

НАУКОВИЙ ВІСНИК

Ужгородського університету

ISSN 2414-0260

серія

ХІМІЯ

випуск №1 (47)

2022

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

**НАУКОВИЙ ВІСНИК
УЖГОРОДСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ
СЕРІЯ «ХІМІЯ»**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ISSN 2414-0260

**Засновник і видавець: Державний вищий навчальний
заклад «Ужгородський національний університет»**

Виходить 2 рази на рік

Заснований у жовтні 1996 року

Випуск № 1 (47) 2022

Ужгород – 2022

УДК 54
Н 34



**Науковий вісник Ужгородського університету.
Серія «Хімія». 2022, Випуск № 1 (47)**

Збірник наукових праць друкує статті, які містять теоретичні та практичні результати в галузі хімічних наук, охорони навколишнього природного середовища, а також методики викладання хімії та екології у вищій школі. Публікуються також огляди сучасного стану важливіших наукових проблем у галузі хімії та екології, огляди наукових конференцій, які відбулися в ДВНЗ «УжНУ», а також матеріали присвячені ювілеям.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор: Барчій І.Є., д.х.н. (Україна)
Заступник головного редактора: Сухарев С.М., д.х.н. (Україна)
Члени редколегії: Базель Я.Р., д.х.н. (Словаччина); Ворохта М., PhD (Чехія); Драбович Й., д.н. (Польща); Іщенко О.В., д.х.н. (Україна); Лендсел В.Г., д.х.н. (Україна); Марійчук Р.Т., PhD (Словаччина); Мілюкін М.В., д.х.н. (Україна); Онисько М.Ю., д.х.н. (Україна); Онисько П.П., д.х.н. (Україна); П'ясецькі М., д.н. (Польща); Переш Є.Ю., д.х.н. (Україна); Пехньо В.І., д.х.н., академік НАН України (Україна); Сідей В.І., к.х.н. (Україна); Сливка М.В., к.х.н. (Україна); Студеняк Я.І., к.х.н. (Україна); Тананайко О.Ю., д.х.н. (Україна); Федорчук А.О., д.х.н. (Україна)
Технічний помічник редактора: Стерчо І.П., к.х.н. (Україна)

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21056-10856Р від 07.11.2014 року (раніше КВ №7972 від 09.10.2003 року).

Збірник наукових праць «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія» внесений у Список наукових видань, у яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт (Наказ МОН України № 1643 від 28.12.2019 р. (категорія Б, спеціальність 102 Хімія); Наказ МОН України № 261 від 06.03.2015 р.; Постанова Президії ВАК України № 1-05/4 від 14.10.2009 р.). Всі статті підлягають незалежному рецензуванню.

Видання індексується наукометричними базами даних: Camical Abstracts Service (CAS), WordCat, Crossref, BASE, Google Scholar.

Рекомендовано до друку Вченою радою Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» (Протокол № 6 від 21.06.2022 року) та редакційно-видавничою радою університету (Протокол № 4 від 15.06.2022 року).

Адреса засновника та видавця: ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. тел. (03122)33341, факс: (03122)34202; e-mail: official@uzhnu.edu.ua
Веб-сайт видання: www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua

Адреса редакції:
88000, м. Ужгород, вул. О. Фединця, 53/1
тел./факс (+3803122)35091; e-mail: visnyk-khim@uzhnu.edu.ua

© ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 2022

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCES
OF UKRAINE
STATE UNIVERSITY
«UZHHOROD NATIONAL UNIVERSITY»**

**SCIENTIFIC BULLETIN OF THE
UZHHOROD UNIVERSITY.**

**Series «Chemistry»
(Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.)**

***NAUKOVIJ VÌSNIK UŽGORODS'KOGO
UNÌVERSITETU. Serìâ «Hìmiâ»***

COLLECTION OF THE SCIENTIFIC WORKS

ISSN 2414-0260

**Founder and publisher: State University
«Uzhhorod National University»**

Periodicity of 2 times per year

Founded in October, 1996

Issue № 1 (47) 2022

Uzhhorod – 2022

Scientific Bulletin of the Uzhhorod University.
Series «Chemistry». 2022, Issue № 1 (47)

Naukovij visnik Užgorods'kogo univrsitetu.
Seriâ Himiâ. 2022, Issue № 1 (47)

The collection of scientific works publishes articles that contain theoretical and practical results in the field of chemical sciences and environmental protection. Topics: inorganic chemistry, material science, analytical chemistry, organic chemistry; physical and colloidal chemistry, ecology, environmental safety.

EDITORIAL BOARD BY:

Editor-in-Chief:

Barchiy I., Dr. Sci., Ukraine

Deputies of Editor-in-Chief:

Sukharev S., Dr. Sci., Ukraine

Members:

Bazel Ya., Dr. Sci., Slovak Republic; **Drabowicz J.**, Dr. hab., Poland; **Fedorchuk A.**, Dr. Sci., Ukraine; **Ischenko O.**, Dr. Sci., Ukraine; **Lendel V.**, Dr. Sci., Ukraine; **Mariychuk R.**, PhD, Slovak Republic; **Milyukin M.**, Dr. Sci., Ukraine; **Onysko M.**, Dr. Sci., Ukraine; **Onysko P.**, Dr. Sci., Ukraine; **Pekhnyo V.**, Dr. Sci., Academic of Ukrainian National Academy of Sciences, Ukraine; **Peresh E.**, Dr. Sci., Ukraine; **Piasecki M.**, Dr. hab., Poland; **Sidey V.**, PhD, Ukraine; **Slivka M.**, PhD, Ukraine; **Studeniyak Ya.**, PhD, Ukraine; **Tananaiko O.**, Dr. Sci., Ukraine; **Vorokhta M.**, PhD, Czech Republic

Technical Assistant Editors

Stercho I., PhD, Ukraine

Certificate of state registration number KV 21056-10856R from 07.11.2014 (before KV 7972 from 09.10.2003).

Papers published in **Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»** are considered as publications suitable for Doctoral and PhD thesis (Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from 28.12.2019, № 1643 (Category B); Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from 06.03.2015, № 261; Decree of the Presidium of HAC of Ukraine from 14.10.2009, № 1.05/4). All manuscripts are subject to independent reviewed.

Indexing: Camical Abstracts Service (CAS), WordCat, Crossref, BASE, Google Scholar.

Recommended for printing of Academic Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 6 from 21.06.2022) and Editorial and Publishing Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 4 from 15.06.2022).

Address of founder and publisher: State University «Uzhhorod National University», Pidhirna str. 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine. Tel.: (03122)33341, fax: (03122)34202; *e-mail: official@uzhnu.edu.ua*
Website edition: *www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua*

Address of release editing's:

Fedencja str. 53/1, Uzhhorod, 88000, Ukraine
tel./fax (+3803122)35091; *e-mail: visnyk-khim@uzhnu.edu.ua*

ЗМІСТ (CONTENTS)

2022, Випуск № 1 (47)	Issue № 1 (47)	Стор.
СТЕПАНУ ЮРІЙОВИЧУ ЧУНДАКУ – 75 <i>THE 75TH ANNIVERSARY OF CHUNDAK STEPAN YURIYOVICH</i>		5-10
Малаховська Т.О., Погодін А.І., Філеп М.Й., Барчій І.Є., П'ясецькі М., Кохан О.П., Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. ВИЗНАЧЕННЯ ПСЕВДОШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ РОЗУПОРЯДКОВАНИХ ФАЗ СТРУКТУРИ АРГІРОДИТУ <i>Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.J., Barchii I.E., Piasecki M., Kokhan O.P., Zhukova Yu.P., Studenyak Ya.I. DETERMINATION OF THE OPTICAL PSEUDOGAP IN DISORDERED PHASES WITH ARGYRODITE STRUCTURE</i>		11-18
Івашенко І.А., Козак В.С., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $AgGa_2Te_3I$ <i>Ivashchenko I.A., Kozak V.S., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. CRYSTAL STRUCTURE OF $AgGa_2Te_3I$ COMPOUND</i>		19-21
Переш Є.Ю., Зубака О.В., Барчій І.Є., Сідей В.І., Сабов М.Ю., Козьма А.А. СПОЛУКИ ТИПУ Tl_6BC_4 І A_2TeC_6 (А – ЛУЖНІ МЕТАЛИ І ТАЛІЙ (I); В – S, Se, Te; С – F, Cl, Br, I): ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ТА ПРОГНОЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ <i>Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Barchii I.E., Sidey V.I., Sabov M.Yu., Kozma A.A. COMPOUNDS OF THE Tl_6BC_4 AND A_2TeC_6 (A – ALKALI METALS AND THALLIUM (I); B – S, Se, Te; C – F, Cl, Br, I) TYPES: REGULARITIES OF CHANGES AND PREDICTION OF THE PROPERTIES</i>		22-27
Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю. ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ Ag_7PS_6 МЕТОДОМ СПРЯМОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ <i>Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Chundak S.Yu. CRYSTAL GROWTH OF Ag_7PS_6 BY DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION METHOD</i>		28-32
Сабов В.І., Барчій І.Є., П'ясецькі М., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. ФОРМУВАННЯ КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗІВ В СИСТЕМІ $Ag - Sb - P - Se$ <i>Sabov V.I., Barchiy I.Ye., Piasecki M., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. QUASIBINARY SECTIONS FORMATIO IN THE $Ag - Sb - P - Se_6$ SYSTEM</i>		33-37
Шпенник В.Ю., Шафраньош І.І., Шпенник О.О., Барчій І.Є. ВИВЧЕННЯ ЗОННОЇ СТРУКТУРИ ЦИТОЗИНУ <i>Shpenik V.Yu., Shafranyosh I.I., Shpenik O.O., Barchiy I.E. STUDY OF ELECTRONIC STRUCTURE OF CYTOSINE</i>		38-45
Малаховська Т.О., Погодін А.І., Філеп М.Й., Поп М.М., Шендер І.О., асп.; Кохан О.П., Васько Ю.Ю., Жукова Ю.П., Студеняк Я.І., Сусліков Л.М. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $Ag_7Si_5I-Ag_7GeS_5I$ <i>Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.J., Pop M.M., Shender I.O., Kokhan O.P., Vasko Yu.Yu., Zhukova Yu.P., Studenyak Y.I., Suslikov L.M. OPTICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS IN THE $Ag_7Si_5I-Ag_7GeS_5I$ SYSTEM</i>		46-52
Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Поп М.М. ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АРГІРОДИТУ Ag_8GeS_6 <i>Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Pop M.M. CRYSTAL GROWTH OF ARGYRODITE Ag_8GeS_6</i>		53-57
Крупко О., Шчербак Л. КОЛОЇДНІ РОЗЧИНИ НАНОЧАСТИНОК CdS/L -ЦИСТЕЇН: ОСОБЛИВОСТІ, СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ <i>Krupko O., Shcherbak L. COLLOIDAL SOLUTIONS OF CdS/L-CYSTEIN NANOPARTICLES: FEATURES, SYNTHESIS AND PROPERTIES</i>		58-69
Жолт Кормош, Людмила Савчук, Наталія Кормош, Микола Шевчук, Катерина Люшук, Тетяна Савчук, Світлана Корольчук. МЕТФОРМІН-ЧУТЛИВИЙ ІОН-СЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД <i>Zholt Kormosh, Lyudmila Savchuk, Natalia Kormosh, Mikola Shevchuk, Katherina Lyushuk, Tanya Savchuk, Svitlana Korolchuk. METFORMIN-SENSITIVE ION-SELECTIVE ELECTRODE</i>		70-77
Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. СИНТЕЗ ТІАЗОЛОХІНАЗОЛІН-АРИЛТЕЛУРИДУ <i>Kut D., Kut M., Onysko M., Lendel V. SYNTHESIS OF THIAZOLOQUINAZOLINARYLTELURID</i>		78-83
Повідайчик М.В., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. КОМПЛЕКС АЛІЛДИФЕНІЛГУАНІДИНУ З АРИЛТЕЛУРТРИХЛОРИДОМ <i>Povidaichyk M., Kut M., Onysko M., Lendel V. ALLYLDIPHENYLGUANIDINE COMPLEX WITH ARYLTELURIDIUM THRICHLORIDE</i>		84-87

Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. АРИЛТЕЛУРОХЛОРИВАННЯ 4,5-ДИАРИЛЗАМІЩЕНИХ 3-АЛІЛТІО-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ <i>Kut M., Kut D., Onysko M., Lendel V. ARYLTELUROCHLORINATION OF 4,5-DIARYL-SUBSTITUTED 3-ALLYLTHIO-1,2,4-TRIAZOLES</i>	88-92
Дзямко В.М. ПАРЦІАЛЬНЕ КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПРОПАНУ НА АЛЮМОСИЛКАТНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ <i>Dzyamko V.M. PARTIAL CATALYTICAL PROPANE OXIDATION ON ALUMOSILICATE CATALYSTS</i>	93-98
Помазанова А.І., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. СКРИНІНГ ВМІСТУ АНТИОКСИДАНТІВ У ТРАДИЦІЙНИХ ВИНАХ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ <i>Pomazanova A.I., Sukhareva O.Yu., Sukharev S.M. SCREENING OF CONTAINS OF ANTIOXIDANTS IN TRADITIONAL WINES OF THE TRANSCARPATHIAN REGION</i>	99-104
<i>Delehan-Kokaiko S.V., Malychkovych O.B., Emilia Hlydzyk, Liudmyla Harapko. PROBLEMS OF IMPLEMENTATION AND COVERAGE OF THE EUROPEAN GREEN COURSE IN THE MEDIA AND SOCIAL NETWORKS OF UKRAINE</i>	105-116
Делеган-Кокайко С.В., Маличкович О.Б., Глюдзик Е.І., Гарапко Л.І. ПРОБЛЕМИ РЕАЛІЗАЦІЇ ТА ВИСВІТЛЕННЯ ЄВРОПЕЙСЬКОГО ЗЕЛЕНОГО КУРСУ В ЗАСОБАХ МАСОВОЇ ІНФОРМАЦІЇ ТА СОЦІАЛЬНИХ МЕРЕЖАХ УКРАЇНИ	117-120
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	121-122
ЗМІСТ	

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.

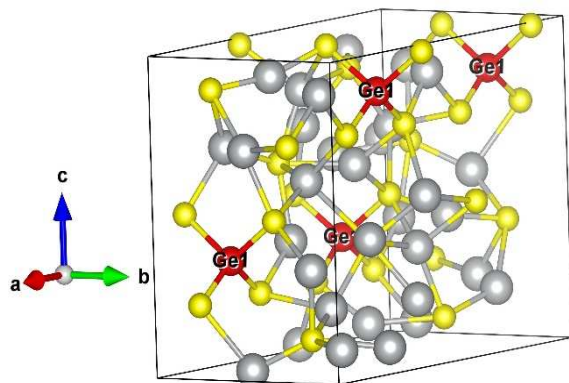


Рис. 1. Елементарна комірка нтм- Ag_8GeS_6 [13]. Візуалізація за допомогою VESTA 3.5.4 [14].

Високотемпературна модифікація втм- Ag_8GeS_6 кристалізується у гранцеваній 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 аналізу (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.

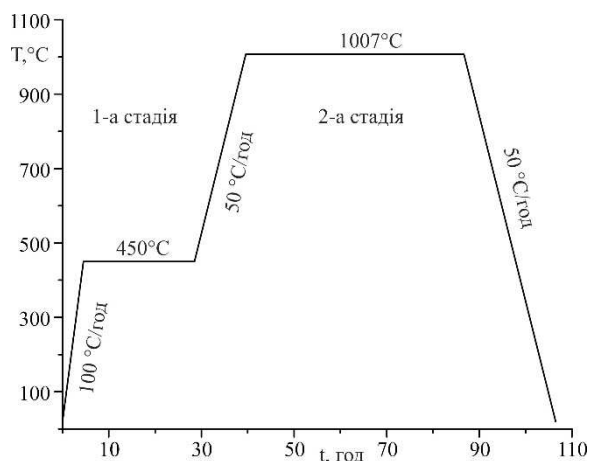
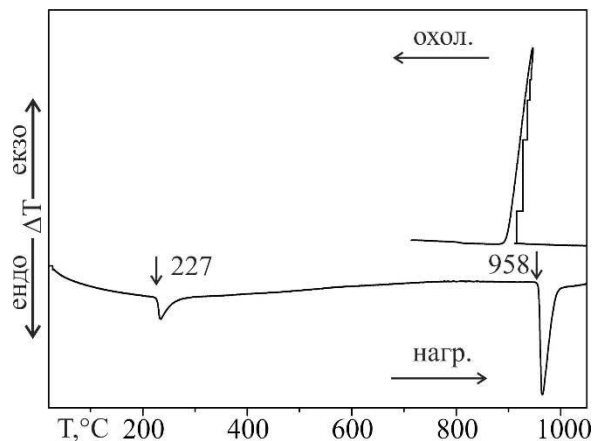


Рис. 2. Режим двостадійного синтезу Ag_8GeS_6 .

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 .

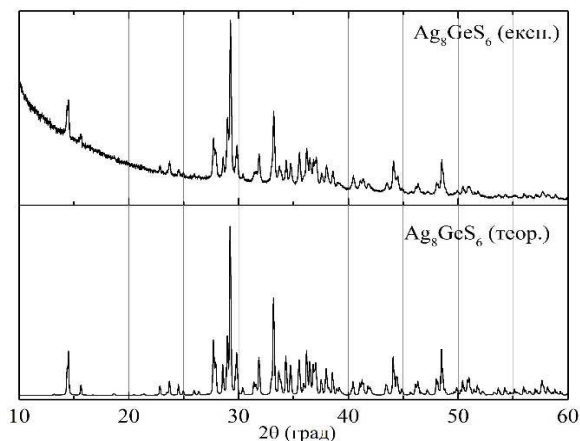
Температура зони розплаву становила 1007°C, при цій температурі розплав витримувався протягом 24 годин. Подальше формування монокристалічного зародку протягом 48 годин відбувалось у нижній конусоподібній частині ампули.

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 ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). *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.