

УДК 546.571+546.28+546.221+548.5

<sup>1</sup>Погодін А.І., к.х.н., доц., <sup>1,2</sup>Філеп М.Й., к.х.н., доц., <sup>1</sup>Жукова Ю.П., к.х.н., с.лаб,  
<sup>1</sup>Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с., <sup>1</sup>Кохан О.П., к.х.н., доц.

## ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$

<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000,  
м. Ужгород, вул. Підгірна 46;  
<sup>2</sup>Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, 90202,  
м. Берегово, пл. Кошута, 6;  
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Сполуки, що володіють високою іонною провідністю у твердому стані, так звані суперіоніки, представляють значний інтерес. Такий науковий інтерес обумовлений постійним зростанням потреб щодо електрохімічного зберігання енергії. До перспективних суперіонічних сполук відносяться аргіродити – складні халькогеніди, що формуються на основі двох видів катіонів. У даній роботі представлено результати досліджень щодо вирощування монокристалу  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ . Вирощування монокристалів  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  здійснено у два етапи. Перший етап передбачав синтез полікристалічного сплаву  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  шляхом сплавлення високочистих елементарних компонентів у вакуумованих (0.13 Па) кварцевих ампулах. Методом РФА підтверджено однофазність синтезованої шихти. За результатами термічного аналізу підтверджено конгруентний характер плавлення  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  ( $T_{\text{пл}} = 965^\circ\text{C}$ ) та наявність поліморфізму ( $T_{\text{полім}} = 240^\circ\text{C}$ ). Монокристал  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  одержано спрямованою кристалізацією з розплаву. Режим росту  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  розробляли з врахуванням результатів термічного аналізу. Вирощений монокристал  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  довжиною ~ 30 мм та діаметром 12 мм. Методом РФА встановлено монокристалічність вирощеного зразку. За результатами РФА встановлено, що вирощений монокристал  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  кристалізується низькотемпературній модифікації ПГ  $\text{Pna}2_1$  з параметрами ґратки:  $a = 15.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.54 \text{ \AA}$ .

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

Сполуки, що володіють високою іонною провідністю у твердому стані, так звані суперіоніки, представляють значний інтерес. Так, згідно наукової даних бази Google Академія за останні 10 років «superionic conductors» згадувались у наукових публікаціях понад 16000 разів. Такий науковий інтерес обумовлений постійним зростанням потреб щодо електрохімічного зберігання енергії [1-7]. Серед загального числа публікацій, що стосуються суперіонічних провідників понад 4000 (згідно Google Академія) пов'язані з дослідженням аргіродитів, у якості іонних провідників.

Аргіродити – великий клас тернарних та тетрарних фаз, об'єднаних разом за подібним мотивом побудови кристалічної структури [8-12]. Аргіродити завжди містять два види катіонів – одно- та багатозарядні, що також відображається у загальній формулі  $[\text{Me}_{12-m-x}]^+(\text{E}^{m+}\text{Y}_4^{2-})\text{Y}_{2-x}^{2-}\text{X}_x^-$ , (Me–Li<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>; E–Ge<sup>4+</sup>, Si<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, Y–S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>, Te<sup>2-</sup>; X–Cl, Br, I) [9].

Дані катіони відрізняються різною координацією та формують два типи підґраток. Багатозарядні катіони завжди тетраедрично координовані аніонами і утворюють жорсткий аніонний каркас, а однозарядні катіони розташовуються в утворених між даними тетраедрами пустотах

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

### Експериментальна частина

Вирощування монокристалів  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  здійснювали у два етапи. На першому етапі полікристалічний  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  синтезували сплавленням високочистих елементарних компонентів: Ag (99.995%), Si (99.9999%) та S (99.999%) у вакуумованих (0.13 Па) кварцевих ампулах. Синтез  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  проводили однотемпературним методом у

два етапи: зв'язування елементарної сірки та синтез у розплаві (Рис.1). Для повноти проходження синтезу витримка у розплаві здійснювалась протягом 48 год.

Одержаний полікристалічний сплав  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  досліджували методами диференційного термічного (ДТА, термопарти типу S, швидкість нагріву  $700^\circ\text{C}/\text{год}$ ) та рентгенівського фазового аналізу (РФА, ДРОН-4-07,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр, крок сканування  $\Delta 2\theta=0.02^\circ$ , експозиція 0.5 с). Фазовий аналіз та розрахунок параметрів комірки здійснювали з використанням програми PowderCell2.4 [13].

## Результати

Для розроблення близького до оптимального режиму вирощування якісних монокристалів  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  необхідним є дослідження температурної перевірки сполуки. Для цього термічні дослідження здійснено у обох режимах: як нагріву так і охолодження.

Крива ДТА синтезованого полікристалу  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  представлена на Рис.2. На кривій нагріву  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  спостерігається два ендотермічних ефекти, що відповідають процесу фазового переходу  $\text{HT-Ag}_8\text{SiS}_6 \rightarrow \text{BT-Ag}_8\text{SiS}_6$ ,  $240^\circ\text{C}$  та процесу плавлення  $\text{BT-Ag}_8\text{SiS}_6(\text{тв}) \rightarrow \text{L}$ ,  $965^\circ\text{C}$  [14].

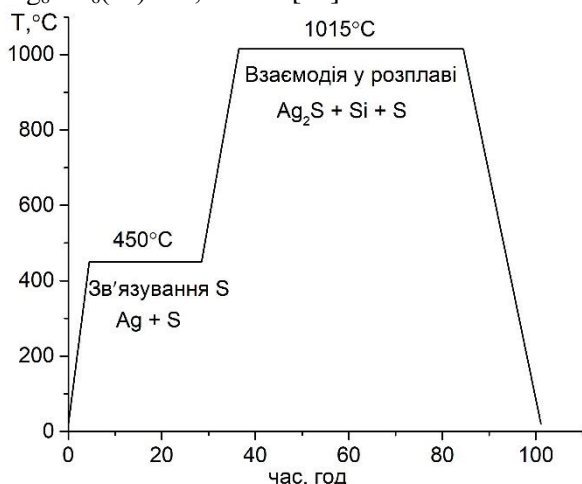


Рис. 1. Етапи синтезу  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$

Дані процеси є оборотними, що відображається у наявності двох екзотермічних ефектів ( $239^\circ\text{C}$  та  $907^\circ\text{C}$ ) на

кривій охолодження. Ефект кристалізації характеризується значним переохолодженням  $\Delta T = 58^\circ\text{C}$ . Це у поєднанні з різким екзотермічним ефектом вказує на високу швидкість кристалізації розплаву  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  та є сприятливою умовою для одержання монокристалів  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  спрямованою кристалізацією.

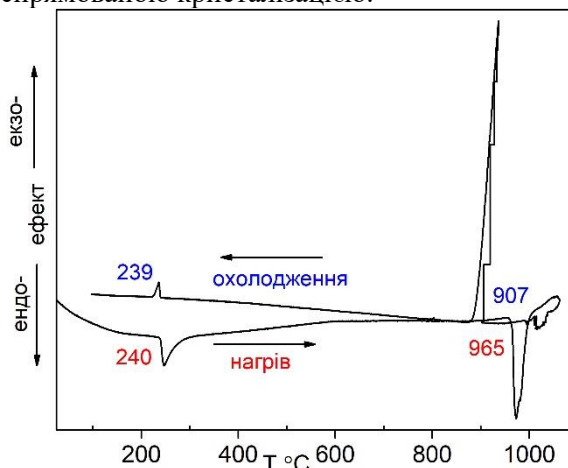


Рис.2. Крива нагріву та охолодження  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$

Дослідження фазового аналізу здійснено методом РФА. Дифрактограма синтезованого  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  не містить рефлексів вихідних компонентів та проміжних бінарних сполук.

Вирощування монокристалу  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  здійснено методом спрямованої кристалізації з розплаву у конічних кварцових ампулах. За результатами ДТА здійснено підбір температур для режиму росту  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ .

Температура зони розплаву встановлена на рівні  $1015^\circ\text{C}$ , що є на  $50^\circ\text{C}$  вища від температури плавлення тернарного сульфідів. При цій температурі розплав витримувався протягом 24 год. Формування монокристалічного зародку у нижній конусоподібній частині ампули проводили протягом 48 год. Швидкість переміщення фронту кристалізації становила  $0.5 \text{ мм}/\text{год}$ .

Після закінчення процесу росту проводили відпал монокристалу протягом 72 год. Температура зони відпалу становила  $2/3$  від температури кристалізації сполуки  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ . Подальше охолодження до кімнатної температури здійснювали із швидкістю  $5^\circ\text{C}/\text{год}$ .

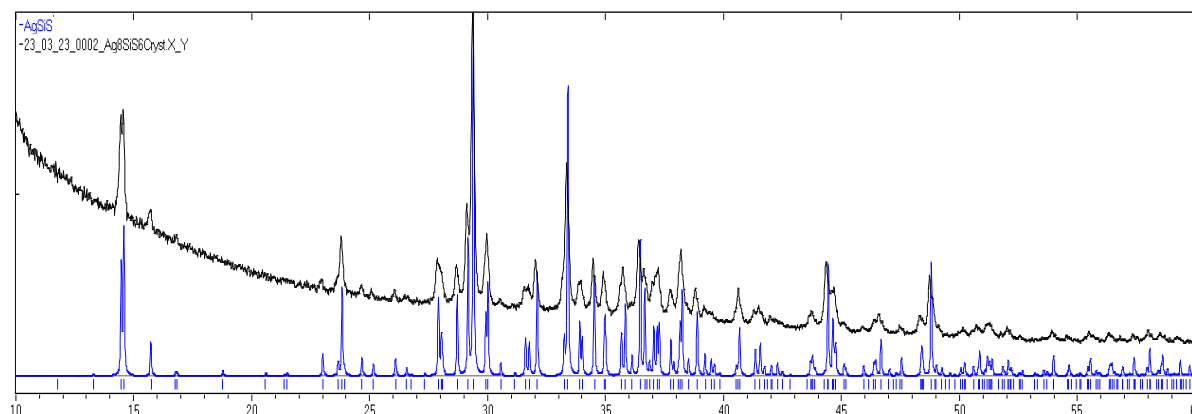


Рис. 3. Експериментальна (чорна лінія) та розрахована за літературними даними (синя лінія) дифрактограми  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$

Таким способом вирошено монокристал  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  темно сірого кольору з металевим блиском довжиною  $\sim 30$  мм та діаметром 12 мм. Одержаний монокристал  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  досліджено методом РФА (Рис.3). Експериментальна дифрактограма (Рис.3) містить лише одну систему рефлексів, що відповідає примітивній ромбічній комірниці  $\text{Pna}2_1$ . Це вказує на той факт, при вирощуванні монокристалів представленим

методом  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  низько-температурній ромбічній модифікації [15].

Для підтвердження монокристалічності одержаного зразку здійснено дослідження гранв природного сколу кристалу методом РФА (Рис.4.). На одержаній дифрактограмі спостерігається один дифракційний пік при  $41.71^\circ 2\theta$ , що відповідає площині (612). Наявність низькоінтенсивних рефлексів зумовлена не досконалою спайністю  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ .

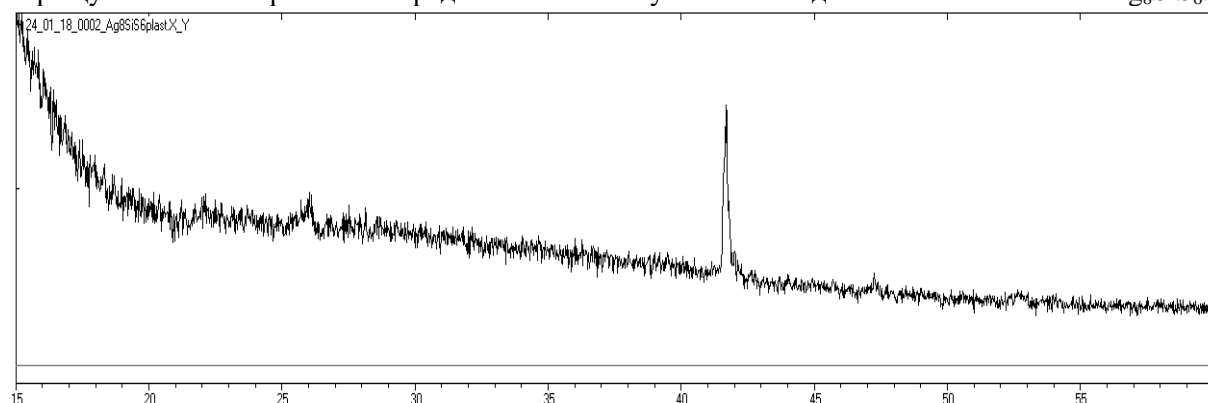


Рис. 4. Дифрактограма природної грані  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$

Використовуючи PowderCell2.4 [13], розраховано параметри елементарної комірки НТ-  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ , що становлять  $a = 15.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.54 \text{ \AA}$ .

монокристалічний зразок є однофазним, що підтверджується результатами РФА.

#### Список використаних джерел

#### Висновки

Методом спрямованої кристалізації з розплаву вирошено монокристал  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  довжиною  $\sim 30$  мм та діаметром 12 мм. Режим вирощування розробляли на основі результатів термічного аналізу. Одержаний

- Gür T.M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 2696-2767. Doi: 10.1039/C8EE01419A.
- Abbas Q., Mirzaeian M., Hunt M.R.C., Hall P., Raza R. Current State and Future Prospects for Electrochemical Energy Storage and Conversion

- Systems. *Energies*. 2020, 13, 5847. Doi: 10.3390/en13215847.
3. Miao Y., Hynan P., von Jouanne A., Yokochi A. Current Li-Ion battery technologies in Electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies*. 2019, 12, 1074. Doi: 10.3390/en12061074.
4. 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.
5. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edström K., Ekberg C., Guyomard D., Lestriez B., Novák P., Petranikova M., Porcher W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*. 2020. 479, 228708. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708.
6. Deng D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci. Eng.* 2015, 3, 385-418. Doi: 10.1002/ese3.95.
7. Lain M.J., Brandon J., Kendrick E. Design Strategies for High Power vs. High Energy Lithium Ion Cells. *Batteries*. 2019. 5, 64. Doi: 10.3390/batteries5040064.
8. 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.
9. 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.2002.281.59142.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Kraus W., Nolze G. Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, 1996, 29, 301-303. Doi: 10.1107/S0021889895014920.
14. Boivin J.-C., Thomas D., Tridot G. Contribution a l'etude des Systems: sulfure de silizium et sulfure de cuivre on d'argent. *C. R. Acad. Sc. Ser. C*. 1967. 264, 1286 –1289.
15. Krebs B., Mandt J. Zur Kenntnis des Argyrodit-Strukturtyps: Die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  / The Argyrodite Structure Type: The Crystal Structure of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ . *Z. Naturforsch B*, 1977, 32, 373–379. Doi: 10.1515/znb-1977-0404.

Стаття надійшла до редакції: 30.04.2024

## CRYSTAL GROWTH OF $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$

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

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

Compounds with high ionic conductivity in the solid state, the so-called superionics, are of considerable interest. This scientific interest is driven by the ever-increasing demand for electrochemical energy storage. Promising superionic compounds include argyrodites, complex chalcogenides formed on the basis of two types of cations. This paper presents the results of studies on the growth of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  single crystal. The growth of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  single crystals was carried out in two stages. The first stage involved the synthesis of a polycrystalline  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  alloy by fusing high-purity elemental components in vacuum (0.13 Pa) quartz ampoules. The single-phase nature of the synthesized alloy was confirmed by XRD. The results of thermal analysis confirmed the congruent nature of the melting of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  ( $T_{\text{melt}} = 965^\circ\text{C}$ ) and the presence of polymorphism ( $T_{\text{polim}} = 240^\circ\text{C}$ ). The single crystal of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  was obtained by directed crystallization from the melt. The growth regime of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  was developed taking into account the results of thermal analysis. The grown single

crystal of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  is ~30 mm long and 12 mm in diameter. The single crystallinity of the grown sample was determined by XRD. According to the XRD results, it was found that the grown  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  single crystal crystallizes in the low-temperature modification of SPG Pna21 with lattice parameters:  $a = 15.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.54 \text{ \AA}$ .

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

### References

1. Gür T.M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 2696-2767. Doi: 10.1039/C8EE01419A.
2. Abbas Q., Mirzaeian M., Hunt M.R.C., Hall P., Raza R. Current State and Future Prospects for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. *Energies.* 2020, 13, 5847. Doi: 10.3390/en13215847.
3. Miao Y., Hynan P., von Jouanne A., Yokochi A. Current Li-Ion battery technologies in Electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies.* 2019, 12, 1074. Doi: 10.3390/en12061074.
4. 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.
5. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edström K., Ekberg C., Guyomard D., Lestriez B., Novák P., Petranikova M., Porcher W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources.* 2020. 479, 228708. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708.
6. Deng D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci. Eng.* 2015, 3, 385-418. Doi: 10.1002/ese3.95.
7. Lain M.J., Brandon J., Kendrick E. Design Strategies for High Power vs. High Energy Lithium Ion Cells. *Batteries.* 2019. 5, 64. Doi: 10.3390/batteries5040064.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Kraus W., Nolze G. Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, 1996, 29, 301-303. Doi: 10.1107/S0021889895014920.
14. Boivin J.-C., Thomas D., Tridot G. Contribution a l'etude des Systems: sulfure de silizium et sulfure de cuivre on d'argent. C. R. Acad. Sc. Ser. C. 1967. 264, 1286 –1289.
15. Krebs B., Mandt J. Zur Kenntnis des Argyrodit-Strukturtyps: Die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  / The Argyrodite Structure Type: The Crystal Structure of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ . *Z. Naturforsch B*, 1977, 32, 373–379. Doi: 10.1515/znB-1977-0404.