

НАУКОВИЙ ВІСНИК

Ужгородського університету

ISSN 2414-0260

серія

ХІМІЯ

випуск №2 (48)

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 № 2 (48) 2022

Ужгород – 2022

УДК 54
Н 34



**Науковий вісник Ужгородського університету.
Серія «Хімія». 2022, Випуск № 2 (48)**

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); Лендєл 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., д.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 № 10 від 21.11.2022 року) та редакційно-видавничою радою університету (Протокол № 8 від 15.11.2022 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 (+380312)631097; 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 № 2 (48) 2022

Uzhhorod – 2022

Scientific Bulletin of the Uzhhorod University.
Series «Chemistry». 2022, Issue № 2 (48)

Naukovij visnik Užgorods'kogo univrsitetu.
Seriâ Himiâ. 2022, Issue № 2 (48)

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.**, Dr. Sci., 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. 10 from 21.11.2022) and Editorial and Publishing Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 8 from 15.11.2022).

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 (+380312)631097; e-mail: visnyk-khim@uzhnu.edu.ua

ЗМІСТ (CONTENTS)

2022, Випуск № 2 (48)	Issue № 2 (48)	Стор.
Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П. ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) <i>Filep M.J., Pogodin A.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P. SINGLE CRYSTALS GROWTH OF $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) SOLID SOLUTIONS</i>		5-9
Блашко Н.М., Марчук О.В., Смітюх О.В., Федорчук А.О. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ ТА $Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ <i>Blashko N.M., Marchuk O.V., Smitiukh O.V., Fedorchuk A.O. THE CRYSTAL STRUCTURE OF $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ AND $Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ COMPOUNDS</i>		10-15
Малаховська Т.О., Погодін А.І., Філеп М.Й., Поп М.М., Шендер І.О., Кохан О.П., Жукова Ю.П., Студеняк Я.І., Сусликов Л.М. ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ У СИСТЕМІ $Ag_6PS_5I-Ag_7GeS_5I$ <i>Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Filep M.J., Pop M.M., Shender I.O., Kokhan O.P., Zhukova Yu.P., Studeniyak Y.I., Suslikov L.M. PREPARATION AND PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS IN THE $Ag_6PS_5I-Ag_7GeS_5I$ SYSTEM</i>		16-22
Смітюх О.В., Марчук О.В. ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ $Bi \rightarrow Sb$ НА СТРУКТУРНІ ЗМІНИ У МЕЖАХ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $AgBi_{1-x}Sb_xS_2$ ($x = 0-1$) <i>Smitiukh O.V., Marchuk O.V. EFFECT OF THE SUBSTITUTION OF $Bi \rightarrow Sb$ ON THE STRUCTURE CHANGES WITHIN THE $AgBi_{1-x}Sb_xS_2$ ($x = 0 - 1$) SOLID SOLUTION</i>		23-28
Березнюк О.П., Петрусь І.І., Замуруєва О.В., Піскач Л.В. ВЛАСТИВОСТІ СКЛОЗРАЗКІВ СИСТЕМ $Ag_2S-GeS_2-As(Sb)_2S_3$ <i>Berezniuk O.P., Petrus' I.I., Zamuruyeva O.V., Piskach L.V. PROPERTIES OF GLASSES IN THE $Ag_2S-GeS_2-As(Sb)_2S_3$ SYSTEMS</i>		29-37
Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П. ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ В ОБЛАСТІ ГОМОГЕННОСТІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ МОДИФІКАЦІЇ Ag_8GeS_6 <i>Filep M.J., Pogodin A.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P. SINGLE CRYSTALS GROWTH IN THE HOMOGENEITY REGION OF LOW-TEMPERATURE MODIFICATION OF Ag_8GeS_6</i>		38-42
Фершал М.В., Чубірка Н.П. РОЗРОБКА ХІМІЧНОГО СЕНСОРА ЧУТЛИВОГО ДО БЕНЗИЛАТУ БОРУ <i>Fershal M., Chubirka N. ELABORATION OF CHEMICAL SENSOR SENSITIVE TO BORON BENZILATE</i>		43-53
Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю. РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ ТЕЛУРО-ІНДУКОВАНОЇ ЦИКЛІЗАЦІЇ ТЕРМІНАЛЬНОЗАМІЩЕНИХ АЛІЛЬНИХ, БУТЕНІЛЬНИХ ТА ПРОПАРГІЛЬНИХ ТІОЕТЕРІВ ТІСНО[2,3- <i>d</i>]ПІРИМІДИНУ <i>Kut M., Kut D., Onysko M. REGIOSELECTIVITY OF THE TELLURIUM-INDUCED CYCLISATION OF TERMINALLY SUBSTITUTED ALLYL, BUTENYL AND PROPARGYL THIOETHERS OF THIENOPYRIMIDINE</i>		54-60
Король Н.І., Головка-Камошенкова О.М., Сливка М.В., Лендел В.Г. CoMFA ДОСЛІДЖЕННЯ ДЛЯ СЕРІЇ ПРЕНІЛ-АЛКІЛЬОВАНИХ БІС-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ <i>Korol N., Holovko-Kamoshenkova O., Slivka M., Lendel V. CoMFA INVESTIGATION FOR A SERIES OF PRENYL-ALKYLATED BIS-1,2,4-TRIAZOLES</i>		61-66
Григорка Г.В., Фізер М.М., Фізер О.І., Кривов'яз А.О., Сливка М.В. СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 2-ГЕПТАДЕЦИЛ-[1,3]ТІАЗОЛО[3,2- <i>b</i>][1,2,4]ТРИАЗОЛ-7-ІЙ КАТІОНУ <i>Hryhorka H.V., Fizer M.M., Fizer O.I., Kryvoviaz, A. O., Slivka M.V. SYNTHESIS AND CHEMICAL PROPERTIES OF 2-HEPTADECYL-[1,3]THIAZOLO[3,2-b][1,2,4]TRIAZOL-7-IUM CATION</i>		67-72
Сабо Т.Ш., Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. ТЕЛУРОІНДУКОВАНА ЦИКЛІЗАЦІЯ 2-(БУТ-2-ЕНІЛТІО)ХІНОЛІНКАРБАЛЬДЕГІДУ ТА ХІНАЗОЛІН-4-ОНУ <i>Sabo T., Kut D., Kut M., Onysko M., Lendel V. TELLURO-INDUCED CYCLISATION 2-(BUT-2-ENYLTHIO)QUINOLINECARBALDEHYDE AND QUINOLINE-4-ONE</i>		73-78
Повідайчик М.В., Онисько О.М., Онисько М.Ю. СИНТЕЗ ТЕРМІНАЛЬНИХ 2-АЛКЕНІЛ(АЛКІНІЛ)ТІО-5-ЦІАНО-6-(<i>n</i> -ДИМЕТИЛАМІНОФЕНІЛ)ПІРИМІДИН-4-ОНІВ <i>Povidaichyk M., Onysko O., Onysko M. SYNTHESIS OF TERMINAL 2-ALKENYL(ALKYNYL)THIO-5-CYANO-6-(p-DIMETHYLAMINOPHENYL)PYRIMIDIN-4-ONES</i>		79-83

Дзямко В.М., Дзямко В.Й., Стерчо І.П., Батько А.В. РОЛЬ НАВЧАЛЬНИХ ЗАВДАНЬ З ХІМІЇ У КОНТЕКСТІ ОСОБИСТІСНО ОРІЄНТОВАНОЇ ОСВІТНЬОЇ ДІЯЛЬНОСТІ	84-94
<i>Dzyamko V.M., Dzyamko V.Yo., Stercho I.P., Batko A.V. THE ROLE OF TEACHING ASSIGNMENTS IN CHEMISTRY IN THE CONTEXT OF PERSONALLY ORIENTED EDUCATIONAL ACTIVITY</i>	
Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнецова А.О., Гурч А.В. ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА 50%Cu ₃ (PO ₄) ₂ •50%Ni ₃ (PO ₄) ₂	95-99
<i>Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Hurch A.V. INFRARED SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF COMPLEX OXIDE CATALYST 50%Cu₃(PO₄)₂•50%Ni₃(PO₄)₂</i>	
Мільович С.С., Фізер М.М., Стерчо І.П., Вертелецький Р.С. СОРБЦІЯ ІОНІВ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ НА КЛИНОПТИЛОЛІТІ У ПРИСУТНОСТІ ГАЛОВОЇ КИСЛОТИ	100-107
<i>Milyovich S.S., Fizer M.M., Stercho I.P., Verteletskiy R.S. SORPTION OF IONS OF SOME METAL ON CLINOPTILOLITE IN THE PRESENCE OF GALLIC ACID</i>	
Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнецова А.О., Гурч А.В., Гернешій Я.М. ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА 50%Cu ₃ (PO ₄) ₂ •50%Ni ₃ (PO ₄) ₂	108-115
<i>Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Hurch A.V., Herneshii Y.M. RESEARCH OF ACID PROPERTIES OF COMPLEX OXIDE CATALYST 50%Cu₃(PO₄)₂•50%Ni₃(PO₄)₂</i>	
Дзямко В.М. ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРОПАНАУ В ФОРМАЛЬДЕГІД НА ФЕРУМ ФОСФАТІ	116-121
<i>Dzyamko V.M. CONVERSION OF PROPANE TO FORMALDEHYDE ON IRON PHOSPHATE</i>	
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	122-125
ЗМІСТ	126-127

УДК 546.571+546.18+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.

ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$)

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46; 88000,
м. Ужгород, Україна; e-mail: mfilep23@gmail.com

Тернарні аргіродити срібла проявляють широкий спектр властивостей та відносять до перспективних твердотільних провідників, термоелектриків, фотовольтаїчних та нелінійно-оптичних матеріалів. Це забезпечується особливістю кристалічної структури аргіродитів, що поєднує жорстку аніонну та розупорядковану катіонну підрешітку. Дана робота присвячена розробці режиму вирощування якісних монокристалічних зразків твердих розчинів на основі фосфор-вмісного аналогу аргіродиту $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) методом спрямованої кристалізації з розплаву. Полікристалічні сплави твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) одержували з попередньо синтезованих Ag_7PS_6 та Ag_8GeS_6 . Синтез проводили одностадійним одотемпературним методом при максимальній температурі 1010°C . Фазовий склад сплавів встановлювали методом РФА. Фазовий аналіз одержаних полікристалічних сплавів не виявив рефлексів домішкових фаз. Результати термічних досліджень сплавів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ використані для розробки технологічного режиму вирощування монокристалів. Вирощування монокристалів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ здійснювали з розплаву методом спрямованої кристалізації. В результаті проведеного дослідження одержано якісні монокристали твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$). За результатами РФА встановлено, що твердий розчин складу $\text{Ag}_{7.1}(\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})\text{S}_6$ кристалізується у примітивній кубічній комірниці ПГ $\text{P}2_13$, а тверді розчини $\text{Ag}_{7.25}(\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25})\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.33}(\text{P}_{0.67}\text{Ge}_{0.33})\text{S}_6$ кристалізується у метастабільній за кімнатної температури високотемпературній модифікації з ПГ F-43m .

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

Тернарні срібло-вмісні халькогеніди володіють значним різноманіттям складів та структурних типів [1]. Незважаючи на різний склад, координаційне оточення та інколи принципово різні структури даних фаз, спільним для них є велика кількість кристалографічних позицій, часткова заповнюваність позицій та відносно слабкий зв'язок Ag-халькоген. Результатом структурного розупорядкування Ag-підгратки у даних фазах є наявність високої іонної провідності, аномально низької теплопровідності, менші значення ширини забороненої зони [2-4]. Тому ряд срібло-вмісних халькогенідів є перспективними твердотільними іонними провідниками [2, 5], термоелектриками [3, 6, 7], можливими елементами перетворення сонячної енергії та як нелінійні оптичні матеріали [8, 9].

Серед складних халькогенідів варто відмітити сімейство сполук, що називаються

аргіродити, а першим представником цієї групи є мінерал аргіродит – Ag_8GeS_6 . Тернарні фази групи аргіродитів описуються загальною формулою $\text{Me}_{12-n}\text{E}^{n+}\text{X}_6$. Структура тернарних аргіродитів побудована на основі багатозарядного катіону ($\text{E}^{n+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{P}^{5+}$) тетраедрично координованого халькогенами ($\text{X}^{2-} = \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}$). Утворені таким чином пустоти зайняті одновалентним металом ($\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$). Результатом є співіснування жорсткого аніонного каркасу, утвореного на основі аніонів та мультивалентних катіонів, і розупорядкованої катіонної підгратки [10-12]. Типовим для тернарних аргіродитів є наявність структурного фазового переходу із низько температурної (НТ-) у високо температурну (ВТ-) модифікацію [3]. Це супроводжується зростанням можливих кристалографічних позицій одновалентного металу у межах незмінного жорсткого аніонного каркасу.

Варто відзначити, що НТ-модифікація належать до однієї з трьох примітивних комірок – $P2_13$, $Pna2_1$, $Pmn2_1$, а ВТ-модифікація до гранецентрованої $F-43m$ [3, 10], однак у всіх них зберігається подібний мотив кристалічної структури [10]. Близькі параметри ґратки [10] та подібний мотив структури аргіродитів зумовлюють високу імовірність утворення широких областей гомогенності у системах за їх участю.

Дана робота присвячена розробці режиму вирощування якісних монокристалічних зразків твердих розчинів на основі фосфор-вмісного аналогу аргіродиту $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) методом спрямованої кристалізації з розплаву.

Експериментальна частина

Полікристалічні сплави $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) одержували з попередньо синтезованих Ag_7PS_6 та Ag_8GeS_6 . Тернарні сульфідні були синтезовані у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах сплавленням елементарних компонентів: Ag (99.995%), P (99.9999%), Ge (99.9999%) та S (99.999%) згідно методик [13, 14]. Синтез сплавів $Ag_{7-x}(P_xGe_{1-x})S_6$ здійснено одностадійним однотемпературним методом. Максимальна температура синтезу становила $1010^\circ C$ (витримка 48 год) з подальшим повільним охолодженням до кімнатної температури.

Для встановлення фазового складу та визначення кристалічної структури зразків використано рентгенівський фазовий аналіз (РФА, ДРОН-4-07, $CuK\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, експозиція 1 с). Температури фазових перетворень у зразках визначали методом диференційного термічного аналізу (ДТА, термопари типу S, швидкість нагріву $12^\circ C/xв$).

Результати та їх обговорення

НТ-модифікація Ag_7PS_6 кристалізується у примітивній кубічній комірниці ПГ $P2_13$ з параметрами комірки 10.392 \AA , $Z = 4$ [13]. НТ-модифікація аргіродиту Ag_8GeS_6 кристалізується у орторомбічній сингонії, ПГ $Pna2_1$ з параметрами ґратки: $a = 15.147 \text{ \AA}$, $b = 7.469 \text{ \AA}$, $c = 10.584 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [14]. ВТ-модифікації обох тернарних сульфідів кристалізуються у кубічній сингонії з ПГ $F-43m$

[15, 16]. Фазовий аналіз одержаних полікристалічних сплавів не виявив рефлексів домішкових фаз та вказує на повноту проходження синтезу.

Сполуки Ag_7PS_6 ($801^\circ C$) та Ag_8GeS_6 ($958^\circ C$) характеризуються конгруентним характером плавлення [13, 14], тому для вирощування кристалів обрано метод спрямованої кристалізації з розплаву.

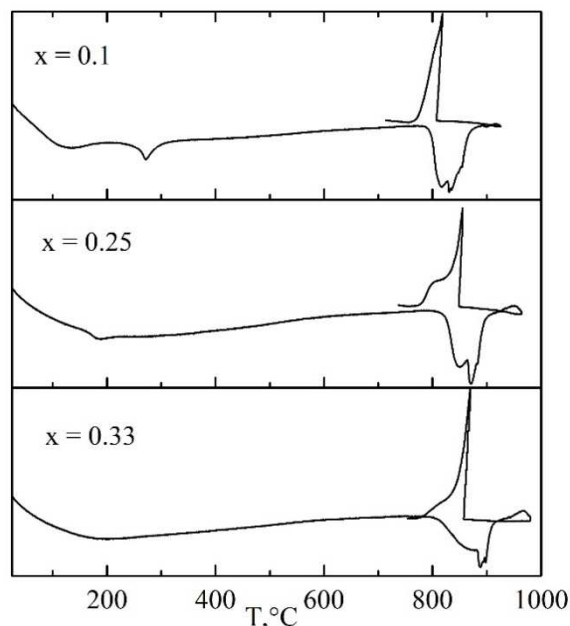


Рис. 1. Криві ДТА синтезованих зразків твердих розчинів $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$.

Результати термічних досліджень (рис. 1) використані для розробки технологічного режиму вирощування монокристалів, що наведені у табл. 1. Вирощування монокристалів здійснювали у двозонних печах опору. Ріст монокристалів проводили у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах конічної форми.

Таблиця 1. Технологічні умови вирощування монокристалів зразків $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$

Склад	Зона розплаву		Зона відпалу	
	T, °C	τ, год	T, °C	τ, год
0.1	880	24	530	120
0.25	915	24	550	120
0.33	935	24	555	120

Формування монокристалічних зародків $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) у нижній конусоподібній частині ампули відбувалось протягом 48 год. Переміщення фронту кристалізації проводили з швидкістю

0.5 мм/год. Охолодження до кімнатної температури здійснювали із швидкістю 5°C/год.

Вирощені монокристали твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}(\text{P}_x\text{Ge}_{1-x})\text{S}_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) були темно-сірого кольору з металевим блиском довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм. Усі одержані монокристали досліджували методом порошкового РФА (рис. 2). На дифрактограмі твердого розчину $\text{Ag}_{7.1}(\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})\text{S}_6$ знайдено лише одну систему рефлексів, що відповідає примітивній кубічній комірниці ПГ $\text{P}2_13$. Тверді розчини складу $\text{Ag}_{7.25}(\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25})\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.33}(\text{P}_{0.67}\text{Ge}_{0.33})\text{S}_6$ кристалізується у метастабільній за кімнатної температури високо-температурній модифікації з ПГ F-43m .

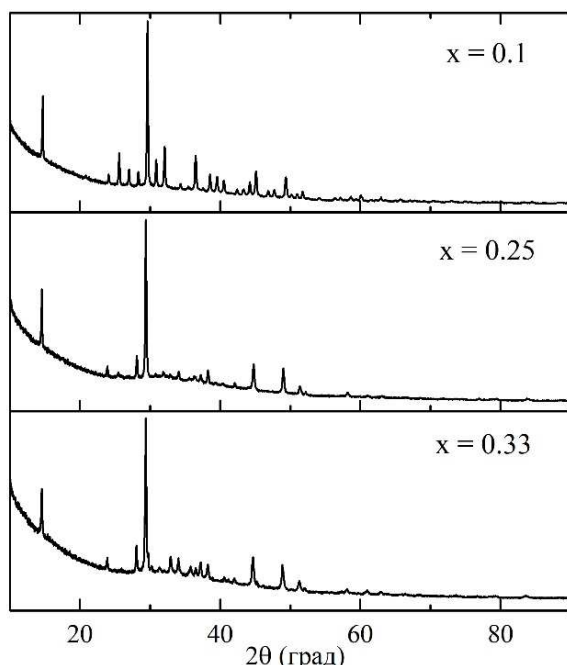


Рис. 2. Експериментальні дифрактограми монокристалів твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$.

Використовуючи програму EXPO 2014 [17, 18] встановлено кристалічну структуру та розраховано параметри елементарної комірки твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}(\text{P}_x\text{Ge}_{1-x})\text{S}_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$). Параметри комірки твердих розчинів становлять: 10.4289 Å ($x = 0.1$), 10.5090 Å ($x = 0.25$) та 10.5137 Å ($x = 0.33$) відповідно.

Висновки

Здійснено синтез полікристалічних зразків твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x =$

0.1; 0.25; 0.33). Одержані сплави досліджували методами РФА та ДТА. На основі отриманих даних здійснено розробку технологічних умов вирощування монокристалів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$. Методом спрямованої кристалізації з розплаву вирощено монокристали твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм. Встановлено кристалічні структури вирощених складів твердих розчинів.

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

Список використаних джерел

1. Bindi L., Biagioni C. A crystallographic excursion in the extraordinary world of minerals: the case of Cu- and Ag-rich sulfosalts. *Acta Crystallographica Section B*. 2018, 74(6), 527–538. Doi: 10.1107/S2052520618014452.
2. 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.
3. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today*. 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
4. Stroyuk O., Raevskaya A., Gaponik N. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals. *Chemical Society Reviews*. 2018, 47, 5354–5422. Doi: 10.1039/C8CS00029H.
5. 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, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
6. Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y., Day T.W., Zeie 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, 4833–4839. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00767.
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. 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.

9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Kranjcec M., Desnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. Raman scattering studies of Cu_6PS_5Hal ($Hal=Cl, Br, I$) fast-ion conductors. *Solid State Ionics.* 1997, 95, 221–225. Doi: 10.1016/S0167-2738(96)00477-8.
13. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю., Вирощування монокристалів Ag_7PS_6 методом спрямованої кристалізації. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія».* 2022, 47(1), 28–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28-32.
14. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Поп М.М. Вирощування монокристалів аргіродиту Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія».* 2022, 47(1), 53–57. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.29-34.
15. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *Journal of Alloys and Compounds.* 1992, 189(2), 209–215. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-I.
16. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Gagalovska O.P. The $Ag_2S-HgS-GeS_2$ system at 670 K and the crystal structure of the Ag_2HgGeS_4 compound. *Journal of Alloys and Compounds.* 2002, 336(1–2), 213–217. Doi: 10.1016/S0925-8388(01)01904-1.
17. Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Rizzi R. EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32, 339–340. Doi: 10.1107/S0021889898007729.
18. 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: 31.10.2022.

SINGLE CRYSTALS GROWTH OF $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) SOLID SOLUTIONS

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

*Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Pidhirna str. 46;
e-mail: mfilep23@gmail.com*

Ternary silver argyrodites exhibit a wide range of properties and are classified as promising solid-state conductors, thermoelectrics, photovoltaic and nonlinear optical materials. This is ensured by the peculiarity of the crystal structure of argyrodites, which combines a rigid anionic and a disordered cationic sublattice. This work is devoted to the development of a technological regime for growing high-quality single-crystalline samples of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) solid solutions by the method of directed crystallization from the melt. Polycrystalline alloys of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) solid solution were obtained from previously synthesized ternary Ag_7PS_6 and Ag_8GeS_6 . The synthesis was carried out by a single-stage and single-temperature method at a maximum temperature of 1010°C. The phase composition of the synthesized alloys was determined by the XRD method. Phase analysis of the obtained polycrystalline alloys did not reveal reflections of impurity phases. The results of thermal studies of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ alloys were used to develop a technological regime for single crystals growth. $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ single crystal was grown from the melt by the directional crystallization method. As a result of the research, high-quality single crystals of $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$ solid solutions ($x = 0.1; 0.25; 0.33$) were obtained. According to the results of X-ray diffraction, it was established that the solid solution of the composition $Ag_{7.1}(P_{0.9}Ge_{0.1})S_6$ crystallizes in the primitive cubic cell of SG $P2_13$, and the solid solutions $Ag_{7.25}(P_{0.75}Ge_{0.25})S_6$ and

$\text{Ag}_{7.33}(\text{P}_{0.67}\text{Ge}_{0.33})\text{S}_6$ crystallizes in a metastable at room temperature high-temperature modification with SG F-43m.

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

References

1. Bindi L., Biagioni C. A crystallographic excursion in the extraordinary world of minerals: the case of Cu- and Ag-rich sulfosalts. *Acta Crystallographica Section B*. 2018, 74(6), 527–538. Doi: 10.1107/S2052520618014452.
2. 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.
3. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Mater. Today*. 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
4. Stroyuk O., Raevskaya A., Gaponik N. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals. *Chemical Society Reviews*. 2018, 47, 5354–5422. Doi: 10.1039/C8CS00029H.
5. 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, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
6. Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y., Day T.W., Zeie 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, 4833–4839. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00767.
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. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Kranjcec M., Desnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. Raman scattering studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_3\text{Hal}$ (Hal=Cl, Br, I) fast-ion conductors. *Solid State Ionics*. 1997, 95, 221–225. Doi: 10.1016/S0167-2738(96)00477-8.
13. Pohodin A.I., Filep M.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Chundak S.Iu., Vyroshchuvannia monokrystaliv Ag_7PS_6 metodom spriamovanoi krystalizatsii. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriya «Khimiia»*. 2022, 47(1), 28–32 (in Ukr.). Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28-32.
14. Pohodin A.I., Filep M.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Pop M.M. Vyroshchuvannia monokrystaliv arhirodytu Ag_8GeS_6 . *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriya «Khimiia»*. 2022, 47(1), 53–57 (in Ukr.). Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.29-34.
15. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992, 189(2), 209–215. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-I.
16. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V., Galalovska O.P. The Ag_2S – HgS – GeS_2 system at 670K and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgGeS}_4$ compound. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, 336(1–2), 213–217. Doi: 10.1016/S0925-8388(01)01904-1.
17. Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Rizzi R. EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution. *J. Appl. Crystallogr*. 1999, 32, 339–340. Doi: 10.1107/S0021889898007729.
18. 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.