

УДК 546.55/.59+546.285+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.;  
Жукова Ю.П., к.х.н., інж.; Студеняк Я.І., к.х.н., доц.;  
Сусліков Л.М., д.фіз.-мат.н., проф.

## ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ У СИСТЕМІ $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$

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

Дана робота присвячена отриманню щільних керамічних  $\text{Ag}^+$  провідних твердих електролітів в системі  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та дослідженню їх електричних та оптичних властивостей. Методом оптичної спектроскопії дифузного відбивання (неруйнівного та простого методу) отримано значення оптичної енергії псевдоширини забороненої зони твердих розчинів складу  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) із використанням залежності функції Кубелки-Мунка із застосуванням графічного методу Таука. В результаті проведеного математичного аналізу та графічної обробки встановлено, що тетраїрні галогенхалькогеніди  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  і тверді розчини на їх основі  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) належать до прямозонних напівпровідників, що характеризуються забороненим оптичним переходом. Дослідження електропровідності твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) проводили методом імпедансної спектроскопії, в частотному  $1 \times 10^1 - 3 \times 10^5$  Гц та температурному 293-383 К діапазонах. Для всіх керамічних матеріалах виготовлених на основі твердих розчинів складу  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ), встановлено зростання значень загальної електропровідності, що характерно для матеріалів з іонною електропровідністю у твердому стані.

**Ключові слова:** аргіродити; тверді розчини; кераміки; імпедансна спектроскопія; електропровідність; оптичні властивості; псевдоширина забороненої зони.

Твердотільні матеріали з переважачою іонною провідністю є перспективним для досліджень з можливістю застосування в іонних батареях [1-4], як альтернатива традиційним рідким електролітам [5-9]. Значна увага приділяється складним сульфідам срібла зі структурою аргіродиту, що забезпечується особливостями їх кристалічної структури [10-19]. До них належать тернарні сполуки  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , монокристалічні зразки яких характеризуються відносно високими значеннями іонної провідності  $7.98 \times 10^{-3}$  S/cm та  $1.79 \times 10^{-3}$  S/cm відповідно [19]. А іонна провідність твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  у процесі гетеровалентного заміщення  $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$  зростає до  $2.9 \times 10^{-2}$  S/cm [19]. Спектрофотометричні дослідження монокристалів  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  та твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  у температурному інтервалі 77-300 К вказують на значну

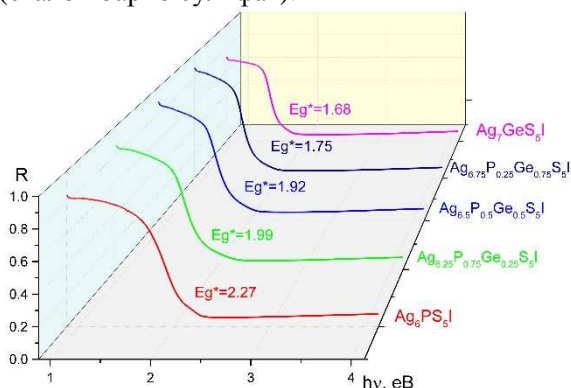
розупорядкованість структури даних фаз, що проявляється у деформації аніонного каркасу та впливає на зміну координації катіону  $\text{Ag}^+$  з тетраедричної у трикутну або лінійну [19]. Це дозволяє контролювано змінювати як загальну провідність, так і співвідношення значень іонної до електронної компонент провідності [20]. Ширина забороненої зони  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  встановлена за результатами досліджень фундаментально краю поглинання становить 1.554 eV [20] та 2.030 eV [21] відповідно. Дослідження керамічних зразків сприятиме спрощенню технологічності у виробництві, а відтак розширенню меж практичного застосування [22].

Мета дослідження полягає в отриманні щільних керамічних  $\text{Ag}^+$  провідних твердих електролітів в системі  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  і дослідженню їх електричних та оптичних властивостей.

### Експериментальна частина

Для виготовлення щільних керамічних  $\text{Ag}^+$  провідних матеріалів у системі  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , як вихідні компоненти використовували попередньо отримані тетрарні галогенхалькогеніди  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  і  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та тверді розчини на їх основі  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) [23]. Сплави твердих розчинів складу  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  подрібнювали у агатовій ступці. Одержані порошки просіювали через стандартизовані сита (розмір пор 20 мкм та 10 мкм), далі відбирали фракцію, що залишилася в останньому ситі (10 мкм).

На мікрокристалічних порошках (10–20 мкм) твердих розчинів складу  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) проведено вимірювання оптичних характеристик, методом оптичної спектроскопії дифузного відбиття. Спектри дифузного відбиття (рис. 1) були отримані за допомогою двопробного спектрофотометра Shimadzu UV-2600. Для вимірювання дифузного відбиття використовувалася інтегруюча сфера ISR-2600Plus, що дозволяє збільшити діапазон вимірювання до 220–1400 нм, також ISR-2600Plus слугує як функція переключення між каналом зразку та каналом порівняння (еталон барію сульфат).



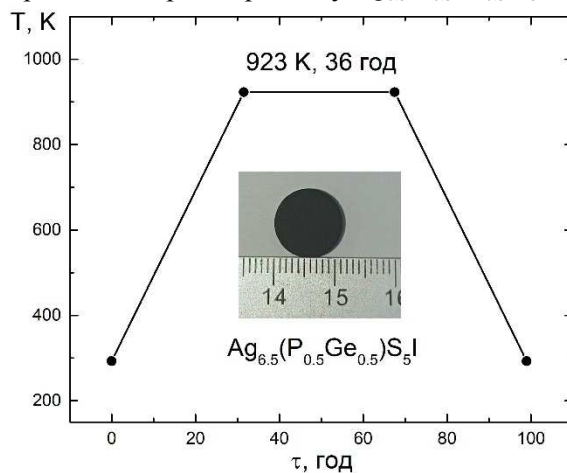
**Рис. 1.** Залежність коефіцієнта дифузного відбиття  $R$  твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) від енергії.

Дифузне відбиття ( $R$ ) визначається як відношення інтенсивності випромінювання відбитого зразком  $R_{\text{зразок}}$  по відношенню до стандарту  $R_{\text{BaSO}_4}$ . Встановлено, що спектри дифузного відбиття (рис. 1) твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) складаються з трьох областей: область переважання відбиття із розсіюванням (менше

1.5 eV нм), область початку появи краю оптичного поглинання (2.3–1.5 eV) та область сильного оптичного поглинання (вище 2.3 eV).

Аналізуючи концентраційні залежності коефіцієнта дифузного відбиття  $R$  (рис. 1) твердих розчинів  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) встановлено, що короткохвильова границя дифузного відбиття для твердих розчинів зміщується у довгохвильову область при заміщенні атомів  $P$  на  $Ge$  ( $E_g^*$ : 2.27–1.68 eV), що є загалом характерним для систем твердих розчинів [24].

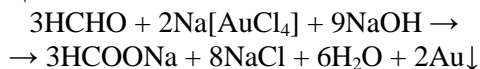
Відібрані порошки твердих розчинів складу  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0), з розміром кристалітів у межах 10–20 мкм, піддавали холодному пресуванню  $P \sim 400$  МПа. Одержані пресовані зразки у формі дисків (діаметром 10 мм та товщиною 2–3 мм) відпалювали у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах відповідно до технологічного режиму представленого на рис. 2. На рис. 2 також показано загальний вигляд отриманих керамічних зразків на прикладі твердого розчину  $\text{Ag}_{6.5}(\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{S}_5\text{I}$ .



**Рис. 2.** Технологічний режим відпалу та загальний вигляд керамічного зразку на прикладі  $\text{Ag}_{6.5}(\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{S}_5\text{I}$ .

Дослідження електропровідності твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) проводили методом імпедансної спектроскопії [19], в частотному ( $1 \times 10^1$ – $3 \times 10^5$  Гц) та температурному (293–383 К) діапазонах з використанням високоточного LCR метра АТ 2818: амплітуда змінного струму 10 мВ, золоті контакти на отримані керамічні зразки наносили методом хімічного осадження з розчинів 0.02 М тетрахлоораурат

(III) натрію  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$  та формаліну (40%  $\text{CH}_2\text{O}$ +8%  $\text{CH}_3\text{OH}$ +52%  $\text{H}_2\text{O}$ ) у співвідношенні 5/1 відповідно до рівняння хімічної реакції:

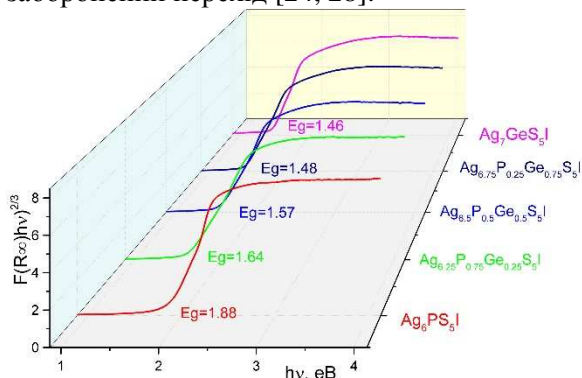


### Результати та їх обговорення

Для коректного визначення значення ширини псевдозабороненої зони, за результатами аналізу спектрів дифузного відбиття для пористих, полі-, мікро- та нанокристалічних об'єктів, варто використовувати метод багаторівневої апроксимації з використанням функції найменших квадратів [25]. Метод багаторівневої апроксимації включає перетворення спектру дифузного відбиття в спектр поглинання з використанням функції Кубелки-Мунка та графічний метод Таука, що враховує зонну енергетичну структуру [26-28]:

$$(F(R)h\nu)^n = \left(\frac{[1-R(h\nu)]^2}{2R(h\nu)}\right)^n = A(h\nu - E_g),$$

де  $R$  – абсолютна дифузна відбивна здатність на кожній довжині хвилі,  $h$  – постійна Планка,  $\nu$  – частота фотону,  $E_g$  – ширина забороненої зони,  $A$  – константа пропорційності. Коефіцієнт  $n$  залежить від природи електронного переходу, для твердих розчинів складу  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) він складає 2/3, що вказує на прямий заборонений перехід [24, 28].



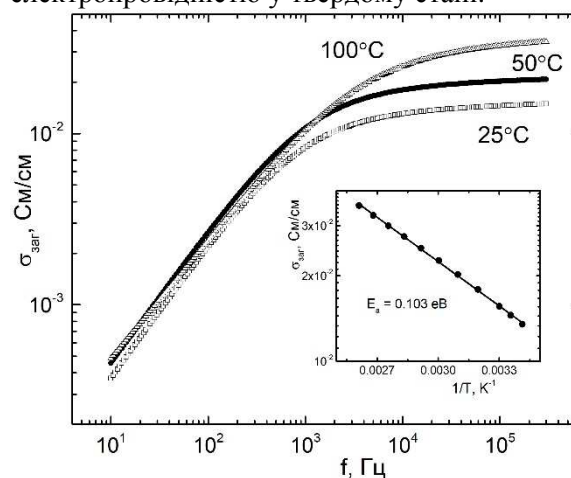
**Рис. 3.** Спектральні залежності функції Кубелки-Мунка з врахуванням власного поглинання для твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) від енергії.

Таким чином, при використанні функції Кубелки-Мунка форма перетвореної спектральної залежності може розглядатися

як така, що справджуються для оптичної поведінки коефіцієнта поглинання та дозволяє провести адекватну оцінку ширини псевдозабороненої зони (рис. 3).

За спектральними залежностями функції Кубелки-Мунка з врахуванням власного поглинання визначено ширини псевдозабороненої зони (рис. 3) для твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ), що добре узгоджуються з результатами отриманими на основі логарифмічної залежності коефіцієнту поглинання за Урбахом [19]. Встановлено, що катіонне заміщення  $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{Ge}^{+4}$  в межах аніонної підґратки призводить до монотонного нелінійного зменшення ширини псевдозабороненої зони.

Для всіх керамічних матеріалів виготовлених на основі твердих розчинів складу  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) встановлено зростання значень загальної електропровідності з частотою (рис. 4), що характерно для матеріалів з іонною електропровідністю у твердому стані.

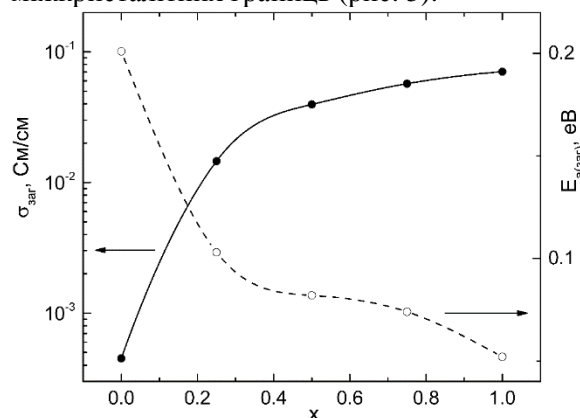


**Рис. 4.** Частотна залежність загальної електропровідності для керамік виготовлених на основі мікросталічних порошоків твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  на прикладі  $\text{Ag}_{6.25}(\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25})\text{S}_5\text{I}$ .

На частотних залежностях, у всьому досліджуваному температурному діапазоні, в низькочастотній області можна виділити ділянку кривої, яка характеризується різким зростанням електропровідності, тоді як у високочастотній області спостерігається майже нечастотозалежна ділянка (рис. 4). За характер відповідної низькочастотної ділянки переважно відповідає ємність подвійного

дифузійного шару, що виникає на границі кераміка-електрод, тоді як за високочастотну – загальна електропровідність кераміки. Встановлено, що залежність загальної електропровідності (при 300 кГц) від оберненої температури носить лінійний характер (рис. 4 вставка) та підпорядковується рівнянню Арреніуса. Це свідчить про термоактиваційний характер електропровідності.

Загальна електропровідність керамік всіх твердих розчинів системи  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  є сумою значень іонної та електронної складових електропровідностей та враховує у собі вклади кристалітів та міжкристалітних границь (рис. 5).



**Рис. 5.** Концентраційні залежності загальної електропровідності (25°C) та її енергії активації для керамік виготовлених на основі мікрокристалічних порошоків твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ .

З врахуванням того, що досліджувані кераміки належать до матеріалів з іонно-електронною провідністю (із значним переважанням іонної складової електропровідності) розраховано відповідні значення енергії активації (рис. 5) загальної електропровідності [19]. Встановлено, що катіонне  $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{Ge}^{+4}$  заміщення призводить до різкого зростання (на 2 порядки) значення загальної електропровідності для твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x = 0.25$ ), тоді як у області концентрацій  $x=0.5-1$  спостерігається незначне лінійне зростання значень електропровідності (рис. 5). Концентраційна залежність енергії активації характеризується монотонною нелінійною поведінкою, що відображається у різкому зменшенні її значень, для твердих розчинів з  $x = 0.25 - 1$ .

## Висновки

Застосовуючи неруйнівний метод спектроскопії дифузного відбиття з використанням багаторівневої апроксимації проведено оцінку значень псевдоширини забороненої зони для твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) встановлено, що їх значення добре узгоджуються з результатами отриманими на основі логарифмічної залежності коефіцієнту поглинання за Урбахом.

Методом холодного пресування (~400 МПа) отримано щільні керамічні зразки твердих розчинів  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) у формі дисків (діаметром 10 мм та товщиною 2-4 мм), на яких досліджено частотні залежності електропровідностей. Встановлено, що катіонне заміщення  $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{Ge}^{+4}$  призводить до різкого зростання значення загальної електропровідності ( $x = 0.25$ ), тоді як у області концентрацій  $x = 0.5 - 1$  спостерігається незначне лінійне зростання значень електропровідності.

## Список використаних джерел

1. Eames Ch., Fleutot B., David R., Chotard J.-N., Suard E., Masquelier Ch., Saiful Islam M. Enhancing the lithium ion conductivity in lithium superionic conductor (LISICON) solid electrolytes through a mixed polyanion effect. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017, 9(8), 7050–7058. Doi: 10.1021/acsami.6b14402.
2. Kraft M.A., Ohno S., Zinkevich T., Koerver R., Culver S.P., Fuchs T., Senyshyn A., Indris S., Morgan B.J., Zeier W.G. Inducing high ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites  $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$  for all-solid-state batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 16330–16339. Doi: 10.1021/jacs.8b10282.
3. Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K. A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* 2011, 10, 682–686. Doi: 10.1038/nmat3066.
4. Subramanian Yu., Rajagopal R., Kwang-Sun Ryu. High ionic-conducting Li-argyrodites synthesized using a simple and economic liquid-phase approach and their application in all solid-state-lithium batteries. *Scripta Materialia*. 2021, 204, 114129. Doi: 10.1016/j.scriptamat.2021.114129.
5. Grey C.P., Hall D.S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond -a 2030 vision. *Nat Commun.* 2020, 11, 6279. Doi: 10.1038/s41467-020-19991-4.



6. Zubi G., Dufo-López R., Carvalho M., Pasaoglu G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, 89, 292–308. Doi: 10.1016/j.rser.2018.03.002/.
7. Masias A., Marcicki J., Paxton W.A. Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications. *ACS Energy Lett.* 2021, 6(2), 621–630. Doi: 10.1021/acseenergylett.0c02584.
8. Di Lecce D., Verrelli R., Hassoun J., Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations. *Green Chem.* 2017, 19, 3442–3467. Doi: 10.1039/C7GC01328K.
9. Qingsong Wang, Binbin Mao, Stanislav I. Stoliarov, Jinhua Sun. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2019, 73, 95–131. Doi: 10.1016/j.peccs.2019.03.002.
10. Hosono M., Kawamura J., Itoigawa H., Kuwata N., Kamiyama T., Nakamura Y. Structure and ionic conductivity of rapidly quenched  $\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$  superionic conductor glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, 244(1), 81–88. Doi: 10.1016/S0022-3093(98)00798-4.
11. Pappenfus T.M., Henderson W.A., Owens B.B., Mann K.R., Smyrl W.H. Ionic conductivity of a poly(vinylpyridinium)/silver iodide solid polymer electrolyte system. *Solid State Ionics*. 2004, 171(1-2), 41–44. Doi: 10.1016/S0167-2738(03)00210-8.
12. Arof A.K., Seman K.C., Hashim A.N., Yahya R., Maah M.J., Radhakrishna S. A new silver ion conductor for battery applications. *Materials Science and Engineering: B*. 1995, 31(3), 249–254. Doi: 10.1016/0921-5107(94)01155-9.
13. Jayaseelan S., Muralidharan P., Venkateswarlu M., Satyanarayana N. Transport and solid state battery characteristic studies of silver based super ion conducting glasses. *Materials Science and Engineering: B*. 2005, 119(2), 136–143. Doi: 10.1016/j.mseb.2005.01.019.
14. 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.
15. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll, B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$  and the  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$  (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
16. Hellstrom E.E., Huggins R.A. Silver ionic and electronic conductivity in  $\text{Ag}_9\text{GaS}_6$ ,  $\text{Ag}_9\text{AlS}_6$ ,  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgAlS}_2$ , and  $\text{AgAl}_3\text{S}_8$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1980, 35(2), 207–214. Doi: 10.1016/0022-4596(80)90495-8.
17. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Kopčanský P. Crystal structure and electrical properties of  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  single crystal. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2021, 24(1), 26–33. Doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
18. Nagel A., Range K.-J. Die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  / The Crystal Structure of  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . *Z. Naturforsch.* 1979, 34b, 360–362. Doi: 10.1515/znb-1979-0246.
19. 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.
20. Pogodin A.I., Pop M.M., Shender I.A., Studenyak I.P., Filep M.J., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Babuka T.Y., Suslikov L.M., Rubish V.M. Influence of order-disorder effects on the optical parameters of  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ -mixed crystals. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022, 33, 15054–15066. Doi: 10.1007/s10854-022-08422-3.
21. 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.
22. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Shender I.A., Studenyak V.I., Filep M.J., Symkanych O.I., Kokhan O.P., Kúš P. Electrical properties of ceramics based on  $\text{Ag}_7\text{TS}_5\text{I}$  (T = Si, Ge) solid electrolytes. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022, 309, 122961. Doi: 10.1016/j.jssc.2022.122961.
23. 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  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2021, 45(1), 29–34. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.29-34.
24. Kranjčec M., Studenyak I.P., Bilanchuk V.V., Dyordyaj 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.
25. Pankove J.I. Optical processes in semiconductors Prentice-Hall. *New Jersey*. 1971, 92, 36. ISBN 0136380239 9780136380238.
26. 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.
27. 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.

28. 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.

Стаття надійшла до редакції: 25.10.2022.

## PREPARATION AND PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS IN THE $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ SYSTEM

**Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.J., Pop M.M., Shender I.O., Kokhan O.P., Zhukova Yu.P., Studenyak Y.I., Suslikov L.M.**

*Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Pidhirna str. 46;*

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

This work is devoted to the preparation of dense  $\text{Ag}^+$  conductive ceramic solid electrolytes in the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  system and to the study of their electrical and optical properties. Using the non-destructive and simple method of optical diffuse reflectance spectroscopy, the value of the optical pseudogap energy of the  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) solid solutions was obtained using the Kubelka-Munk function with the application of Tauc's graphic method. As a result of the performed mathematical analysis and graphic processing, it was established that the quaternary chalcogenides  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  and solid solutions  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) belong to direct-band semiconductors characterized by a forbidden optical transition. The study of electrical conductivity of  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  solid solutions ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) was carried out by the method of impedance spectroscopy, in the frequency  $1 \times 10^1$ – $3 \times 10^5$  Hz and temperature 293–383 K ranges. For all ceramic materials prepared on the basis of  $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) solid solutions, an increase in the values of total electrical conductivity was observed, which is characteristic of materials with ionic electrical conductivity in the solid state.

**Keywords:** argyrodites; solid solutions; ceramic; impedance spectroscopy; conductivity; optical properties; optical pseudogap.

### References

1. Eames Ch., Fleutot B., David R., Chotard J.-N., Suard E., Masquelier Ch., Saiful Islam M. Enhancing the lithium ion conductivity in lithium superionic conductor (LISICON) solid electrolytes through a mixed polyanion effect. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017, 9(8), 7050–7058. Doi:10.1021/acsami.6b14402.
2. Kraft M.A., Ohno S., Zinkevich T., Koerver R., Culver S.P., Fuchs T., Senyshyn A., Indris S., Morgan B.J., Zeier W.G. Inducing high ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites  $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$  for all-solid-state batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 16330–16339. Doi:10.1021/jacs.8b10282.
3. Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K. A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* 2011, 10, 682–686. Doi:10.1038/nmat3066.
4. Subramanian Yu., Rajagopal R., Kwang-Sun Ryu. High ionic-conducting Li-argyrodites synthesized using a simple and economic liquid-phase approach and their application in all solid-state-lithium batteries. *Scripta Materialia*. 2021, 204, 114129. Doi:10.1016/j.scriptamat.2021.114129.
5. Grey C.P., Hall D.S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond -a 2030 vision. *Nat Commun*. 2020, 11, 6279. Doi:10.1038/s41467-020-19991-4.
6. Zubi G., Dufo-López R., Carvalho M., Pasaoglu G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, 89, 292–308. Doi:10.1016/j.rser.2018.03.002/.
7. Masias A., Marcicki J., Paxton W.A. Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications. *ACS Energy Lett.* 2021, 6(2), 621–630. Doi:10.1021/acsenergylett.0c02584.
8. Di Lecce D., Verrelli R., Hassoun J., Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations. *Green Chem.* 2017, 19, 3442–3467. Doi:10.1039/C7GC01328K.
9. Qingsong Wang, Binbin Mao, Stanislav I. Stolarov, Jinhua Sun. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2019, 73, 95–131. Doi:10.1016/j.peccs.2019.03.002.

10. Hosono M., Kawamura J., Itoigawa H., Kuwata N., Kamiyama T., Nakamura Y. Structure and ionic conductivity of rapidly quenched  $\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$  superionic conductor glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, 244(1), 81–88. Doi:10.1016/S0022-3093(98)00798-4.
11. Pappenfus T.M., Henderson W.A., Owens B.B., Mann K.R., Smyrl W.H. Ionic conductivity of a poly(vinylpyridinium)/silver iodide solid polymer electrolyte system. *Solid State Ionics*. 2004, 171(1–2), 41–44. Doi:10.1016/S0167-2738(03)00210-8.
12. Arof A.K., Seman K.C., Hashim A.N., Yahya R., Maah M.J., Radhakrishna S. A new silver ion conductor for battery applications. *Materials Science and Engineering: B*. 1995, 31(3), 249–254. Doi:0.1016/0921-5107(94)01155-9.
13. Jayaseelan S., Muralidharan P., Venkateswarlu M., Satyanarayana N. Transport and solid state battery characteristic studies of silver based super ion conducting glasses. *Materials Science and Engineering: B*. 2005, 119(2), 136–143. Doi:10.1016/j.mseb.2005.01.019.
14. 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.
15. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll, B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$  and the  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$  (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2005, 66(5), 882–886. Doi:10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
16. Hellstrom R.E., Huggins R.A. Silver ionic and electronic conductivity in  $\text{Ag}_9\text{GaS}_6$ ,  $\text{Ag}_9\text{AlS}_6$ ,  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgAlS}_2$ , and  $\text{AgAl}_5\text{S}_8$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1980, 35(2), 207–214. Doi:10.1016/0022-4596(80)90495-8.
17. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Kopčanský P. Crystal structure and electrical properties of  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  single crystal. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2021, 24(1), 26–33. Doi:10.15407/spqeo24.01.026.
18. Nagel A., Range K.-J. Die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  / The Crystal Structure of  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . *Z. Naturforsch.* 1979, 34b, 360–362. Doi:10.1515/znb-1979-0246.
19. 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.
20. Pogodin A.I., Pop M.M., Shender I.A., Studenyak I.P., Filep M.J., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Babuka T.Y., Suslikov L.M., Rubish V.M. Influence of order-disorder effects on the optical parameters of  $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ -mixed crystals. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022, 33, 15054–15066. Doi:10.1007/s10854-022-08422-3.
21. 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.
22. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Shender I.A., Studenyak V.I., Filep M.J., Symkanych O.I., Kokhan O.P., Kúš P. Electrical properties of ceramics based on  $\text{Ag}_7\text{TS}_5\text{I}$  (T = Si, Ge) solid electrolytes. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022, 309, 122961. Doi:10.1016/j.jssc.2022.122961.
23. Pohodin A.I., Filep M.I., Kokhan O.P., Malakhovska T.O., Shender I.O., Studeniak I.P. Osoblyvosti vyroshchuvannya monokrystaliv tverdykh rozchyniv v systemakh  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  ta  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Serii «Khimii»*. 2021, 45(1), 29–34 (in Ukr.). Doi:10.24144/2414-0260.2021.1.29-34.
24. Kranjčec M., Studenyak I.P., Bilanchuk V.V., Dyordyaj 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.
25. Pankove J.I. Optical processes in semiconductors Prentice-Hall. *New Jersey*. 1971, 92, 36. ISBN 0136380239 9780136380238.
26. 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.
27. 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.
28. 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.