

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 Ag_8GeS_6

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

Мінерал Ag_8GeS_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 Ag_8GeS_6 методом спрямованої кристалізації з розплаву. Вихідна шихта Ag_8GeS_6 одержана з елементарних компонентів високої чистоти двостадійним одотемпературним методом. Методом ДТА підтверджено конгруентний характер плавлення Ag_8GeS_6 ($T_{\text{пл}} = 958^\circ\text{C}$) та проходження структурного фазового переходу $\text{Pna}2_1 \rightarrow \text{F-43m}$ при температурі 227°C . Вирощування монокристалу Ag_8GeS_6 здійснювали з розплаву методом спрямованої кристалізації. Режим росту Ag_8GeS_6 підбирали з врахуванням характеру термічної поведінки сполуки на основі даних ДТА. Вирощений монокристал Ag_8GeS_6 довжиною ~ 30 мм та діаметром 12 мм та володіє середнім ступенем спайності. За результатами РФА встановлено, що вирощений монокристал Ag_8GeS_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 Ag_8GeS_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 F-43m високотемпературну модифікацію [1, 6]. При даних фазових переходах мотив кристалічної структури аргіродитів зберігається, але відбувається зростання можливих кристалографічних позицій катіону Me^{1+} .

Тернарний сульфід Ag_8GeS_6 утворюється на квазібінарному перерізі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ та плавиться конгруентно при 948°C [11, 12]. Ag_8GeS_6 володіє вузькою областю гомогенності [11]. При температурі 230°C Ag_8GeS_6 зазнає структурного фазового переходу $\text{Pna}2_1 \rightarrow \text{F-43m}$ [11, 12]. Низькотемпературна модифікація нтм- Ag_8GeS_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- Ag_8GeS_6 є деформовані тетраедри $[\text{GeS}_4]$. Всі атоми у ромбічній структурі нтм- Ag_8GeS_6 займають позиції Вікофа 4a із фактором заповнення позиції рівним 1.

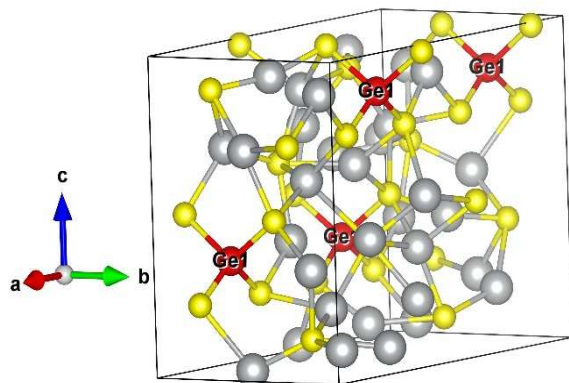


Рис. 1. Елементарна комірка нтм- Ag_8GeS_6 [13]. Візуалізація за допомогою VESTA 3.5.4 [14].

Високотемпературна модифікація втм- Ag_8GeS_6 кристалізується у гранцетрованій кубічній комірни, ПГ F-43m з параметри ґратки 10.70 Å [12].

У роботі [9, 10] повідомляється, що нанокристали Ag_8GeS_6 проявляють електрокаталітичну активність. Авторами [15] вказується, що Ag_8GeS_6 може проявляти нелінійно оптичні властивості в ІЧ області.

Метою даної роботи є розробка близьких до оптимальних умов вирощування монокристалів Ag_8GeS_6 методом спрямованої кристалізації з розплаву.

Експериментальна частина

Полікристалічний сплав Ag_8GeS_6 синтезували сплавленням елементарних компонентів: Ag (99.995%), Ge (99.9999%) та S (99.999%) у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах. Синтез Ag_8GeS_6 здійснено двостадійним одностемпературним 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 аналізів (РФА, ДРОН-4-07, CuK α -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 Ag_8GeS_6 . Крива нагріву Ag_8GeS_6 (рис. 3) характеризується наявністю двох ендотермічних ефектів, що відповідають процесу фазового переходу нтм- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 \rightarrow$ втм- Ag_8GeS_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 Ag_8GeS_6 вказує на високу швидкість кристалізації розплаву, що є сприятливою умовою для одержання монокристалів спрямованою кристалізацією.

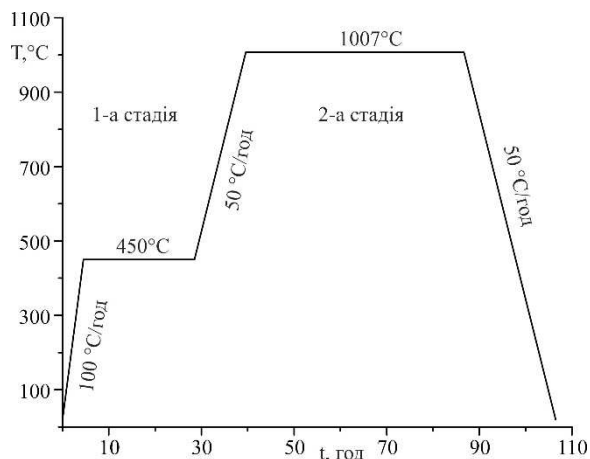
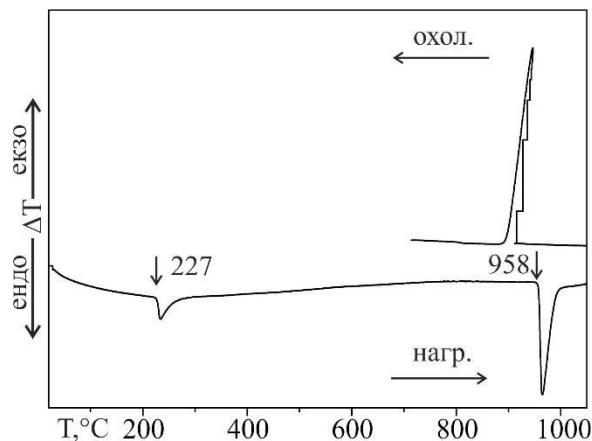


Рис. 2. Режим двостадійного синтезу Ag_8GeS_6 .

Фазовий аналіз одержаного сплаву вказує на однофазність синтезованого зразку. Вирощування монокристалу Ag_8GeS_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 Ag_8GeS_6 .

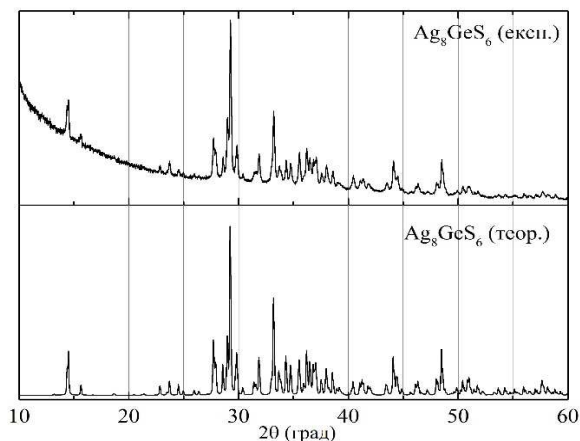
Температура зони розплаву становила 1007°C, при цій температурі розплав витримувався протягом 24 годин. Подальше формування монокристалічного зародку протягом 48 годин відбувалось у нижній конусоподібній частині ампули.

Рис. 3. Крива нагріву Ag_8GeS_6 .

Переміщення межі розподілу розплавленого кристал здійснювали з швидкістю 0.5 мм/годину. Відпал монокристалу Ag_8GeS_6 здійснювали при температурі 637°C протягом 72 годин. Охолодження до кімнатної температури здійснювали із швидкістю 5°C/годину. В результаті одержано монокристал Ag_8GeS_6 темно сірого кольору з металевим блиском довжиною ~ 30 мм та діаметром 12 мм (рис. 4). Монокристалічний Ag_8GeS_6 володіє середнім ступенем спайності.

Рис. 4. Монокристал Ag_8GeS_6 вирощений методом спрямованої кристалізації.

Одержаний монокристал Ag_8GeS_6 досліджено методом РФА. Експериментальна дифрактограма (рис. 5) містить лише одну систему рефлексів, що відповідає ромбічній сингонії. Таким чином вирощений Ag_8GeS_6 кристалізується у низькотемпературній модифікації.

Рис. 5. Порівняння дифрактограми вирощеного Ag_8GeS_6 (експ.) та розрахованої за літературними даними дифрактограми Ag_8GeS_6 (теор.).

Використовуючи EXPO 2014 [15] розраховано параметри елементарної комірки нтм- Ag_8GeS_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 Ag_8GeS_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. 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. 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 Ag_9AlSe_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 Ag_8SiSe_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 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.
10. Li Z., Liu C., Zhang X., Zhang Z., Guo W., Shen L., Zhang L., Long Y. An easily prepared Ag_8GeS_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 Ag_2GeS_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 Ag_8GeS_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 A_8BS_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 Ag_8GeS_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 Ag_8GeS_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 Ag_8GeS_6 by the method of directional crystallization from the melt. The initial Ag_8GeS_6 alloy was obtained using high purity elementary components by a two-stage single-temperature method. The congruent nature of the melting of Ag_8GeS_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°C was confirmed by the DTA method. The Ag_8GeS_6 single crystal was grown from the melt by directional crystallization method. The growth regime of Ag_8GeS_6 was selected taking into account the nature of the thermal behavior of the compound based on DTA data.

The grown single crystal of Ag_8GeS_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 Ag_8GeS_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. Li_7PS_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 Ag_9AlSe_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 Ag_8SiSe_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 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.
10. Li Z., Liu C., Zhang X., Zhang Z., Guo W., Shen L., Zhang L., Long Y. An easily prepared Ag_8GeS_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 Ag_2GeS_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 Ag_8GeS_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 A_8BS_6 ($\text{A} = \text{Cu}, \text{and Ag}$; $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{and Sn}$). *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.