

УДК 546.57+546.289+546.22+54.03+538.98

¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с., ¹Погодін А.І., к.х.н., с.н.с., ^{1,2}Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с., ¹Поп М.М., к.фіз.-мат. н., доц, ¹Шендер І.О., Phd, с.н.с., ¹Запотоцький М.А. асп., ¹Кохан О.П. к.х.н., доц.

ТЕМПЕРАТУРНА ПОВЕДІНКА КРАЮ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ МОНОКРИСТАЛУ Ag_8GeS_6

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000,
м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

²Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, 90202,
м. Берегово, пл. Кошута, 6;

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

Вимірювання спектрів оптичного пропускання монокристалічного тернарного сульфідру Ag_8GeS_6 проведено у температурному діапазоні 77–300 К на попередньо підготовлених зразках (плоскопаралельні з полірованою поверхнею до оптичної якості). Спектральні залежності $\ln\alpha$ при всіх досліджуваних температурах мають експоненціальну форму поблизу краю поглинання, що свідчить про їх підпорядкування правилу Урбаха. Шляхом екстраполяції спектральних залежностей $\ln\alpha$, встановлено наявність однієї точки збіжності та визначено її координати $\alpha_0 = 5.25 \times 10^7 \text{ см}^{-1}$ та $E_0 = 1.88 \text{ eV}$. Наявність однієї точки збіжності, вказує на відсутність фазових переходів у досліджуваному температурному діапазоні. З експоненціальних ділянок спектральних залежностей $\ln\alpha$, визначено параметр крутизни σ краю оптичного поглинання в досліджуваному температурному діапазоні. В результаті проаналізовано вплив температури на електрон-фононну взаємодію. Визначені значення оптичної псевдоширини забороненої зони монокристалу тернарного сульфідру Ag_8GeS_6 $E_g^* = 1.466 \text{ eV}$ та енергії Урбаха $E_U = 21.90 \text{ meV}$ дозволяють припустити, що монокристалічний зразок тіогерманату аргентуму Ag_8GeS_6 може бути використаний як перспективний матеріал для збору сонячних променів.

Ключові слова: аргіродити; тверді розчини; монокристали; оптичні властивості; оптична псевдоширина забороненої зони.

Вивченню оптичних властивостей як індивідуальних аргіродитів, так і твердих розчинів на їх основі присвячено значну кількість робіт [1-7]. Їх фізичні параметри такі як ширина забороненої зони, статистичний показник заломлення, можливості прояву фотоелектричного ефекту вказують, що аргіродити [8-10] є цікавими для майбутніх експериментальних досліджень і подальшого дослідження родини цих сполук. Вивчення явищ впорядкування/розупорядкування необхідно для детального вивчення фізичних властивостей і впливу на них структурних особливостей [11]. Метою даного є вивчення впливу температурного розупорядкування тернарного тіогерманату аргентуму Ag_8GeS_6 .

Особливість кристалічної структури аргіродитів [8-10] відображається в так званій

поведінці Урбаха краю оптичного поглинання [12].

Експериментальна частина

Монокристалічний зразок тернарного сульфідру отримували методом спрямованої кристалізації з розплаву з попередньо отриманої шихти, вихідними компонентами для синтезу якої були прості речовини взяті у стехіометричних співвідношеннях [10]. Складним етапом є підготовка монокристалічних зразків до вимірювань, процес якої включає багатоступінчасту механічну обробку (шліфування та полірування). В результаті отримується плоскопаралельна пластина завтовшки 0.2 мм з поверхнею оптичної якості.

Вимірювання спектрів оптичного пропускання проведено у температурному діапазоні 77–300 К. Для вимірювань у

спектральному діапазоні 400-1100 нм використано ґратковий монохроматор LOMO KSVU-23 (роздільна здатність монохроматора - близько 1 Å, що відповідає енергетичному інтервалу $5 \cdot 10^{-4}$ еВ). Розрахунок коефіцієнту поглинання α проведено з використанням відомої формули, яка враховує товщину d , пропускання T та дзеркальне відбивання світла поверхнею зразка R [13]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \right] \quad (1)$$

При таких умовах відносна похибка визначення коефіцієнту поглинання $\Delta\alpha/\alpha$, не перевищує 10% в інтервалі $0.3 \leq \alpha d \leq 3.0$ [14]. Значення дзеркального відбивання R встановлено зі спектральних залежностей показника заломлення згідно рівняння Френеля для нормального падіння світла [15].

Одержані результати

Встановлено, що для тернарного сульфїду Ag_8GeS_6 при кімнатній температурі, форма залежності логарифму коефіцієнту поглинання від енергії ($\ln\alpha - (h\nu)$) в області краю поглинання є експоненційною (рис.1.). Тобто спектральні залежності підпорядковуються правилу Урбаха (2) [16]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\nu - E_0}{E_U(T)} \right], \quad (2)$$

де $E_U(T)$ – енергія Урбаха, α_0 та E_0 – координати точки збіжності віяла Урбаха, $h\nu$ та T – енергія та температура фотона відповідно.

Ідентична форма кривої спостерігається у всьому досліджуваному температурному діапазоні (77–300 К) (рис.1.).

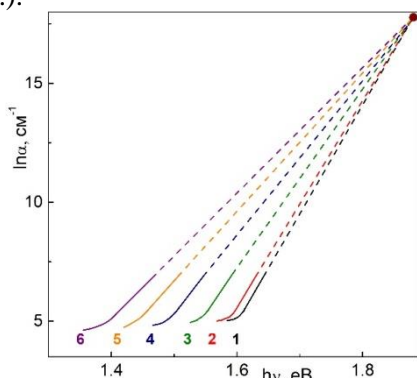


Рис. 1. Спектральні залежності краю поглинання, тернарного сульфїду Ag_8GeS_6 в температурному діапазоні 77–300 К: 1-77К, 2-100К, 3-150К, 4-200К, 5-250К, 6-300К)

Для тернарного сульфїду Ag_8GeS_6 зростання температури з 77 К до 300 К призводить до зміщення спектральних залежностей у координатах $\ln\alpha - (h\nu)$ у область менших енергій (довгохвильову) (рис.1.), що свідчить про зменшення енергії оптичної ширини забороненої зони E_g . Однак враховуючи характер залежностей $\ln\alpha - (h\nu)$ можемо говорити тільки про оптичну псевдоширину забороненої зони E_g^* [17], що пов'язано з розмитим краєм оптичного поглинання, тобто відсутністю чітких лінійних ділянок в області краю поглинання. Таке розмиття викликано маскуванням низькоенергетичними (довгохвильовими) «урбахівськими хвостами» поглинання прямих оптичних переходів. Шляхом екстаполяції спектральних залежностей $\ln\alpha$ (в температурному діапазоні 77–300 К), встановлено (рис.1.) наявність однієї точки збіжності, та визначено її координати $\alpha_0 = 5.25 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ та $E_0 = 1.88 \text{ eV}$. Наявність точки збіжності, викликає появу так званого «урбахівського віяла» (рис.1). Слід відмітити, що наявність тільки однієї точки збіжності вказує на відсутність фазових переходів у досліджуваному температурному діапазоні.

У результаті отримано значення енергії псевдоширини забороненої зони E_g^* , взяте при фіксованому значенні коефіцієнту поглинання α , що складає 10^3 cm^{-1} . Ступінь розмиття краю оптичного поглинання можна оцінити із значення енергії Урбаха. З експоненційних ділянок спектральних залежностей $\ln\alpha$ (рис.1.), визначено параметр крутизни σ краю оптичного поглинання в досліджуваному температурному діапазоні (рис.2.).

Параметр σ пов'язаний з температурно незалежною σ_0 та ефективною середньою енергією фонуна $\hbar\omega_p$ формулою Мара (3) [18].

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left[\frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right] \cdot \tanh \left[\frac{\hbar\omega_p}{2kT} \right] \quad (3)$$

Це є коректним, якщо розглядати взаємозв'язок вищезгаданих параметрів в межах одноосциляторної моделі. Не важко зрозуміти, що вищезгадані параметри наряду пов'язані з електрон-фононою взаємодією (ЕФВ), так як параметр σ_0 пов'язаний з константою g наступним співвідношенням $\sigma_0 = 2/3g$.

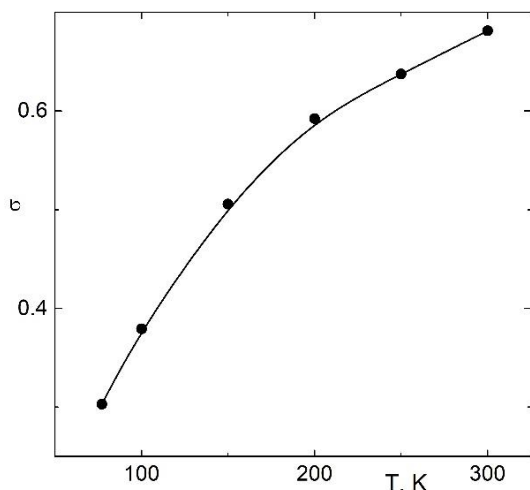


Рис. 2. Температурна залежність параметру крутизни краю поглинання тернарного сульфїду Ag_8GeS_6 .

Відомо [19], що якщо значення σ (рис.2.) та $\sigma_0 = 0.768$ становлять менше 1, то це вказує на сильну ЕФВ, причому чим значення даних параметрів є нижчим, тим ЕФВ є сильнішою. Встановлено (рис.2.), що підвищення температури призводить до монотонного нелінійного зростання параметру σ . Це вказує на те, що підвищення температури призводить до послаблення ЕФВ. Така поведінка пов'язана зі зростанням амплітуди коливань атомів в межах їх рівноважних положень в результаті підвищення температури. Це призводить до зростання об'ємів локальних структурних полієдрів та до делокалізації електронної густини гібридизованих атомних орбіталей і як наслідок призводить до послаблення ЕФВ.

Зі спектрів поглинання (рис.1), за співвідношення (2) було визначено значення оптичної псевдоширини забороненої зони E_g^* та енергію Урбаха E_U (рис.3.) у досліджуваному температурному діапазоні.

Встановлено, що зростання температури призводить до монотонного нелінійного зменшення значень оптичної псевдоширини забороненої зони E_g^* тернарного сульфїду Ag_8GeS_6 (рис.3.), що добре з послабленням ЕФВ (рис.2.), так як причини що викликають зміни цих двох параметрів мають подібну природу.

Якщо розглянути температурну залежність енергії Урбаха E_U (рис.3), можна відмітити незначне її зростання у процесі підвищення температури. Це безумовно

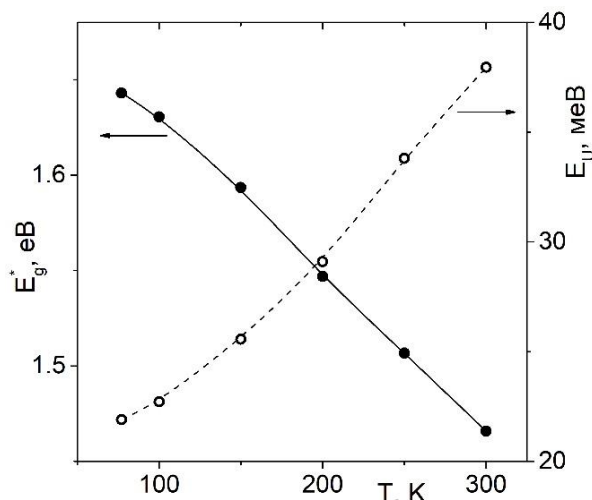


Рис. 3. Температурні залежності оптичної псевдоширини забороненої зони E_g^* та енергії Урбаха E_U для тернарного сульфїду Ag_8GeS_6 .

вказує на зростання розупорядкування кристалічної структури у процесі підвищення температури.

Відомо, що температурні поведінки псевдоширини забороненої зони E_g^* (рис.3) та енергії Урбаха E_U (рис.3) в рамках моделі Енштейна описуються наступними співвідношеннями [20, 21]:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1} \right] \quad (4)$$

$$(E_U) = (E_U)_0 + (E_U)_1 \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1} \right] \quad (5)$$

У результаті з температурної залежності E_g^* за (4) встановлено оптичні параметри, такі як $E_g^*(0) = 1.466$ eV – оптична псевдоширина забороненої зони при 0 K; $S_g^* = 16.01$ – безрозмірна константа та $\theta_E = 338$ K – температура Ейнштейна. Останній параметр відповідає середній частоті фонних збуджень системи незв'язаних осциляторів. Аналіз температурної поведінки енергії Урбаха (рис.3), дозволив розрахувати за рівнянням (5) параметри $(E_U)_0 = 21.48$ meV і $(E_U)_1 = 34.58$ meV, які є константами.

Висновки

У результаті проведених вимірювань спектрів оптичного пропускання встановлено, що край оптичного поглинання для тернарного сульфїду Ag_8GeS_6 має експоненціальну форму та супроводжується появою «хвостів» Урбаха. Шляхом екстаполяції спектральних залежностей $\ln \alpha$ (в

температурному діапазоні 77–300 К), встановлено наявність однієї точки збіжності, що вказує на відсутність фазових переходів у досліджуваному температурному діапазоні. В результаті проведених досліджень встановлено вплив температури на з електрон-фононну взаємодію.

Список використаних джерел

1. Jin Z., Xiong Y., Zhao K., Dong H., Ren Q., Huang, H., Shi X. Abnormal thermal conduction in argyrodite-type Ag_9FeS_6 -xTe materials. *Materials Today Physics*. 2021, 19, 100410. Doi: 10.1016/j.mtphys.2021.100410.
2. Munsif M., Shah M. First Principles study of Silver Argyrodites-structured compounds A_8BC_6 (A= Ag; B= Si, Ge; C= Te) for Opto-electronic application. *Journal of Chemistry and Environment*. 2023, 40–51. Doi: 10.56946/jce.v1i02.121.
3. Zhu L., Xu Y., Zheng H., Liu G., Xu X., Pan X., Dai S. Application of facile solution-processed ternary sulfide Ag_8SnS_6 as light absorber in thin film solar cells. *Sci. China Mater*. 2018, 61, 1549–1556. Doi: 10.1007/s40843-018-9272-3.
4. Kameyama T., Fujita S., Furusawa H., Torimoto T., Size-controlled synthesis of Ag_8SnS_6 Nanocrystals for efficient photoenergy conversion systems driven by visible and near-ir lights. *Part. Syst. Charact*. 2014, 31, 1122–1126. Doi:10.1002/ppsc.201400054.
5. Wang C.C., Luo J., Liu Z.Z., Sun S.H., Zhu Y., Hu Y.M. High photocatalytic activity of $\text{ZnS@Ag}_8\text{SnS}_6$ nanocomposites: Preparation and investigation. *Mater. Lett*. 2022, 318, 132213. Doi: 10.1016/j.matlet.2022.132213.
6. Munsif M., Shah M., Ullah Z., Ashraf M.W., Fayaz M., Alsalmah H.A., Murtaza G. First principles study of the structural, mechanical and optical properties of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Cl, I) argyrodite compounds. *Physica B: Condensed Matter*. 2023, 661, 414932. Doi: 10.1016/j.physb.2023.414932.
7. Munsif M., Neffati R., Shah M., Khan S., Ashraf M.W., Murtaza G. First principles study of the structural, mechanical and optical properties of argyrodite-structured $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Br, I) compounds. *Solid State Communications*. 2023, 371, 115245. Doi: 10.1016/j.ssc.2023.115245
8. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull*. 1979, 14, 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
9. Bindi L., Biagioni C. A crystallographic excursion in the extraordinary world of minerals: the case of Cu- and Ag-rich sulfosalts. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater*. 2018, 74, 527–538. Doi: 10.1107/S2052520618014452.
10. Pogodin A.I., Filep M.J., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P.. Crystal growth and electrical conductivity of Ag_7PS_6 and Ag_8GeS_6 argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2022, 110828, Doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110828.
11. Студеняк І.П., Крањчец М., Курик М.В. Оптика розупорядкованих середовищ. Ужгород: Говерла, 2008. С. 224.
12. Studenyak I.P., Pop M.M., Shender I.O., Pogodin A.I., Kranjčec M. Temperature behaviour of fundamental absorption edge in superionic $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ crystals. *Ukr. J. Phys. Opt*. 2021, 22 216–224. Doi: 10.3116/16091833/22/4/216/2021.
13. Zanatta A.R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. *Sci. Rep*. 2019, 9, 11225. Doi: 10.1038/s41598-019-47670-y.
14. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.S., Panko V.V., Desnica I.D., Slivka A.G., Guranich P.P. The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Cl, Br, I) crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 1999, 60, 1897–1904 Doi: 10.1016/S0022-3697(99)00220-6.
15. Skaar J.. Fresnel equations and the refractive index of active media. *Phys. Rev. E*. 2006, 73, 026605. Doi: 10.1103/PhysRevE.73.026605.
16. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids. *Phys. Rev*. 1953, 92, 1324–1326. Doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
17. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovács Gy.S., Pan'ko V.V., Azhniuk Yu.M., Desnica I.D., Borets O.M., Voroshilov Yu.V. Fundamental optical absorption edge and exciton-phonon interaction in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ superionic ferroelastic. *Materials Science and Engineering: B*. 1998, 52 (2–3) 202–207. Doi: 10.1016/S0921-5107(97)00278-X.
18. Kurik M.V. Urbach rule (review). *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1971, 8, 9–30. Doi: 10.1002/pssa.2210080102.
19. Sumi H., Sumi A. The Urbach-Martienssen rule revisited. *J. Phys. Soc. Jap*. 1987, 56, 2211–2220. Doi: 10.1143/JPSJ.56.2211.
20. Beaudoin M., DeVries A.J.G., Johnson S.R., Laman H., Tiedje T. Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures. *Appl. Phys. Lett*. 1997, 70: 3540–3542. Doi: 10.1063/1.119226.
21. Yang Z., Homewood K.P., Finney M.S., Harry M.A., Reeson K.J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting FeSi_2 . *J. Appl. Phys*. 1995, 78, 1958–1963. Doi: 10.1063/1.360167.

Стаття надійшла до редакції:

TEMPERAMENTAL BEHAVIOUR OF THE OPTICAL ABSORPTION EDGE OF Ag_8GeS_6 SINGLE CRYSTAL

Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.J., Pop M.M., Shender I.O., Zapototskyi M.A., Kokhan O.P.

¹*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,*

²*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education, Kossuth Sq. 6, 90200, Beregovo, Ukraine*

tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

The optical transmission spectra of single-crystal ternary sulfide Ag_8GeS_6 were measured in the temperature range 77–300 K on pre-prepared samples (plane-parallel with a polished surface to optical quality). The spectral dependences of $\ln\alpha$ at all studied temperatures have an exponential shape near the absorption edge, which indicates that they obey the Urbach's rule. By extrapolating the spectral dependences of $\ln\alpha$, the presence of one point of convergence was established and its coordinates were determined: $\alpha_0 = 5.25 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ and $E_0 = 1.88 \text{ eV}$. The presence of a single point of convergence indicates the absence of phase transitions in the studied temperature range. The steepness parameter σ of the optical absorption edge in the studied temperature range was determined from the exponential sections of the spectral dependences of $\ln\alpha$. As a result, the effect of temperature on the electron-phonon interaction (EPI) is analyzed. The determined values of the optical pseudo-gap of the single crystal of ternary sulfide Ag_8GeS_6 $E_g^* = 1.466 \text{ eV}$ and the Urbach energy $EU = 21.90 \text{ meV}$ suggest that the single crystal sample of silver thiogermanate Ag_8GeS_6 can be used as a promising material for collecting sunlight.

Keywords: argyrodites; solid solutions; single crystal; optical properties; optical pseudogap.

References

1. Jin Z., Xiong Y., Zhao K., Dong H., Ren Q., Huang, H., Shi X. Abnormal thermal conduction in argyrodite-type $\text{Ag}_9\text{FeS}_6\text{-xTex}$ materials. *Materials Today Physics*. 2021, 19, 100410. Doi: 10.1016/j.mtphys.2021.100410.
2. Munsif M., Shah M. First Principles study of Silver Argyrodites-structured compounds A_8BC_6 (A= Ag; B= Si, Ge; C= Te) for Opto-electronic application. *Journal of Chemistry and Environment*. 2023, 40–51. Doi: 10.56946/jce.v1i02.121.
3. Zhu L., Xu Y., Zheng H., Liu G., Xu X., Pan X., Dai S. Application of facile solution-processed ternary sulfide Ag_8SnS_6 as light absorber in thin film solar cells. *Sci. China Mater*. 2018, 61, 1549–1556. Doi: 10.1007/s40843-018-9272-3.
4. Kameyama T., Fujita S., Furusawa H., Torimoto T., Size-controlled synthesis of Ag_8SnS_6 Nanocrystals for efficient photoenergy conversion systems driven by visible and near-ir lights. *Part. Syst. Charact*. 2014, 31, 1122–1126. Doi:10.1002/ppsc.201400054.
5. Wang C.C., Luo J., Liu Z.Z., Sun S.H., Zhu Y., Hu Y.M. High photocatalytic activity of $\text{ZnS@Ag}_8\text{SnS}_6$ nanocomposites: Preparation and investigation. *Mater. Lett*. 2022, 318, 132213. Doi: 10.1016/j.matlet.2022.132213.
6. Munsif M., Shah M., Ullah Z., Ashraf M.W., Fayaz M., Alsalmah H.A., Murtaza G. First principles study of the structural, mechanical and optical properties of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Cl, I) argyrodite compounds. *Physica B: Condensed Matter*. 2023, 661, 414932. Doi: 10.1016/j.physb.2023.414932.
7. Munsif M., Neffati R., Shah M., Khan S., Ashraf M.W., Murtaza G. First principles study of the structural, mechanical and optical properties of argyrodite-structured $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Br, I) compounds. *Solid State Communications*. 2023, 371, 115245. Doi: 10.1016/j.ssc.2023.115245
8. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull*. 1979, 14, 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
9. Bindi L., Biagioni C. A crystallographic excursion in the extraordinary world of minerals: the case of Cu- and Ag-rich sulfosalts. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater*. 2018, 74, 527–538. Doi: 10.1107/S2052520618014452.
10. Pogodin A.I., Filep M.J., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P. Crystal growth and electrical conductivity of Ag_7PS_6 and Ag_8GeS_6 argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2022, 110828, Doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110828.

11. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kurik M.V. Optics of disordered matter. Uzhhorod: Hoverla, 2008. S. 224 (in Ukr.).
12. Studenyak I.P., Pop M.M., Shender I.O., Pogodin A.I., Kranjčec M. Temperature behaviour of fundamental absorption edge in superionic $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ crystals. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2021, 22 216–224. Doi: 10.3116/16091833/22/4/216/2021.
13. Zanatta A.R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. *Sci. Rep.* 2019, 9, 11225. Doi: 10.1038/s41598-019-47670-y.
14. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.S., Panko V.V., Desnica I.D., Slivka A.G., Guranich P.P. The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Cl, Br, I) crystals. *J. Phys. Chem. Solids.* 1999, 60, 1897–1904 Doi: 10.1016/S0022-3697(99)00220-6.
15. Skaar J.. Fresnel equations and the refractive index of active media. *Phys. Rev. E.* 2006, 73, 026605. Doi: 10.1103/PhysRevE.73.026605.
16. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids. *Phys. Rev.* 1953, 92, 1324–1326. Doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
17. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovács Gy.S., Pan'ko V.V., Azhniuk Yu.M., Desnica I.D., Borets O.M., Voroshilov Yu.V. Fundamental optical absorption edge and exciton-phonon interaction in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ superionic ferroelastic. *Materials Science and Engineering: B.* 1998, 52 (2–3) 202–207. Doi: 10.1016/S0921-5107(97)00278-X.
18. Kurik M.V. Urbach rule (review). *Phys. Stat. Sol. (a).* 1971, 8, 9–30. Doi: 10.1002/pssa.2210080102.
19. Sumi H., Sumi A. The Urbach-Martienssen rule revisited. *J. Phys. Soc. Jap.* 1987, 56, 2211–2220. Doi: 10.1143/JPSJ.56.2211.
20. Beaudoin M., DeVries A.J.G., Johnson S.R., Laman H., Tiedje T. Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70: 3540–3542. Doi: 10.1063/1.119226.
21. Yang Z., Homewood K.P., Finney M.S., Harry M.A., Reeson K.J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting FeSi_2 . *J. Appl. Phys.* 1995, 78, 1958–1963. Doi: 10.1063/1.360167.