

УДК 546.55/.59+546.284+546.289+546.22+546.151+54.03

Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.; Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с.;  
Поп М.М., к.фіз.-мат.н., докторант; Шендер І.О., асп.; Кохан О.П., к.х.н., доц.;  
Васько Ю.Ю., асп.; Жукова Ю.П., к.х.н., інж.;  
Студеняк Я.І., к.х.н., доц.; Сусліков Л.М., д.фіз.-мат. н., проф.

## ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $Ag_7SiS_5I-Ag_7GeS_5I$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;  
e-mail: tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

Дана робота присвячена порівнянню визначення псевдоширини забороненої зони твердих розчинів складу  $Ag_7(Si_{1-x}Ge_x)S_5I$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) методами оптичної спектроскопії (оптичного поглинання та дифузного відбиття). Спектроскопія оптичного поглинання проведена на тонких плоскопаралельних монокристалічних зразках. Спектри дифузного відбиття отримано на зразках у формі мікрочасточок (~10-20 мкм). Енергія псевдоширини забороненої зони твердих розчинів  $Ag_7(Si_{1-x}Ge_x)S_5I$ , визначена на основі логарифмічної залежності коефіцієнту поглинання за Урбахом та на основі залежності функції Кубелки-Мунка із застосуванням графічного методу Таука. Встановлено, що значення ширини псевдозабороненої зони  $E_g$ , отримані за результатами аналізу спектрів дифузного відбиття мікрочасточок твердих розчинів і спектральних залежностей показника поглинання для монокристалів твердих розчинів  $Ag_7(Si_{1-x}Ge_x)S_5I$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) не відрізняються більше, ніж на 5%. Отже, є коректним застосування неруйнівного та простого методу, спектроскопії дифузного відбиття, для оцінки значення псевдоширини забороненої зони пористих, полі-, мікро- та наночасточкових об'єктів.

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

Суперіонні сполуки  $Ag_7SiS_5I$  та  $Ag_7GeS_5I$  належать до великої родини сполук із структурою аргіродиту [1, 2]. Тетрарні галогенхалькогеніди  $Ag_7SiS_5I$  та  $Ag_7GeS_5I$  характеризуються високою іонною провідністю та власною структурною неупорядкованістю, що викликана наявністю вакансій у катіонній підгратці Аргентуму [3, 4]. Слід зазначити, що функціональність сполук із структурою аргіродиту не обмежується суперіонними властивостями [4, 5]. Значна кількість робіт присвячена вивченню термоелектричних [6-8] та оптичних властивостей [9-11] як окремих аргіродитів, так і твердих розчинів на їх основі.

Визначення ширини забороненої зони у матеріалах є необхідним при вивченні зонної структури напівпровідників та явищ упорядкування і розупорядкування [11]. Широковживаним методом визначення ширини забороненої зони у напівпровідни-

вих матеріалах є оптична спектроскопія [12, 13]. Однак при дослідженні оптичних характеристик матеріалів варто оперувати значенням оптичної псевдоширини забороненої зони, оскільки визначити істинне значення ширини прямої забороненої зони неможливо [11].

Одним із методів визначення оптичних характеристик матеріалів є спектроскопія оптичного поглинання, яка базується на вимірюванні оптичного пропускання монокристалічних матеріалів та потребує спеціальної підготовки тонких, плоскопаралельних зразків, передбачає оптичне полірування тощо. Іншим відомим методом є спектроскопія дифузного відбиття, що використовується у випадках, коли важко визначити оптичне пропускання, наявність мікро- та макродефектів, які впливають на розсіювання світла всередині зразків [13-15].

Дане дослідження спрямоване на оцінку коректності визначення псевдоширини забороненої зони твердих розчинів складу  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) методом спектроскопії дифузного відбиття у порівнянні з методом пропускання, який є, звісно, точнішим, але не виключає ряду недоліків, зокрема не дозволяє застосовувати його на полі- та нанокристалічних об'єктах.

### Експериментальна частина

В якості вихідних компонентів для синтезу тетрарних галогенхалькогенідів  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  використано прості речовини наступної чистоти: срібло (99.995%), кремній (99.999%), германій (99.999%), сірка (99.999%), а також попередньо синтезований бінарний аргентум(I) йодид, взяті у стехіометричних співвідношеннях. Синтез проводили прямим однотемпературним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Режим синтезу тетрарних йодидів  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  включав у себе ступінчастий нагрів до 723 К (швидкість 100 К/год, витримка 48 год), з подальшим підвищенням температури до максимальної (1273 К); охолодження здійснювали в режимі виключеної печі [16]. Тверді розчини складу  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) отримували прямим однотемпературним методом з попередньо одержаних тетрарних галогенхалькогенідів. Режим синтезу включав у себе нагрів із швидкістю 100 К/год до 1273 К і витримкою 24 год при цій температурі, температура відпалу складала 873 К, (витримка 120 год), охолодження до кімнатної температури здійснювали в режимі виключеної печі [16].

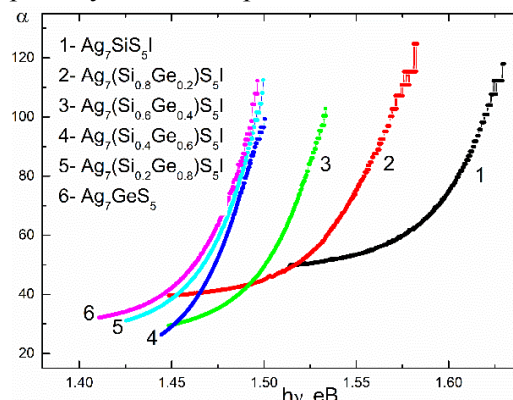
Вирощування монокристалів твердих розчинів на основі тетрарних сполук Аргентуму  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  здійснювали методом спрямованої кристалізації з розчину-розплаву за Бріджменом [16]. Ріст монокристалів проходив в двозонній ростовій печі у кварцовому контейнері з конусоподібною нижньою частиною. Для гомогенізації розплаву проводилася 24-годинна витримка ампул при температурі 1223 К (на ~50 К вище температури плавлення  $T_{\text{пл}}$  вихідних тетрарних сполук). Швидкість руху фронту кристалізації становила 0.4-0.5 мм/год,

температура відпалу 873 К (витримка 72 год), швидкість охолодження до кімнатної температури складала 5 К/год [16]. В результаті отримано якісні об'ємні монокристалічні зразки складу  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) темно-сірого кольору з металевим блиском довжиною 30-40 мм і діаметром 10-12 мм.

Вимірювання оптичних характеристик монокристалічних зразків твердих розчинів  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) проведено при температурі 293 К за допомогою ґраткового монохроматора ЛОМО КСВУ-23. Спектри оптичного поглинання представлені на рис.1. Значення коефіцієнта поглинання  $\alpha$  розраховували на основі експериментальних значень коефіцієнта пропускання  $T_{\text{tr}}$  і відбивної здатності  $r$  за відомою формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-r)^2 + \sqrt{(1-r)^4 + 4T_{\text{tr}}^2 r^2}}{2T_{\text{tr}}} \right],$$

де  $d$  – товщина зразка. Відносна похибка визначення коефіцієнта поглинання  $\Delta\alpha/\alpha$  не перевищувала 10% при  $0.3 \leq \alpha d \leq 3$  [17, 18].

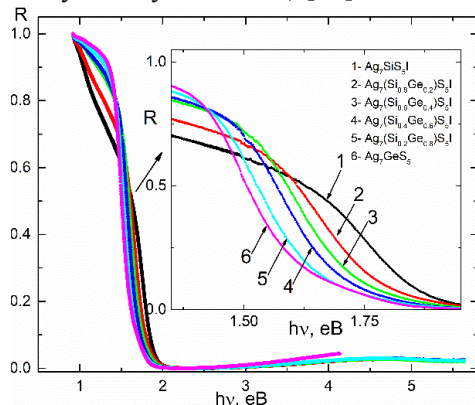


**Рис. 1.** Залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  твердих розчинів  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) від енергії.

Спектротричні дослідження показали, що край поглинання твердих розчинів  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  при досліджуваній температурі має експоненційну форму [18] та зміщується у низькоенергетичну область із заміщенням атомів Si атомами Ge (рис. 1).

Спектри дифузного відбивання отримували на мікрочастинках (~10-20 мкм)  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) з використанням двопроменевого спектрофотометра Shimadzu UV-2600 (спектральний діапазон: 220-1350 нм, крок

сканування 1 нм, програмне забезпечення UVProbe), обладнаного інтегруючою сферою ISR-2600Plus (рис. 2). В якості еталонного матеріалу використано наданий Shimadzu барію сульфат (~100% відбивна здатність у досліджуваному діапазоні) [19].



**Рис. 2.** Залежність коефіцієнта дифузного відбиття R твердих розчинів  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) від енергії.

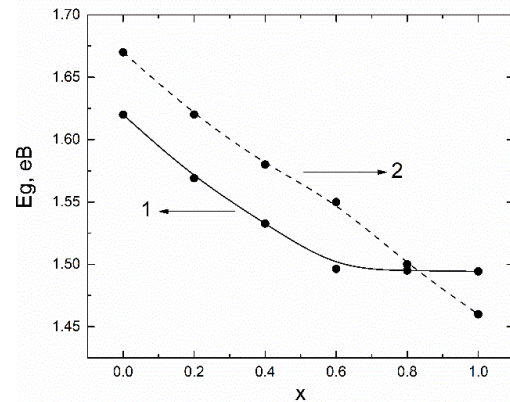
Дифузне відбиття (R) визначається як відношення інтенсивності випромінювання відбитого зразком  $R_{\text{зразок}}$  до стандарту  $R_{\text{еталон}}$  [13, 19]. За результатами концентраційних досліджень залежності коефіцієнта дифузного відбиття R твердих розчинів  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) від енергії (рис. 2.) встановлено, що короткохвильова границя дифузного відбиття зміщується у довгохвильову область при заміщенні атомів Si на Ge.

Слід зазначити, що зміна спектрального положення краю поглинання та відбивання (рис. 1, 2), що спостерігається, є характерною для твердих розчинів [20].

## Результати

Для характеристики спектрального положення краю поглинання у твердих розчинах  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) був використаний такий параметр, як енергетична псевдоширина забороненої зони  $E_g$  (енергетичне положення краю експоненціального поглинання при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання  $\alpha^* = 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) [18], отриманий методом найменших квадратів з логарифмічної залежності (Урбахівської). Виявлено монотонне нелінійне зменшення псевдоширини забороненої зони з негативним відхиленням

від лінійної у твердих розчинах  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  при заміщенні катіонів  $\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Ge}^{+4}$  (рис.3(1)), отримане з Урбахівської залежності [18].



**Рис. 3.** Енергія псевдоширини забороненої зони твердих розчинів  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  (1 – визначена на основі логарифмічної залежності коефіцієнта поглинання за Урбахом, 2 – на основі залежності функції Кубелки-Мунка із застосуванням графічного методу Таука).

Для розрахунку оптичної псевдоширини забороненої зони твердих розчинів у системі  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  за спектрами дифузного відбиття використано залежність функції Кубелки-Мунка із застосуванням графічного методу Таука [14, 15, 19, 21-24]:

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

де  $(F(R)hv)$  – функції Кубелки-Мунка:

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

R – абсолютна дифузна відбивна здатність на кожній довжині хвилі, h – стала Планка,  $\nu$  – частота фотону,  $E_g$  – ширина псевдозабороненої зони,  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання, A – константа пропорційності, s – коефіцієнт розсіювання [19-24]. Останній (s) є постійним при товщині зразка, що значно перевищує розміри окремо взятого кристаліта. Коефіцієнт n залежить від природи електронного переходу, для твердих розчинів складу  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) набуває значення 2/3, що вказує на прямий заборонений електронний перехід [19]. Таким чином, форма спектральної залежності F(R) може розглядатися як така, що справджуються для оптичної поведінки коефіцієнта поглинання та дозволяє провести адекватну оцінку ширини псевдозабороненої зони (рис. 3).

За результатами проведених досліджень побудовано концентраційні залежності ширини псевдозабороненої зони твердих розчинів складу  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) на основі логарифмічної залежності коефіцієнту поглинання за Урбахом та на основі залежності функції Кубелки-Мунка із застосуванням графічного методу Таука (рис.3). Встановлено, що катіонне заміщення  $\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Ge}^{+4}$  в межах аніонної підґратки призводить до монотонного зменшення ширини псевдозабороненої зони, та не призводить до суттєвих деформацій аніонного каркасу структури аргіродиту, які здатні впливати на електронну структуру твердих розчинів.

### Висновки

Встановлено, що значення ширини псевдозабороненої зони  $E_g$ , отримані за результатами аналізу спектрів дифузного відбиття (рис.3(2)) мікрокристалітів твердих розчинів і спектральних залежностей показника поглинання (рис.3(1)) для монокристалів твердих розчинів  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) не відрізняються більше, ніж на 5%. Отже, є коректним застосування неруйнівного та простого методу, спектроскопії дифузного відбиття для оцінки значення псевдоширини забороненої зони для пористих, полі-, мікро- та нанокристалічних об'єктів.

### Список використаних джерел

- 1 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.
2. Săbău G., Ciocă M.E., Munteanu M., Birgăoanu D., Ciobotea-Barbu O.C. A new occurrence of arsenian alburnite, its associated phases and erratum to a previous report. *Romanian Journal of Mineral Deposits.* 2016, 89(1-2), 93–98.
3. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Symkanych O.I., Babuka T.Y., Kokhan O.P., Kúš P. Influence of heterovalent cationic substitution on electrical properties of  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds.* 2021, 873, 159784. Doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159784.
4. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Shender I.A., Filep M.J., Kokhan O.P., Korčanský P. Electrical properties

of cation-substituted  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  single crystals. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* 2021, 24(3), 241–247. Doi: 10.15407/spqeo24.03.241-247.

5. Yu C., Zhao F., Luo J., Zhang L., Sun X. Recent development of lithium argyrodite solid-state electrolytes for solid-state batteries: Synthesis, structure, stability and dynamics. *Nano Energy.* 2021, 83, 105858. Doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105858.
6. Shen X., Yang C.-C., Liu Y., Wang G., Tan H., Tung Y.-H., Wang G., Lu X., He J., Zhou X. High-Temperature Structural and Thermoelectric Study of Argyrodite  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019, 11(2), 2168–2176. Doi: 10.1021/acsami.8b19819.
7. Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y., Day T.W., Zeier W.G., Kolb U., Snyder G.J., Tremel W. High Electron Mobility and Disorder Induced by Silver Ion Migration Lead to Good Thermoelectric Performance in the Argyrodite  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ . *Chem. Mater.* 2017, 29, 4833–4839. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00767.
8. Yang C., Luo Y., Li X., Cui J. N-type thermoelectric  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  with extremely low lattice thermal conductivity by replacing Ag with Cu. *RSC Adv.* 2021, 11, 3732–3739. Doi: 10.1039/D0RA10454J.
9. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnez V.  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electronics Review.* 2017. 25(1), 37–40. Doi: 10.1016/j.opelre.2017.04.002.
10. Studenyak I.P., Luchynets M.M., Izai V.Y., Pogodin A.I., Kokhan O.P., Azhniuk Y.M., Zahn D.R.T. Structural and optical properties of  $(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{1-x}(\text{Cu}_7\text{PS}_6)_x$  mixed crystals. *Journal of Alloys and Compounds.* 2019, 782, 586–591. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.214.
11. Студеняк І.П., Краньчец М., Курик М.В. Оптика розупорядкованих середовищ. Ужгород: Говерла, 2008. С. 224.
12. Pankove J.I. Optical Processes in Semiconductors. New Jersey: Prentice-Hall. 1971, 92, P. 36.
13. 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.
14. 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.
15. 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, 53, 18–22.
16. Погодін А.І., Філеп М.Й., Кохан О.П., Малаховська Т.О., Шендер І.О., Студеняк І.П.



Особливості вирощування монокристалів твердих розчинів в системах  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2021, 45(1), 29–34. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.29-34.

17. Samulionis V., Banys J., Vysochanskii Y., Studenyak I. Investigation of ultrasonic and acoustoelectric properties of ferroelectric-semiconductor crystals. *Ferroelectrics*. 2006, 336, 29–38. Doi: 10.1080/00150190600695255.

18. Pogodin A.I., Studenyak I.P., Shender I.A., Pop M.M., Filep M.J., Malakhovska T.O., Babuka T.Y. Crystal structure, ion transport and optical properties of new high-conductivity  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  solid solutions. *Journal of Materials Science*. 2022, 57, 6706–6722. Doi: 10.1007/s10853-022-07059-1.

19. Pogodin A., Malakhovska T., Filep M., Kokhan O., Shender I., Studenyak Y., Zhukova Y. Optical pseudogap of  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  solid solutions. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2022, 23(2), 77–85. Doi: 10.3116/16091833/23/2/77/2022.

20. 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.

21. Zhou F., Kang K., Maxisch T., Ceder G., Morgan D. The electronic structure and band gap of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiMnPO}_4$ . *Solid State Commun.* 2004, 132, 181–186. Doi: 10.1016/j.ssc.2004.07.055.

22. 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.

23. 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.

24. 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.

Стаття надійшла до редакції: 06.05.2022.

## OPTICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS IN THE $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ SYSTEM

**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.**

*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,  
e-mail: tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua*

The present paper is devoted to the comparison of the determination methods of the optical pseudogap values of  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) solid solutions by means of two optical spectroscopy techniques: optical absorption and diffuse reflection. Optical absorption spectroscopy was performed on thin single crystalline plane-parallel samples. Diffuse reflectance spectra were obtained on samples in the form of microcrystalline powders ( $\sim 10\text{--}20\ \mu\text{m}$ ). The optical pseudogap values of  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  solid solutions, determined on the basis of the logarithmic dependence of the absorption coefficient according to Urbach's tail range and on the basis of the dependence of the Kubelka-Munk function using the Tauc method. It has been established that the pseudogap energies of the  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) solid solutions obtained by the analyzing the diffuse reflectance spectra of microcrystalline powders and spectral dependences of the absorption index for single crystals do not differ by more than 5%. Therefore, it is correct to use a non-destructive and simple method of diffuse reflectance spectroscopy, to estimate the values of the optical pseudogap of porous, poly-, micro- and nanocrystalline objects.

**Keywords:** argyrodites; solid solutions; optical properties; optical pseudogap.

## References

1. 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.
2. Săbău G., Cioacă M.E., Munteanu M., Bîrgăoanu D., Ciobotea-Barbu O.C. A new occurrence of arsenian alburnite, its associated phases and erratum to a previous report. *Romanian Journal of Mineral Deposits.* 2016, 89(1-2), 93–98.
3. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Symkanych O.I., Babuka T.Y., Kokhan O.P., Kúš P. Influence of heterovalent cationic substitution on electrical properties of  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds.* 2021, 873, 159784. Doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159784.
4. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Shender I.A., Filep M.J., Kokhan O.P., Kopčanský P. Electrical properties of cation-substituted  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  single crystals. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* 2021, 24(3), 241–247. Doi: 10.15407/spqeo24.03.241-247.
5. Yu C., Zhao F., Luo J., Zhang L., Sun X. Recent development of lithium argyrodite solid-state electrolytes for solid-state batteries: Synthesis, structure, stability and dynamics. *Nano Energy.* 2021, 83, 105858. Doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105858.
6. Shen X., Yang C.-C., Liu Y., Wang G., Tan H., Tung Y.-H., Wang G., Lu X., He J., Zhou X. High-Temperature Structural and Thermoelectric Study of Argyrodite  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019, 11(2), 2168–2176. Doi: 10.1021/acsami.8b19819.
7. Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y., Day T.W., Zeier W.G., Kolb U., Snyder G.J., Tremel W. High Electron Mobility and Disorder Induced by Silver Ion Migration Lead to Good Thermoelectric Performance in the Argyrodite  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ . *Chem. Mater.* 2017, 29, 4833–4839. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00767.
8. Yang C., Luo Y., Li X., Cui J. N-type thermoelectric  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  with extremely low lattice thermal conductivity by replacing Ag with Cu. *RSC Adv.* 2021, 11, 3732–3739. Doi: 10.1039/D0RA10454J.
9. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnez V.  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electronics Review.* 2017, 25(1), 37–40. Doi: 10.1016/j.opelre.2017.04.002.
10. Studenyak I.P., Luchynets M.M., Izai V.Y., Pogodin A.I., Kokhan O.P., Azhniuk Y.M., Zahn D.R.T. Structural and optical properties of  $(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{1-x}(\text{Cu}_7\text{PS}_6)_x$  mixed crystals. *Journal of Alloys and Compounds.* 2019, 782, 586–591. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.214.
11. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kurik M.V. Optics of disordered matter. Uzhhorod: *Hoverla*, 2008. S. 224 (in Ukr.).
12. Pankove J.I. Optical Processes in Semiconductors. New Jersey: *Prentice-Hall*. 1971, 92, P. 36.
13. Nowak M., Sziperlich 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.
14. 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.
15. 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, 53, 18–22.
16. Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Malakhovska T.A., Shender I.A., Studenyak I.P. Peculiarities of single crystal growth of solid solution in systems  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry». 2021, 45(1), 29–34. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.29-34 (in Ukr.).
17. Samulionis V., Banys J., Vysochanskii Y., Studenyak I. Investigation of ultrasonic and acoustoelectric properties of ferroelectric-semiconductor crystals. *Ferroelectrics.* 2006, 336, 29–38. Doi: 10.1080/00150190600695255.
18. Pogodin A.I., Studenyak I.P., Shender I.A., Pop M.M., Filep M.J., Malakhovska T.O., Babuka T.Y. Crystal structure, ion transport and optical properties of new high-conductivity  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  solid solutions. *Journal of Materials Science.* 2022, 57, 6706–6722. Doi: 10.1007/s10853-022-07059-1.
19. Pogodin A., Malakhovska T., Filep M., Kokhan O., Shender I., Studenyak Y., Zhukova Y. Optical pseudogap of  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  solid solutions. *Ukrainian Journal of Physical Optics.* 2022, 23(2), 77–85. Doi: 10.3116/16091833/23/2/77/2022.
20. Kranjčec M., Studenyak I.P., Bilanchuk V.V., Dyordiyaj 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.
21. Zhou F., Kang K., Maxisch T., Ceder G., Morgan D. The electronic structure and band gap of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiMnPO}_4$ . *Solid State Commun.* 2004, 132, 181–186. Doi: 10.1016/j.ssc.2004.07.055.

22. 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  $A_2BaCu_8Te_{10}$  (A= K, Rb, Cs): Systems with low thermal conductivity. *Chem. Mater.* 2001, 13, 613–621. Doi: 10.1021/cm000390o.
23. 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.
24. 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.