cu_{1-x}Ag_x)_7PSe_6$ ($x=0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$) використано графічну залежність

функції Кубелки-Мунка із застосуванням графічного методу Таука $(F(R_d)hv)^{2/3}=f(hv)$.

Побудовано концентраційну залежність ширини псевдозабороненої зони для твердих

розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$) (рис. 3). Встановлено, що при ізовалентному катіонному заміщенні $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^+$ спостерігається монотонне зменшення ширини псевдозабороненої зони. Це вказує на практично лінійний характер концентраційної поведінки ширини псевдозабороненої зони.

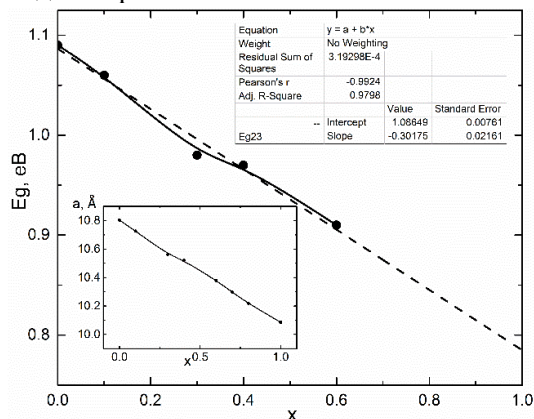


Рис. 3. Енергія псевдоширини забороненої зони твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$). На вставці представлено концентраційну залежність параметрів кристалічної ґратки.

Отже, катіонне $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^+$ заміщення не призводить до суттєвих структурних деформацій, що здатні впливати на електронну структуру твердих розчинів. Така поведінка ширини псевдозабороненої зони може бути пов'язана тільки зі зменшенням параметрів елементарної комірки (рис. 3) та поступовим зменшенням значень електронегативності Ag (1.93) \rightarrow Cu (0.79).

Висновки

Проведено синтез твердих розчинів у системі $\text{Cu}_7\text{PSe}_6\text{--Ag}_7\text{PSe}_6$. Шляхом механічного розмелювання, одержано мікрокристалічні порошки з розміром кристалітів $\sim 10\text{--}20$ мкм. Визначення значень E_g здійснювалося за допомогою графічного методу Таука, застосованого до перетворених спектрів дифузного відбиття з використанням функції Кубелки-Мунка на зразках твердих розчинів складу $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x=0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$). У результаті проведених досліджень підтверджено незначне розупорядкування кристалічних структур твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ внаслідок

ізовалентного катіонного заміщенні $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^+$.

Список використаних джерел

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal= Cl, Br, I). *Mat. Res.* 1976, 11, 1115–1124. Doi:10.1016/0025-5408(76)90010-6.
2. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The crystal structure of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, a new superionic conductor. *Acta Cryst.* 1978, 34, 64–70. Doi:10.1107/S0567740878002307.
3. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites - a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241–248. Doi:10.1016/0025-5408(79)90125-9.
4. Beeken R.B., Driessen C.R., Hinaus B.M., Pawlisch D.E. Electrical conductivity of Ag_7PSe_6 and Cu_7PSe_6 . *Solid State Ion.* 2008, 179, 1058–1060. Doi:10.1016/j.ssi.2008.01.014.
5. Beeken R.B., Driessen C.R., Wilson L.A. The effect of Ag substitution in the mixed conductor Cu_7PSe_6 . *J. Phys. Chem. Solids.* 2009, 70, 1181–1184. Doi:10.1016/j.jpcs.2009.06.020.
6. Beeken R.B., Hinaus B.M. The effect of sulfide substitution in the mixed conductor Cu_7PSe_6 . *J. Phys. Chem. Solids.* 2011, 72, 1081–1084. Doi:10.1016/j.jpcs.2011.06.001.
7. Chen R., Qiu P., Jiang B., Hu P., Zhang Y., Yang J., Ren D., Shia X., Chen L. Significantly optimized thermoelectric properties in high-symmetry cubic Cu_7PSe_6 compounds via entropy engineering. *J. Mater. Chem. A.* 2018, 6, 6493–6502. Doi:10.1039/C8TA00631H.
8. Cherniushok O., Parashchuk T., Tobola J., Luu S.D.N., Pogodin A., Kokhan O., Studenyak I., Barchiy I., Piasecki M., Wojciechowski K.T. Entropy-induced multivalley band structures improve thermoelectric performance in p- $\text{Cu}_7\text{P}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ argyrodites. *ACS Applied Materials and Interfaces.* 2021, 13(33), 39606–39620. Doi:10.1021/acsami.1c11193.
9. Студеняк І.П., Краньчец М., Курик М.В. Оптика розупорядкованих середовищ. Ужгород: Говерла, 2008. С. 224.
10. Pankove J.I. Optical Processes in Semiconductors. New Jersey: Prentice-Hall. 1971, 92, P. 36.
11. Nowak M., Szperlich P., Bober Ł., Szala J., Moskal G., Stróż D. Sonochemical preparation of SbSI gel. *Ultrasonics sonochemistry.* 2008, 15(5), 709–716. Doi:10.1016/j.ultsonch.2007.09.003.
12. Nowak M., Kauch B., Szperlich P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Review of Scientific*

- Instruments*. 2009, 80(4), 046107. Doi:10.1063/1.3103603.
13. Philips-Invernizzi B., Dupont D., Caze C. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. *Opt. Eng.* 2001, 40, 1082–1092. Doi:10.1117/1.1370387.
14. Kranjčec M., Studenyak I.P., Bilanchuk V.V., Dyordyay V.S., Panko V.V. Compositional behaviour of Urbach absorption edge and exciton-phonon interaction parameters in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Br}_x$ superionic mixed crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 2004, 65, 1015–1020. Doi:10.1016/j.jpcs.2003.10.061.
15. Шевчук В.Н., Белюх В.М., Попович Д.І., Усатенко Ю.М. Вплив d-іонів на спектри дифузного відбивання нанопорошків TiO_2 . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011, 12(1), 95–100.
16. Pop M., Studenyak V., Pogodin A., Kokhan O., Suslikov L., Studenyak I., Kúš P. Optical properties of cation-substituted $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ mixed crystals. *Ukrainian Journal of Physics*. 2021, 66(5), 406–406. Doi:10.15407/ujpe66.5.406.
17. Jahan F., Islam M.H., Smith B.E. Band gap and refractive index determination of Mo-black coatings using several techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1995, 37, 283–293. Doi:10.1016/0927-0248(95)00021-6.
18. Zhou F., Kang K., Maxisch T., Ceder G., Morgan D. The electronic structure and band gap of LiFePO_4 and LiMnPO_4 . *Solid State Commun.* 2004, 132, 181–186. Doi:10.1016/j.ssc.2004.07.055.
19. Patschke R., Zhang X., Singh D., Schindler J., Kannewurf C.R., Lowhorn N., Tritt T., Nolas G.S., Kanatzidis M.G. Thermoelectric properties and electronic structure of the cage compounds $\text{A}_2\text{BaCu}_8\text{Te}_{10}$ (A= K, Rb, Cs): Systems with low thermal conductivity. *Chem. Mater.* 2001, 13, 613–621. Doi:10.1021/cm000390o.
20. Martinez-Castanon G.A., Sanchez-Loredo M.G., Dorantes H.J., Martinez-Mendoza J.R., Ortega-Zarzosa G., Ruiz F. Characterization of silver sulfide nanoparticles synthesized by a simple precipitation method. *Mater. Lett.* 2005, 59, 529–534. Doi:10.1016/j.matlet.2004.10.043.
21. Escobedo Morales A., Sanches Mora E., Pal U. Morales, A. E., Mora, E. S., & Pal, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista mexicana de física*. 2007, S53, 18–22.
22. Raymond O., Villavicencio H., Petranovskii V., Siqueiros J.M. Growth and characterization of ZnS and ZnCdS nanoclusters in mordenite zeolite host. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003, 360(1-2), 202–206. Doi:10.1016/S0921-5093(03)00463-5.
23. Gesesse G.D., Gomis-Berenguer A., Barthe M.F., Ania C.O. On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020, 398, 112622. Doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112622.

Стаття надійшла до редакції: 06.05.2022.

DETERMINATION OF THE OPTICAL PSEUDOGAP IN DISORDERED PHASES WITH ARGYRODITE STRUCTURE

¹Malakhovska T.O., ¹Pogodin A.I., ¹Filep M.J., ¹Barchii I.E., ²Piasecki M.,
¹Kokhan O.P., ¹Zhukova Yu.P., ¹Studenyak Ya.I.

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

²J.Dlugosz University, Armii Krajowej 13/15, 42-200, Częstochowa, Poland;

e-mail: tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

This paper is aimed to the determination of the optical pseudogap values in phases with argyrodite structure by a simple method of diffuse reflectance spectroscopy. Samples of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$) solid solutions were obtained in the form of microcrystalline powders by grinding in agate mortar. The diffuse reflectance spectra of the obtained $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ samples were studied in the spectral range 220–1400 nm (293 K) and analyzed using the Kubelka-Munk function. It was found that for $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ solid solutions the increase in the copper amount causes a shift of the beginning of the absorption edge to the region of higher energies. The optical pseudogap of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{PSe}_6$ solid solutions was estimated by combining the Kubelka-Munch theory and the Tauc equation. It is established that the isovalent cationic substitution of $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^+$ leads to a monotonic decrease in the values of the optical pseudogap, as a result, the

compositional dependence of which is close to linear. This behavior of the optical pseudogap can only be associated with a decrease in the lattice parameters and characterizes the formation of solid solutions.

Keywords: argyrodites; solid solutions; optical properties; diffuse reflection; optical pseudogap.

References

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal= Cl, Br, I). *Mat. Res.* 1976, 11, 1115–1124. Doi:10.1016/0025-5408(76)90010-6.
2. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The crystal structure of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, a new superionic conductor. *Acta Cryst.* 1978, 34, 64–70. Doi:10.1107/S0567740878002307.
3. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites - a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241–248. Doi:10.1016/0025-5408(79)90125-9.
4. Beeken R.B., Driessen C.R., Hinaus B.M., Pawlisch D.E. Electrical conductivity of Ag_7PSe_6 and Cu_7PSe_6 . *Solid State Ion.* 2008, 179, 1058–1060. Doi:10.1016/j.ssi.2008.01.014.
5. Beeken R.B., Driessen C.R., Wilson L.A. The effect of Ag substitution in the mixed conductor Cu_7PSe_6 . *J. Phys. Chem. Solids.* 2009, 70, 1181–1184. Doi:10.1016/j.jpcs.2009.06.020.
6. Beeken R.B., Hinaus B.M. The effect of sulfide substitution in the mixed conductor Cu_7PSe_6 . *J. Phys. Chem. Solids.* 2011, 72, 1081–1084. Doi:10.1016/j.jpcs.2011.06.001.
7. Chen R., Qiu P., Jiang B., Hu P., Zhang Y., Yang J., Ren D., Shia X., Chen L. Significantly optimized thermoelectric properties in high-symmetry cubic Cu_7PSe_6 compounds via entropy engineering. *J. Mater. Chem. A.* 2018, 6, 6493–6502. Doi:10.1039/C8TA00631H.
8. Cherniushok O., Parashchuk T., Tobola J., Luu S.D.N., Pogodin A., Kokhan O., Studenyak I., Barchiy I., Piasecki M., Wojciechowski K.T. Entropy-induced multivalley band structures improve thermoelectric performance in p- $\text{Cu}_7\text{P}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ argyrodites. *ACS Applied Materials and Interfaces.* 2021, 13(33), 39606 – 39620. Doi:10.1021/acsami.1c11193.
9. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kurik M.V. Optics of disordered matter. Uzhhorod: *Hoverla*, 2008. S. 224 (in Ukr.).
10. Pankove J.I. Optical Processes in Semiconductors. New Jersey: *Prentice-Hall*, 1971. 92, S. 36.
11. Nowak M., Szperlich P., Bober Ł., Szala J., Moskal G., Stróż D. Sonochemical preparation of SbSI gel. *Ultrasonics sonochemistry.* 2008, 15(5), 709–716. Doi:10.1016/j.ultsonch.2007.09.003.
12. Nowak M., Kauch B., Szperlich P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments.* 2009, 80(4), 046107. Doi:10.1063/1.3103603.
13. Philips-Invernizzi B., Dupont D., Caze C. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. *Opt. Eng.* 2001, 40, 1082–1092. Doi: 10.1117/1.1370387.
14. Kranjčec M., Studenyak I.P., Bilanchuk V.V., Dyordyay V.S., Panko V.V. Compositional behaviour of Urbach absorption edge and exciton-phonon interaction parameters in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-x}\text{Br}_x$ superionic mixed crystals. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004, 65, 1015–1020. Doi:10.1016/j.jpcs.2003.10.061.
15. Shevchuk V.N., Belyukh V.M., Popovych D.I., Usatenko Yu.N. Influence of D-ions on diffuse reflectance spectra of TiO_2 nanopowders. *Physics and Chemistry of Solid State.* 2011, 12(1), 95–100 (in Ukr.).
16. Pop M., Studenyak V., Pogodin A., Kokhan O., Suslikov L., Studenyak I., Kúš P. Optical properties of cation-substituted $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ mixed crystals. *Ukrainian Journal of Physics.* 2021, 66(5), 406–406. Doi: 10.15407/ujpe66.5.406.
17. Jahan F., Islam M.H., Smith B.E. Band gap and refractive index determination of Mo-black coatings using several techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 1995, 37, 283–293. Doi: 10.1016/0927-0248(95)00021-6.
18. Zhou F., Kang K., Maxisch T., Ceder G., Morgan D. The electronic structure and band gap of LiFePO_4 and LiMnPO_4 . *Solid State Commun.* 2004, 132, 181–186. Doi: 10.1016/j.ssc.2004.07.055.
19. Patschke R., Zhang X., Singh D., Schindler J., Kanneurf C.R., Lowhorn N., Tritt T., Nolas G.S., Kanatzidis M.G. Thermoelectric properties and electronic structure of the cage compounds $\text{A}_2\text{BaCu}_8\text{Te}_{10}$ (A= K, Rb, Cs): Systems with low thermal conductivity. *Chem. Mater.* 2001, 13, 613–621. Doi: 10.1021/cm000390o.
20. Martinez-Castanon G.A., Sanchez-Loredo M.G., Dorantes H.J., Martinez-Mendoza J.R., Ortega-Zarzosa G., Ruiz F. Characterization of silver sulfide nanoparticles synthesized by a simple precipitation method. *Mater. Lett.* 2005, 59, 529–534. Doi: 10.1016/j.matlet.2004.10.043.

21. Escobedo Morales A., Sanches Mora E., Pal U. Morales, A. E., Mora, E. S., & Pal, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista mexicana de física*. 2007, S53, 18–22.
22. Raymond O., Villavicencio H., Petranovskii V., Siqueiros J.M. Growth and characterization of ZnS and ZnCdS nanoclusters in mordenite zeolite host. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003, 360(1-2), 202–206. Doi: 10.1016/S0921-5093(03)00463-5.
23. Gesesse G.D., Gomis-Berenguer A., Barthe M.F., Ania C.O. On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020, 398, 112622. Doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112622.