

УДК 535.3+548.5:[546.57+546.28+661.693+546.22+546.15]

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

## ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ТА $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$

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

Сполуки з розупорядкованою структурою привертають значний науковий інтерес, оскільки структурне розупорядкування впливає на властивості матеріалу. У даній роботі представлено дослідження оптичних властивостей монокристалічних  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , що відносяться до сполук зі структурою аргіродиту. Монокристали  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  вирощені методом спрямованої кристалізації з розплаву. Дослідження монокристалів методом РФА вказує на те, обидві сполуки кристалізуються у ПГ F-43m. Дослідження оптичних властивостей проводили при кімнатній температурі (20°C) у спектральному діапазоні 200–1100 нм. Початок області оптичного пропускання спостерігається при  $\lambda = 790$  нм та  $\lambda = 860$  нм для  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  до  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  відповідно. Встановлено, що монокристали  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  володіють вищою пропускну здатністю у порівнянні з  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . При переході від  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  до  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  спостерігається зміщення області пропускання у більш довгохвильову область. Енергії прямого дозволеного та забороненого оптичних переходів у монокристалах  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  встановлено з використанням рівняння Таука. Встановлено, що відповідні значення енергії є вищими у випадку монокристалу  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  для обох розглянутих оптичних переходів.

**Ключові слова:** аргіродити; монокристали; оптична спектроскопія; оптичні переходи.

Сполуки з розупорядкованою структурою привертають значний науковий інтерес, оскільки структурне розупорядкування безпосередньо впливає на транспортні властивості матеріалу. Структурне розупорядкування у кристалічних матеріалах зумовлене значною кількістю еквівалентних позицій, що володіють частковою заповнюваністю і як результат – формуванням розупорядкованої підсистеми, яка співіснує поряд з жорстким каркасом [1,2].

Велика кількість відносно рухливих іонів спричиняє прояв (наявність) так званої «liquid-like» поведінки, що відображає особливі властивості мобільних іонів [3]. «Liquid-like» поведінка забезпечує як високу рухливість іонів у межах розупорядкованої підрешітки, так і низьку теплопровідність матеріалів [3]. Дослідження оптичних властивостей монокристалів дозволяє встановити вплив кристалічної структурі на електрофізичні параметри досліджуваних матеріалів [4,5], оскільки структурне

розупорядкування спричиняє «розмиття» краю поглинання. Повідомляється про урбахівську поведінку краю оптичного поглинання у сполуках структури аргіродиту, що спричинена електрон-фононою взаємодією для кристалів одержаних як методом хімічних транспортних реакцій так і спрямованою кристалізацією з розплаву [6,7].

Сполуки  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  відносяться до суперіонних матеріалів, кристалізуються у кубічній сингонії, просторова група F-43m з параметрами 10.7116 Å та 10.6543 Å відповідно [8,9]. Обидві фази  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  (1180 K) та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  (1176 K) плавляться конгруентно [9].

Метою даної роботи є дослідження оптичних властивостей монокристалів  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

### Експериментальна частина

Монокристали  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  вирощено методом спрямованої кристалізації

з розплаву у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах згідно методики описаної у [10]. Ріст монокристалів здійснювали з попередньо синтезованих полікристалічних сплавів  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . Одержано монокристали довжину  $\sim 40$  мм та діаметром 12 мм.

Одержані монокристали ідентифікували методом РФА (РФА, ДРОН-4-07,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання,  $\text{Ni}$ -фільтр,  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ , інтервал кутів  $2\theta = 10-90^\circ$ , експозиція 1 с). Спектри оптичного пропускання вимірювали за допомогою ґраткового монохроматора ЛОМО КСВУ-23.

### Результати

За результатами досліджень методом РФА встановлено, що дифрактограми вирощених монокристалів  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  не містить сторонніх домішок та добре узгоджується з відповідними дифрактограмою розрахованими за літературними [8] даними (Рис.1).

З одержаних монокристалів  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  було виготовлено монокристалічні пластинки з товщиною  $\sim 0.02$  см для подальших оптичних досліджень.

Дослідження оптичних властивостей проводили при кімнатній температурі ( $20^\circ\text{C}$ ) у спектральному діапазоні 200–1100 нм (Рис.2).

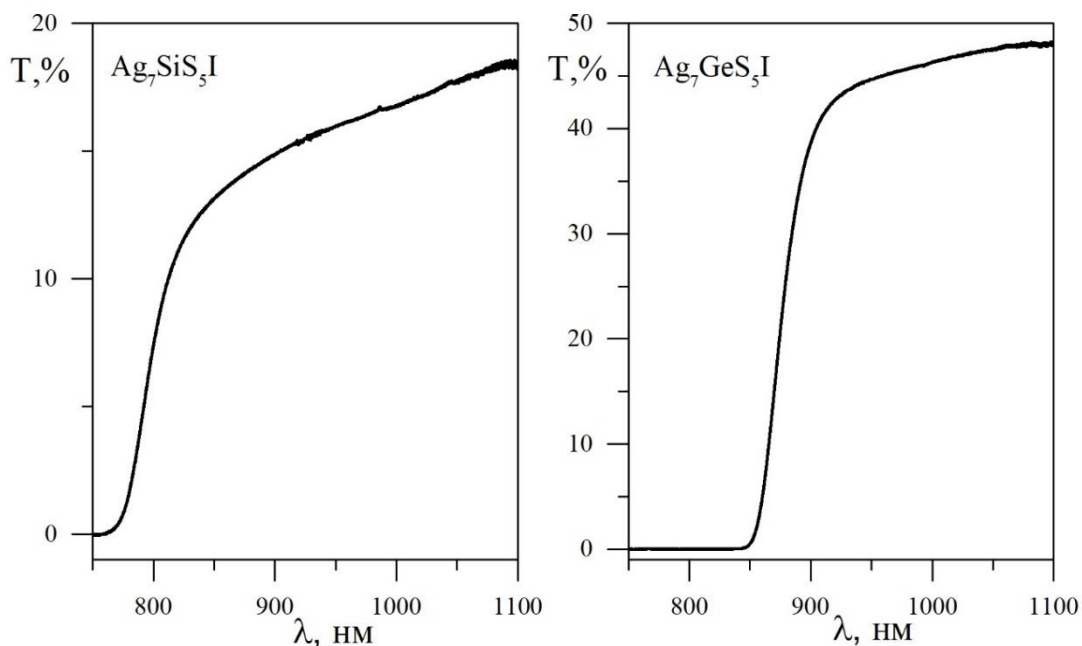


Рис. 1. Експериментальні та з розрахованими за літературними даними дифрактограми  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Рис. 2. Спектри пропускання монокристалів  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  при  $20^\circ\text{C}$ .

У спектральному діапазоні 200 – 750 (850) нм монокристали  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  до  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  характеризуються областю сильного поглинання ( $T \rightarrow 0\%$ ), тому дана область не представлена на Рис.2. Помітне оптичне пропускання ( $T > 5\%$ ) спостерігається при  $\lambda = 790$  нм та  $\lambda = 860$  нм для  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  до  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  відповідно (Рис.2). За результатами

досліджень встановлено, що монокристали  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  володіють вищою пропускну здатністю у порівнянні з  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Варто зазначити, що при переході від  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  до  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  спостерігається зміщення області пропускання у більш довгохвильову область (Рис.2).

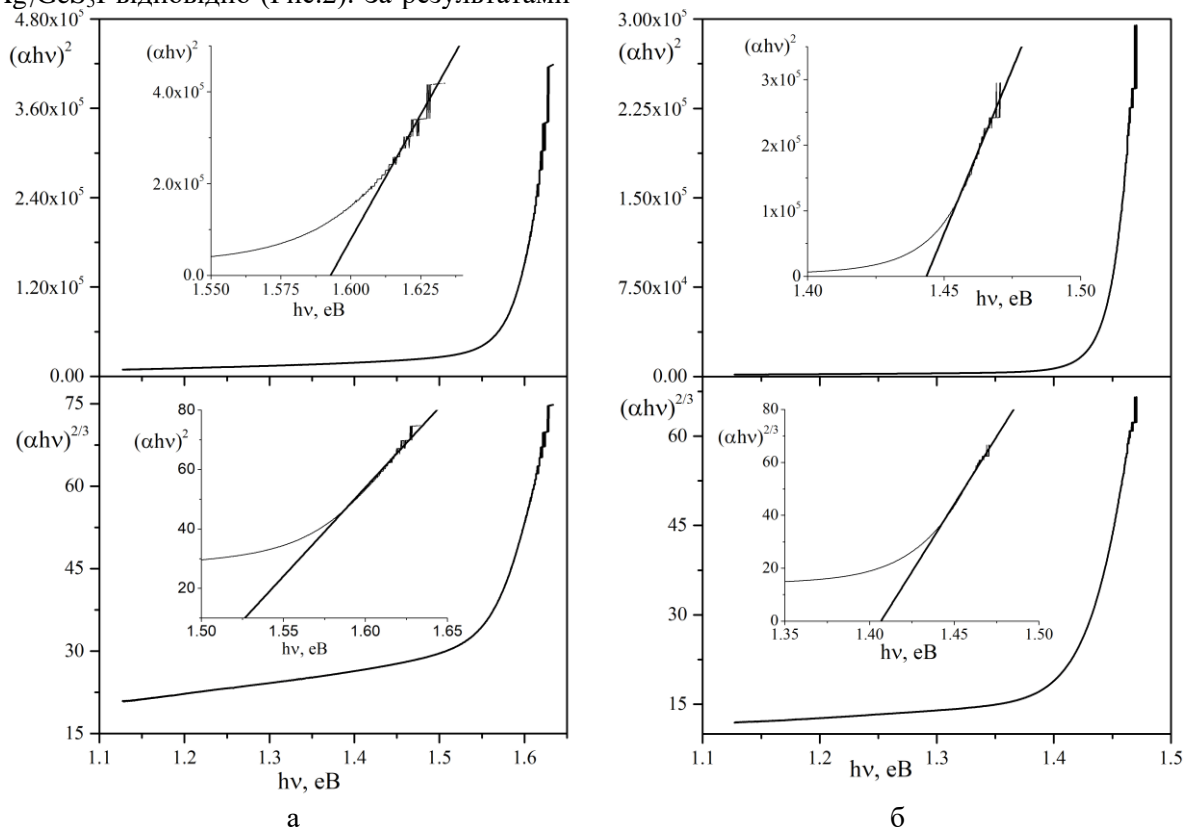


Рис. 3. Спектральні залежності  $(\alpha hv)^{1/n}$  для монокристалів  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  (а) та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  (б), на вставках зображено екстраполяцію прямолінійної частини відповідної кривої до нульового значення  $\alpha$ .

Для встановлення енергії прямого дозволеного та забороненого оптичних переходів у монокристалах  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  використано рівняння Таука [11]:

$$(\alpha hv)^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (1)$$

Рівняння Таука об'єднує коефіцієнт поглинання  $\alpha$  з шириною забороненої зони  $E_g$ . До виразу також входить стала  $A$ , що є типовою для кожного матеріалу, стала Планка  $h$  та частота фотону  $\nu$ . Параметр  $n$  у рівнянні (1) характеризує тип оптичного переходу і може приймати одне з чотирьох значення:  $n = 1/2$  для прямого дозволеного переходу,  $n = 3/2$  для прямого забороненого переходу,  $n = 2$  для непрямого дозволеного переходу та  $n = 3$  для непрямого забороненого переходу [11].

Коефіцієнт поглинання  $\alpha$  визначали за формулою [11]:

$$\alpha = [\ln(1/T)]/d \quad (2),$$

де  $d$  – товщина зразка, а  $T$  – його пропускання.

Для встановлення відповідних значень  $E_g$  побудовано діаграми Таука у координатах  $(\alpha hv)^{1/n} = f(hv)$  для значень  $n = 1/2$  та  $n = 3/2$  (Рис.3). Відповідні значення  $E_g$  встановлювали шляхом екстраполяції прямолінійної частини кривих до нульового значення коефіцієнта поглинання  $\alpha=0$  (Рис.3). Відповідні значення наведені у Табл. 1.

Встановлено, що відповідні енергії є вищими у випадку монокристалу  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  для обох розглянутих оптичних переходів.

**Таблиця 1.** Енергії прямого дозволеного та забороненого переходів кристалів  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ 

Сполука	$E_g$ (при $n = 1/2$ )	$E_g$ (при $n = 3/2$ )
$\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$	1.59 eV	1.53 eV
$\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$	1.44 eV	1.44 eV

Одержані результати вказують на те, що при заміні атомів Si на Ge у межах одного типу кристалічної структури (без зміни ПГ) приводить до зсуву енергій оптичних переходів у менш енергетичну область.

### Висновки

Методом спрямованої кристалізації з розплаву вирошено монокристали  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . Дослідження оптичних властивостей проводили при кімнатній температурі (20°C) у спектральному діапазоні 200–1100 нм. Встановлено, що монокристали  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  володіють вищою пропускну здатністю у порівнянні з  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Визначено значення енергій прямого дозволеного та забороненого оптичних переходів у монокристалах  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  з використанням рівняння Таука.

Дослідження здійснені в рамках науково-дослідних проєктів, що фінансуються в межах фонду державного бюджету ДР №0121U109484 та ДР №0121U107680.

### Список використаних джерел

- Gao Y., Nolan A.M., Du P., and Wu Y., Yang C., Chen Q., Mo Y., Bo S.-H. Classical and Emerging Characterization Techniques for Investigation of Ion Transport Mechanisms in Crystalline Fast Ionic Conductors. *Chemical Reviews*. 2020, 120, 5954–6008. Doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00747.
- Zhao K., Qiu P., Shi X., Chen L. Recent Advances in Liquid-Like Thermoelectric Materials. *Adv. Funct.*

- Mater.* 2020, 30, 1903867. Doi: 10.1002/adfm.201903867.
- Nolan A.M., Mo Y. A Solid with Liquid-like Diffusion: A Unique Superionic Conductor. *Chem.* 2019, 5, 2289–2290. Doi: 10.1016/j.chempr.2019.08.010.
- Olley J.A. Structural disorder and the Urbach edge. *Solid State Communications*. 1973, 13, 1437–1440. Doi: 10.1016/0038-1098(73)90184-1.
- Ledinsky M., Schönfeldová T., Holovský J., Aydin E., Hájková Z., Landová L., Neyková N., Fejfar A., De Wolf S. Temperature Dependence of the Urbach Energy in Lead Iodide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2019, 10(6), 1368–1373. Doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b00138.
- Luchynets M.M., Studenyak V.I., Izai V.Yu., Minets Yu.V., Studenyak I.P., Kežionis A. Ferroelastic phase transition in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x$  mixed crystals. *Phase Transitions*. 2019, 92, 461–466. Doi: 10.1080/01411594.2018.1563788
- Studenyak I.P., Pop M.M., Shender I.O., Pogodin A.I., Kranjcec 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.
- 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.
- Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$  (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)-synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics*. 1987, 23, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
- 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  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. 2022, 1(45), 29–34. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.29-34.
- Haryński Ł., Olejnik A., Grochowska K., Siuzdak K. A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data. *Optical Materials*. 2022, 127, 112205. Doi: 10.1016/j.optmat.2022.112205.

Стаття надійшла до редакції: 07.06.2023.

**OPTICAL PROPERTIES OF  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  AND  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  SINGLE CRYSTALS****Shender I.O., Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Pop M.M., Kokhan O.P.,  
Suslikov L.M.***Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,  
e-mail: mykhaylo.filep@uzhnu.edu.ua*

Compounds with a disordered structure attract significant scientific interest, since structural disorder directly affects the properties of the material. This paper presents a study of the optical properties of  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  single crystal, which are related to compounds with the structure of argyrodite. Single crystals of quaternary  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  were grown by the method of directed crystallization from the melt. Investigation of grown single crystals by the XRD method indicates that both compounds crystallize in SG F-43m. The optical properties were studied at room temperature (20°C) in the spectral range of 200–1100 nm. The beginning of the optical transmission region is observed at  $\lambda = 790$  nm and  $\lambda = 860$  nm for  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  to  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , respectively. It was established that  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  single crystals have a higher bandwidth compared to  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . When transitioning from  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  to  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , a shift of the transmission region to a longer wavelength region is observed. The energies of direct allowed and forbidden optical transitions in  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  single crystals were determined using the Tauc equation. It was established that the corresponding energies values are higher in the case of the  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  single crystal for both considered optical transitions.

**Keywords:** argyrodites; single crystals; optical spectroscopy; optical transitions.

**References**

1. Gao Y., Nolan A.M., Du P., and Wu Y., Yang C., Chen Q., Mo Y., Bo S.-H. Classical and Emerging Characterization Techniques for Investigation of Ion Transport Mechanisms in Crystalline Fast Ionic Conductors. *Chemical Reviews*. 2020, 120, 5954–6008. Doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00747.
2. Zhao K., Qiu P., Shi X., Chen L. Recent Advances in Liquid-Like Thermoelectric Materials. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 1903867. Doi: 10.1002/adfm.201903867.
3. Nolan A.M., Mo Y. A Solid with Liquid-like Diffusion: A Unique Superionic Conductor. *Chem.* 2019, 5, 2289–2290. Doi: 10.1016/j.chempr.2019.08.010.
4. Olley J.A. Structural disorder and the Urbach edge. *Solid State Communications*. 1973, 13, 1437–1440. Doi: 10.1016/0038-1098(73)90184-1.
5. Ledinsky M., Schönfeldová T., Holovský J., Aydin E., Hájková Z., Landová L., Neyková N., Fejfar A., De Wolf S. Temperature Dependence of the Urbach Energy in Lead Iodide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2019, 10(6), 1368–1373. Doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b00138.
6. Luchynets M.M., Studenyak V.I., Izai V.Yu., Minets Yu.V., Studenyak I.P., Kežionis A. Ferroelastic phase transition in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x$  mixed crystals. *Phase Transitions*. 2019, 92, 461–466. Doi: 10.1080/01411594.2018.1563788
7. Studenyak I.P., Pop M.M., Shender I.O., Pogodin A.I., Kranjcec 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.
8. 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.
9. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$  (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)-synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics*. 1987, 23, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
10. Pogodin A.I., Filep M.I., Kokhan O.P., Malakhovska T.O., Shender I.O., Studeniak I.P. Osoblyvosti vyroshchuvannya monokystaliv tverdykh rozchyniv v systemakh  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  ta  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia*. 2022, 1(45), 29–34. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.29-34 (in Ukr.).
11. Haryński Ł., Olejnik A., Grochowska K., Siuzdak K. A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data. *Optical Materials*. 2022, 127, 112205. Doi: 10.1016/j.optmat.2022.112205.