

# ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУПЕРІОННИХ ПРОВІДНИКІВ СИСТЕМИ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$

Р.Ю. Бучук<sup>1</sup>, І.П. Студеняк<sup>1</sup>, В.О. Стефанович<sup>1</sup>, О.П. Кохан<sup>1</sup>,  
В.В. Панько<sup>1</sup>, А.Ф. Орлюкас, Е. Казакевічюс, Т. Салкус<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

<sup>2</sup>Вільнюський університет, Литва, ЛТ-10222, Вільнюс, Саулетіко алея 9

Одержано неперервний ряд твердих розчинів для суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  та вивчено їх структурні властивості. Досліджено концентраційну, температурну та частотну поведінку загальної електропровідності композитів на основі суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  в інтервалі частот  $1.0 \times 10^6 - 1.2 \times 10^9$  Гц та інтервалі температур 300–420 К. Вивчено особливості комбінаційного розсіювання світла та виявлено одномодовий характер перебудови фононних спектрів при катіонному заміщенні  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$ . Досліджено дифузійне відбивання в суперіонних провідниках системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  та встановлено, що короткохвильовий край спектрів дифузійного відбивання зміщується у довгохвильову область при заміщенні атомів  $\text{Cu}$  атомами  $\text{Ag}$ , а концентраційна залежність ширини забороненої зони є нелінійною із згином “вниз”.

## ВСТУП

Суперіонні провідники  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  є представниками родини сполук зі структурою аргіродита [1, 2]. Вони є хімічними та структурними аналогами (при кімнатній температурі вони кристалізуються в кубічній сингонії  $F\bar{4}3m$ ). Електрична провідність моно- та полікристалічного суперіонного провідника  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при кімнатній температурі складає відповідно  $1.3 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  та  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ , тоді як полікристалічного  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  –  $7.4 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  [3-6]. Таким чином, наявність високої іонної провідності у суперіонній фазі визначає перспективи їх практичного застосування у ролі електрохімічних джерел енергії та сенсорів [6]. Тоді як оптичні властивості (комбінаційне розсіювання світла, оптичне поглинання, люмінесценція, рефрактометричні параметри) суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  досліджені достатньо детально [4-9], то з оптичних властивостей  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  досліджувалося тільки комбінаційне розсіювання (КР) світла для полікристалічних матеріалів [10].

Метою даної роботи є одержання та

дослідження структурних, електричних та оптичних властивостей суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для синтезу сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  були використані  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{CuI}$  (одержаний із розчину  $\text{CuSO}_4$  осадженням йодидом калію) та  $\text{AgI}$  (одержаний із розчину  $\text{AgNO}_3$  осадженням йодидом калію) з подальшим їх очищенням:  $\text{CuI}$  – методом дистиляції у вакуумі,  $\text{AgI}$  – методом направленої кристалізації розплаву. Розраховані кількості компонентів, поміщалися у кварцеві ампули, які попередньо проходили очищення травленням кислотою і багаторазовим промиванням дистильованою водою. Ампули вакуумували до  $1 \times 10^{-3}$  мм рт.ст. і розміщали в печі з таким розподілом температури вздовж печі, який би не допускав розстехіометрування продукту синтезу за рахунок розгону легколетучих продуктів завантаження. Максимальна температура синтезу для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  складала  $700^\circ\text{C}$ , для  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  –

650°C, тривалість синтезу при максимальній температурі – 120 год. Охолодження проводили східчасто – протягом 4-5 год. Одержаний полікристалічний суперіонний провідник  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , розтертий в порошок, був темно-вишневого,  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  – світло-червоного кольору. Результати рентгено-фазового аналізу (РФА) одержаних продуктів добре корелюють з літературними даними і підтверджують, що таким чином були одержані чисті  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

Розраховані та зважені кількості  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , подрібнені в порошок, ретельно перемішувалися і поміщалися у кварцеві ампули діаметром 12-14 мм, для синтезу полікристалічних зразків складів системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  з кроком 10 мол. %. Синтез твердих розчинів проводили в однотемпературній печі з таким розподілом температур, що не давав можливості розстехіометрування продукту синтезу. Максимальна температура синтезу складала 580°C, тривалість процесу – 145 год., охолодження здійснювалося у режимі виключеної печі.

Рентгеноструктурні дослідження проводилися при кімнатній температурі за допомогою дифрактометра ДРОН-3 (звичайний  $\theta$ - $2\theta$  метод сканування, кут Бреґга  $2\theta \approx 10$ - $60^\circ$ , випромінювання  $\text{CuK}\alpha$ , відфільтроване нікелем) [6]. Дослідження комплексної електричної провідності композитів на основі суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  проводилися у діапазоні частот  $1.0 \times 10^6$ – $1.2 \times 10^9$  Гц у температурному інтервалі 300–420 К за допомогою коаксіального імпедансного спектрометра [11]. Зразки композитів були отримані шляхом змішування мікрокристалічного порошку, середній розмір частинок якого складав 50 мкм, з полівінілацетатом. КР світла суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  досліджувалося при кімнатній температурі на подвійному ґратковому спектрометрі ЛОМО ДФС-24 [6]. Для збудження КР світла використовувався He-Ne лазер (632.8 нм).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

*Дослідження структурних властивостей суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .* Структурні дослідження твердих розчинів суперіонної системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  проводили методом РФА. Кількість, характер і кутова поведінка дифракційних максимумів на дифрактограмах та концентраційні залежності положення дифракційних максимумів (рис. 1 та 2) вказують на те, що у досліджуваній системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Дифрактограми твердих розчинів системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (рис. 1) проіндексовані у гранецентрованій кубічній комірниці  $F\bar{4}3m$ , число формульних одиниць на комірку  $Z = 4$ .

Утворення неперервного ряду твердих розчинів у системі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  пояснюється тим, що вихідні сполуки кристалізуються в комірках одного структурного типу  $F\bar{4}3m$  з близькими геометричними параметрами. За результатами РФА проведено розрахунки параметрів елементарної комірки твердих розчинів системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ . Для системи спостерігається лінійне збільшення параметра кубічної ґратки  $a$  (рис. 3), що відповідає закону Vegarda. За експериментальними значеннями  $a$  було розраховано концентраційні залежності густини твердих розчинів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  за формулою

$$\rho(x) = \frac{Z \cdot \mu(x)}{N_A \cdot a^3(x)}, \quad (1)$$

де  $\mu(x)$  – молярна маса,  $N_A$  – стала Авогадро,  $Z=4$ . При розрахунках  $\rho(x)$  враховувалася лінійна залежність  $\mu(x)$  між крайніми складами. Встановлено, що густина твердих розчинів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  при збільшенні  $x$  зростає нелінійно (рис. 4).

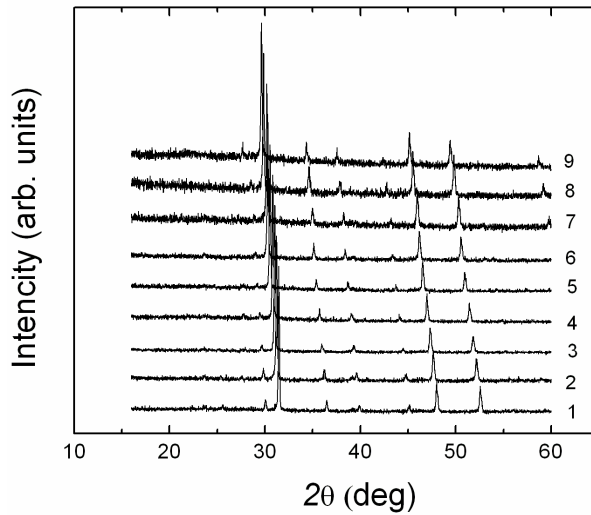


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих сполук суперіонної системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ : 1 - 90 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 10 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 2 - 80 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 20 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 3 - 70 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 30 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 4 - 60 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 40 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 5 - 50 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 50 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 6 - 40 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 60 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 7 - 30 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 70 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 8 - 20 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 80 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 9 - 10 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 90 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

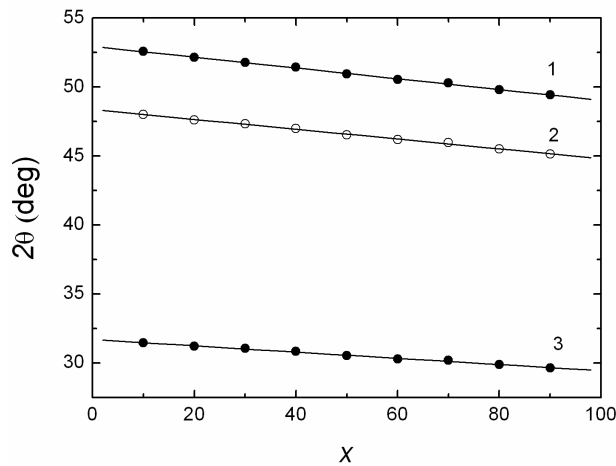


Рис. 2. Концентраційні залежності положення найбільш інтенсивних дифракційних максимумів на дифрактограмах суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

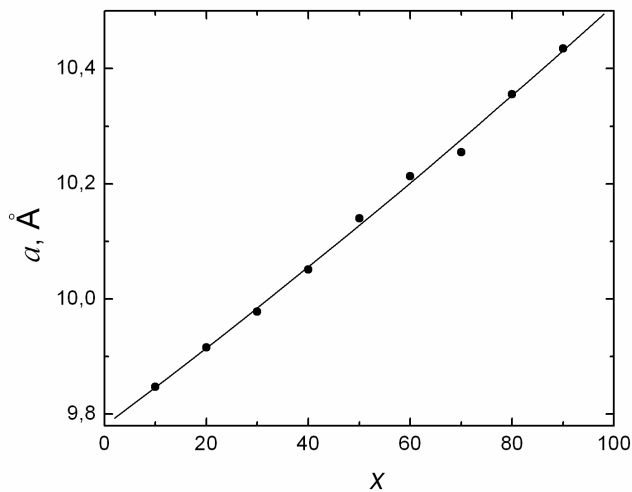


Рис. 3. Концентраційна залежність параметра кубічної ґратки для суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

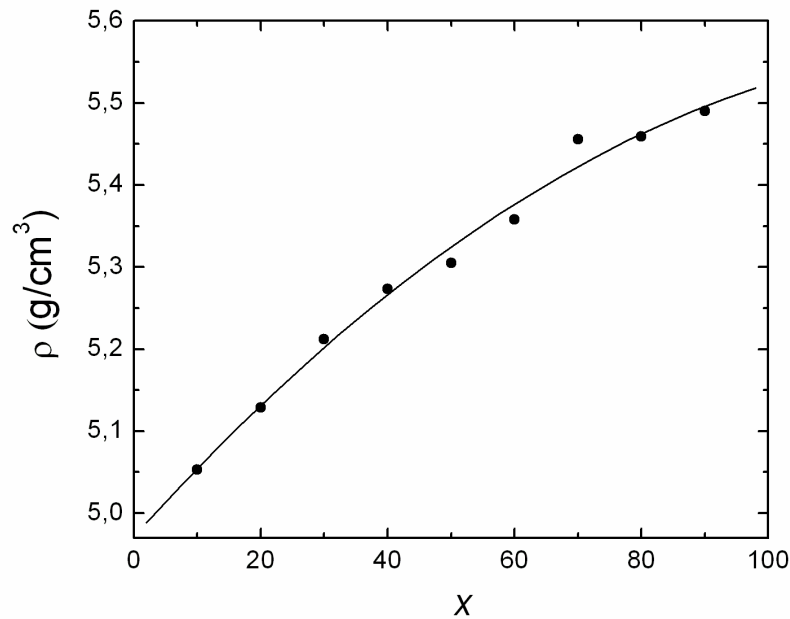


Рис. 4. Концентраційна залежність рентгенівської густини для суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

**Дослідження електричних властивостей композитів на основі суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .**

Одержані результати свідчать про те, що заміщення атомів Cu атомами Ag приводить до нелінійного зменшення загальної електричної провідності  $\sigma$  на частоті  $5.0 \times 10^6$  Гц в інтервалі концентрацій  $x=0-0.6$ , при  $x=0.6$  спостерігається мінімум на концентраційній залежності, а при  $x>0.6$  – електропровідність нелінійно зростає (рис. 5). Енергія активації провідності у суперіонній фазі, навпаки, із збільшенням вмісту атомів срібла в суперіонних провідниках системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  нелінійно збільшується в інтервалі концентрацій  $x=0-0.7$ , при  $x=0.7$  досягає максимуму, а потім нелінійно зменшується. Із збільшенням частоти характер зміни  $\sigma$  є подібним (наприклад, при  $1.2 \times 10^9$  Гц), однак особливість у вигляді мінімуму є менш виразною і зміщеною в область більших концентрацій атомів срібла (рис. 5). Температурні залежності загальної електричної

провідності  $\sigma$  композитів на основі суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , отримані на різних частотах, наведено на рис. 6. Встановлено, що із ростом температури  $\sigma$  лінійно збільшується, згідно закону Арреніуса. На рис. 7 наведено частотні залежності дійсної частини комплексної провідності, отримані у діапазоні частот  $1.0 \times 10^6-1.2 \times 10^9$  Гц та температурному інтервалі 300–420 К. Виявлено, що із збільшенням частоти величина електропровідності збільшується, однак для різних складів композитів на основі суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  спостерігаються різні області частотної дисперсії, а характер самих частотних залежностей сильно відрізняється.

Слід зазначити, що електрофізичні дослідження композитів на основі суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  підтвердили наявність у них високої електричної провідності, що робить їх перспективними матеріалами для створення на їх основі ефективних твердоелектролітичних джерел енергії.

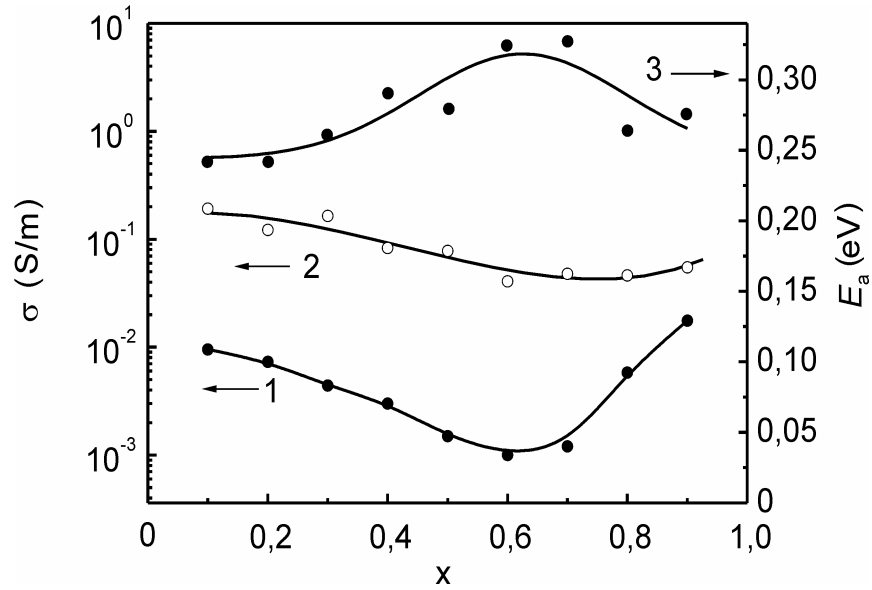


Рис. 5. Концентраційні залежності загальної електропровідності, отримані на частотах  $5.0 \times 10^6$  Гц (1) та  $1.2 \times 10^9$  Гц (2), та енергії активації для частоти  $5.0 \times 10^6$  Гц (1) (3) композитів на основі суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

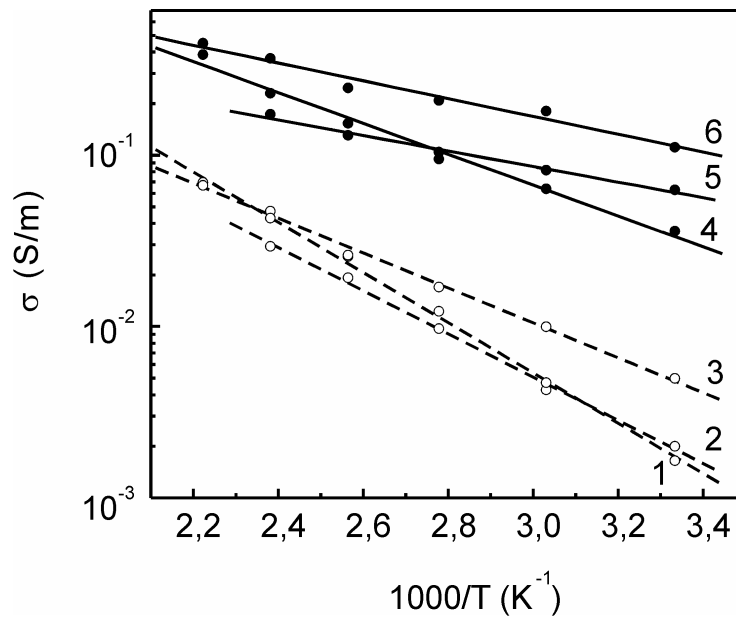


Рис. 6. Температурні залежності загальної електропровідності композитів на основі суперіонних провідників 50 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 50 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (2 – для частоти  $1 \times 10^7$  Гц, 5 –  $1 \times 10^9$  Гц), 30 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 70 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (3 – для частоти  $1 \times 10^7$  Гц, 6 –  $1 \times 10^9$  Гц) та 70 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 30 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (1 – для частоти  $1 \times 10^7$  Гц, 4 –  $1 \times 10^9$  Гц).

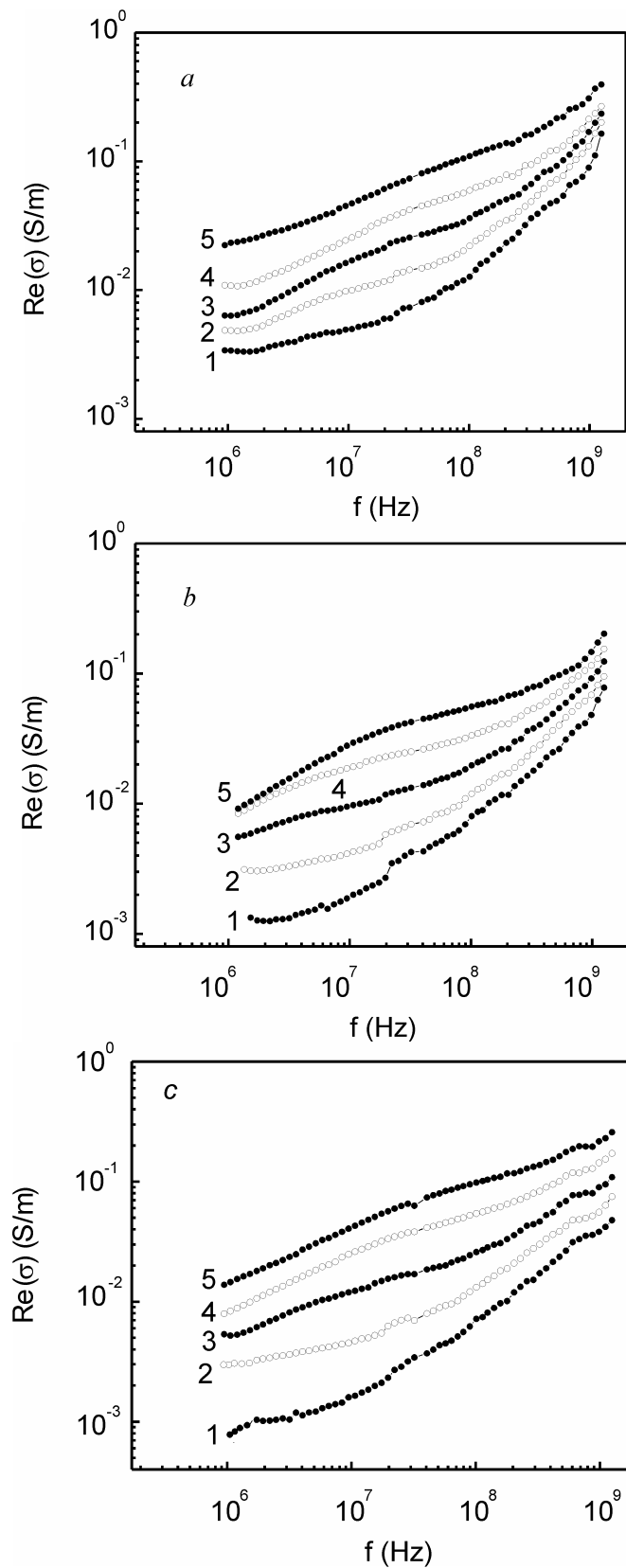


Рис. 7. Частотні залежності загальної електропровідності композитів на основі суперіонних провідників 30 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 70 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (a), 50 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 50 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (b) та 70 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 30 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (c), одержані для різних температур  $T$ : 1 - 300 К, 2 – 330 К, 3 – 360 К, 4 – 390 К, 5 – 420 К.

*Дослідження оптичних властивостей суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .* Спектри КР світла для

монокристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , монокристалів твердих розчинів на їх основі та полікристалічних порошків суперіонних

провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  наведено на рис. 8. Слід зазначити, що в спектрах КР монокристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (рис. 8) спостерігаються окремі групи смуг, характерні для даних сполук. У низькочастотній області (нижче  $100\text{ cm}^{-1}$ ) спостерігаються смуги, що відносяться до дифузійного типу коливань атомів Cu та зв'язків Cu–I. В області поблизу  $310\text{ cm}^{-1}$  проявляється широка асиметрична смуга, яка є результатом накладання двічі виродженої моди  $E$  та тричі виродженої моди  $F_2$ . В області частот  $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$  в спектрах КР спостерігається смуга, яка є найбільш інтенсивною і відповідає повносиметричному коливанню симетрії  $A_1$ . При катіонному заміщенні  $\text{Cu}\rightarrow\text{Ag}$  в

суперіонних провідниках системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  спостерігається зростання релєвського розсіювання, що приводить до маскуванню та розмиття низькочастотних смуг спектра КР, низькочастотне зміщення смуг  $E+F_2$  та  $A_1$ , а також зменшення їх інтенсивностей та розширення (рис. 8). Такого типу частотне зміщення коливних смуг є типовим для одномодового характеру перебудови фононного спектра, тоді як розширення смуг та зростання низькочастотної асиметрії смуги симетрії  $A_1$  при збільшенні вмісту атомів Ag є проявом композиційного розупорядкування кристалічної ґратки досліджуваних суперіонних провідників.

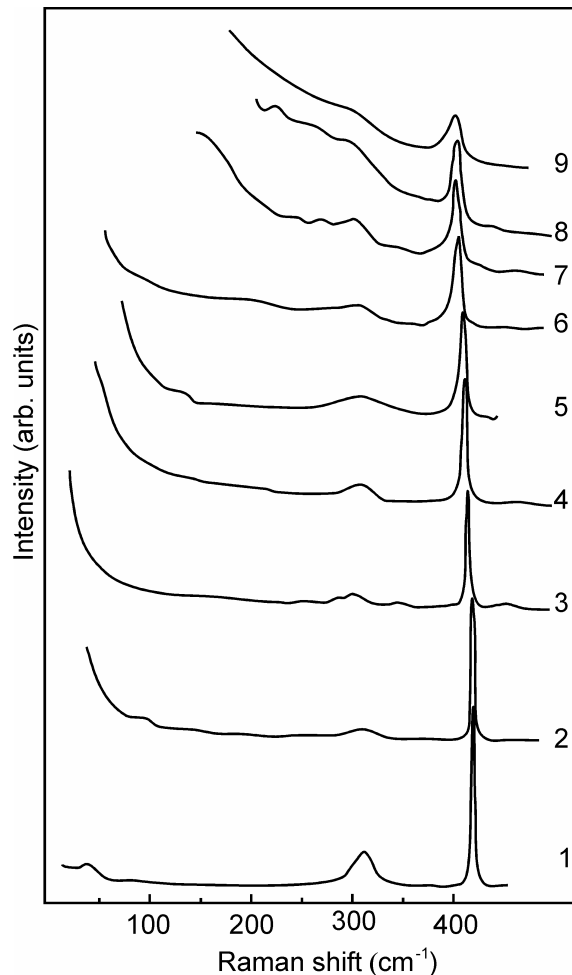


Рис. 8. Спектри КР світла монокристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (1),  $(\text{Cu}_{0.95}\text{Ag}_{0.05})_6\text{PS}_5\text{I}$  (2) та  $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_6\text{PS}_5\text{I}$  (3) та полікристалічних суперіонних провідників 80 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 20 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (4), 70 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 30 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (5), 60 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 40 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (6), 50 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 50 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (7), 40 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 60 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (8), 30 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 70 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  (9).

На рис. 9 наведено спектри дифузійного відбивання для полікристалічних порошків суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ . За результатами концентраційних досліджень встановлено, що короткохвильовий край спектрів дифузійного відбивання зміщується у довгохвильову область при заміщенні атомів Cu атомами Ag. Зміни спектрального положення краю відбивання при катіонному  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$  заміщенні є типовими для рядів твердих розчинів заміщення [12].

За спектральним положенням середини тієї частини короткохвильового краю спектрів дифузійного відбивання, що змінюється стрибкоподібно, було оцінено ширину забороненої зони  $E_g$  для кожного із твердих розчинів досліджуваної суперіонної системи. Концентраційна залежність  $E_g(x)$ , яка наведена на рис. 10, виявилася нелінійною із згином “вниз”. Відомо, що концентраційну залежність ширини забороненої зони можна описати за допомогою співвідношення [13]:

$$E_g(x) = E_g(0) + [E_g(1) - E_g(0)]x - cx(1-x), \quad (2)$$

де  $E_g(x=0) \equiv E_g(0)$  та  $E_g(x=1) \equiv E_g(1)$  – значення ширини забороненої зони для кристалів крайніх складів ряду твердих розчинів,  $c$  – так званий параметр згину, який є мірою відхилення від лінійності для  $E_g(x)$ . Найкращі результати при описі експериментальних залежностей  $E_g(x)$  за допомогою співвідношення (2) отримано з використанням таких параметрів для суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ :  $E_g(0) = 1.998$  eV,  $E_g(1) = 1.759$  eV,  $c = 0.09$  eV (додатне значення  $c$  вказує на згин “вниз” на залежності  $E_g(x)$ ). У роботах [13–15] було показано, що згин на залежності  $E_g(x)$  може відбуватися за рахунок таких факторів: 1) деформації енергетичних зон внаслідок зміни параметрів ґратки твердих розчинів; 2) зміни електронегативності; 3) структурних змін, що відбуваються при зміні довжин аніонних зв’язків.

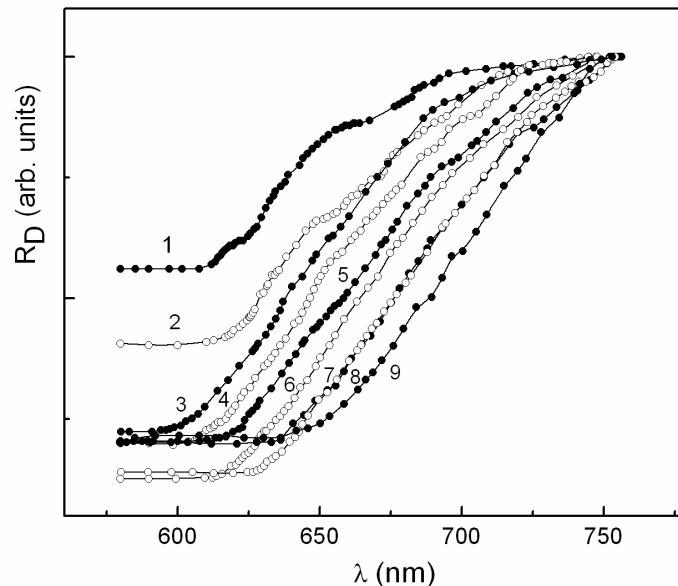


Рис. 9. Спектри дифузійного відбивання для суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ : 1 – 90 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 10 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 2 – 80 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 20 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 3 – 70 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 30 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 4 – 60 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 40 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 5 – 50 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 50 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 6 – 40 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 60 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 7 – 30 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 70 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 8 – 20 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 80 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , 9 – 10 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  – 90 мол.%  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .



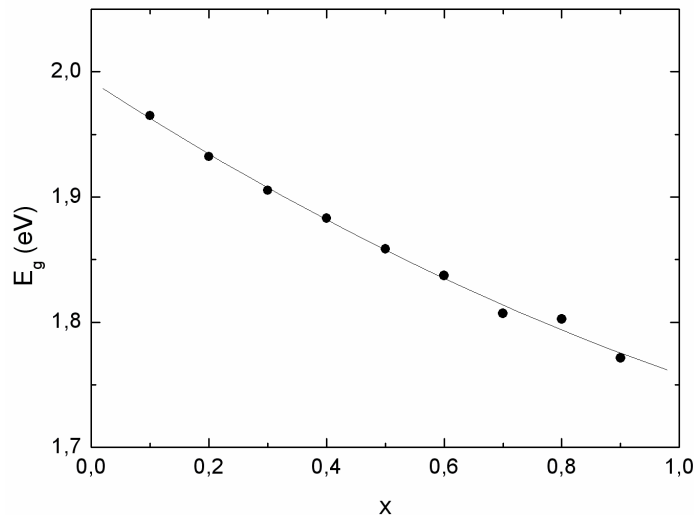


Рис. 10. Концентраційна залежність ширини забороненої зони  $E_g$  для суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

## ВИСНОВКИ

Досліджено технологічні умови одержання сполук суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  та твердих розчинів на їх основі у монокристалічному та полікристалічному вигляді, а також створення на їх основі композитів. Встановлено утворення неперервного ряду твердих розчинів для суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  та вивчено їх структурні властивості.

Досліджено електричні властивості композитів на основі суперіонних провідників системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ , отриманих змішуванням полікристалічних порошоків з полівінілацетатом. Вивчено концентраційну, температурну та частотну поведінку загальної електропровідності в інтервалі частот  $1.0 \times 10^6 - 1.2 \times 10^9$  Гц та інтервалі температур 300–420 К.

Вивчено особливості КР світла та встановлено, що при катіонному заміщенні  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$  в суперіонних провідниках системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  спостерігається зростання релєвського розсіювання, що приводить до маскування та розмиття низькочастотних смуг спектра КР, низькочастотне зміщення смуг  $E+F_2$  та  $A_1$ , а також зменшення їх інтенсивностей та розширення.

Вивчено особливості дифузійного відбивання в суперіонних провідниках системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ . За результатами концентраційних досліджень встановлено, що короткохвильовий край спектрів дифузійного відбивання зміщується у довгохвильову область при заміщенні атомів  $\text{Cu}$  атомами  $\text{Ag}$ , а концентраційна залежність  $E_g(x)$  виявилася нелінійною із згином “вниз”.

## Література

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal=Cl,Br,I) // Mat. Res. Bull. – 1976. – Vol.11, №9. – P. 1115-1124.
2. Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures // Mat. Res. Bull. – 1979. – Vol.14, №2. – P. 241-248.
3. Панько В.В., Студеняк И.П., Дьордй В.С., Ковач Д.Ш., Борец А.Н., Ворошилов Ю.В. Влияние условий получения на свойства кристаллов  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  // Неорг. материалы. - 1988. - Т.24, №1. – С. 120-123.
4. Studenyak I.P., Kranjcec M., Kovacs Gy.Sh., Desnica I.D., Panko V.V., Slivka V.Yu. Influence of compositional disorder on optical absorption processes in  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$  crystals // Journal of

- Materials Research. – 2001. - Vol.16, №6. – P. 1600-1608.
5. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kurik M.V. Urbach rule and disordering processes in  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$  superionic conductors // J. Phys. Chem. Solids – 2006. – Vol.67, №4. – P. 807-817.
  6. Студеняк І.П., Краньчец М. Процеси розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. – Ужгород: Говерла, 2007. – 208 с.
  7. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Kranjčec M., Desnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. Raman scattering studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal=Cl,Br,I) fast-ion conductors // Solid State Ionics. - 1997. - Vol. 95. – P. 221-225.
  8. Сливка А.Г., Студеняк І.П., Ковач Д.Ш., Герзанич Е.И., Борец А.Н. Влияние температуры и гидростатического давления на диэлектрические и рефрактометрические параметры суперіонного кристалла  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  // УФЖ. – 1985. - Т.30, в. 8. – С. 1212-1215.
  9. Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Stephanovich V.O., Kökényesi S., Kis-Varga M. Luminescent properties of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  nanosized superionic conductors // Radiation Measurements. – 2007. – Vol.42. – P. 788-791.
  10. Shamir J., Fiechter S., Wetzel H. Raman spectra of argyrodites,  $\text{M}_6\text{PS}_5\text{X}$  (M= Cu and Ag; X= Cl, Br and I), and some related thiophosphates // J. Raman Spectroscopy. – 1986. – Vol.17. – P. 217-219.
  11. Orliukas A.F., Kežionis A., Kazakevičius E. Impedance spectroscopy of solid electrolytes in the radio frequency range // Solid State Ionics. – 2005. – Vol.176. – P. 2037-2043.
  12. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Bilanchuk V.V., Panko V.V. Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of  $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$  superionic solid solutions // J. Phys. Chem. Solids. – 2007. – Vol.68. – P. 1881-1884.
  13. Tinoco T., Quintero M., Rincon C. Variation of the energy gap with composition in  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  chalcopyrite-structure alloys // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol.44, №4. – P. 1613-1615.
  14. Zunger A., Jaffe E. Structural origin of optical bowing in semiconductor alloys // Phys. Rev. Lett. – 1983. – Vol.51, №8. – P.662-665.
  15. Jaffe E., Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in  $\text{ABC}_2$  chalcopyrite semiconductors // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol.29, №4. – P. 1882-1906.

## INVESTIGATIONS OF ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF SUPERIONIC CONDUCTORS OF $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ SYSTEM

**R.Yu. Buchuk<sup>1</sup>, I.P. Studenyak<sup>1</sup>, V.O. Stefanovich<sup>1</sup>, O.P. Kokhan<sup>1</sup>, V.V. Panko<sup>1</sup>, A.F. Orliukas<sup>2</sup>, E. Kazakevicius<sup>2</sup>, T. Salkus<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, Pidhirna Str. 46, 88000 Uzhhorod

<sup>2</sup>Vilnius University, Sauletekio al. 9, LT-10222 Vilnius, Lithuania

The solid solutions continuous row for superionic conductors of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  system are obtained as well as their structural properties are studied. The compositional, temperature and frequency behavior of total electrical conductivity for composites based on superionic conductors of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  system are investigated in frequency interval  $1.0 \times 10^6$ - $1.2 \times 10^9$  Hz and temperature interval 300-420 K. The peculiarities of Raman scattering are studied as well as one-mode type of phonon spectra transformation at cation Cu→Ag substitution is revealed. The diffusive reflection for superionic conductors of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  system is investigated, the long-wavelength shift of short-wavelength edge of diffusive reflection spectra at substitution Cu atoms by Ag atoms is established, the compositional dependence of band gap energy is nonlinear with downward-bowing.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$

**Р.Ю. Бучук<sup>1</sup>, И.П. Студеняк<sup>1</sup>, В.О. Стефанович<sup>1</sup>, А.П. Кохан<sup>1</sup>,  
В.В. Панько<sup>1</sup>, А.Ф. Орлюкас, Е. Казакевичюс, Т. Салкус<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

<sup>2</sup>Вильнюсский университет, Литва, ЛТ-10222, Вильнюс, Саулетико аллея 9

Получен непрерывный ряд твердых растворов для суперионных проводников системы  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  и изучены их структурные свойства. Исследовано концентрационное, температурное и частотное поведение общей электропроводности композитов на основе суперионных проводников системы  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  в интервале частот  $1.0 \times 10^6 - 1.2 \times 10^9$  Гц и интервале температур 300–420 К. Изучены особенности комбинационного рассеивания света и обнаружен одномодовый характер перестройки фононных спектров при катионном замещении  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$ . Исследовано диффузионное отражение в суперионных проводниках системы  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$  и установлено, что коротковолновый край спектров диффузионного отражения смещается в длинноволновую область при замещении атомов  $\text{Cu}$  атомами  $\text{Ag}$ , а концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны является нелинейной с изгибом “вниз”.