

УДК 546.571+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., Чундак С.Ю., д.х.н., проф.,
Кайла М.І., к.фіз-мат.н., пров. фах., Скубенич К.В., к.фіз-мат.н., с.н.с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО Ag_8GeS_6

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

Сполуки структури аргіродиту завдяки одночасному співіснуванню «жорсткого» аніонного каркасу та розупорядкованої катіонної підрешітки володіють високими значеннями іонної провідності у твердому стані. У зв'язку з цим аргіродити відносяться до перспективних суперіонних матеріалів для використання у якості робочого елемента твердотільних акумуляторів. У даній роботі представлено результати дослідження електрофізичних параметрів монокристалу Ag_8GeS_6 вирощеного методом спрямованої кристалізації з розплаву. Методом РФА встановлено, що вирощений монокристал Ag_8GeS_6 кристалізується у низькотемпературній орторомбічній модифікації з параметри елементарної комірки: $a = 15.147 \text{ \AA}$, $b = 7.469 \text{ \AA}$, $c = 10.584 \text{ \AA}$. На орієнтованій по площині (011) монокристалічній пластині Ag_8GeS_6 методом імпедансної спектроскопії здійснено дослідження частотної (10 Гц – 0.3 МГц) та температурної (20 – 110°C) залежності електропровідності. На частотних залежностях загальної електропровідності Ag_8GeS_6 спостерігається зростання значень загальної електропровідності із зростанням частоти, що є типовими для змішаних іонно-електронних провідників. Визначено, що загальна провідність монокристалу Ag_8GeS_6 становить $3.82 \times 10^{-5} \text{ См/см}$, а енергія активації – 0.728 eВ.

Ключові слова: аргіродити; монокристали; електрична провідність; фазовий аналіз.

Аргіродити – складні халькогеніди р-елементів із загальною формулою $\text{A}_{[(12-n-y)]}\text{BX}_{(6-y)}\text{Y}_y$, (де А – Li^+ , Ag^+ ; В = Si^{4+} , P^{5+} ; X – S^{2-} , Se^{2-} ; Y = Cl, Br, I), що характеризуються подібною кристалічною структурою на основі тетраедричної щільної упаковки [1-3]. Типовим для представників класу аргіродитів є співіснування «жорсткого» каркасу сформованого на основі багатозарядного катіону та розупорядкованої підрешітки однозарядного катіону. Розупорядкованість катіонної підрешітки забезпечується значною кількістю еквівалентних позицій із частковим заповненням ($KЗП < 1$) [1-4].

Для сполук зі структурою аргіродиту, типовим є відносно високі значення іонної провідності у твердому стані, що обумовлює належність аргіродитів до перспективних суперіонних матеріалів [4-6].

Варто зазначити, що срібло-вмісні аргіродити поряд з високими значення іонної

провідності характеризуються високою стійкістю до гідролізу [2, 6-8]. Тому, метою даної роботи є дослідження електричних властивостей тернарного аргіродиту Ag_8GeS_6 .

Сполука Ag_8GeS_6 плавиться конгруентно при 958°C та зазнає поліморфного перетворення при 227°C [9,10].

Стабільна нижче 227°C низькотемпературна модифікація (НТ)- Ag_8GeS_6 відноситься до орторомбічної сингонії, ПГ $\text{Pna}2_1$ з параметрами комірки $a = 15.149 \text{ \AA}$, $b = 7.476 \text{ \AA}$, $c = 10.589 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [10,11]. Вище 227°C утворюється кубічна високотемпературна модифікація (ВТ) Ag_8GeS_6 , ПГ F-43m , $a = 10.70 \text{ \AA}$ [9].

Експериментальна частина

Вирощування монокристалу Ag_8GeS_6 здійснювали згідно технологічного режиму описаного у роботі [10]. З огляду на конгруентний характер плавлення Ag_8GeS_6

виращування проводили спрямованою кристалізацією з розплаву. Одержаний монокристал Ag_8GeS_6 має лінійні розміри $l \sim 3.0$ см та $d \sim 1.2$ см.

Ідентифікацію одержаного монокристалу здійснювали методом рентгенівського фазового аналізу (РФА, ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni -фільтр, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, експозиція 0.5 та 1 с) та диференційного термічного (ДТА, термопари типу S, швидкість нагріву $700^\circ\text{C}/\text{год}$) аналізів.

Результати

Співставлення експериментальної та розрахованої за літературними [9,11] даними

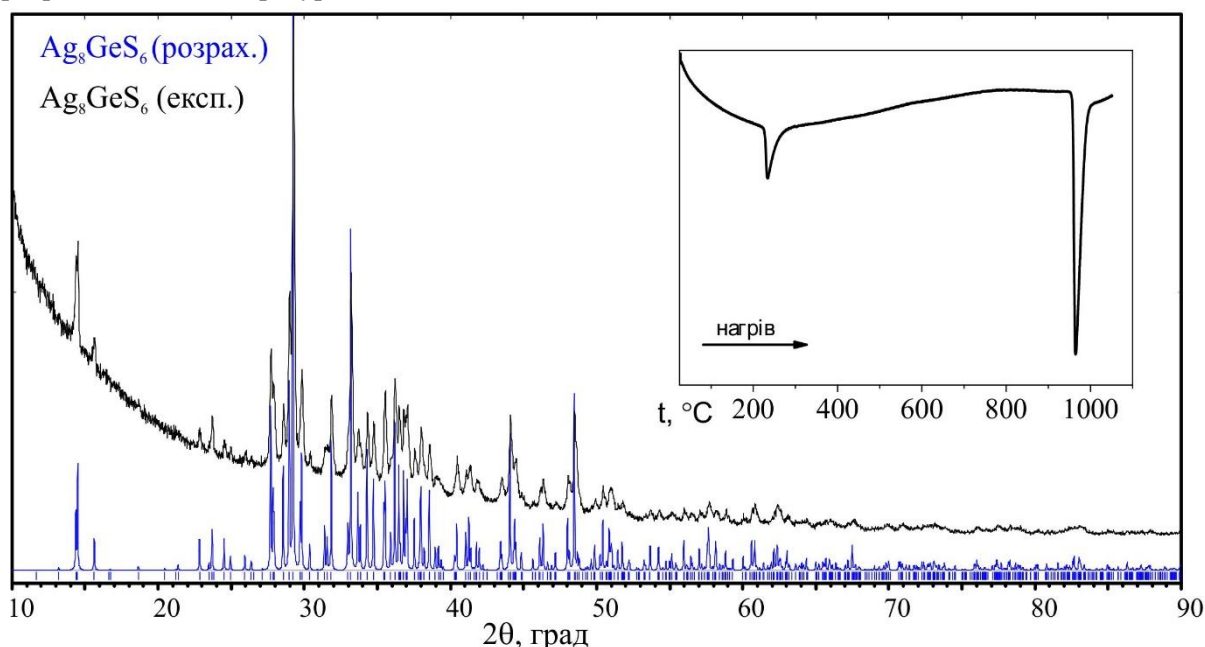


Рис. 1. Експериментальна (експ.) та розрахована (розрах.) за літературними даними [9,11] дифрактограми Ag_8GeS_6 , на вставці – крива нагріву ДТА вирощеного монокристалу Ag_8GeS_6 .

Оскільки монокристал $\text{HT-Ag}_8\text{GeS}_6$ характеризується середнім ступенем спайності [10], то монокристалічну пластину одержано вирізуванням зразку паралельно одному з природніх сколів монокристалу.

Орієнтацію монокристалічної пластини встановлено методом РФА (Рис.2). На одержаній дифрактограмі спостерігається наявність п'яти дифракційних рефлексів, що відповідають площинам (011), (022) ... (055). Це підтверджує, що досліджувана пластинка Ag_8GeS_6 зорієнтована по площині (011). Розміщення площини у елементарній комірці представлено на Рис.3.

дифрактограми (Рис.1) вказує на наявність однієї системи рефлексів, що відповідає низькотемпературній орторомбічній модифікації Ag_8GeS_6 . Додаткові дифракційні піки, що належать іншим фазам не спостерігаються. Одержана дифрактограма проіндексована за допомогою програми EXPO 2014 [12]. Розраховані параметри елементарної комірки нтм- Ag_8GeS_6 становлять $a = 15.147 \text{ \AA}$, $b = 7.469 \text{ \AA}$, $c = 10.584 \text{ \AA}$.

На кривій нагріву Ag_8GeS_6 (вставка до рис.1) спостерігаються два ендотермічні ефекти, що підтверджують утворення $\text{HT-Ag}_8\text{GeS}_6$ (227°C) з його подальшим плавленням (958°C).

В подальшому, дана монокристалічна пластинка була підготовлена для вимірювання електропровідності. Методом хімічного осадження з розчину, було нанесено золоті контакти на паралельні поверхні зразку.

Дослідження частотної (10 Гц – 0.3 МГц) та температурної (20 – 110°C) залежності електропровідності здійснено методом імпедансної спектроскопії з використанням високоточного LCR метра AT 2818.

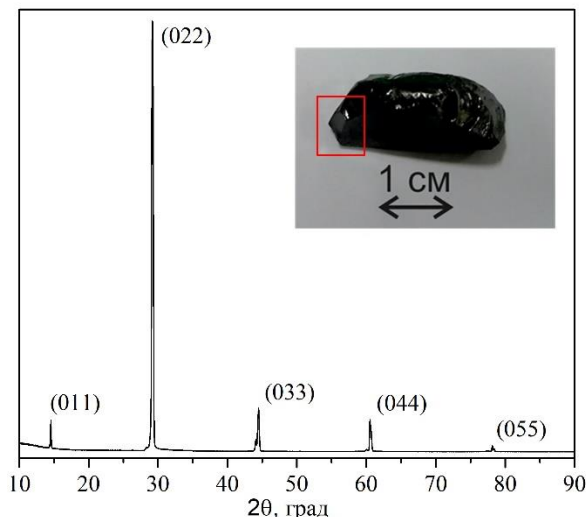


Рис.2. Дифрактограма поверхні природнього сколу Ag_8GeS_6 , на вставці зображено розміщення досліджуваної монокристалічної пластини.

На частотних залежностях загальної електропровідності Ag_8GeS_6 спостерігається зростання значень загальної

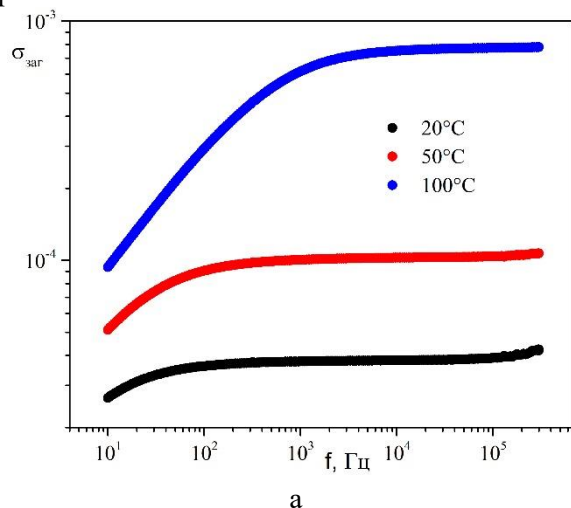


Рис.4. Частотні (а) та температурні (б) залежності загальної електропровідності монокристалічного Ag_8GeS_6 .

Загальна провідність монокристалів Ag_8GeS_6 визначена при 20°C становить 3.82×10^{-5} См/см. Із підвищенням температури до 110°C спостерігається зростання значень загальної провідності у 10^2 разів до рівня 1.12×10^{-3} См/см.

Для визначення енергії активації E_a побудовано залежність електропровідності від температури $\ln \sigma = f(1/T)$ (Рис 4.б). Температурна залежність загальної електропровідності в арреніусовських координатах є лінійною, що вказує на термоактиваційний характер електричної провідності у монокристалічного Ag_8GeS_6 .

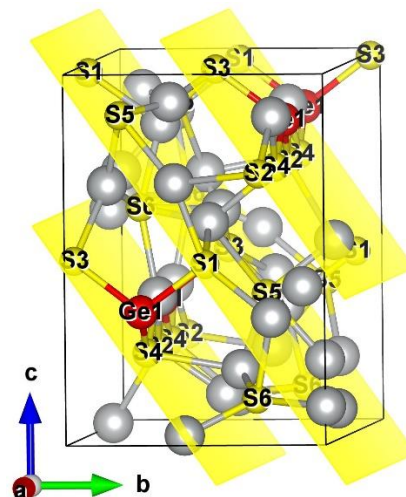
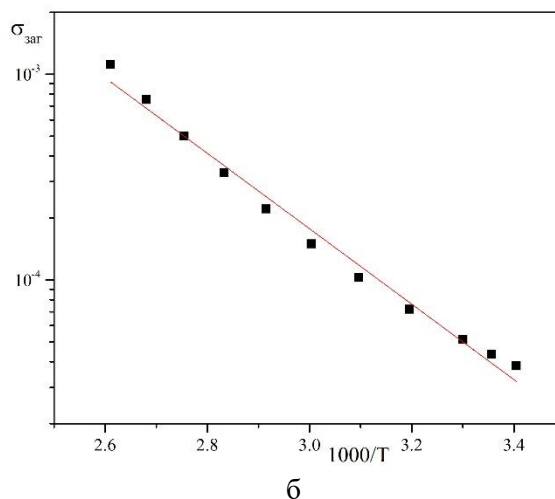


Рис.3. Елементарну комірку Ag_8GeS_6 зображенням сімейства площин (001).

електропровідності із зростанням частоти, що є типовими [13] для змішаних іонно-електронних провідників (Рис.4.а).



На основі побудованого графіку встановлено енергію активації, яка становить $E_a = 0.728$ еВ.

Висновки

Методом спрямованої кристалізації з розплаву вирошено монокристал Ag_8GeS_6 . На орієнтованій та спеціально підготовленій кристалічній пластинці Ag_8GeS_6 здійснено вимірювання частотної та температурної залежності загальної електричної провідності. Загальна провідність

монокристалу Ag_8GeS_6 становить 3.82×10^{-5} См/см, а енергія активації – 0.728 еВ.

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

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. 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(1-2), 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
3. Deiseroth H.-J., Kong S.-T., Eckert H., Vannahme J., Reiner C., Zaiss T., Schlosser M. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008, 47(4), 755–758. Doi: 10.1002/anie.200703900.
4. 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.2005.220.2.281.59142.
5. Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K., Nickel V., Kong S.-T., Reiner C. Li_7PS_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. 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.
7. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R., Stoneman M.R. Electrical properties of the $\text{Ag}_6\text{PSe}_5\text{X}$ (X=Cl, Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004, 65, 1011–1014. Doi: 10.1016/j.jpcs.2003.10.060.
8. Малаховська Т.О., Погодін А.І., Філеп М.Й., Поп М.М., Шендер І.О., Кохан О.П., Жукова Ю.П., Студеняк Я.І., Сусліков Л.М. Отримання та властивості керамічних матеріалів у системі $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2022, 2(48), 16–22. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.16-22.
9. Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Rahimoglu E., Mirzoyeva R.J., Babanly M.B. Phase relations in the Cu_8GeS_6 – Ag_8GeS_6 system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan chemical journal.* 2017, 2, 25–29.
10. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Поп М.М. Вирощування монокристалів аргіродиту Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2022, 1(47), 53–57. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.53-57.
11. Eulenberg G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6 . *Monatsh. Chem.* 1977, 108, 901–913. Doi: 10.1007/BF00898056.
12. 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.
13. Huggins R.A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. *Ionics.* 2002, 8, 300–313. Doi: 10.1007/BF02376083.

Стаття надійшла до редакції: 07.06.2023.

ELECTRICAL PROPERTIES INVESTIGATION OF Ag_8GeS_6 SINGLE CRYSTAL

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

*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,
e-mail: mykhaylo.filep@uzhnu.edu.ua*

The compounds of the argyrodite structure have high conductivity values in the solid state due to the simultaneous coexistence of a "rigid" anionic framework and disordered cationic sublattice. In this regard, argyrodites are considered to be promising superionic materials for use as a working element of solid-state batteries. This work presents the results of the study of the electrophysical parameters of Ag_8GeS_6 single crystal grown by directional crystallization from the melt technique. It

was found by the XRD method that the grown Ag_8GeS_6 single crystal crystallizes in a low-temperature orthorhombic modification with unit cell parameters: $a = 15.147 \text{ \AA}$, $b = 7.469 \text{ \AA}$, $c = 10.584 \text{ \AA}$. The frequency (10 Hz - 0.3 MHz) and temperature (20 - 110°C) dependence of the electrical conductivity was studied on a single crystal plate of Ag_8GeS_6 oriented in the (011) plane by impedance spectroscopy. The frequency dependence of the total electrical conductivity of Ag_8GeS_6 shows an increase in the total electrical conductivity with increasing frequency, which is typical for mixed ionic-electronic conductors. It was determined that the total conductivity of the Ag_8GeS_6 single crystal is $3.82 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, and the activation energy is 0.728 eV.

Keywords: argyrodites; single crystals; electrical conductivity; 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. 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(1-2), 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
3. Deiseroth H.-J., Kong S.-T., Eckert H., Vannahme J., Reiner C., Zaiss T., Schlosser M. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008, 47(4), 755–758. Doi: 10.1002/anie.200703900.
4. 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.
5. Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K., Nickel V., Kong S.-T., Reiner C. Li_7PS_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. 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.
7. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R., Stoneman M.R. Electrical properties of the $\text{Ag}_6\text{PSe}_5\text{X}$ (X=Cl, Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004, 65, 1011–1014. Doi: 10.1016/j.jpcs.2003.10.060.
8. Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.I., Pop M.M., Shender I.O., Kokhan O.P., Zhukova Yu.P., Studeniak Ya.I., Suslikov L.M. Otrymannia ta vlastyvoli keramichnykh materialiv u systemi $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia.* 2022, 2(48), 16–22. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.16-22 (in Ukr.).
9. Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Rahimoglu E., Mirzoyeva R.J., Babanly M.B. Phase relations in the Cu_8GeS_6 – Ag_8GeS_6 system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan chemical journal.* 2017, 2, 25–29.
10. Pogodin A.I., Filep M.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Pop M.M. Vyroshchuvannia monokystaliv arhirodytu Ag_8GeS_6 . *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia.* 2022, 1(47), 53–57. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.53-57 (in Ukr.).
11. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6 . *Monatsh. Chem.* 1977, 108, 901–913. Doi: 10.1007/BF00898056.
12. Altomare A., Cuocci C., Giovacazzo, 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.
13. Huggins R.A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. *Ionics.* 2002, 8, 300–313. Doi: 10.1007/BF02376083.