

УДК 546.571+546.18+546.289+546.15+548.5

Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с.; Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.; Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.;
Кохан О.П., к.х.н., доц.

ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ В ОБЛАСТІ ГОМОГЕННОСТІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ МОДИФІКАЦІЇ Ag_8GeS_6

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46; 88000,
м. Ужгород, Україна; e-mail: mfilep23@gmail.com

Катіонні іонні провідники знайшли широке практичне застосування у якості електричних акумуляторів, а комерційно найпоширенішими є літій іонні акумулятори. Однак активно ведуться дослідження, щодо підвищення безпеки даних акумуляторів. Серед можливих сполук привабливими є срібло-вмісні фази, оскільки іони срібла поряд з високою провідністю не володіють високою хімічною активністю як ті ж іони лужних металів. Реалізація необхідної для ефективного іонного транспорту кристалічної структури спостерігається у сполуках структури аргіродиту – групі тернарних халькогенідів та тетрарних галогенхалькогенідів багатозарядних катіонів (Ge^{4+} , Si^{4+} , P^{5+}). У даній роботі проведено дослідження гетеровалентного катіонного заміщення $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ у області збагаченої Ag_8GeS_6 . Здійснено вирощування монокристалів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) методом спрямованої кристалізації з розчину-розплаву. Вирощені монокристали характеризуються відсутністю макродефектів, темно-сірого кольору з металевим блиском та розмірами $l = \sim 3$ см та $d = 1.2$ см. З використанням методу Рітвельда встановлено кристалічну структуру та розраховано параметри елементарної комірки твердих розчинів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$). Монокристали $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) кристалізуються в орторомбічній сингонії з примітивною елементарною коміркою та просторовою групою $\text{Pna}2_1$.

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

Суперіонні властивості проявляють різні за хімічним складом (оксиди, сульфіді, галогеніди, фосфати та ін.) та за станом [1-3] (кристалічні, аморфні, полімерні) матеріали. Електропровідність у даних матеріалах забезпечується наявністю мобільних іонів, але кількість видів мобільних іонів є обмеженою. Типовими мобільними іонами є однозарядні з малим радіусом катіони (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^+) та відносно малі аніони (F^- , Cl^- та O^{2-}) [1, 3]. Завдяки високим значенням іонної провідності тверді електроліти знайшли застосування у твердотільних акумуляторах, пристроях пам'яті, сенсорах, у якості джерела іонів [4-6].

Електропровідність у катіонних суперіонних провідниках реалізується завдяки наявності мобільних катіонів та існуванню транспортних каналів, що забезпечує їх ефективну міграцію [1, 3, 7]. Найвідомішим використанням катіонних іонних провідників є літій іонні акумулятори, що використовуються у сучасних електрон-

них пристроях та електромобілях [8, 9]. Однак активно ведуться дослідження щодо підвищення безпеки даних акумуляторів. Значну увагу привертає використання катіонних суперіонних провідників як альтернативи рідким електролітам у акумуляторах для створення ефективних та безпечних повністю твердотільних акумуляторів (all-solid state batteries) [10].

Серед можливих сполук привабливими є срібло-вмісні фази, оскільки іони срібла поряд з високою провідністю не володіють високою хімічною активністю як ті ж іони лужних металів. Типовим представником Ag-провідних матеріалів є $\alpha\text{-AgI}$, що володіє високою провідністю, однак проявляє суперіонні властивості лише у температурному інтервалі 147-550°C [11]. Висока провідність $\alpha\text{-AgI}$ є результатом особливостей кристалічної структури, що забезпечує швидкий та ефективний транспорт іонів [11]. Реалізація подібної концепції кристалічної структури спостерігається у сполуках структури

аргіродиту [12] – групі тернарних халькогенідів та тетрарних галогенхалькогенідів багатозарядних катіонів (Ge^{4+} , Si^{4+} , P^{5+}) у яких найчастіше співкатіоном є однозарядні Li^+ , Ag^+ , Cu^+ . У випадку аргіродитів тетраедрично координовані багатозарядні катіони утворюють жорсткий аніонний каркас, а однозарядні катіони розташовується в утворених між тетраедрами пустотах і формують розупорядковану катіонну підрешітку.

Аргіродити володіють не лише подібним структурним мотивом, але і близькими значеннями параметрів комірки [12], що зумовлює утворення твердих розчинів як за рахунок заміщення катіонів, так і аніонів. Це важливо з точки модифікації та покращення електрофізичних властивостей аргіродитів.

Для дослідження гетеровалентного катіонного заміщення $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ обрано тернарні Ag_8GeS_6 та Ag_7PS_6 . Обидві фази плавляться конгруентно при 958°C і 801°C відповідно та характеризуються структурним фазовим переходом [13, 14], що є типовим для даного типу сполук [12, 15]. Високотемпературні модифікації Ag_8GeS_6 та Ag_7PS_6 відносяться до кубічної сингонії, просторова група $F-43m$ [16, 17]. Стабільна при кімнатній температурі низькотемпературна модифікація (НТ-) Ag_8GeS_6 характеризується примітивною орторомбічною коміркою $\text{Pna}2_1$ з параметрами: $a = 15.147 \text{ \AA}$, $b = 7.469 \text{ \AA}$, $c = 10.584 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [14]. НТ- Ag_7PS_6 володіє примітивною кубічною коміркою (просторова група $P2_13$) з параметрами $a = 10.392 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [13].

Експериментальна частина

Синтез сплавів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) проводили з попередньо синтезованих тернарних Ag_8GeS_6 та Ag_7PS_6 прямим однотемпературним методом синтезу у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах. Детальний синтез вихідних сполук описаний у роботах [13, 14]. Максимальна температура синтезу становила 1010°C (витримка 48 год.).

Ідентифікацію одержаних сплавів здійснювали з використанням методів диференційного термічного (ДТА, термопари типу S, швидкість нагріву $12^\circ\text{C}/\text{хв}$) та рентгенівського фазового аналізів (РФА,

порошковий дифрактометр ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni -фільтр, $\Delta 2\Theta = 0.02^\circ$, експозиція 1 с).

Результати та їх обговорення

На кривій нагріву Ag_8GeS_6 спостерігається два ендотермічні ефекти, що відповідають процесам фазового переходу (227°C) та плавлення (958°C). По мірі збільшення кількості Ag_7PS_6 у досліджуваних сплавах твердих розчинів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) спостерігається пониження температури ендотермічних ефектів (рис. 1).

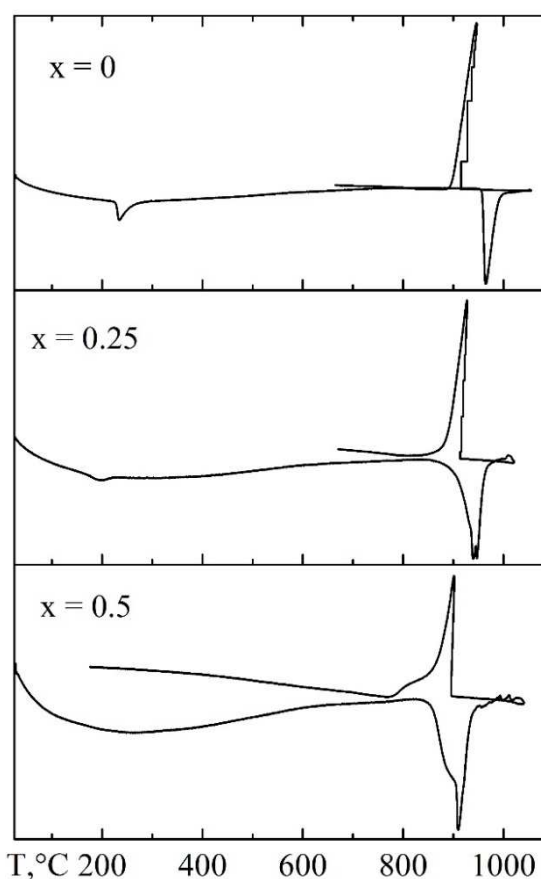


Рис.1. Криві ДТА синтезованих зразків твердих розчинів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ у порівнянні з вихідним аргіродитом Ag_8GeS_6 ($x = 0$) [13].

Для твердого розчину $x = 0.5$ ефект поліморфного перетворення не спостерігається. Досліджувані сплави характеризуються різким ефектом кристалізації на кривих охолодження. Результати термічних досліджень твердих розчинів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) використано для розробки технологічного режиму вирощування відповідних монокристалів.

Одержані полікристалічні сплави досліджували методом РФА. Аналіз результатів вказує на однофазність досліджуваних зразків твердих розчинів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$).

Вирощування монокристалів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) здійснювали з використанням методу спрямованої кристалізації з розплаву-розплаву у вертикальних дво-зонних печах опору. Процес росту здійснювали у вакуумованих до 0.13 Па конічних кварцових ампулах. Температура зони розплаву становила 995°C ($x = 0.25$) та 960°C ($x = 0.5$). Гомогенізацію розплаву здійснювали протягом 24 год. Формування монокристалічного зародку у нижній конусоподібній частині ампули відбувалось протягом 48 год. Швидкість переміщення фронту кристалізації становила 0.5 мм/год. Відпал монокристалів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ здійснювали при температурах 605°C ($x = 0.25$) та 570°C ($x = 0.5$) відповідно. Охолодження монокристалів до кімнатної температури здійснювали із швидкістю $5^\circ\text{C}/\text{год}$.

Вирощені монокристали характеризувались відсутністю макродефектів, темно-сірого кольору з металевим блиском та розмірами $l = \sim 3$ см та $d = 1.2$ см.

Здійснено вивчення монокристалічних зразків $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) методом РФА (рис. 2). Експериментальні дифрактограми складів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) характеризуються наявністю однієї системи рефлексів, що відповідає орторомбічній сингонії.

Структуру одержаних твердих розчинів досліджено з використанням методу Рітвельда [18] у межах програми EXPO 2014 [19]. У якості структурної моделі використано структуру НТ- Ag_8GeS_6 [13].

За результатами структурних досліджень встановлено кристалічну структуру та розраховано параметри елементарної комірки твердих розчинів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$).

Тверді розчини складу $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ кристалізуються у примітивній орторомбічній комірці, просторова група $\text{Pna}2_1$ ($Z=4$) з параметрами ґратки $a = 15.093 \text{ \AA}$, $b = 7.462 \text{ \AA}$, $c = 10.571 \text{ \AA}$ та $a = 15.023 \text{ \AA}$, $b = 7.450 \text{ \AA}$, $c = 10.545 \text{ \AA}$, відповідно.

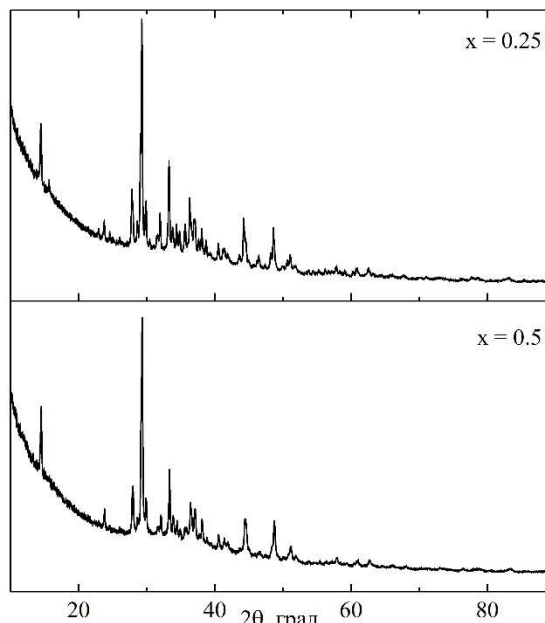


Рис. 2. Експериментальні дифрактограми твердих розчинів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$).

Висновки

Методом спрямованої кристалізації з розплаву-розплаву вирощено монокристали твердих розчинів $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) довжиною ~ 3 см та діаметром 1.2 см. Одержані монокристали досліджені методом РФА. Встановлено, що тверді розчин $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) кристалізуються у орторомбічній сингонії.

Дослідження здійснені в рамках науково-дослідного проекту, що фінансуються в межах фонду державного бюджету ДР №0122U000934.

Список використаних джерел

1. Zou Z., Li Y., Lu Z., Wang D., Cui Y., Guo B., Li Y., Liang X., Feng J., Li H., Nan C.W., Armand M., Chen L., Xu K., Shi S. Mobile ions in composite solids. *Chemical Reviews*. 2020, 120, 4169–4221. Doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00760.
2. Grady Z.A., Wilkinson C.J., Randall C.A., Mauro J.C. Emerging role of non-crystalline electrolytes in solid-state battery research. *Frontiers in Energy Research*. 2020, 8, 218. Doi: 10.3389/fenrg.2020.00218.
3. Boyce J.B., Huberman B.A. Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics. *Physics Reports*. 1979, 51(4), 189–265. Doi: 10.1016/0370-1573(79)90067-X.

4. Deng D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci. Eng.* 2015, 3, 385–418. Doi: 10.1002/ese3.95.
5. Ormerod R.M. Solid oxide fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* 2003, 32, 17–28. Doi: 10.1039/B105764M.
6. Liang X.F., Chen Y., Chen L., Yin J., Liu Z.G. Electric switching and memory devices made from RbAg_4I_5 films. *Applied Physics Letters*. 2007, 90(2), 022508. Doi: 10.1063/1.2431438.
7. He X., Zhu Y., Mo Y. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors. *Nat. Commun.* 2017, 8, 15893. Doi: 10.1038/ncomms15893.
8. 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.
9. Dubarry M., Baure G. Perspective on commercial Li-ion battery testing, best practices for simple and effective protocols. *Electronics*. 2020, 9(1), 152. Doi: 10.3390/electronics9010152.
10. Chombo P.V., Laoonual Y. A review of safety strategies of a Li-ion battery, *Journal of Power Sources*. 2020, 478, 228649. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228649.
11. Nield V.M., Keen D.A., Hayes W., McGreevy R.L. Structure and fast-ion conduction in $\alpha\text{-AgI}$. *Solid State Ionics*. 1993, 66(3-4), 247–258. Doi: 10.1016/0167-2738(93)90414-X.
12. 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.
13. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Поп М.М. Вирощування моно-
- кристалів аргіродиту Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2022, 47(1), 53–57. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.29-34.
14. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю., Вирощування монокристалів Ag_7PS_6 методом спрямованої кристалізації. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2022, 47(1), 28–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28-32.
15. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Mater. Today*. 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
16. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992, 189(2), 209–215. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-I.
17. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Galalovska O.P. The $\text{Ag}_2\text{S-HgS-GeS}_2$ system at 670 K and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgGeS}_4$ compound. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, 336(1-2), 213–217. Doi: 10.1016/S0925-8388(01)01904-1.
18. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969, 2, 65–71. Doi: 10.1107/S0021889869006558.
19. 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: 31.10.2022.

SINGLE CRYSTALS GROWTH IN THE HOMOGENEITY REGION OF LOW-TEMPERATURE MODIFICATION OF Ag_8GeS_6

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

*Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Pidhirna str. 46;
e-mail: artempogodin88@gmail.com*

Cationic ion-conductors have found wide practical application as electric batteries. Among them the lithium-ion batteries are the most common commercially used. However, research is being actively carried out to improve the safety of these batteries. Among the possible compounds, silver-containing phases are attractive, since silver-ions, along with high values of ionic conductivity in solid-state, haven't high chemical activity like the same alkali metal-ions. Realization of the crystal structure necessary for effective ion transport is observed in compounds of the argyrodite structure - a group of ternary chalcogenides and quaternary chalcogenides of multi-charged cations (Ge^{4+} , Si^{4+} , P^{5+}). In this work, a study of heterovalent cationic $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ substitution in the Ag_8GeS_6 enriched region was carried out. Single crystals of $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) solid solutions were grown by the method of directional crystallization using a solution-melt technique. The grown single crystals are

characterized by the absence of macrodefects, a dark gray color with a metallic luster, and dimensions of $l = \sim 3$ cm and $d = 1.2$ cm. Using the Rietveld refinement method, the crystal structure was established and the lattice parameters of $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) solid solutions were determined. Established, that single crystals of $\text{Ag}_{8-x}(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.25; 0.5$) solid solutions crystallize in the orthorhombic crystal system in a primitive cell with space group $\text{Pna}2_1$.

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

References

1. Zou Z., Li Y., Lu Z., Wang D., Cui Y., Guo B., Li Y., Liang X., Feng J., Li H., Nan C.W., Armand M., Chen L., Xu K., Shi S. Mobile ions in composite solids. *Chemical Reviews*. 2020, 120, 4169–4221. Doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00760.
2. Grady Z.A., Wilkinson C.J., Randall C.A., Mauro J.C. Emerging role of non-crystalline electrolytes in solid-state battery research. *Frontiers in Energy Research*. 2020, 8, 218. Doi: 10.3389/fenrg.2020.00218.
3. Boyce J.B., Huberman B.A. Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics. *Physics Reports*. 1979, 51(4), 189–265. Doi: 10.1016/0370-1573(79)90067-X.
4. Deng D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci. Eng.* 2015, 3, 385–418. Doi: 10.1002/ese3.95.
5. Ormerod R.M. Solid oxide fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* 2003, 32, 17–28. Doi: 10.1039/B105764M.
6. Liang X.F., Chen Y., Chen L., Yin J., Liu Z.G. Electric switching and memory devices made from RbAg_4I_5 films. *Applied Physics Letters*. 2007, 90(2), 022508. Doi: 10.1063/1.2431438.
7. He X., Zhu Y., Mo Y. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors. *Nat. Commun.* 2017, 8, 15893. Doi: 10.1038/ncomms15893.
8. 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.
9. Dubarry M., Baure G. Perspective on commercial Li-ion battery testing, best practices for simple and effective protocols. *Electronics*. 2020, 9(1), 152. Doi: 10.3390/electronics9010152.
10. Chombo P.V., Laounal Y. A review of safety strategies of a Li-ion battery, *Journal of Power Sources*. 2020, 478, 228649. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228649.
11. Nield V.M., Keen D.A., Hayes W., McGreevy R.L. Structure and fast-ion conduction in α - AgI . *Solid State Ionics*. 1993, 66(3-4), 247–258. Doi: 10.1016/0167-2738(93)90414-X.
12. 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.
13. Pohodin A.I., Filep M.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Pop M.M. Vyroshchuvannia monokrystaliv arhirodytu Ag_8GeS_6 . *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriiia «Khimiiia»*. 2022, 47(1), 53–57 (in Ukr.). Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.29-34.
14. Pohodin A.I., Filep M.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Chundak S.Iu., Vyroshchuvannia monokrystaliv Ag_7PS_6 metodom spriamovanoi krystalizatsii. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriiia «Khimiiia»*. 2022, 47(1), 28–32 (in Ukr.). Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28-32.
15. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Mater. Today*. 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
16. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992, 189(2), 209–215. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-I.
17. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Galalovska O.P. The Ag_2S – HgS – GeS_2 system at 670 K and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgGeS}_4$ compound. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, 336(1-2), 213–217. Doi: 10.1016/S0925-8388(01)01904-1.
18. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969, 2, 65–71. Doi: 10.1107/S0021889869006558.
19. 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.