

УДК 546.57+546.28+546.221+535.361.2

- ¹Погодін А.І., к.х.н., доц.  0000-0002-2430-3220;
¹Шендер І.О., PhD., с.н.с.  0000-0003-1687-3634;
²Філеп М.Й., к.х.н., доц.  0000-0001-7017-5437;
¹Жукова Ю.П., к.х.н., інж.  0000-0001-7711-3984;
¹Студеняк Я.І., к.х.н., доц.  0000-0002-8970-2222;
²Молнар К.А., асист.  0000-0001-8065-380X;
¹Кохан С.О., к.х.н., ст.н.с.  0009-0005-7693-447X;
¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.  0000-0001-7309-4894.

ОДЕРЖАННЯ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІКРО- ТА НАНОПОРОШКІВ Ag_8SiS_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: artempogodin88@gmail.com

Розвиток сучасної оптоелектроніки залежить від пошуку нових матеріалів, таких як змішані іонні провідники та напівпровідники, що поєднують високу рухливість іонів з унікальними електронними та оптичними характеристиками. Серед них виділяються срібловмісні сполуки, які є перспективними матеріалами для фотокаталізу, сонячних елементів та оптоелектроніки. Дана наукова робота зосереджена на дослідженні оптичних властивостей тернарної срібловмісної сполуки Ag_8SiS_6 зі структурою аргіродиту. Структура аргіродиту забезпечує не лише високу іонну провідність (актуальну для твердотільних електролітів), але й унікальні геометричні конфігурації для іонів срібла, а також неупорядкованість підґратки Ag, що впливає на електронні переходи, поглинання та люмінесценцію, спричиняючи широкі спектральні смуги. Метою дослідження було отримання різнодисперсних порошків Ag_8SiS_6 , визначення ширини забороненої зони (E_g) та аналіз впливу дисперсності на оптичні параметри. Синтез Ag_8SiS_6 здійснено методом ступінчастого однотемпературного синтезу з високочистих елементів, після чого полікристалічний сплав подрібнювали в агатовій ступці (отримано мікрокристалічний порошок) та додатково в планетарному кульовому млині протягом 30 та 60 хвилин для одержання нанокристалічних зразків. Рентгенівський фазовий аналіз підтверджує утворення низькотемпературної модифікації Ag_8SiS_6 з орторомбічною просторовою групою $\text{Pna}2_1$. Розкладу зразків під час подрібнення та розмелювання не зафіксовано. Розмір частинок мікрокристалічної фракції становить 10-20 мкм. Використовуючи рівняння Шеррера, середній розмір кристалітів у нанопорошках, розмелених протягом 30 та 60 хвилин, становив 48 нм та 26 нм відповідно. Спектроскопія дифузного відбивання виявила сильне поглинання у діапазоні 220 – 750 нм та початок різкого зростання відбивання при $\sim 750 - 850$ нм (поява краю оптичного поглинання). Встановлено, що зменшення розмірів кристалітів призводить до зниження інтенсивності спектрів та розмиття краю оптичного відбивання. За допомогою функції Кубелки – Мунка та методу Тауца визначено значення ширини забороненої зони E_g для прямого дозволеного і забороненого оптичних переходів. Встановлено, що зменшення середнього розміру частинок порошків Ag_8SiS_6 спричиняє нелінійне зменшення значення забороненої зони E_g .

Ключові слова: аргіродити; заборонена зона; дифузне відбивання; кристаліти.

Розвиток сучасної оптоелектроніки нових матеріалів, що мають виняткові та критично залежить від пошуку та створення контрольовані оптичні властивості. Особливу

увагу, протягом останніх десятиліть, привертають змішані іонні провідники та напівпровідники, які поєднують високу рухливість іонів (часто Ag^+) з цікавими електронними та оптичними характеристиками, зумовленими їхньою кристалічною структурою та хімічним складом [1,2]. Серед таких матеріалів окрему і вельми значущу групу становлять срібловмісні сполуки. Срібло, завдяки своїй електронній конфігурації ($[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$) та сильній здатності до ковалентного зв'язку, часто формує фази з вузькою забороненою зоною і сильною люмінесценцією у видимому або ближньому інфрачервоному діапазоні [3,4]. Останнім часом активно вивчаються оптичні властивості тернарних халькогенідів срібла з структурою аргіродиту для застосування у фотокаталізі та сонячних елементах [5,6]. Ці властивості роблять срібловмісні фази перспективними для застосування у сучасній оптоелектроніці.

Дана наукова робота спрямована на дослідження та аналіз тернарної срібловмісної сполуки, що кристалізуються у структурі аргіродиту. У загальному вигляді, хімічна формула тернарних аргіродитів може бути представлена як $\text{A}_{12-n}\text{B}^n\text{X}_6$ (де, А – одновалентний катіон, В – мультивалентний катіон із ступенем окиснення n , X – S, Se, Te) [7,8]. Кристалічна структура аргіродитів — це система, що утворена двома підгратками. Жорсткий аніонний каркас сформований з тетраедрично координованих поліаніонів $[\text{BX}_4]$, а наявні між ними пустоти заповнені однозарядними катіонами (катіонна підгратка). Розміщення катіонів А є різним, і залежить від просторової групи (ПГ). Так, для примітивних просторих груп характерним їх є повна зайнятість позиції [7-9]. А у випадку об'ємноцентрованої ґратки – статистичним розміщенням іонів А із зайнятістю позицій <1 [7-9]. Ця особливість забезпечує високу іонну провідність, що історично зробило аргіродити об'єктом вивчення в контексті твердотільних електролітів.

Однак, з точки зору оптики, структура аргіродитів має не менш важливе значення. Вона забезпечує геометричну конфігурації для іонів срібла (часто у вигляді спотворених тетраедрів), що суттєво впливає на електронні переходи і, як наслідок, на

поглинання та люмінесценцію матеріалу. Невпорядкованість підгратки срібла (характерна для суперіонних провідників) також може впливати на оптичні властивості, спричиняючи широкі спектральні смуги [10].

Метою даної роботи є дослідження оптичних властивостей тернарного сульфідів Ag_8SiS_6 . У статті будуть розглянуті: синтез та одержання різнодисперсних порошків Ag_8SiS_6 ; експериментальне визначення ширини забороненої зони методом дифузного відбивання та аналіз впливу дисперсності на оптичні параметри порошків Ag_8SiS_6 .

Експериментальна частина

Синтез Ag_8SiS_6 проводили з високочистих елементарних компонентів Ag (99.995%), Si (99.9999%) та S (99.999%) методом ступінчатого однотемпературного синтезу у вакуумованій до 0.13 Па кварцовій ампулі. На першій стадії синтезу здійснювали нагрівання до 723 K (витримка 48 год). Наступна стадія передбачала нагрівання вище за температуру плавлення Ag_8SiS_6 (до 1288 K) для завершення хімічної взаємодії компонентів (витримка 72 год). Швидкість нагріву та охолодження (від максимальної до кімнатної) у процесі синтезу Ag_8SiS_6 становила 50 K/год.

Одержаний полікристалічний сплав Ag_8SiS_6 розтирали у агатовій ступці та одержаний порошок просіювали через відповідні сита. В результаті одержано фракцію порошку із розмірами частинок 10-20 мкм.

Частина одержаного мікрокристалічного порошку була додатково розмелена у планетарному кульовому млині PQ-N04 протягом 30 хв та 60 хв з метою одержання більш мілкодисперсних порошків.

Дослідження порошків Ag_8SiS_6 здійснювали методами порошкової рентгенівської дифракції (РФА, дифрактометр AXRD Benchtop, CuK α -випромінювання, Ni-фільтр, діапазон сканування кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 0.5 с експозиція) та UV-VIS спектроскопією методом дифузного відбивання (Shimadzu UV-2600, спектральний діапазон 220 - 1400 нм, стандарт BaSO_4).

Результати

Фазовий аналіз одержаних порошків Ag_8SiS_6 вказує на наявність однієї фази, а

саме низькотемпературної модифікації (нтм-) Ag_8SiS_6 , що кристалізується у орторомбічній ПГ Pnma_1 [11]. Відсутність додаткових

дифракційних піків та їх зміщення вказує на відсутність розкладання сполуки під час розмелювання (Рис.1).

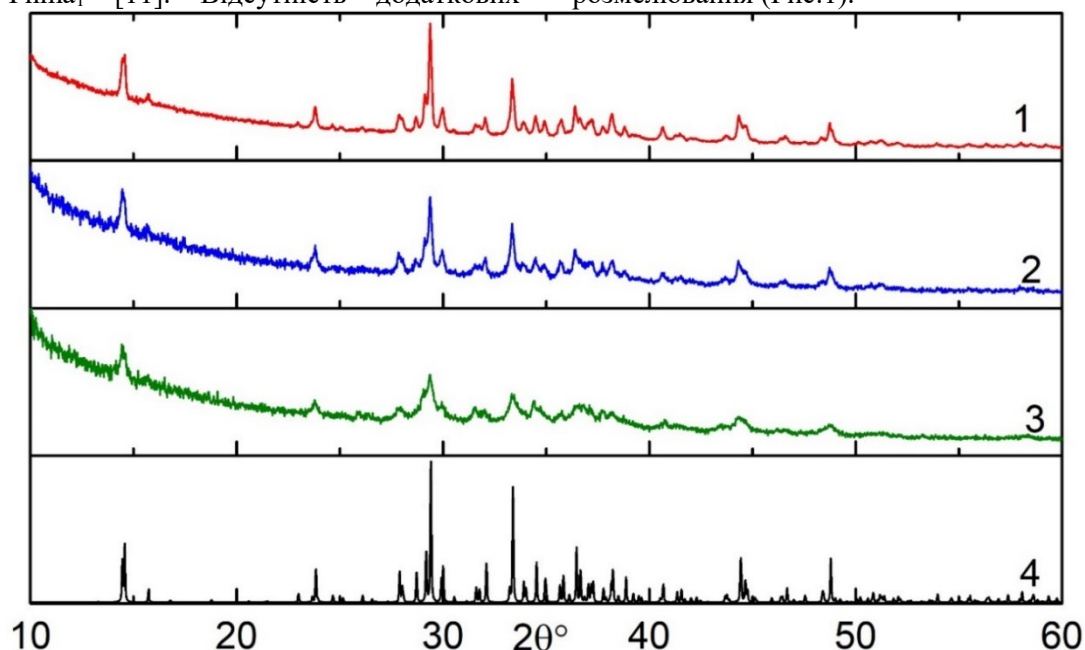


Рис.1. Порівняння дифрактограм порошків Ag_8SiS_6 одержані шляхом розмелювання у ступці (1) та планетарному кульовому млині (2 – 30 хв, 3 – 60 хв) із розрахованими з літературних даних (4) [13].

Аналіз одержаних дифрактограм вказує, що при переході від мікрокристалічного порошку нтм- Ag_8SiS_6 одержаних подрібненням у агатовій ступці до нанокристалічних порошків (розмелювання у планетарному кульовому млині протягом (30

та 60 хв) спостерігається зменшення інтенсивності та уширення дифракційних піків (Рис.1). Як приклад представлено зміну форми та інтенсивності дифракційного піку (022).

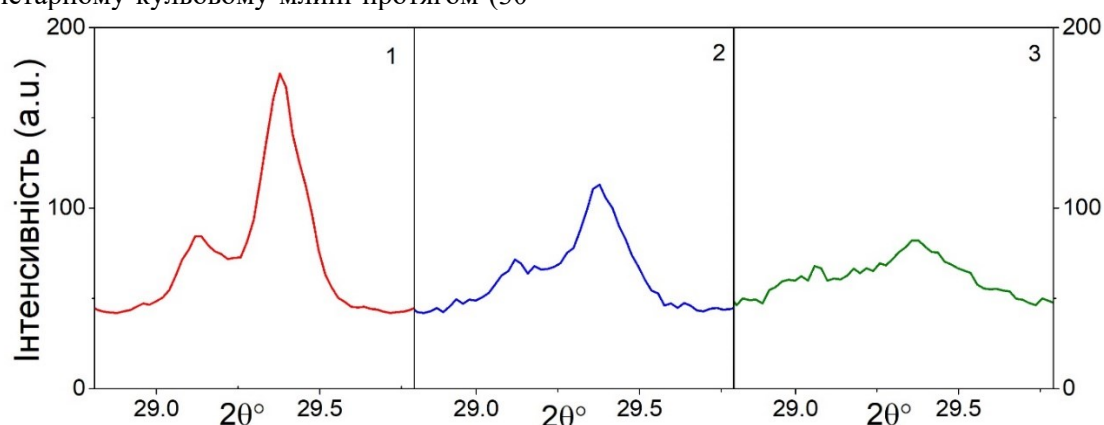


Рис.2. Уширення дифракційного піку (022) при переході від мікрокристалічного (1) до нанокристалічного порошку (2 – 30 хв, 3 – 60 хв).

Уширення дифракційних піків для нанокристалічних порошків оцінено з використанням параметру ширини на піввисоті (full width at half maximum, FWHM). Значення FWHM становлять 0.1464° (зразок 1), 0.1563° (зразок 2) та 0.5348°

(зразок 3). Наступним етапом нами здійснено оцінку розмірів кристалітів (області когерентного розсіювання) у нанокристалічних порошках з використанням рівняння Шеррера [12]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_\beta}$$

де K – стала, що характеризує форму частинки і взята нами як 0.89, λ – довжина хвилі, β – ширина на піввисоті аналізованого піку на позиції θ_β .

Для врахування інструментального уширення ліній використовували дифрактограму монокристалічного Ag_8SiS_6 [13]. Одночасно це також дає змогу врахувати певне початкове уширення лінії, що є характерним для аргіродитів. Згідно рівняння Шеррера середній розмір кристалітів у розмелених протягом 30 та 60 хв зразках Ag_8SiS_6 становить 48 нм (зразок 2) та 26 нм (зразок 3), відповідно.

Спектри дифузного відбивання (Рис.3) досліджуваних порошків Ag_8SiS_6 складаються із області сильного оптичного поглинання ($\sim 220 - 750$ нм), початку різкого зростання відбивання при $\sim 750 - 850$ нм (поява краю оптичного поглинання) та вище ~ 850 нм області сильного відбивання (область оптичного пропускання).

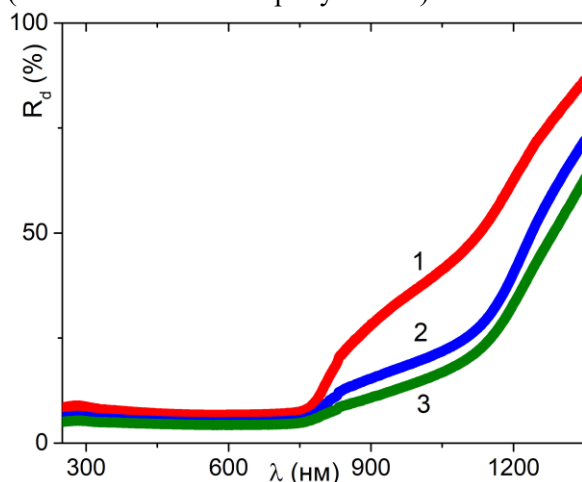


Рис.3. Спектри дифузного відбивання порошків Ag_8SiS_6 різної дисперсності.

Встановлено, що зменшення розмірів кристалітів (зростання дисперсності) зумовлює зменшення максимальної інтенсивності спектрів та призводить до поступового розмиття краю оптичного

відбивання (область $750 - 1000$ нм). Для встановлення ширини забороненої зони одержаних порошків Ag_8SiS_6 здійснено перетворення спектрів дифузного відбивання у спектри оптичного поглинання за допомогою функції Кубелки – Мунка [14]:

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

де R_d – дифузне відбивання, $h\nu$ – енергія фотона, K та S – коефіцієнти поглинання та розсіювання дисперсної системи, α та s – коефіцієнти поглинання та розсіювання зразка.

Встановлення значень ширини забороненої зони здійснено за допомогою методу Тауца [17]:

$$(F(R_d)h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

де $F(R_d)$ – функція Кубелки – Мунка, $h\nu$ – енергія фотона, n – степінь який залежить від природи оптичного переходу ($n = 2$ – прямий дозволений оптичний перехід, $n = 2/3$ – прямий заборонений оптичний перехід, $n = 1/2$ – непрямої дозволений оптичний перехід, $n = 1/3$ – непрямої заборонений оптичний перехід), A – коефіцієнт пропорційності, E_g – ширина забороненої зони.

Враховуючи, що відомі дані про дослідження зонної структури аналогів Ag_8SiS_6 , а саме Ag_8GeS_6 та Ag_8SnS_6 [18], вказують, що ці аргіродити належать до прямозонних матеріалів, то встановлення E_g здійснено для випадків з $n = 2$ та $n = 2/3$. Встановлено, що у випадку як дозволеного, так і забороненого оптичних переходів на графіках Тауца (Рис. 4) спостерігається одна чітка лінійна ділянка, що відповідає краю оптичного поглинання.

На основі одержаних даних встановлено значення енергії E_g для досліджуваних порошків. У обох випадках ($n = 2$ та $n = 2/3$) зменшення значень середніх розмірів частинок порошків Ag_8SiS_6 призводить до нелінійного зменшення значень ширини забороненої зони E_g (Рис. 5).

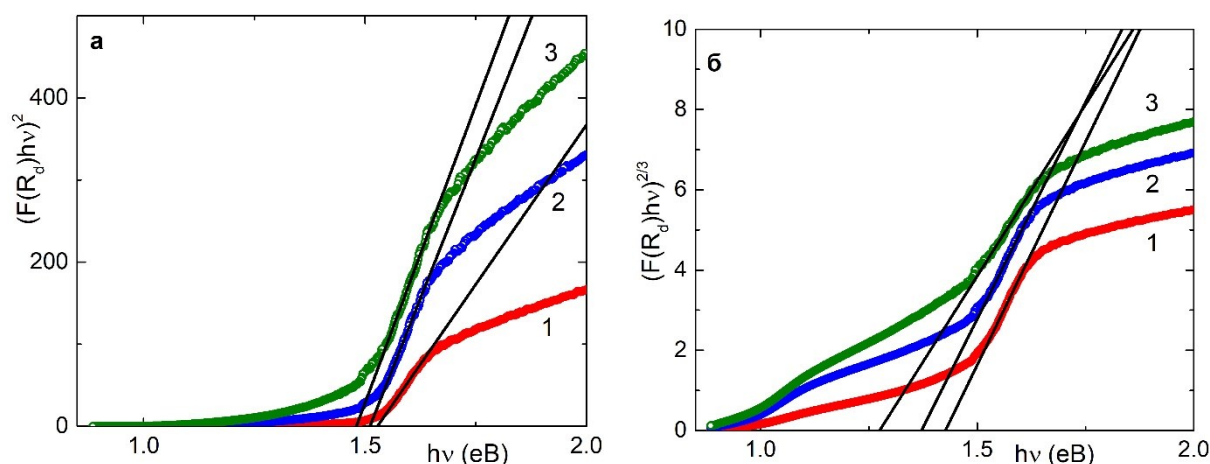


Рис.4. Графіки Тауца для порошоків Ag_8SiS_6 одержаних розмелюванням у ступці (1) та планетарному кульовому млині (2 – 30 хв, 3 – 60 хв) у випадку прямого дозволеного (а) або прямого забороненого (б) оптичних переходів.

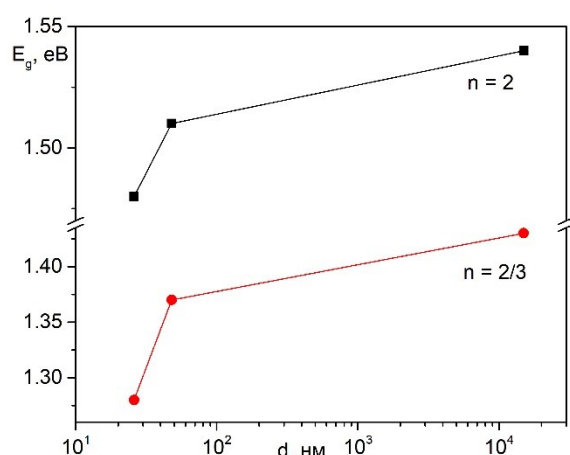


Рис.5. Значення E_g для порошоків Ag_8SiS_6 одержаних розмелюванням у ступці (1) та планетарному кульовому млині (2 – 30 хв, 3 – 60 хв) у випадку прямого дозволеного ($n = 2$) та забороненого ($n = 2/3$) оптичних переходів.

Висновки

Полікристалічні зразки Ag_8SiS_6 у вигляді мікро- та нанопорошків були отримані шляхом подрібнення у агатовій ступці (мікро-) та кульовому млині (нано-) протягом 30 та 60 хвилин. Фазовий аналіз порошоків вказує на те, що одержані порошки відносяться до орторомбічної ПГ $\text{Pna}2_1$. Під час подрібнення не спостерігалось розкладу зразків. Методом дифузного відбиття були визначені енергії прямого дозволеного і забороненого переходу для досліджуваних порошоків Ag_8SiS_6 . Встановлено, що зменшення середнього розміру частинок порошоків Ag_8SiS_6 призводить до нелінійного зменшення значення забороненої зони E_g .

Список використаних джерел

1. Daniel T., Henry J., Mohanraj K., Sivakumar G., AgSbS_2 and Ag_3SbS_3 absorber materials for photovoltaic applications. *Mater. Chem. Phys.* 2016, 181, 415–421. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.077.
2. Zhang C., Ji W., Li P., Zhang C., Wang P. Tuning the electronic and optical properties of two-dimensional $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ and $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ Janus monolayers. *Chem. Phys. Lett.* 2021, 780, 138933. Doi: 10.1016/j.cplett.2021.138933.
3. Kayed K. The luminescence properties of individual silver nanoparticles in $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ composites synthesized by oxygen plasma treatment of silver thin films. *J. Lumin.* 2021, 237, 118163. Doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118163.
4. Padwal S., Wagh R., Thakare J., Patil R. Studies on Synthesis and Characterization of a Chemically Deposited Nanostructured Thin Film of Ternary Compound Silver Bismuth Sulfide (AgBi_2S_3) onto n-Type Wide Band Gap Semiconducting Titanium Dioxide (TiO_2). *JOM.* 2023, 75, 2480 – 2488. Doi: 10.1007/s11837-023-05887-3.
5. Adekoya J.A., Khan M.D., Mlowe S., Revaprasadu N. Canfieldite Ag_8SnS_6 nanoparticles with high light absorption coefficient and quantum yield. *Mater. Chem. Phys.* 2023, 299, 127456. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.127456.
6. 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.
7. 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.

8. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220. 281–294. Doi: 10.1524/zkri.220.2.281.59142.
9. Lin S., Li W., Bu Z., Shan B., Pei Y. Thermoelectric p-Type Ag_9GaTe_6 with an Intrinsically Low Lattice Thermal Conductivity. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3. 1892–1898. Doi: 10.1021/acsaem.9b02330
10. Малаховська Т.О., Погодін А.І., Філеп М.Й., Поп М.М., Шендер І.О., Запотоцький М.А., Кохан О.П. Температурна поведінка краю оптичного поглинання монокристалу Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2024, 1(51). 28–33. Doi: 10.24144/2414-0260.2024.1.28-33.
11. Krebs B., Mandt J., Zur kenntnis des argyrodit-strukturtyps: die kristallstruktur von Ag_8SiS_6 / The argyrodite structure type: the crystal structure of Ag_8SiS_6 , *Z. Naturforsch. B.* 1977, 32. 373–379. Doi: 10.1515/znb-1977-0404.
12. Muniz F.T.L., Miranda M.A.R., dos Santos C.M., Sasaki J.M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr. A.* 2016, 72. 385–390. Doi: 10.1107/S205327331600365X.
13. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Жукова Ю.П., Шендер І.О., Стасюк Ю.Ю., Кохан О.П. Вирощування монокристалів та кристалічна структура твердих розчинів в області гомогенності Ag_8SiS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2024, 2(52). 28–33. Doi: 10.24144/2414-0260.2024.2.28-33.
14. Landi S., Rocha Segundo I., Freitas E., Vasilevskiy M., Carneiro J., Tavares C.J. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Commun.* 2022, 341. 114573. Doi: 10.1016/j.ssc.2021.114573.
15. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B.* 1966, 2. 627–637. Doi: 10.1002/pssb.19660150224.
16. Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.J. *et al.* Diffuse reflectance spectroscopy of solid solutions in the Ag_7PS_6 – Ag_8GeS_6 system. *SPQEO.* 2023, 26. 152–158. Doi: 10.15407/spqeo26.02.152.

Стаття надійшла до редакції: 24.10.2025 р.

OBTAINING AND OPTICAL PROPERTIES OF Ag_8SiS_6 MICRO- AND NANOPOWDERS

¹Pogodin A.I., ¹Shender I.O., ²Filep M.J., ¹Zhukova Yu.P., ¹Studeniyak Y.I.,
²Molnar K.A., ¹Kokhan S.O., ¹Malakhovska T.O.

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

²Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian University,

Kossuth Sq. 6, 90200, Beregovo, Ukraine

artempogodin88@gmail.com

The development of modern optoelectronics depends on the search for new materials, such as mixed ion conductors and semiconductors, which combine high ion mobility with unique electronic and optical characteristics. Among them are silver-containing compounds, which are promising materials for photocatalysis, solar cells, and optoelectronics. This scientific work focuses on the study of the optical properties of the ternary silver-containing compound Ag_8SiS_6 with an argyrodite structure. The argyrodite structure provides not only high ionic conductivity (relevant for solid-state electrolytes), but also unique geometric configurations for silver ions, as well as disorder in the Ag sublattice, which affects electronic transitions, absorption, and luminescence, causing broad spectral bands. The aim of the study was to obtain Ag_8SiS_6 powders of different dispersions, determine the bandgap (E_g), and analyze the effect of dispersion on optical parameters. Ag_8SiS_6 was synthesized by stepwise single-temperature synthesis from high-purity elements, after which the polycrystalline alloy was ground in an agate mortar (microcrystalline powder) and additionally in a planetary ball mill for 30 and 60 min to obtain nanocrystalline samples. X-ray phase analysis confirms the formation of a low-temperature modification of Ag_8SiS_6 with an orthorhombic space group $\text{Pna}2_1$. No decomposition of samples during grinding and milling was observed. Using the Sherrer equation, the average size of

crystallites in nanopowders ground for 30 and 60 min was 48 nm and 26 nm, respectively. Diffuse reflection spectroscopy revealed strong absorption in the range of 220–750 nm and the onset of a sharp increase in reflection at ~750–850 nm (the appearance of the optical absorption edge). It was found that a decrease in crystallite size leads to a decrease in the intensity of the spectra and blurring of the optical reflection edge. Using the Kubelka–Munk function and the Tauc method, the values of the bandgap E_g for direct allowed and forbidden optical transitions were determined. It has been established that a decrease in the average size of Ag_8SiS_6 powder particles causes a nonlinear decrease in the value of the forbidden zone E_g .

Keywords: argyrodites; bandgap; diffuse reflection; crystallites.

References

1. Daniel T., Henry J., Mohanraj K., Sivakumar G., AgSbS_2 and Ag_3SbS_3 absorber materials for photovoltaic applications. *Mater. Chem. Phys.* 2016, 181. 415 – 421. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.077.
2. Zhang C., Ji W., Li P., Zhang C., Wang P. Tuning the electronic and optical properties of two-dimensional $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ and $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ Janus monolayers. *Chem. Phys. Lett.* 2021, 780. 138933. Doi: 10.1016/j.cplett.2021.138933.
3. Kayed K. The luminescence properties of individual silver nanoparticles in $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ composites synthesized by oxygen plasma treatment of silver thin films. *J. Lumin.* 2021, 237. 118163. Doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118163.
4. Padwal S., Wagh R., Thakare J., Patil R. Studies on Synthesis and Characterization of a Chemically Deposited Nanostructured Thin Film of Ternary Compound Silver Bismuth Sulfide (AgBi_2S_3) onto n-Type Wide Band Gap Semiconducting Titanium Dioxide (TiO_2). *JOM*. 2023, 75, 2480 – 2488. Doi: 10.1007/s11837-023-05887-3.
5. Adekoya J.A., Khan M.D., Mlowe S., Revaprasadu N. Canfieldite Ag_8SnS_6 nanoparticles with high light absorption coefficient and quantum yield. *Mater. Chem. Phys.* 2023, 299. 127456. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.127456.
6. 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.
7. 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.
8. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220. 281–294. Doi: 10.1524/zkri.220.2.281.59142.
9. Lin S., Li W., Bu Z., Shan B., Pei Y. Thermoelectric p-Type Ag_9GaTe_6 with an Intrinsically Low Lattice Thermal Conductivity. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3. 1892–1898. Doi: 10.1021/acsam.9b02330
10. Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.Y., Pop M.M., Shender I.O., Zapototskyi M.A., Kokhan O.P. Temperaturna povedinka kraiu optychnoho pohlynannia monokystalu Ag_8GeS_6 . *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia*. 2024, 1(51). 28–33. Doi: 10.24144/2414-0260.2024.1.28-33. (in Ukr.).
11. Krebs B., Mandt J., Zur kenntnis des argyrodit-strukturtyps: die kristallstruktur von Ag_8SiS_6 / The argyrodite structure type: the crystal structure of Ag_8SiS_6 . *Z. Naturforsch. B.* 1977, 32. 373–379. Doi: 10.1515/znb-1977-0404.
12. Muniz F.T.L., Miranda M.A.R., dos Santos C.M., Sasaki J.M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr. A*. 2016, 72. 385–390. Doi: 10.1107/S205327331600365X.
13. Pogodin A.I., Filep M.Y., Malakhovska T.O., Zhukova Yu.P., Shender I.O., Stasiuk Yu.Yu., Kokhan O.P. Vyroshchuvannia monokystaliv ta krystalichna struktura tverdykh rozchyniv v oblasti homohennosti Ag_8SiS_6 . *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia*. 2024, 2(52). 28–33. Doi: 10.24144/2414-0260.2024.2.28-33. (in Ukr.).
14. Landi S., Rocha Segundo I., Freitas E., Vasilevskiy M., Carneiro J., Tavares C.J. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Commun.* 2022, 341. 114573. Doi: 10.1016/j.ssc.2021.114573.
15. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B*. 1966, 2. 627–637. Doi: 10.1002/pssb.19660150224.
16. Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.J. *et al.* Diffuse reflectance spectroscopy of solid solutions in the Ag_7PS_6 – Ag_8GeS_6 system. *SPQEO*. 2023, 26. 152–158. Doi: 10.15407/spqeo26.02.152.