

УДК 546.571+546.18+546.221+548.5

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.;
Кохан О.П., к.х.н., доц.; Чундак С.Ю., д.х.н., проф.

ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ Ag_7PS_6 МЕТОДОМ СПРЯМОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м.Ужгород, вул. Підгірна 46;
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Аргіродити – широкий клас сполук, об'єднаних подібним структурним мотивом. Типовим для аргіродитів є співіснування жорстокої аніонної та розупорядкованої катіонної підрешіток. Завдяки цьому аргіродити проявляють широкий спектр властивостей. Дана робота присвячена розробці режиму вирощування якісних монокристалічних зразків Ag_7PS_6 , що відноситься до сполук з структурою аргіродиту. Вихідна шихта Ag_7PS_6 одержана з елементарних компонентів високої чистоти двостадійним одотемпературним методом. Максимальна температура синтезу становила 850°C . Одержаний сплав досліджено методами ДТА та РФА. Підтверджено конгруентний характер плавлення Ag_7PS_6 ($T_{\text{пл}} = 801^\circ\text{C}$) та проходження структурного фазового переходу $\text{P}2_13 \rightarrow \text{F-43m}$ при температурі 271°C . Дослідження фазового складу встановило гомогенність одержаної шихти. Вирощування Ag_7PS_6 здійснювали з розплаву методом спрямованої кристалізації. Режим росту Ag_7PS_6 підбирали з врахуванням характеру термічної поведінки сполуки на основі даних ДТА. В результаті одержано монокристал Ag_7PS_6 довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм. За результатами РФА встановлено, що вирощений монокристал Ag_7PS_6 є однофазним та кристалізується у примітивній кубічній комірниці з параметрами ґратки $a = 10.3917 \text{ \AA}$.

Ключові слова: аргіродити; монокристали; спрямована кристалізація; фазовий аналіз.

Багатокомпонентні Ag-вмісні фази володіють широким спектром властивостей, що зумовлює їх використання у якості термоелектричних перетворювачів [1-3], суперіонних провідників [4-6], оптичних і нелінійно оптичних матеріалів [7-12], у сонячних елементах [13] та медицині [14]. Значна кількість Ag-вмісних сполук є бінарними або складнішими за складом халькогенідами та відносяться до різних структурних типів [1].

Серед складних Ag-вмісних сполук варто згадати аргіродити [15] – широкий клас тернарних та тетрарних халькогенідів із загальною формулою $\text{Me}^+_{(12-n-y)}\text{E}^{n+}\text{X}^{2-}_{(6-y)}\text{Y}^-_y$ [16]. Основним структурним елементом є тетраедри $[\text{EX}_4]$ на основі багатозарядного катіону ($\text{E}^{n+} = \text{Ga}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{P}^{5+}, \dots$), та халькогену ($\text{X}^{2-} = \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}$). Пустоти між тетраедрами $[\text{EX}_4]$ займають одновалентні катіони ($\text{Me}^+ = \text{Li}^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \dots$). У випадку галоген-заміщених ($\text{Y}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) аргіродитів катіони E^{n+} залишаються координуваними лише халькогенами [15, 16].

Характерним для аргіродитів є значна розупорядкованість Me^+ -катіонної підрешітки, за рахунок значної кількості можливих кристалографічних позицій Me^+ та їх часткової заповнюваності [15, 16]. Це обумовлює відмінні термоелектричні [1-3] та суперіонні [4-6] властивості Ag-вмісних аргіродитів.

Тернарна сполука Ag_7PS_6 утворюється на квазібінарному перерізі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{P}_4\text{S}_{10}$ [17] та плавиться конгруентно при 819°C [17]. Хоча у роботі [18] вказується на температуру плавлення сполуки 792°C . При температурі 266°C [17] Ag_7PS_6 зазнає фазового перетворення, що узгоджується з даними [18].

Низькотемпературна модифікація нтм- Ag_7PS_6 кристалізується у примітивній кубічній комірниці, ПГ $\text{P}2_13$ та $Z=4$, встановлені у роботах [17-19] параметри ґратки знаходяться в межах $10.36 \div 10.42 \text{ \AA}$. Високотемпературна модифікація втм- Ag_7PS_6 кристалізується у кубічній комірниці, ПГ F-43m з параметри ґратки 10.485 \AA (300°C) [18].

У даній роботі представлені результати щодо вирощування якісних монокристалічних зразків тернарного Ag_7PS_6 методом спрямованої кристалізації з розплаву.

Експериментальна частина

Одержання полікристалічного сплаву Ag_7PS_6 здійснювали сплавленням елементарних компонентів: Ag (99.995%), P (99.9999%) та S (99.999%) у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах. Для синтезу використано двостадійний однотемпературний метод режими якого представлені на рис. 1.

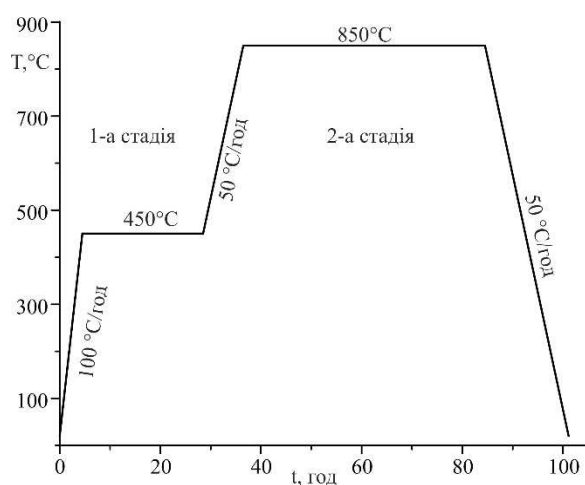


Рис. 1. Режим двостадійного синтезу Ag_7PS_6 .

Одержаний сплав досліджували методом диференційного термічного (ДТА, термопари типу S, швидкість нагріву $12^\circ\text{C}/\text{хв}$) та рентгенівського фазового аналізу (РФА, ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, експозиція 0.5 с та 1 с).

Результати та їх обговорення

Крива нагріву Ag_7PS_6 (рис. 2) характеризується наявністю трьох ендотермічних ефектів. Термічний ефект при 271°C відповідає проходженню структурного фазового переходу $\text{P}2_13 \rightarrow \text{F-43m}$, що добре узгоджується з даними [17, 18]. Ефект при температурі 801°C відповідає процесу плавлення Ag_7PS_6 . Поява третього термічного ефекту при 821°C на кривій нагріву не пов'язана з фізико-хімічними процесами у Ag_7PS_6 , оскільки на кривій охолодження він не спостерігається (рис. 2).

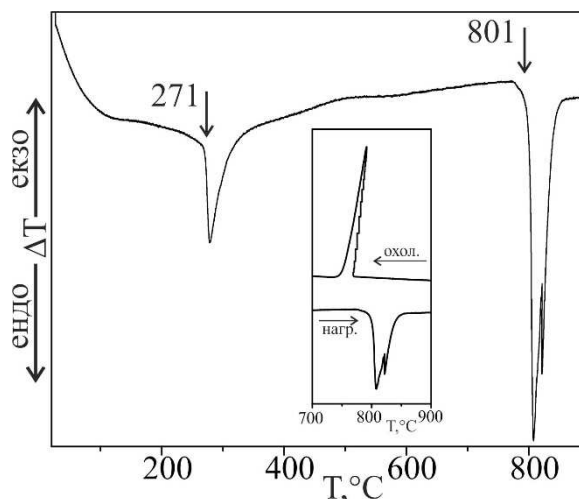


Рис. 2. Крива нагріву Ag_7PS_6 . Вставка містить порівняння кривої нагріву та охолодження в інтервалі $700\text{--}900^\circ\text{C}$.

В результаті порівняння експериментальної дифрактограми Ag_7PS_6 та даних представлених у [19] встановлено, що одержаний полікристалічний сплав Ag_7PS_6 не містить домішок та є однофазним (рис. 3).

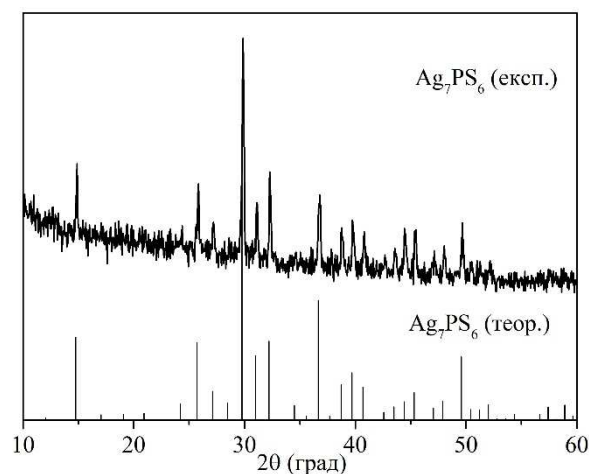


Рис. 3. Порівняння дифрактограми синтезованого Ag_7PS_6 (експ.) та штрих-діаграми Ag_7PS_6 (теор.) побудованої за [19].

Враховуючи конгруентний характер плавлення тернарного Ag_7PS_6 вирощування монокристалу проводили з використанням методу спрямованої кристалізації з розплаву у вакуумованих до 0.13 Па конічних кварцових ампулах. Вирощування монокристалу здійснювали у двохзонних печах опору. Результати ДТА використовували для підбору режиму росту. Розплав Ag_7PS_6 витримували при 852°C протягом 24 год. Формування монокристалічного зародку

Ag_7PS_6 у нижній конусоподібній частині ампули відбувалось протягом 48 год. Переміщення фронту кристалізації проводили зі швидкістю 0.5 мм/годину. Відпал монокристалу Ag_7PS_6 здійснювали при температурі 537°C протягом 72 год. Охолодження до кімнатної температури здійснювали зі швидкістю 5°C/годину.

Вирощений монокристал Ag_7PS_6 темно сірого кольору з металевим блиском довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм (рис. 4.).



Рис. 4. Монокристал Ag_7PS_6 вирощений методом спрямованої кристалізації.

Одержаний монокристал Ag_7PS_6 досліджено методом РФА. На дифрактограмі (рис. 5) спостерігається тільки одну систему рефлексів, що відповідає нтм- Ag_7PS_6 .

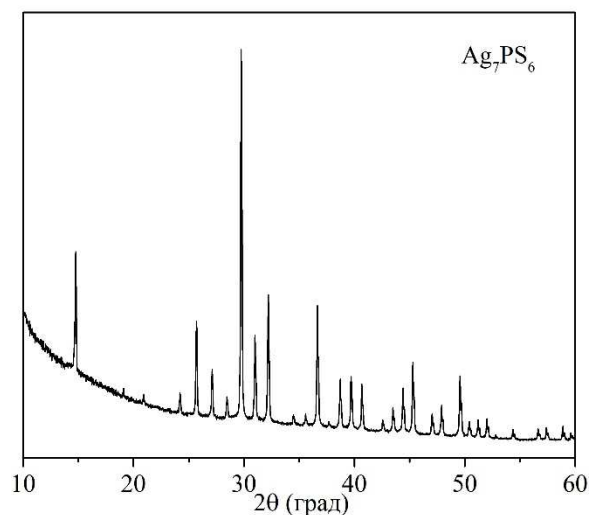


Рис. 5. Дифрактограма монокристалу Ag_7PS_6 .

З використанням програмного пакету EXPO 2014 [20] розраховано параметри елементарної комірки нтм- Ag_7PS_6 , які становлять $a = 10.392 \text{ \AA}$.

Висновки

Методом спрямованої кристалізації з розплаву вирошено якісний монокристал Ag_7PS_6 довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм. Режим росту підбирали на основі результату ДТА. Одержаний зразок є однофазним, що підтверджується результатами РФА.

Список використаних джерел

1. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today*. 2021, 48, 2021, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
2. Li W., Lin S., Weiss M., Chen Z., Li J., Xu Y., Zeier W.G., Pei Y. Crystal Structure Induced Ultralocal Lattice Thermal Conductivity in Thermoelectric Ag_9AlSe_6 . *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1800030. Doi: 10.1002/aenm.201800030.
3. 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 Ag_8SiSe_6 . *Chem. Mater.* 2017, 29 (11), 4833–4839. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00767.
4. 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 $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
5. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{Y} = \text{S}, \text{Se}; \text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)—synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics*. 1987, 23(1-2), 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
6. 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. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2021, 24(1), 26–33. Doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
7. Abeyweera S.C., Rasamani K.D., Sun Y. Ternary Silver Halide Nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* 2017, 50(7), 1754–1761. Doi: 10.1021/acs.accounts.7b00194.
8. Gui R., Jin H., Wang Z., Tan L. Recent advances in synthetic methods and applications of colloidal silver chalcogenide quantum dots. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 296, 91–124. Doi: 10.1016/j.ccr.2015.03.023.
9. Ogusu K., Yamasaki J., Maeda S., Kitao M., Minakata M. Linear and nonlinear optical properties of Ag–As–Se chalcogenide glasses for all-optical switching. *Opt. Lett.* 2004, 29, 265–267. Doi: 10.1364/OL.29.000265.

10. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnez V. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electron. Rev.* 2017, 25, 37–40. Doi: 10.1016/j.opelre.2017.04.002.
11. Studenyak I.P., Izai V.Yu., Studenyak V.I., Pogodin A.I., Filep M.Y., Kokhan O.P., Grančič B., Kúš P. Interrelations between structural and optical properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ mixed crystals. *Ukr.J.Phys.Opt.* 2018, 19(4), 237–243. Doi: 10.3116/16091833/19/4/237/2018.
12. Gao L., Lee M.-H., Zhang J. Metal-cation substitutions induced the enhancement of second harmonic generation in A_8BS_6 (A = Cu, and Ag; B = Si, Ge, and Sn). *New J. Chem.* 2019, 43, 3719–3724. Doi: 10.1039/C8NJ06270F.
13. Wang Y., Kavanagh S.R., Burgués-Ceballos I., Walsh A., Scanlon D.O., Konstantatos G. Cation disorder engineering yields AgBiS_2 nanocrystals with enhanced optical absorption for efficient ultrathin solar cells. *Nat. Photon.* 2022, 16, 235–241. Doi: 10.1038/s41566-021-00950-4.
14. Medici S., Peana M., Crisponi G., Nurchi, V.M. Lachowicz J.I., Remelli M., Zoroddu M.A. Silver coordination compounds: A new horizon in medicine. *Coord. Chem. Rev.* 2016, 327-328, 349–359. Doi: 10.1016/j.ccr.2016.05.015.
15. 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.
16. 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.
17. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *J. Alloys Compd.* 1992, 189(2), 209–215. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-I.
18. Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System Ag-As-S und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen (M = P, As, Sb; X = S, Se) / Phase Relations in the System Ag-As-S and Thermal Behaviour of Ag_7MX_6 Compounds. *Z. Naturforsch. B.* 1980, 35(10), 1268–1271. Doi: 10.1515/znb-1980-1019.
19. Toffoli P., Khodadad P. Sur les composés Ag_7PS_6 et Ag_7PSe_6 . *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C.* 1978, 286, 349–351.
20. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo, C. Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013, 46, 1231–1235. Doi: 10.1107/S0021889813013113.

Стаття надійшла до редакції: 23.05.2022.

CRYSTAL GROWTH OF Ag_7PS_6 BY DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION METHOD

Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Chundak S.Yu.

*Uzhhorod National University, Pidhirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,
artemogodin88@gmail.com*

Argyrodites are a class of compounds united by a similar structural motif. Typical for argyrodites is the coexistence of rigid anionic and disordered cationic sublattices. Due to this, argyrodites exhibit a wide range of properties. This work is devoted to the development of the single crystal growth regime of high-quality single-crystalline samples of Ag_7PS_6 , which belongs to the compounds with argyrodite structure. The initial Ag_7PS_6 alloy is obtained from high purity elementary components by a two-step and one-temperature method. The maximum synthesis temperature was 850°C. The obtained alloy was investigated by DTA and XRD methods. The congruent melting of Ag_7PS_6 ($T_{\text{melt}} = 801^\circ\text{C}$) and the structural phase transition $\text{P2}_13 \rightarrow \text{F-43m}$ at a temperature of 271°C was confirmed. The study of the phase composition established the synthesized alloy is single-phase. The growth of Ag_7PS_6 was carried out by the directional crystallization method from the melt. The growth regime of Ag_7PS_6 was selected taking into account the nature of the thermal behavior of the compound based on DTA data. As a result, the grown Ag_7PS_6 single crystal of ~ 40 mm long and 12 mm in diameter was obtained. According to the results of XRD, it has been established that the grown

Ag₇PS₆ single crystal is single-phase and crystallizes in a primitive cubic cell with lattice parameters of 10.3917 Å.

Keywords: argyrodites; single crystals; directional crystallization; phase analysis.

References

1. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today*. 2021, 48, 2021, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
2. Li W., Lin S., Weiss M., Chen Z., Li J., Xu Y., Zeier W.G., Pei Y. Crystal Structure Induced Ultralow Lattice Thermal Conductivity in Thermoelectric Ag₉AlSe₆. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1800030. Doi: 10.1002/aenm.201800030.
3. 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 Ag₈SiSe₆. *Chem. Mater.* 2017, 29 (11), 4833–4839. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00767.
4. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll, B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the Ag₆PS₅X and the Cu₆PSe₅X (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
5. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors Ag₇XY₅Z (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)–synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics*. 1987, 23(1-2), 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
6. 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 Ag₆PS₅I single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron*. 2021, 24(1), 26–33. Doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
7. Abeyweera S.C., Rasamani K.D., Sun Y. Ternary Silver Halide Nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* 2017, 50(7), 1754–1761. Doi: 10.1021/acs.accounts.7b00194.
8. Gui R., Jin H., Wang Z., Tan L. Recent advances in synthetic methods and applications of colloidal silver chalcogenide quantum dots. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 296, 91–124. Doi: 10.1016/j.ccr.2015.03.023.
9. Ogasu K., Yamasaki J., Maeda S., Kitao M., Minakata M. Linear and nonlinear optical properties of Ag–As–Se chalcogenide glasses for all-optical switching. *Opt. Lett.* 2004, 29, 265–267. Doi: 10.1364/OL.29.000265.
10. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnezh V. Ag₈SnSe₆ argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electron. Rev.* 2017, 25, 37–40. Doi: 10.1016/j.opelre.2017.04.002.
11. Studenyak I.P., Izai V.Yu., Studenyak V.I., Pogodin A.I., Filep M.Y., Kokhan O.P., Grančič B. Kúš P. Interrelations between structural and optical properties of (Cu_{1-x}Ag_x)₇GeS₅I mixed crystals. *Ukr.J.Phys.Opt.* 2018, 19(4), 237–243. Doi: 10.3116/16091833/19/4/237/2018.
12. Gao L., Lee M.-H., Zhang J. Metal-cation substitutions induced the enhancement of second harmonic generation in A₈BS₆ (A = Cu, and Ag; B = Si, Ge, and Sn). *New J. Chem.* 2019, 43, 3719–3724. Doi: 10.1039/C8NJ06270F.
13. Wang Y., Kavanagh S.R., Burgués-Ceballos I., Walsh A., Scanlon D.O., Konstantatos G. Cation disorder engineering yields AgBiS₂ nanocrystals with enhanced optical absorption for efficient ultrathin solar cells. *Nat. Photon.* 2022, 16, 235–241. Doi: 10.1038/s41566-021-00950-4.
14. Medici S., Peana M., Crisponi G., Nurchi, V.M. Lachowicz J.I., Remelli M., Zoroddu M.A. Silver coordination compounds: A new horizon in medicine. *Coord. Chem. Rev.* 2016, 327-328, 349–359. Doi: 10.1016/j.ccr.2016.05.015.
15. 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.
16. 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.
17. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *J. Alloys Compd.* 1992, 189(2), 209–215. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-I.
18. Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System Ag-As-S und thermochemisches Verhalten von Ag₇MX₆-Verbindungen (M = P, As, Sb; X = S, Se) / Phase Relations in the System Ag-As-S and Thermal Behaviour of Ag₇MX₆ Compounds. *Z. Naturforsch. B.* 1980, 35(10), 1268–1271. Doi: 10.1515/znb-1980-1019.
19. Toffoli P., Khodadad P. Sur les composés Ag₇PS₆ et Ag₇PSe₆. *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C.* 1978, 286, 349–351.
20. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo, C. Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013, 46, 1231–1235. Doi: 10.1107/S0021889813013113.