

УДК 546.571+546.289+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.; Поп М.М., к.фіз.-мат.н., докторант

## ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АРГІРОДИТУ $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$

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

Мінерал  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  є родоначальником широкого класу тетраедрично щільно упакованих фаз об'єднаних спільною назвою аргіродити. Тернарні аргіродити є складними халькогенідами, що формуються на основі багато- та однозарядних катіонів. Структуроутворюючими поліедрами є тетраедри, що формуються на основі багатозарядного катіону та халькогенів, а однозарядні катіони займають утворені пустоти. Аргіродити відносять до перспективних твердотільних провідників та термоелектриків. Метою даної роботи є розробка близьких до оптимальних умов вирощування монокристалів  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  методом спрямованої кристалізації з розплаву. Вихідна шихта  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  одержана з елементарних компонентів високої чистоти двостадійним одотемпературним методом. Методом ДТА підтверджено конгруентний характер плавлення  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ( $T_{\text{пл}} = 958^\circ\text{C}$ ) та проходження структурного фазового переходу  $\text{Pna}2_1 \rightarrow \text{F-43m}$  при температурі  $227^\circ\text{C}$ . Вирощування монокристалу  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  здійснювали з розплаву методом спрямованої кристалізації. Режим росту  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  підбирали з врахуванням характеру термічної поведінки сполуки на основі даних ДТА. Вирощений монокристал  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  довжиною  $\sim 30$  мм та діаметром 12 мм та володіє середнім ступенем спайності. За результатами РФА встановлено, що вирощений монокристал  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  є однофазним та кристалізується в низькотемпературній модифікації ПГ  $\text{Pna}2_1$  з параметрами ґратки:  $a = 15.147$  Å,  $b = 7.469$  Å,  $c = 10.584$  Å.

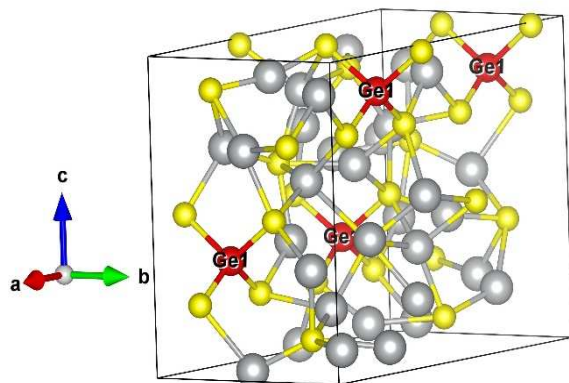
**Ключові слова:** аргіродити; монокристали; спрямована кристалізація; фазовий аналіз.

Мінерал  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  є родоначальником широкого класу сполук – аргіродитів [1-4], що об'єднуються подібною кристалічною структурою та відносяться до тетраедрично щільно упакованих фаз. Структуроутворюючими поліедрами є тетраедри, що формуються на основі багатозарядного катіону та халькогенів. Однозарядні, рідше двозарядні, катіони розташовуються в утворених між тетраедрами пустотах. Заповнюваність кристалографічних позицій однозарядними катіонами зазвичай є меншою 1. Таким чином утворюється жорстка аніонна та розупорядкована катіона підрешітка аргіродитів [1-5]. Особливості кристалічної структури аргіродитів зумовлюють наявність таких параметрів як високі значення іонної провідності, аномально низької теплопровідності, менші значення ширини забороненої зони, що відносить аргіродити до перспективних твердотільних провідників [3-5], термоелектриків [6-8], фотоелементів [9, 10].

Для тернарних аргіродитів характерним є наявність структурного фазового переходу із однієї з трьох примітивних комірок ( $\text{P}2_13$ ,  $\text{Pna}2_1$ ,  $\text{Pmn}2_1$ ) низькотемпературної модифікації у гранецентровану кубічну  $\text{F-43m}$  високотемпературну модифікацію [1, 6]. При даних фазових переходах мотив кристалічної структури аргіродитів зберігається, але відбувається зростання можливих кристалографічних позицій катіону  $\text{Me}^{1+}$ .

Тернарний сульфід  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  утворюється на квазібінарному перерізі  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  та плавиться конгруентно при  $948^\circ\text{C}$  [11, 12].  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  володіє вузькою областю гомогенності [11]. При температурі  $230^\circ\text{C}$   $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  зазнає структурного фазового переходу  $\text{Pna}2_1 \rightarrow \text{F-43m}$  [11, 12]. Низькотемпературна модифікація нтм- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (рис. 1) кристалізується у примітивній ромбічній комірці, ПГ  $\text{Pna}2_1$  з параметрами ґратки  $a = 15.149$  Å,  $b = 7.476$  Å,  $c = 10.589$  Å,

$Z = 4$  [1, 13]. Основним структурним елементом нтм- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  є деформовані тетраедри  $[\text{GeS}_4]$ . Всі атоми у ромбічній структурі нтм- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  займають позиції Вікофа 4a із фактором заповнення позиції рівним 1.



**Рис. 1.** Елементарна комірка нтм- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  [13]. Візуалізація за допомогою VESTA 3.5.4 [14].

Високотемпературна модифікація втм- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  кристалізується у гранцетрованій кубічній комірни, ПГ F-43m з параметри ґратки 10.70 Å [12].

У роботі [9, 10] повідомляється, що нанокристали  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  проявляють електрокаталітичну активність. Авторами [15] вказується, що  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  може проявляти нелінійно оптичні властивості в ІЧ області.

Метою даної роботи є розробка близьких до оптимальних умов вирощування монокристалів  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  методом спрямованої кристалізації з розплаву.

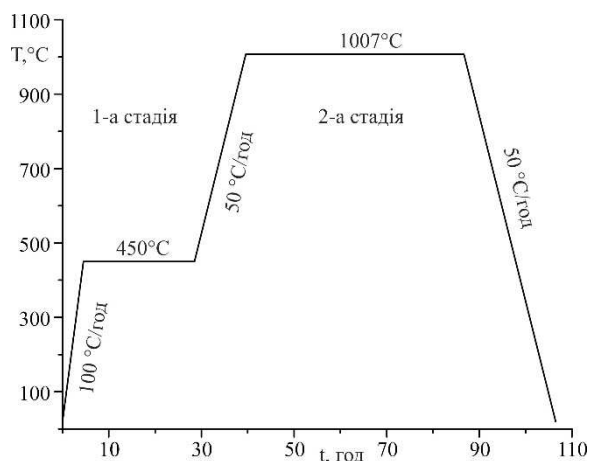
### Експериментальна частина

Полікристалічний сплав  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  синтезували сплавленням елементарних компонентів: Ag (99.995%), Ge (99.9999%) та S (99.999%) у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах. Синтез  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  здійснено двостадійним однотемпературним методом деталі якого представлені на рис. 2.

Ідентифікацію одержаного сплаву здійснювали з використанням методів диференційного термічного (ДТА, термопари типу S, швидкість нагріву 700°C/годину) та рентгенівського фазового аналізу (РФА, ДРОН-4-07, CuK $\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр,  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ , експозиція 1 с).

### Результати та їх обговорення

Температурна поведінка сплаву надає важливу інформацію, необхідну для встановлення оптимального температурного режиму вирощування монокристалу  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Крива нагріву  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (рис. 3) характеризується наявністю двох ендотермічних ефектів, що відповідають процесу фазового переходу нтм- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 \rightarrow$  втм- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , 227°C та процесу плавлення втм- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{тв}) \rightarrow \text{L}$ , 958°C. Різкий екзотермічний ефект на кривій охолодження  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  вказує на високу швидкість кристалізації розплаву, що є сприятливою умовою для одержання монокристалів спрямованою кристалізацією.

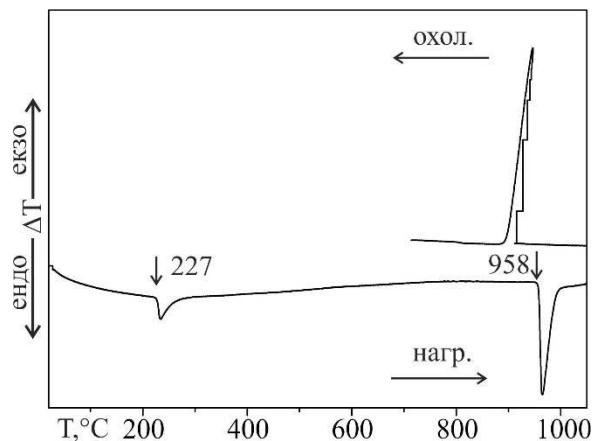


**Рис. 2.** Режим двостадійного синтезу  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .

Фазовий аналіз одержаного сплаву вказує на однофазність синтезованого зразку. Вирощування монокристалу  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  здійснювали з використанням методу спрямованої кристалізації з розплаву у двохзонних печах опору. Процес росту відбувався у вакуумованих (0.13 Па) конічних кварцових ампулах.

Результати ДТА були використані для підбору режиму росту  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .

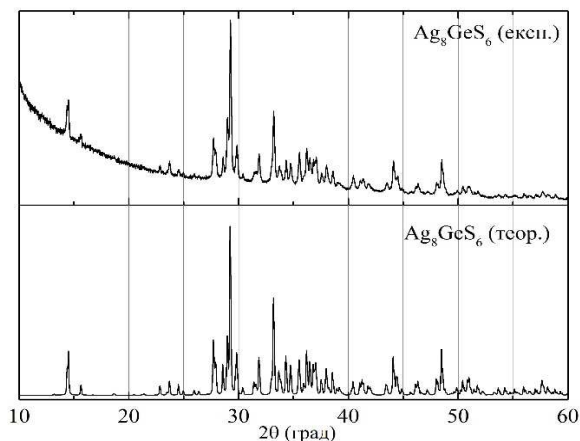
Температура зони розплаву становила 1007°C, при цій температурі розплав витримувався протягом 24 годин. Подальше формування монокристалічного зародку протягом 48 годин відбувалось у нижній конусоподібній частині ампули.

Рис. 3. Крива нагріву  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .

Переміщення межі розподілу розплавленого кристал здійснювали з швидкістю 0.5 мм/годину. Відпал монокристалу  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  здійснювали при температурі 637°C протягом 72 годин. Охолодження до кімнатної температури здійснювали із швидкістю 5°C/годину. В результаті одержано монокристал  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  темно сірого кольору з металевим блиском довжиною ~ 30 мм та діаметром 12 мм (рис. 4). Монокристалічний  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  володіє середнім ступенем спайності.

Рис. 4. Монокристал  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  вирощений методом спрямованої кристалізації.

Одержаний монокристал  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  досліджено методом РФА. Експериментальна дифрактограма (рис. 5) містить лише одну систему рефлексів, що відповідає ромбічній сингонії. Таким чином вирощений  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  кристалізується у низькотемпературній модифікації.

Рис. 5. Порівняння дифрактограми вирощеного  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (експ.) та розрахованої за літературними даними дифрактограми  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (теор.).

Використовуючи EXPO 2014 [15] розраховано параметри елементарної комірки нтм- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , що становлять  $a = 15.147 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.469 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.584 \text{ \AA}$ .

## Висновки

Методом спрямованої кристалізації з розплаву вирощено якісний монокристал  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  довжиною ~ 30 мм та діаметром 12 мм. Режим росту підбирали на основі результату ДТА. Одержаний монокристалічний зразок є однофазним, що підтверджується результатами РФА.

## Список використаних джерел

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.

5. Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K., Nickel V., Kong S. - T., Reiner C.  $\text{Li}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X: Cl, Br, I): possible three-dimensional diffusion pathways for lithium ions and temperature dependence of the ionic conductivity by impedance measurements. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011, 637, 1287–1294. Doi: 10.1002/zaac.201100158.
6. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today*, 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
7. 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  $\text{Ag}_9\text{AlSe}_6$ . *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1800030. Doi: 10.1002/aenm.201800030.
8. 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  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ . *Chem. Mater.* 2017, 29(11), 4833–4839. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00767.
9. He Q., Qian T., Zai J., Qiao Q., Huang S., Li Y., Wang M. Efficient  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  counter electrode prepared from nanocrystal ink for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*. 2015, 3, 20359–20365. Doi: 10.1039/C5TA05304H.
10. Li Z., Liu C., Zhang X., Zhang Z., Guo W., Shen L., Zhang L., Long Y. An easily prepared  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  nanocrystal and its role on the performance enhancement of polymer solar cells. *Organic Electronics*. 2017, 45, 247–255. Doi: 10.1016/j.orgel.2017.03.029.
11. Олексюк І.Д., Когут Ю.М., Федорчук А.О., Піскач Л.В., Горгут Г.П., Парасюк О.В. Система  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  та кристалічна структура  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ . *Наук. вісник Волин. нац. ун-т ім. Лесі Українки*. 2010, 16, 25–33.
12. Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Rahimoglu E., Mirzoyeva R.J., Babanly M.B. Phase relations in the  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan chemical journal*. 2017, 2, 25–29.
13. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . *Monatsh. Chem.* 1977, 108, 901–913. Doi: 10.1007/BF00898056.
14. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.
15. Gao L., Lee M.-H., Zhang J. Metal-cation substitutions induced the enhancement of second harmonic generation in  $\text{A}_8\text{BS}_6$  (A = Cu, and Ag; B = Si, Ge, and Sn). *New J. Chem.* 2019, 43, 3719–3724. Doi: 10.1039/C8NJ06270F.
16. 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 ARGYRODITE $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$

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

*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,  
artempogodin88@gmail.com*

The mineral  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  is the first compound of a wide class of tetrahedrally close packed phases united by the common name argyrodites. Ternary argyrodites are complex chalcogenides formed on the basis of multi- and single-charged cations. Structural polyhedrons are tetrahedra formed on the basis of a multicharged cation and chalcogens, and the single-charged cations occupy the formed voids. Argyrodites belong to promising solid-state conductors and thermoelectric materials. This work is aimed to develop close to optimal conditions for single crystals growth of  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  by the method of directional crystallization from the melt. The initial  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  alloy was obtained using high purity elementary components by a two-stage single-temperature method. The congruent nature of the melting of  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ( $T_{\text{melt}} = 958^\circ\text{C}$ ) and the passage of the structural phase transition  $\text{Pna}2_1 \rightarrow \text{F-43m}$  at a temperature of  $227^\circ\text{C}$  was confirmed by the DTA method. The  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  single crystal was grown from the melt by directional crystallization method. The growth regime of  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  was selected taking into account the nature of the thermal behavior of the compound based on DTA data.

The grown single crystal of  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  is ~ 30 mm long and 12 mm in diameter and has a medium degree of cleavage. According to the results of XRD analysis, it was established that the obtained single crystalline sample of  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  is single-phase and crystallizes by low-temperature modification  $\text{SG Pna}2_1$  with following lattice parameters:  $a = 15.147 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.469 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.584 \text{ \AA}$ .

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

#### References

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K., Nickel V., Kong S. - T., Reiner C.  $\text{Li}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}: \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): possible three-dimensional diffusion pathways for lithium ions and temperature dependence of the ionic conductivity by impedance measurements. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011, 637, 1287–1294. Doi: 10.1002/zaac.201100158.
6. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today*, 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
7. 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  $\text{Ag}_9\text{AlSe}_6$ . *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1800030. Doi: 10.1002/aenm.201800030.
8. 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  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ . *Chem. Mater.* 2017, 29(11), 4833–4839. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00767.
9. He Q., Qian T., Zai J., Qiao Q., Huang S., Li Y., Wang M. Efficient  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  counter electrode prepared from nanocrystal ink for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3, 20359–20365. Doi: 10.1039/C5TA05304H.
10. Li Z., Liu C., Zhang X., Zhang Z., Guo W., Shen L., Zhang L., Long Y. An easily prepared  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  nanocrystal and its role on the performance enhancement of polymer solar cells. *Organic Electronics.* 2017, 45, 247–255. Doi: 10.1016/j.orgel.2017.03.029.
11. Olekseiuk I.D., Kohut Yu.M., Fedorchuk A.O., Piskach L.V., Horhut H.P., Parasiuk O.V. Systema  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  та кристалічна структура  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ . *Nauk. visnyk Volyn. nats. un-t im. Lesi Ukrainky.* 2010, 16, 25–33 (in Ukr.).
12. Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Rahimoglu E., Mirzoyeva R.J., Babanly M.B. Phase relations in the  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan chemical journal.* 2017, 2, 25–29.
13. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . *Monatsh. Chem.* 1977, 108, 901–913. Doi: 10.1007/BF00898056.
14. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.
15. Gao L., Lee M.-H., Zhang J. Metal-cation substitutions induced the enhancement of second harmonic generation in  $\text{A}_8\text{BS}_6$  ( $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ). *New J. Chem.* 2019, 43, 3719–3724. Doi: 10.1039/C8NJ06270F.
16. 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.