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 ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33)

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

Тернарні аргіродити срібла проявляють широкий спектр властивостей та відносять до перспективних твердотільних провідників, термоелектриків, фотовольтаїчних та нелінійно-оптичних матеріалів. Це забезпечується особливістю кристалічної структури аргіродитів, що поєднує жорстку аніонну та розупорядковану катіонну підрешітку. Дана робота присвячена розробці режиму вирощування якісних монокристалічних зразків твердих розчинів на основі фосфор-вмісного аналогу аргіродиту $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33) методом спрямованої кристалізації з розплаву. Полікристалічні сплави твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33) одержували з попередньо синтезованих Ag_7PS_6 та Ag_8GeS_6. Синтез проводили одностадійним однотемпературним методом при максимальній температурі 1010°C. Фазовий склад сплавів встановлювали методом РФА. Фазовий аналіз одержаних полікристалічних сплавів не виявив рефлексів домішкових фаз. Результати термічних досліджень сплавів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ використані для розробки технологічного режиму вирощування монокристалів. Вирощування монокристалів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ здійснювали з розплаву методом спрямованої кристалізації. В результаті проведеного дослідження одержано якісні монокристали твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33). За результатами РФА встановлено, що твердий розчин складу $Ag_{7.1}(P_{0.9}Ge_{0.1})S_6$ кристалізується у примітивній кубічній комірці ПГ $P2_13$, а тверді розчини $Ag_{7.25}(P_{0.75}Ge_{0.25})S_6$ та $Ag_{7.33}(P_{0.67}Ge_{0.33})S_6$ кристалізується у метастабільній за кімнатної температури високотемпературній модифікації з ПГ F-43m.

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

Тернарні срібло-вмісні халькогеніди володіють значним різноманіттям складів та структурних типів [1]. Незважаючи на різний склад, координаційне оточення та інколи принципово різні структури даних фаз, спільним для них є велика кількість кристалографічних позицій, часткова заповнюваність позицій та відносно слабкий зв'язок Ag-халькоген. Результатом структурного розупорядкування Ag-підгратки у даних фазах є наявність високої іонної провідності, аномально низької теплопровідності, менші значення ширини забороненої зони [2-4]. Тому ряд срібло-вмісних халькогенідів є перспективними твердотільними іонними провідниками [2, 5], термоелектриками [3, 6, 7], можливими елементами перетворення сонячної енергії та як нелінійні оптичні матеріали [8, 9].

Серед складних халькогенідів варто відмітити сімейство сполук, що називаються аргіродити, а першим представником цієї групи є мінерал аргіродит – Ag_8GeS_6. Тернарні фази групи аргіродитів описуються загальною формулою $Me_{12-n}E^{n+}X_6$. Структура тернарних аргіродитів побудована на основі багатозарядного катіону ($E^{n+} = Al^{3+}$, Ga^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, P^{5+}) тетраедрично координованого халькогенами ($X^{2-} = S^{2-}$, Se^{2-}, Te^{2-}). Утворені таким чином пустоти зайняті одновалентним металом ($Me = Li^+$, Cu^+, Ag^+). Результатом є співіснування жорсткого аніонного каркасу, утвореного на основі аніонів та мультивалентих катіонів, і розупорядкованої катіонної підгратки [10-12]. Типовим для тернарних аргіродитів є наявність структурного фазового переходу із низько температурної (НТ-) у високо температурну (ВТ-) модифікацію [3]. Це супроводжується зростанням можливих кристалографічних позицій одновалентного металу у межах незмінного жорсткого аніонного каркасу.

© Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П.
DOI: 10.24144/2414-0260.2022.2.5-9

Варто відзначити, що НТ-модифікація належать до однієї з трьох примітивних комірок – $P2_13$, $Pna2_1$, $Pmn2_1$, а ВТ-модифікація до гранецентрованої F-43m [3, 10], однак у всіх них зберігається подібний мотив кристалічної структури [10]. Близькі параметри гратки [10] та подібний мотив структури аргіродитів зумовлюють високу імовірність утворення широких областей гомогенності у системах за їх участю.

Дана робота присвячена розробці режиму вирощування якісних монокристалічних зразків твердих розчинів на основі фосфор-вмісного аналогу аргіродиту $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33) методом спрямованої кристалізації з розплаву.

Експериментальна частина

Полікристалічні сплави $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33) одержували з попередньо синтезованих Ag_7PS_6 та Ag_8GeS_6. Тернарні сульфіди були синтезовані у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах сплавлянням елементарних компонентів: Ag (99.995%), P (99.9999%), Ge (99.9999%) та S (99.999%) згідно методик [13, 14]. Синтез сплавів $Ag_{7-x}(P_xGe_{1-x})S_6$ здійснено одностадійним однотемпературним методом. Максимальна температура синтезу становила 1010°C (витримка 48 год) з подальшим повільним охолодженням до кімнатної температури.

Для встановлення фазового складу та визначення кристалічної структури зразків використано рентгенівський фазовий аналіз (РФА, ДРОН-4-07, CuKα-випромінювання, Ni-фільтр, Δ2Θ=0.02°, експозиція 1 с). Температури фазових перетворень у зразках визначали методом диференційного термічного аналізу (ДТА, термопари типу S, швидкість нагріву 12°C/хв).

Результати та їх обговорення

НТ-модифікація Ag_7PS_6 кристалізується у примітивній кубічній комірці ПГ $P2_13$ з параметрами комірки 10.392 Å, Z = 4 [13]. НТ-модифікація аргіродиту Ag_8GeS_6 кристалізується у орторомбічній сингонії, ПГ $Pna2_1$ з параметрами гратки: a = 15.147 Å, b = 7.469 Å, c = 10.584 Å, Z = 4 [14]. ВТ-модифікації обох тернарних сульфідів кристалізуються у кубічній сингонії з ПГ F-43m [15, 16]. Фазовий аналіз одержаних полікристалічних сплавів не виявив рефлексів домішкових фаз та вказує на повноту проходження синтезу.

Сполуки Ag_7PS_6 (801°C) та Ag_8GeS_6 (958°C) характеризуються конгруентним характером плавлення [13, 14], тому для вирощування кристалів обрано метод спрямованої кристалізації з розплаву.

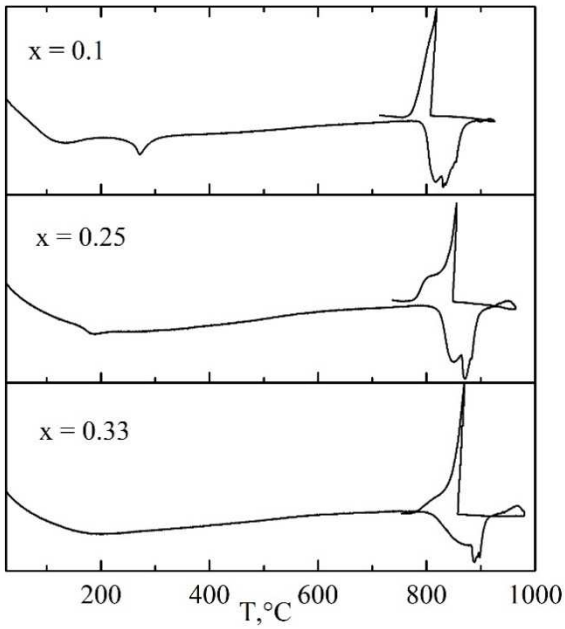

Рис. 1. Криві ДТА синтезованих зразків твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$.

Результати термічних досліджень (рис. 1) використані для розробки технологічного режиму вирощування монокристалів, що наведені у табл. 1. Вирощування монокристалів здійснювали у двозонних печах опору. Ріст монокристалів проводили у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах конічної форми.

Таблиця 1. Технологічні умови вирощування монокристалів зразків $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$

Склад	Зона розплаву		Зона відпалу	
x	T, °C	τ, год	T, °C	τ, год
0.1	880	24	530	120
0.25	915	24	550	120
0.33	935	24	555	120

Формування монокристалічних зародків $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33) у нижній конусоподібній частині ампули відбувалось протягом 48 год. Переміщення фронту кристалізації проводили з швидкістю

0.5 мм/год. Охолодження до кімнатної температури здійснювали із швидкістю 5°С/год.

Вирощені монокристали твердих розчинів $Ag_{7-x}(P_xGe_{1-x})S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33) були темно-сірого кольору з металевим блиском довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм. Усі одержані монокристали досліджували методом порошкового РФА (рис. 2). На дифрактограмі твердого розчину $Ag_{7.1}(P_{0.9}Ge_{0.1})S_6$ знайдено лише одну систему рефлексів, що відповідає примітивній кубічній комірці ПГ $P2_13$. Тверді розчини складу $Ag_{7.25}(P_{0.75}Ge_{0.25})S_6$ та $Ag_{7.33}(P_{0.67}Ge_{0.33})S_6$ кристалізується у метастабільній за кімнатної температури високотемпературній модифікації з ПГ F-43m.

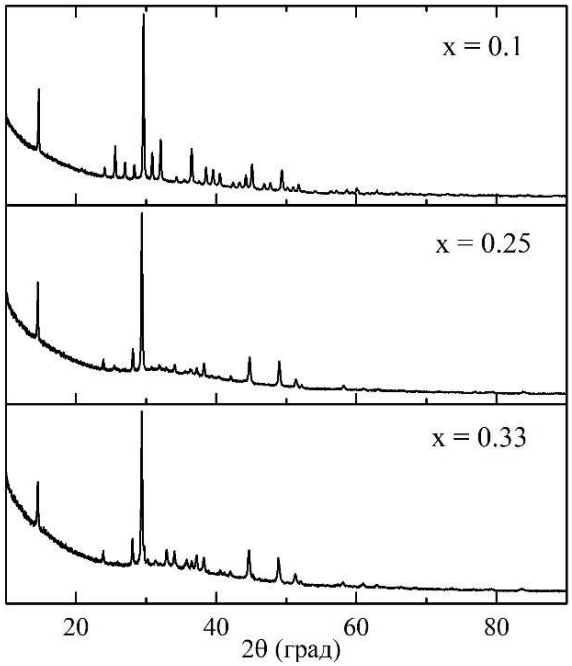

Рис. 2. Експериментальні дифрактограми монокристалів твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$.

Використовуючи програму EXPO 2014 [17, 18] встановлено кристалічну структуру та розраховано параметри елементарної комірки твердих розчинів $Ag_{7-x}(P_xGe_{1-x})S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33). Параметри комірки твердих розчинів становлять: 10.4289 Å (x = 0.1), 10.5090 Å (x = 0.25) та 10.5137 Å (x = 0.33) відповідно.

Висновки

Здійснено синтез полікристалічних зразків твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33). Одержані сплави досліджували методами РФА та ДТА. На основі отриманих даних здійснено розробку технологічних умов вирощування монокристалів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$. Методом спрямованої кристалізації з розплаву вирощено монокристали твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33) довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм. Встановлено кристалічні структури вирощених складів твердих розчинів.

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

Список використаних джерел

1. Bindi L., Biagioni C. A crystallographic excursion in the extraordinary world of minerals: the case of Cu- and Ag-rich sulfosalts. *Acta Crystallographica Section B.* 2018, 74(6), 527–538. Doi: 10.1107/S2052520618014452.
2. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the Ag_6PS_5X and the Cu_6PSe_5X (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
3. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today.* 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
4. Stroyuk O., Raevskaya A., Gaponik N. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals. *Chemical Society Reviews*. 2018, 47, 5354–5422. Doi: 10.1039/C8CS00029H.
5. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors Ag_7XY_5Z (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.
6. Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y., Day T.W., Zeie 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, 4833–4839. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00767.
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 Ag_9AlSe_6. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1800030. Doi: 10.1002/aenm.201800030.
8. He Q., Qian T., Zai J., Qiao Q., Huang S., Li Y., Wang M. Efficient Ag_8GeS_6 counter electrode prepared from nanocrystal ink for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3, 20359–20365. Doi: 10.1039/C5TA05304H.

9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Kranjcec M., Desnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. Raman scattering studies of Cu_6PS_5Hal (Hal=Cl, Br, I) fast-ion conductors. *Solid State Ionics*. 1997, 95, 221–225. Doi: 10.1016/S0167-2738(96)00477-8.
13. 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.
14. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Поп М.М. Вирощування монокристалів 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.
15. 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.
16. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Gagalovska O.P. The Ag_2S–HgS–GeS_2 system at 670 K and the crystal structure of the Ag_2HgGeS_4 compound. *Journal of Alloys and Compounds.* 2002, 336(1–2), 213–217. Doi: 10.1016/S0925-8388(01)01904-1.
17. Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Rizzi R. EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution. *J. Appl. Crystallogr*. 1999, 32, 339–340. Doi: 10.1107/S0021889898007729.
18. 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 OF $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33) SOLID SOLUTIONS

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

Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Pidhirna str. 46;
e-mail: mfilep23@gmail.com

Ternary silver argyrodites exhibit a wide range of properties and are classified as promising solid-state conductors, thermoelectrics, photovoltaic and nonlinear optical materials. This is ensured by the peculiarity of the crystal structure of argyrodites, which combines a rigid anionic and a disordered cationic sublattice. This work is devoted to the development of a technological regime for growing high-quality single-crystalline samples of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33) solid solutions by the method of directed crystallization from the melt. Polycrystalline alloys of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ (x = 0.1; 0.25; 0.33) solid solution were obtained from previously synthesized ternary Ag_7PS_6 and Ag_8GeS_6. The synthesis was carried out by a single-stage and single-temperature method at a maximum temperature of 1010°C. The phase composition of the synthesized alloys was determined by the XRD method. Phase analysis of the obtained polycrystalline alloys did not reveal reflections of impurity phases. The results of thermal studies of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ alloys were used to develop a technological regime for single crystals growth. $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ single crystal was grown from the melt by the directional crystallization method. As a result of the research, high-quality single crystals of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ solid solutions (x = 0.1; 0.25; 0.33) were obtained. According to the results of X-ray diffraction, it was established that the solid solution of the composition $Ag_{7.1}(P_{0.9}Ge_{0.1})S_6$ crystallizes in the primitive cubic cell of SG $P2_13$, and the solid solutions $Ag_{7.25}(P_{0.75}Ge_{0.25})S_6$ and

$Ag_{7.33}(P_{0.67}Ge_{0.33})S_6$ crystallizes in a metastable at room temperature high-temperature modification with SG F-43m.

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

References

1. Bindi L., Biagioni C. A crystallographic excursion in the extraordinary world of minerals: the case of Cu- and Ag-rich sulfosalts. *Acta Crystallographica Section B*. 2018, 74(6), 527–538. Doi: 10.1107/S2052520618014452.
2. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the Ag_6PS_5X and the Cu_6PSe_5X (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
3. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Mater. Today.* 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
4. Stroyuk O., Raevskaya A., Gaponik N. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals. *Chemical Society Reviews*. 2018, 47, 5354–5422. Doi: 10.1039/C8CS00029H.
5. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors Ag_7XY_5Z (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.
6. Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y., Day T.W., Zeie 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, 4833–4839. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00767.
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 Ag_9AlSe_6. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1800030. Doi: 10.1002/aenm.201800030.
8. He Q., Qian T., Zai J., Qiao Q., Huang S., Li Y., Wang M. Efficient Ag_8GeS_6 counter electrode prepared from nanocrystal ink for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3, 20359–20365. Doi: 10.1039/C5TA05304H.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Kranjcec M., Desnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. Raman scattering studies of Cu_6PS_5Hal (Hal=Cl, Br, I) fast-ion conductors. *Solid State Ionics*. 1997, 95, 221–225. Doi: 10.1016/S0167-2738(96)00477-8.
13. 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. Seriia «Khimiia»*. 2022, 47(1), 28–32 (in Ukr.). Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28-32.
14. 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. Seriia «Khimiia»*. 2022, 47(1), 53–57 (in Ukr.). Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.29-34.
15. 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.
16. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Gagalovska O.P. The Ag_2S–HgS–GeS_2 system at 670K and the crystal structure of the Ag_2HgGeS_4 compound. *Journal of Alloys and Compounds.* 2002, 336(1–2), 213–217. Doi: 10.1016/S0925-8388(01)01904-1.
17. Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Rizzi R. EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32, 339–340. Doi: 10.1107/S0021889898007729.
18. 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.