

УДК 546.561+546.571+546.289+546.221+546.151+546.05+548.5

<sup>1</sup>Погодін А.І., к.х.н., н.с.; <sup>2</sup>Кохан О.П., к.х.н., доц.; <sup>3</sup>Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.;  
<sup>4</sup>Ізай В.Ю., к.ф.-м.н., с.н.с.; <sup>4</sup>Стасюк Ю.М., н.с.; <sup>4</sup>Студеняк І.П., д.ф.-м.н., проф.;  
<sup>2</sup>Цімбота М.Ю., студ.

## ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$

<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ Фізики і хімії твердого тіла,  
88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54;

<sup>2</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Кафедра неорганічної хімії,  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

<sup>3</sup>Інститут електронної фізики НАН України,  
88017, м. Ужгород, вул. Університетська 21;

<sup>4</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Кафедра прикладної фізики,  
88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54;  
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Сполуки  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  належать до галогенхалькогенідних фаз зі структурою аргіродиту [1-3] та відомі як матеріали з високою катіонною провідністю у твердому стані. Актуальними як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах є систематичні дослідження впливу катіонного заміщення на фізичні властивості при утворенні твердих розчинів на основі  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Для вивчення зміни фізичних властивостей при катіонному заміщенні  $\text{Ag} \leftrightarrow \text{Cu}$  важливим є одержання якісних монокристалів твердих розчинів. Метою даної роботи є розробка технології вирощування та вивчення структурних параметрів кристалів сполук  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та твердих розчинів на їх основі складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Найбільш поширеним методом вирощування монокристалів галогенхалькогенідів з структурою аргіродиту є метод хімічних транспортних реакцій (ХТР). Так, монокристали  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  вирощували методом ХТР з використанням у якості носія попередньо синтезованого  $\text{CuI}$  у кількості  $20 \text{ мг/см}^3$  у вакуумованих до  $0.13 \text{ Па}$  кварцових ампулах [4, 5] діаметром 22-24 мм та довжиною 160-180 мм [4, 5]. Температура зони випаровування складала  $1013 \text{ К}$ , зони кристалізації –  $963 \text{ К}$  відповідно, процес переносу тривав 240 год. В результаті

одержано монокристали розміром  $4 \times 3 \times 2.5 \text{ мм}^3$  [5].

### Експериментальна частина

У зв'язку з одержанням невеликих за розміром монокристалів  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , довготривалістю методу ХТР та включенням у кристалічну ґратку домішок носія [6], а також неможливістю одержання методом ХТР монокристалів  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  внаслідок його незначного переносу, нами був вибраний метод вирощування кристалізацією з розплаву стехіометричного складу. Процес вирощування кристалів було проведено як для індивідуальних сполук, так і для твердих розчинів на їх основі з використанням методу спрямованої кристалізації з розплаву (зонної кристалізації).

Специфікою модифікованої методики вирощування монокристалів твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ , як і у випадку одержання індивідуальних сполук, є те, що синтез і вирощування монокристалів проводять в одній і тій же ампулі без перевантаження шихти. Це дозволяє одержувати монокристали твердих розчинів заданого складу без відхилення від стехіометрії в усьому концентраційному інтервалі.

Процес вирощування монокристалів твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$

методом спрямованої кристалізації із розплаву складається з декількох етапів.

В ростову ампулу завантажують вихідні прості речовини Ag, Cu, Ge, S та попередньо синтезований і додатково очищений галогенід AgI (CuI) [7, 8], після чого здійснюють синтез шихти. Режим синтезу: температуру в печі підвищують з швидкістю 100 К/год до 673 К, і здійснюється 24-годинна витримка. Це пов'язано з необхідністю повного зв'язування сірки, тиск насиченої пари якої при  $\sim 720$  К становить 0,1 МПа, і швидке підвищення температури може призвести до розгерметизації ампули. Далі відбувається підвищення температури протягом доби до

максимальних значень температури (1323 К для «гарячої» верхньої зони та 973 К для «холодної» нижньої зони).

При досягненні у верхній зоні відповідної температури відбувається плавлення сполук та твердих розчинів на їх основі, при вищих температурах – гомогенізація розплаву. Температура в зоні розплаву витримується на 50 К вищою за температуру плавлення, щоб запобігти частковій термічній дисоціації речовин. Після цього проводиться 24-годинна витримка для повнішої гомогенізації розплаву. Температурні режими вирощування монокристалів наведено в табл. 1.

**Таблиця 1.** Технологічні умови вирощування монокристалів  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$

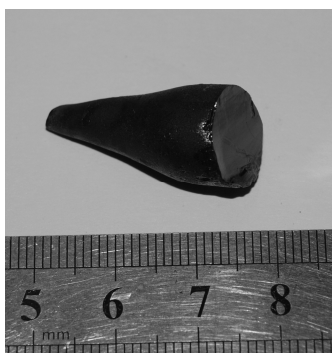
Склад	Температура зони розплаву, К	Температура зони відпалу, К	Час росту, год
$\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	1323	973	168
$(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{GeS}_5\text{I}$	1313	953	168
$(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeS}_5\text{I}$	1300	933	168
$(\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{GeS}_5\text{I}$	1285	903	168
$\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$	1273	873	168

Вирощування монокристалів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  включає в себе формування монокристалічного «зародку» в нижній конусоподібній частині ростового контейнеру методом збірної рекристалізації протягом 48 год. Для одержання однорідних за складом монокристалів твердих розчинів використовується метод вертикальної зонної

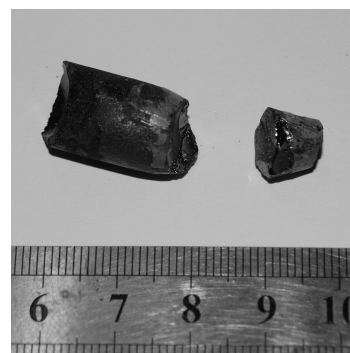
кристалізації. Оптимальна швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0.4 – 0.5 мм/год. Після переміщення ампули з кристалом у «холодну» зону переміщення ампули припиняється і здійснюється гомогенізуючий відпал протягом 3 діб, необхідний для зняття термічних напруг в кристалах.



$(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{GeS}_5\text{I}$



$(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeS}_5\text{I}$



$(\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{GeS}_5\text{I}$

**Рис. 1.** Загальний вигляд монокристалів твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

За такою методикою були одержані монокристали  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та твердих розчинів на їх основі складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$

( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) темно-сірого кольору з металевим блиском довжиною 30 – 40 мм і діаметром 10 – 15 мм (рис. 1).

Методом рентгенофазового аналізу проведено дослідження порошків одержаних монокристалів [9, 10] та встановлено, що сполуки та тверді розчини на їх основі кристалізуються в кубічній сингонії, просторова група. F-43m, Z=4.

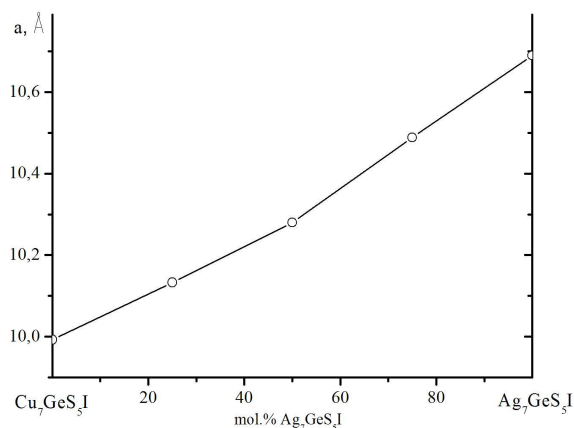


Рис. 2. Зміна параметрів ґратки кристалів твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

За допомогою програми DICVOL 04 [11, 12] розраховано відповідні значення параметрів ґратки. Концентраційна залежність (рис. 2.) періоду ґратки підпорядковується правилу Вегарда та носить монотонний характер з від'ємним відхиленням, що пов'язано з розупорядкуванням (спотворенням) аніонної підґратки за рахунок різниці кристалохімічних радіусів  $\text{Ag}^+$  та  $\text{Cu}^+$  та зміни співвідношення заповненості еквівалентних позицій під час катіонного заміщення.

Стаття надійшла до редакції: 11.11.2016.

## GROWTH OF $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ AND $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ SOLID SOLUTIONS SINGLE CRYSTALS

Pogodin A.I., Kokhan O.P., Solomon A.M., Izai V.Yu., Stasyuk Yu.M., Studenyak I.P., Tsimbota M.Yu.

Single crystals of quaternary compounds  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  were grown by the directional crystallization method, and  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$  solid solutions have been grown by the vertical zone crystallization method. Lattice parameters of obtained crystals were carried out by XRD method. The optimum technological conditions for growing of single crystals have been developed.

## Список використаних джерел

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The Argyroditites – a new Family of Tetrahedrally Close-Packed Structures. *Mat. Res.Bull.* 1979, 14(2), 241–248.
2. Осипишин И.С. Электропроводность и фотоэлектрические свойства кристаллов  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . *Физика и техника полупров.* 1977, 11(1), 181–182.
3. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложение. М.: Мир, 1988, Т. 1, С. 547.
4. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Панько В.В. Одержання і властивості сполук  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  і  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія».* 1999, 4, 139–142.
5. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjc'ec M., Hrechyn M.I., Panko V.V. Crystal growth and phase interaction studies in the  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  superionic system. *Journal of Crystal Growth.* 2007, 306, 326–329.
6. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. М.: Недра, 1977, С 500.
7. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. В 6-ти томах. Пер. с нем. М.: Мир, 1985. Т. 4. С. 392.
8. Карякин Ю.А., Ангелов Б.В. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1984. С. 385.
9. Ковба Л.М., Грунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд. МГУ, 1976. С. 232.
10. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1975. С. 423.
11. Louër D. Indexing with the successive dichotomy method, DICVOL04. *Materials Structure.* 2004, 11(2), 79.
12. Louër D. Powder pattern indexing and the dichotomy algorithm. *Z. Kristallogr. Suppl.* 2007, 26, 191–196.