

УДК 538.951, 531.7

PACS: 61.43.Fs, 62.25.+g, 68.60.Bs, 81.07.-b

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.51-63

А.І. Погодін, М.І. Кайла, М.Й. Філеп, О.П. Кохан, І.П. Студеняк
 Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
 e-mail: studenyak@dr.com

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЗМ ІОННОЇ ПРОВІДНОСТІ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ СИСТЕМИ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Проведено рентгеноструктурні дослідження, які показали, що у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, які кристалізуються в гранецентрованій кубічній комірці $F\bar{4}3m$. Встановлено, що концентраційна зміна параметра ґратки відбувається з відхиленням від закону Vegarda. Проаналізовано особливості кристалічної будови та вивчено механізм іонного транспорту в твердих розчинах системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

Ключові слова: Тверді розчини, дифрактограма, параметр ґратки, іонна провідність

Вступ

Сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ кристалізуються в гранецентрованій кубічній комірці структури аргіродиту (просторова група $F\bar{4}3m$, $Z=4$) з параметрами ґратки $a=9.78124 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $a=9.88372 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, відповідно [1]. У зв'язку з ізоструктурністю сполук та близькими значеннями іонних радіусів (0.31 \AA для P^{+5} та 0.47 \AA для As^{+5}) у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів (заміщення $\text{P}^{+5} \leftrightarrow \text{As}^{+5}$) [2].

Результати дослідження електричних та оптичних властивостей твердих розчинів у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ наведено в роботах [3, 4]. В роботі [4] показано, що в твердих розчинах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ спостерігається урбахівська поведінка краю поглинання. При катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ виявлено нелінійне зменшення ширини оптичної псевдощілини та електричної провідності [3, 4].

Метою даної роботи були рентгеноструктурні дослідження, вивчення концентраційної поведінки параметра

ґратки, особливостей кристалічної будови та механізму іонної провідності в твердих розчинах системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

Методика експерименту

У зв'язку з тим, що сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ мають інконгруентний характер плавлення, синтези сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ проводили методом твердофазних реакцій по модифікованій методиці, розробленій для синтезу тернарних сполук з інконгруентним характером плавлення [5]. Сплави синтезували прямим одно-температурним методом з тетрарних сполук. Одержані попередньо $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ розтирали в порошок у агатовій ступці. Розраховану кількість вихідних речовин завантажували в кварцові ампули, ретельно перемішували, відкачували до 0.13 Па і запаювали. Режим синтезу полягав у підвищенні температури з швидкістю 50 К/год до 923 К , витримці при цій температурі протягом 120 годин, а також подальше охолодження до кімнатної температури з швидкістю 100 К/год . З

метою гомогенізації після охолодження спечені взірці перетирали у агатовій ступці, повторно завантажували в ампули, відкачували до 0.13 Па і запаювали. Потім повторювали цикл твердофазного синтезу (нагрів – 50 К/год до 1023 К, витримка – 72 год, охолодження – 50 К/год до кімнатної температури).

Рентгеноструктурні дослідження проводилися з використанням дифрактометра ДРОН 4-07 (випромінювання $\text{CuK}\alpha$, крок сканування кута 2Θ - 0.02 град, експозиція - 1 с). Уточнення механізму заміщення $\text{P}^{+5} \leftrightarrow \text{As}^{+5}$ та

координат атомів проводили на основі уточнених моделей вихідних структур з використанням методу Рітвельда [6, 7]. Розрахунок та уточнення моделі проводився з використанням програми EXPO 2014 [8, 9], візуалізація з допомогою програми VESTA 3.4.4 [10].

Результати та їх обговорення

Результати рентгенодифракційних досліджень системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ наведено на рис.1.

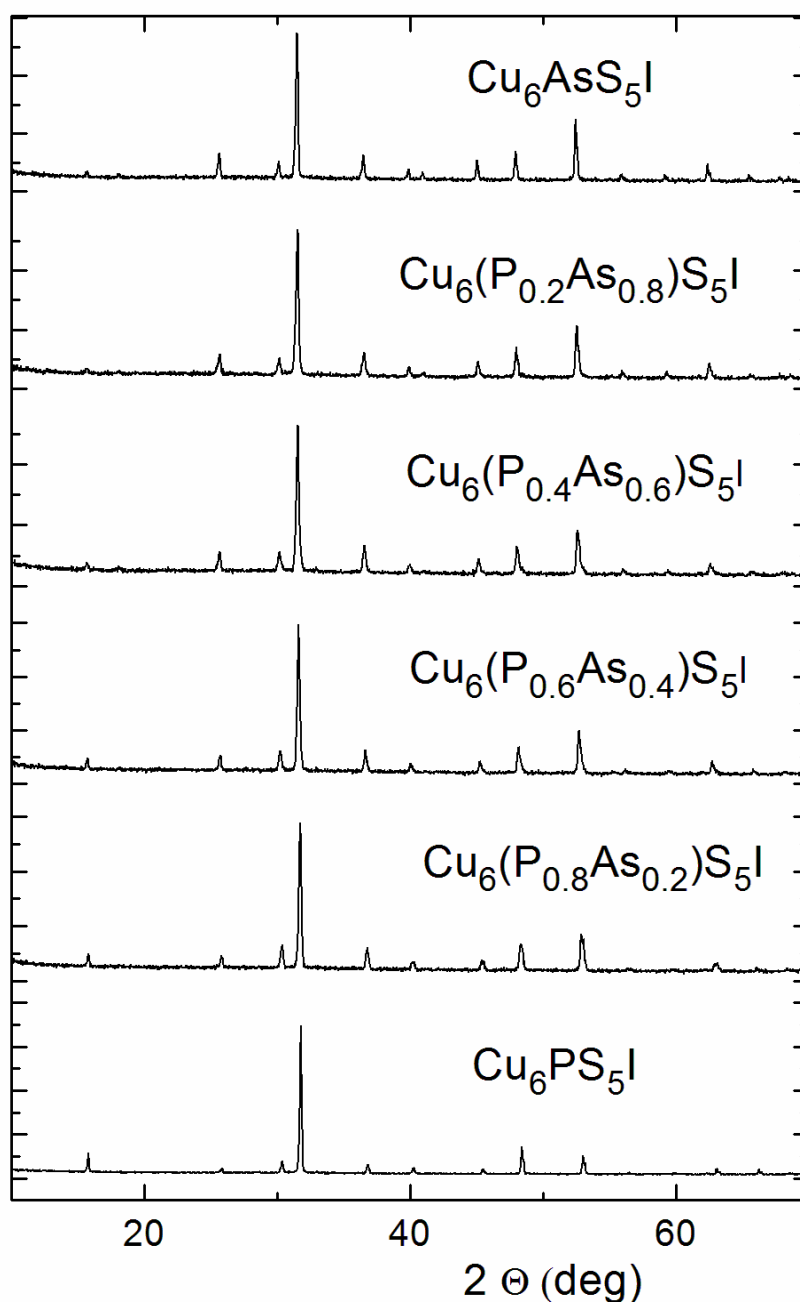


Рис.1. Дифрактограми індивідуальних сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ для $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$.

За результатами РФА проведено розрахунки параметрів ґратки сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів

$\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, результати яких наведені у вигляді концентраційної залежності параметра ґратки (рис.2).

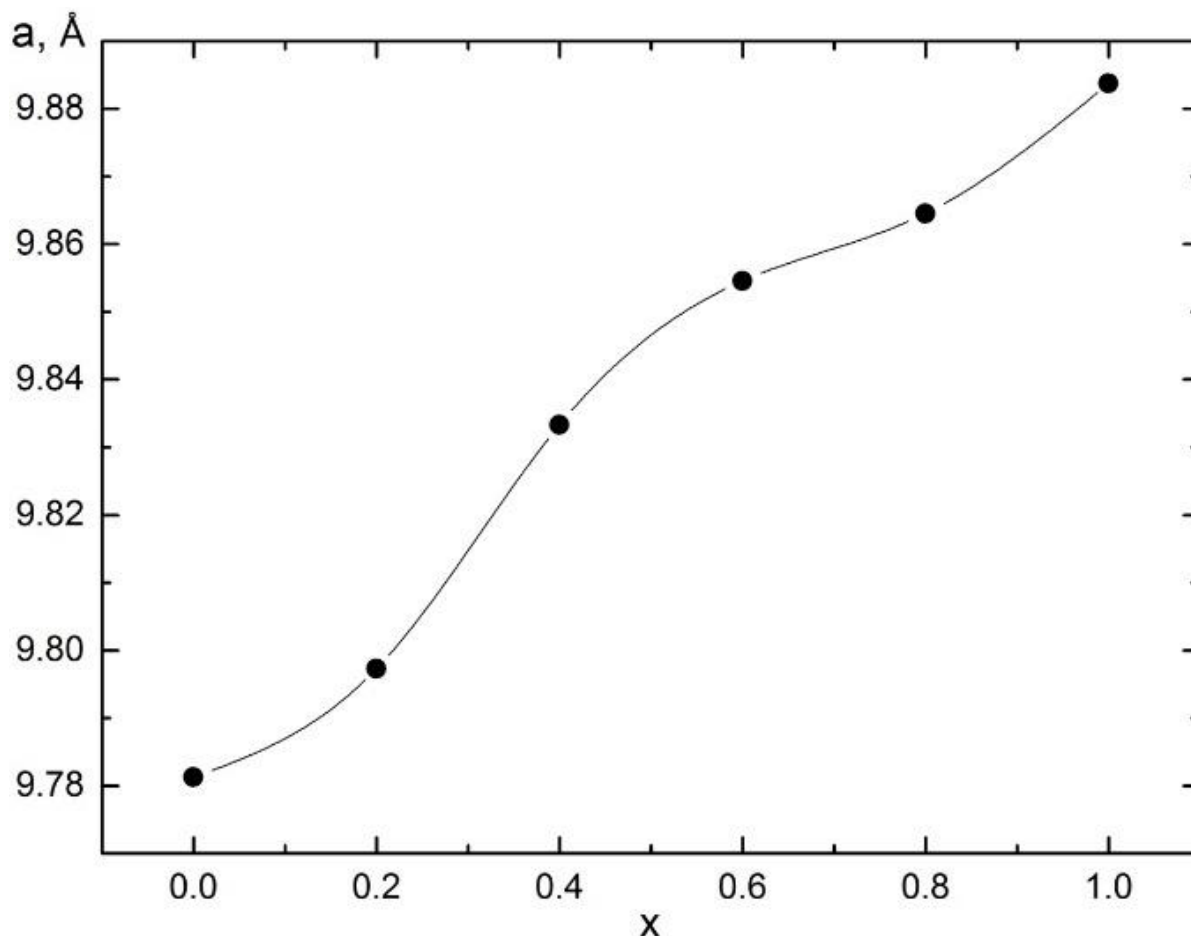


Рис.2. Концентраційна залежність параметра ґратки сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Залежність зміни параметра ґратки від складу твердих розчинів носить аномальний характер та відбувається з невеликим позитивним ($x=0.2\div 0.8$) відхиленнями від закону Вегарда, що свідчить про складну структурну перебудову аніонного каркасу, яка впливає на катіонну підґратку.

Розглянемо особливості структури досліджуваних матеріалів. Основою аніонного каркасу структур $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (рис.3.а), $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (рис.4.а) та твердих розчинів на їх основі (рис.5) складають тетраедри $[\text{PS}_4]$, $[\text{AsS}_4]$ та $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$, відповідно (рис.3.б). В середині та на гранях тетраедрів $[\text{S}_3\text{I}]$ та $[\text{SI}_4]$ координовані атоми купруму, які відповідають за іонну провідність.

В структурі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ тетраедр $[\text{PS}_4]$ (рис.3б) є симетричним (абсолютно центральне розміщення P), довжини зв'язків P-S складають 2.108 Å, відстані S-S рівні 3.442 Å, а об'єм тетраедра становить 4.80 Å³.

В структурі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ тетраедр $[\text{AsS}_4]$ (рис.4б) є симетричним, довжини зв'язків As-S складають 2.147 Å, відстані S-S рівні 3.506 Å, а об'єм тетраедра становить 5.08 Å³.

Так як і для індивідуальних сполук, під час утворення твердих розчинів тетраедри $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ зберігають свою симетричність (рис. 5). Довжини зв'язків P(As)-S, відстані S-S та об'єми тетраедрів для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ ($x=0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 1$) наведені в таблиці 1.

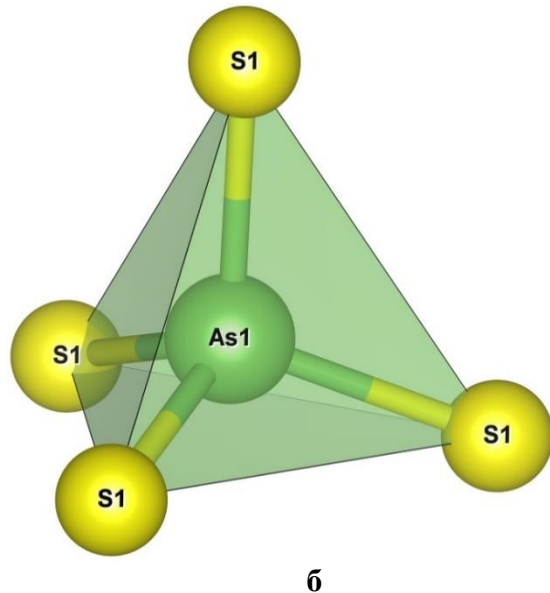
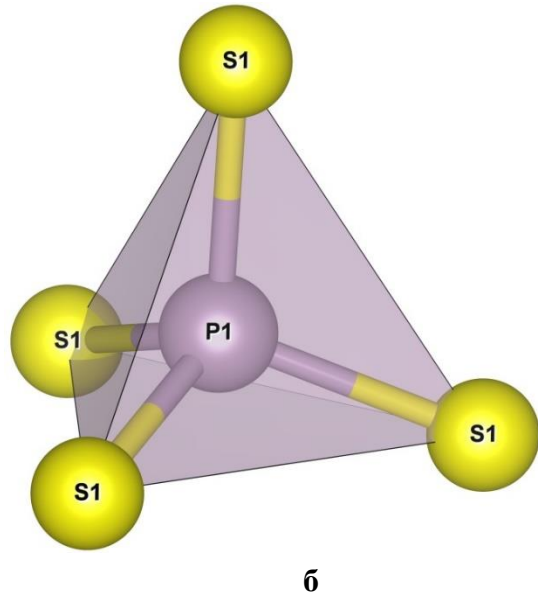
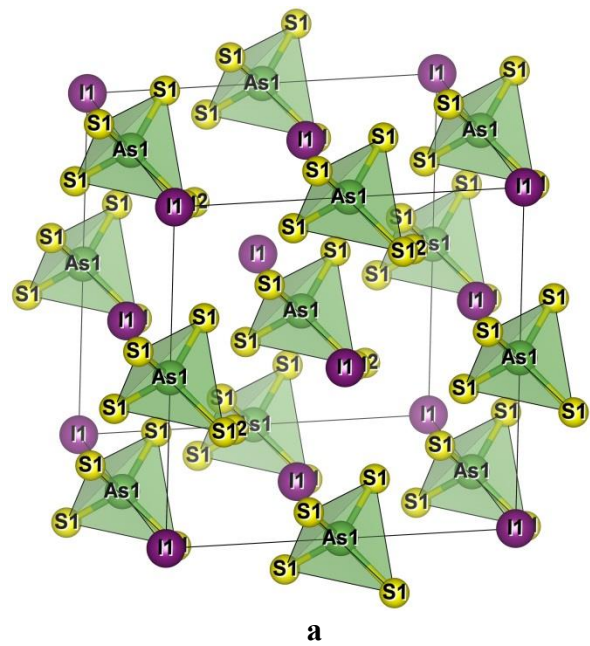
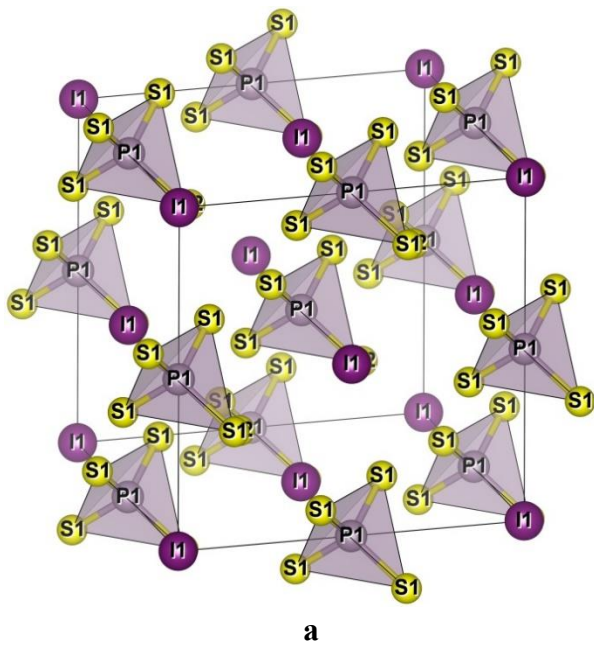


Рис.3. Елементарна комірка (а) та тетраедр [PS₄] (б) в структурі Cu₆PS₅I.

Рис.4. Елементарна комірка (а) та тетраедр [AsS₄] (б) в структурі Cu₆AsS₅I.

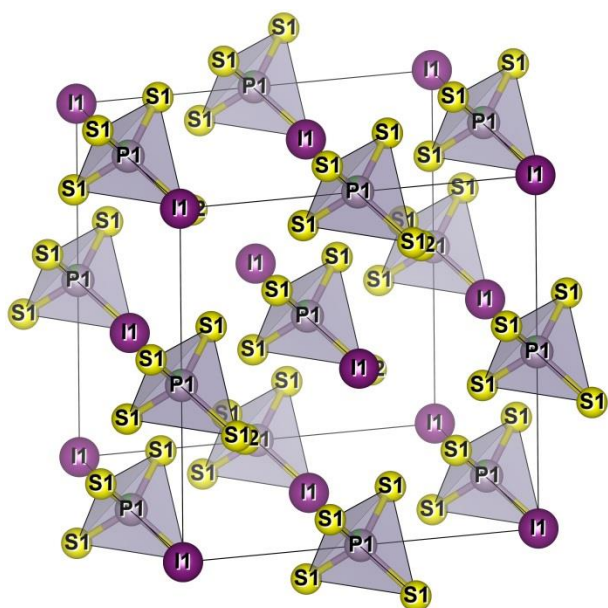
Таблиця 1. Довжини зв'язків P(As)-S, відстані S-S, об'єм тетраедрів та параметри ґратки для твердих розчинів Cu₆(P_{1-x}As_x)S₅I (x=0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 1).

Склад	P(As)-S, Å	S-S, Å	Vtet, Å ³	a, Å
Cu ₆ PS ₅ I	2.108	3.442	4.80	9.78124
Cu ₆ (P _{0.8} As _{0.2})S ₅ I	2.024	3.306	4.26	9.79730
Cu ₆ (P _{0.6} As _{0.4})S ₅ I	2.075	3.388	4.58	9.83333
Cu ₆ (P _{0.4} As _{0.6})S ₅ I	2.077	3.392	4.60	9.85456
Cu ₆ (P _{0.2} As _{0.8})S ₅ I	2.059	3.362	4.48	9.86455
Cu ₆ AsS ₅ I	2.147	3.506	5.08	9.88372

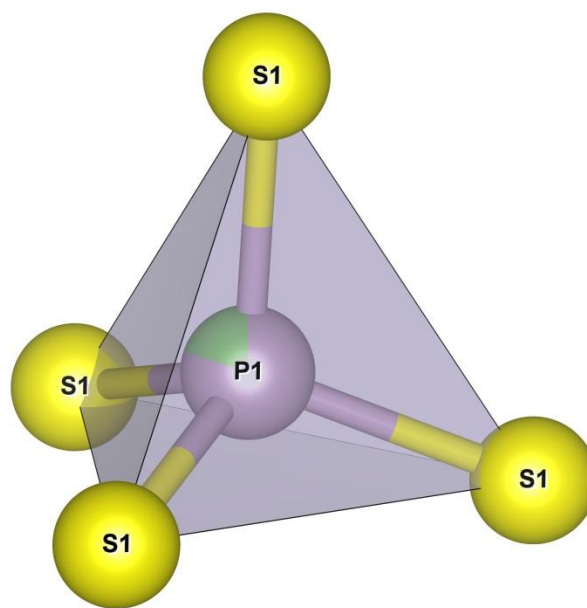
Встановлено, що залежність об'єму тетраедрів $[P(As)S_4]$ від складу твердих розчинів (рис. 6) носить аномальний характер, причому подібні зміни спостерігаються для параметрів ґратки (рис.2). Можливим поясненням цього можуть бути відмінності значень електронегативностей P ($\chi=2.19$) та As ($\chi=2.18$) [11] та іонних радіусів $P^{+5}(0.31\text{\AA})$ та $As^{+5}(0.47\text{\AA})$. Так, в процесі утворення твердого розчину ($x=0\div 0.2$; $0.8\div 1$) при заміщенні $P^{+5}\leftrightarrow As^{+5}$ зв'язок P(As)-S стає більш полярним, що викликає зменшення

його довжини, і, як наслідок, зменшення об'єму відповідних тетраедрів $[P(As)S_4]$ твердих розчинів $Cu_6(P_{0.8}As_{0.2})S_5I$ та $Cu_6(P_{0.2}As_{0.8})S_5I$ (рис. 6).

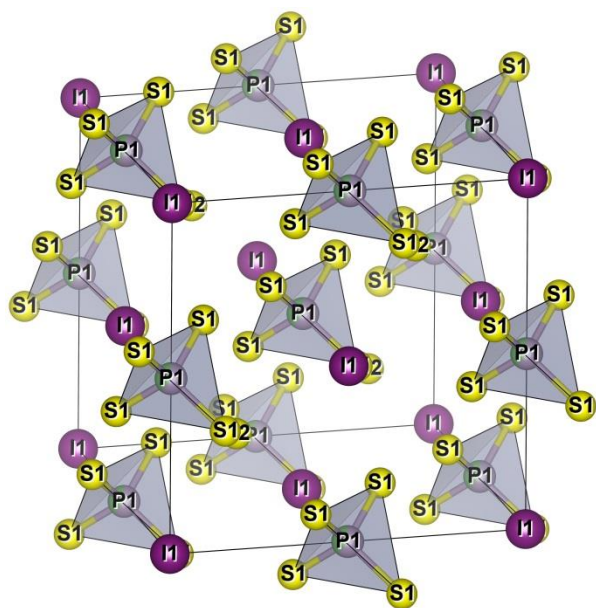
Однак, поряд із зростанням поляризації зв'язків значний вплив вносять і різні значення іонних радіусів P^{+5} та As^{+5} , тому довжини зв'язків P(As)-S при більших вмістах другого компоненту з обох сторін ($Cu_6(P_{0.6}As_{0.4})S_5I$ та $Cu_6(P_{0.6}As_{0.4})S_5I$) мають тенденцію до зростання, що відповідно викликає і збільшення об'ємів структурних поліедрів $[P(As)S_4]$ (рис. 6).



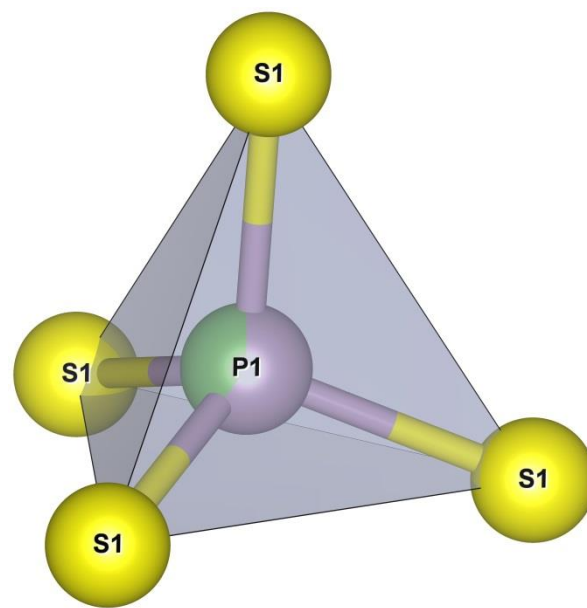
а



б



в



г

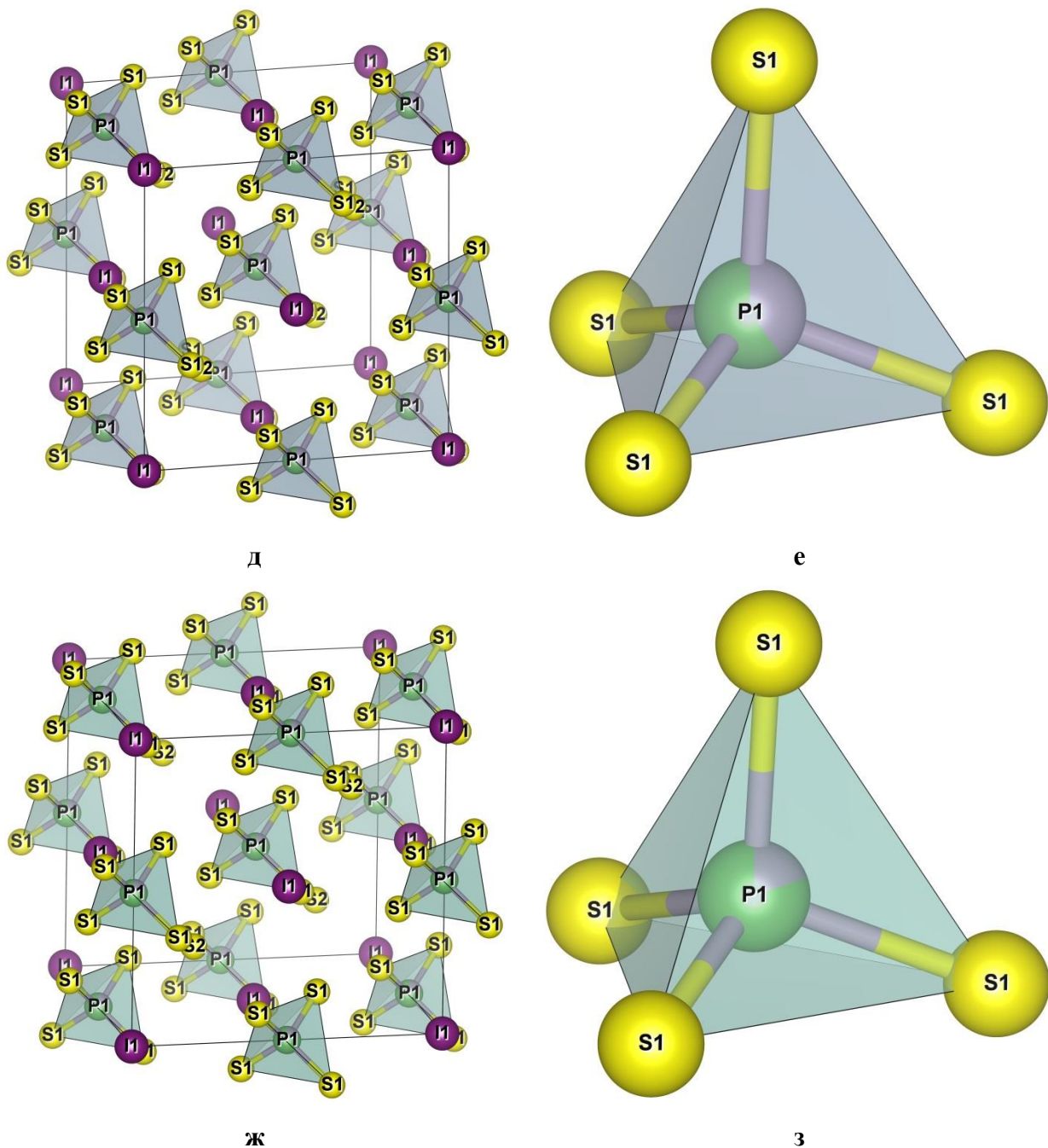


Рис. 5. Елементарна комірка та тетраедри $[P(As)S_4]$ в структурі твердих розчинів $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$: $Cu_6(P_{0.8}As_{0.2})S_5I$ (а, б); $Cu_6(P_{0.6}As_{0.4})S_5I$ (в, г); $Cu_6(P_{0.4}As_{0.6})S_5I$ (д, е); $Cu_6(P_{0.2}As_{0.8})S_5I$ (ж, з).

Для пояснення структурних змін катіонної підґратки під час заміщення $P^{+5} \leftrightarrow As^{+5}$ розглянемо подвосні тетраедри $[Cu(Ag)S_3I_2]$. Так, в структурі сполуки Cu_6PS_5I є два симетрично незалежні атоми купруму в позиціях Cu1(24g) та Cu2(48h), причому Cu1 знаходиться у трикутній координації атомів сульфуру (S1S2S1) з незначним зміщенням до ребра S1S2, тоді як атом Cu2 є тетраедрично координованим (S1S2S1I) зі зміщенням до площин

трикутників (S1S2S1) та (S1S2I1) (рис.7а). Під час утворення твердого розчину, заміщення $P^{+5} \leftrightarrow As^{+5}$ незначно впливає на деформацію катіонної підґратки, що проявляється у більшому зміщенні позиції Cu2(48h) до площини трикутника S1I1S2 та ребра IS2 (рис. 7б-д). Позиція Cu1(24g) знаходиться у площині трикутника (S1S2S1), поряд з цим спостерігається тенденція до зменшення її зміщення до ребра S1S2 (табл. 2). Крім того,

спостерігається зміна співвідношення коефіцієнтів заповнення позицій Cu1 та Cu2.

В сполуці $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, аналогічно до $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, є два симетрично незалежні атоми купруму в позиціях Cu1 (24g) та Cu2 (48h),

причому Cu1 знаходиться у трикутній координації атомів сульфуру S1S2S1 з незначним зміщенням до ребра S1S1, тоді як атом Cu2 є тетрадрично координованим (S1S2S1I) зі зміщенням до площини трикутника S1S2S1 та ребра IS2 (рис.7ж).

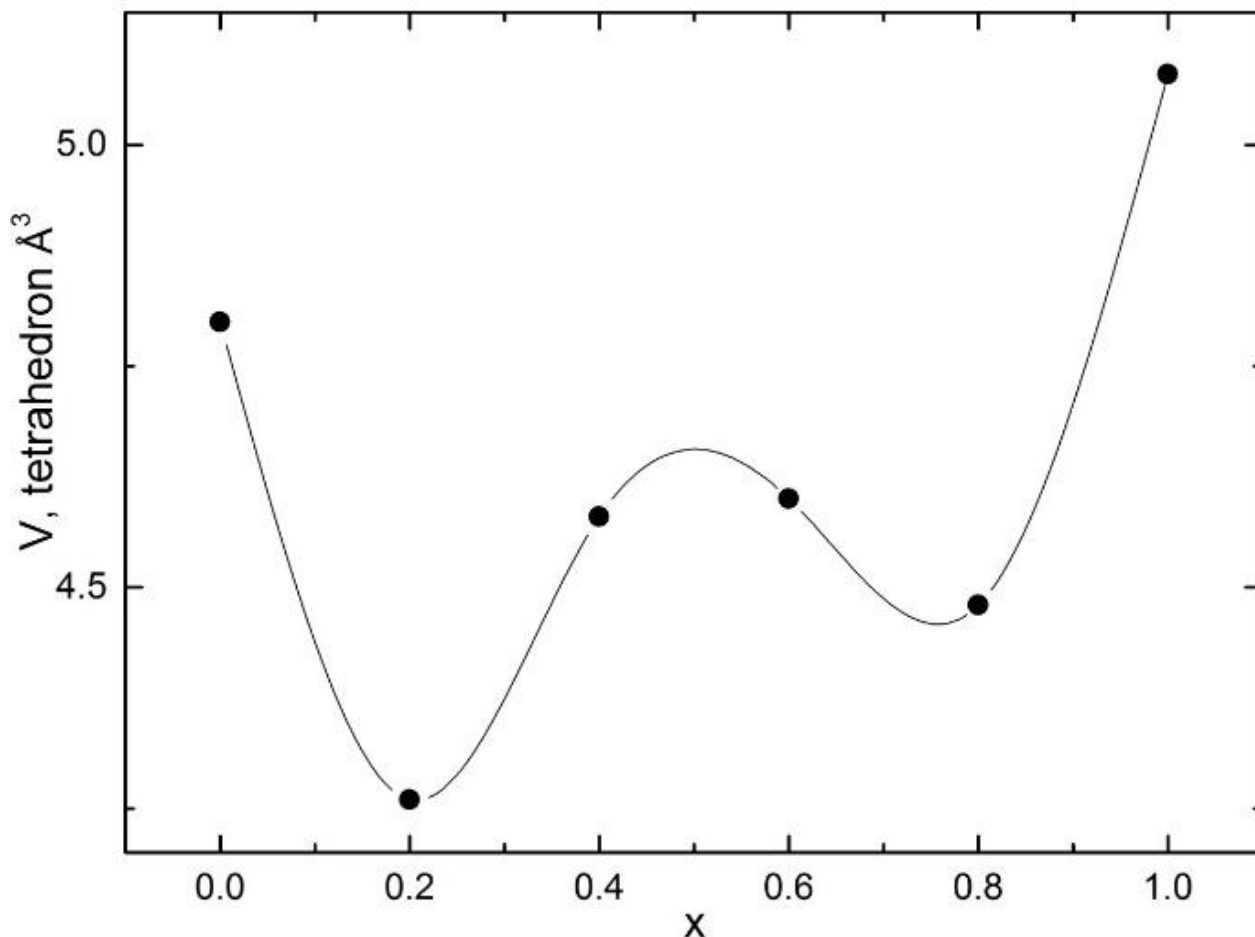


Рис.6. Концентраційна залежність об'єму тетрадрів $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Таблиця 2. Відстані Cu1-S1, Cu1-S2, Cu1-Cu2 для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ ($x=0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 1$).

Склад	Cu1-S1, Å	Cu1-S2, Å	Cu1-Cu2, Å
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	2.279	2.187	0.680
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$	2.167	2.428	0.899
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$	2.195	2.376	0.873
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$	2.206	2.371	0.885
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$	2.261	2.295	0.861
$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	2.274	2.248	0.739

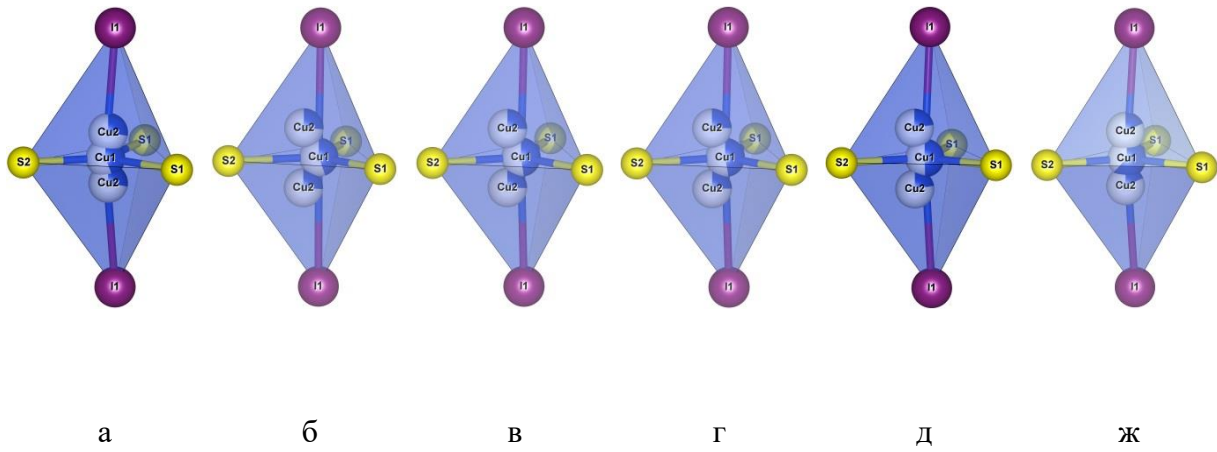


Рис.7. Динаміка розупорядкування катіонної підґратки під час заміщення $P^{+5} \leftrightarrow As^{+5}$ в твердих розчинах $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ на прикладі $[S_3I_2]$ подвоєних тетрадрів.

Виходячи зі структурних досліджень, можна зробити висновок про механізм іонного транспорту в сполуках

Cu_6PS_5I , Cu_6AsS_5I (рис.8 а, б) та твердих розчинах на їх основі (рис.8. в, г).

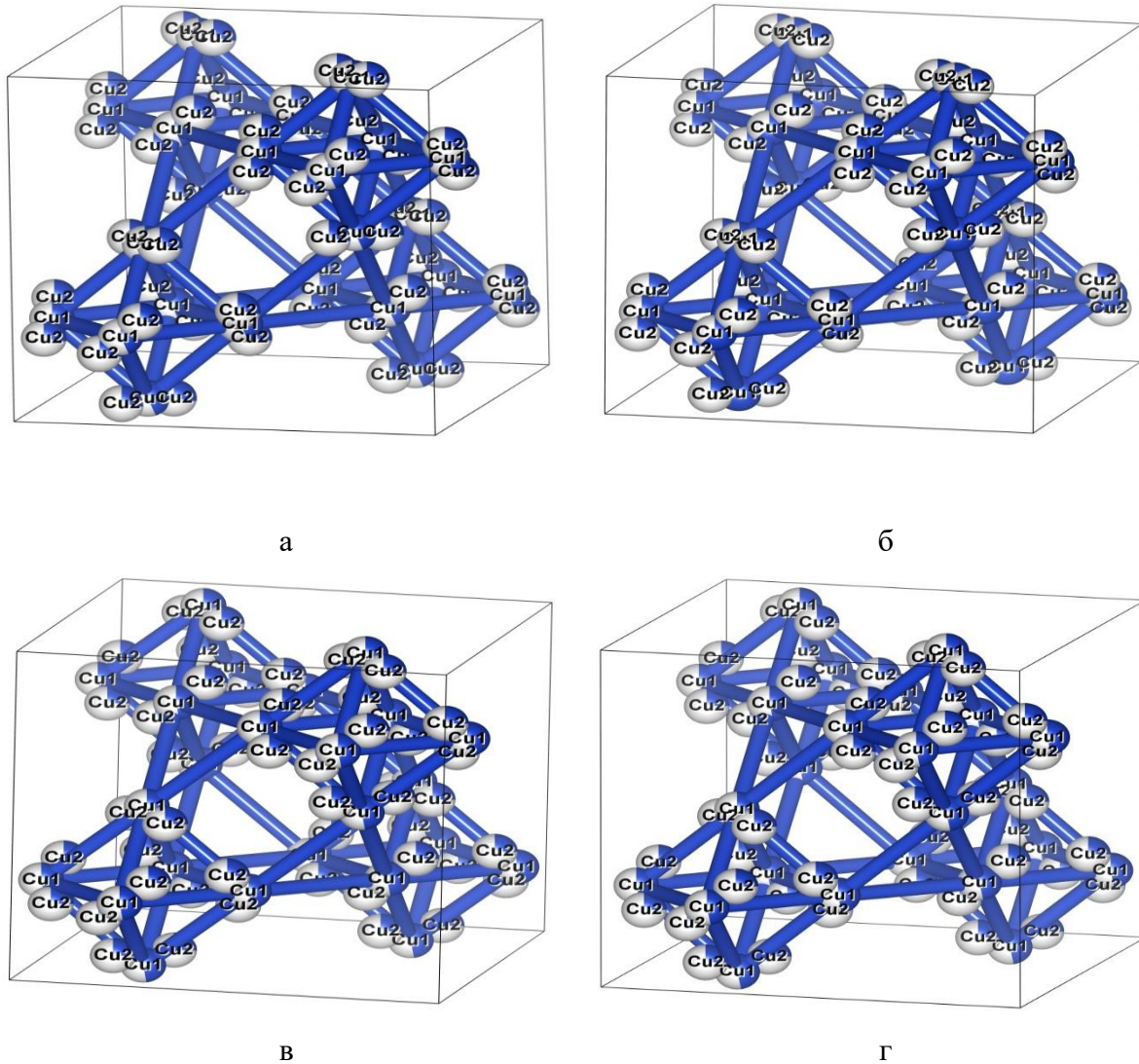
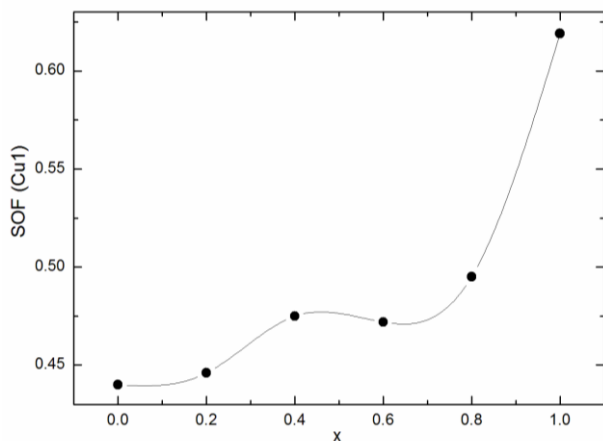


Рис.8. Механізм іонного транспорту в тетраєдрих Cu_6PS_5I , Cu_6AsS_5I (а, б) та твердих розчинах на їх основі $(Cu_6PS_5I)_{0.6}(Cu_6AsS_5I)_{0.4}$, $(Cu_6PS_5I)_{0.4}(Cu_6AsS_5I)_{0.6}$ (в, г) на прикладі «сітки» міграції рухливих катіонів.

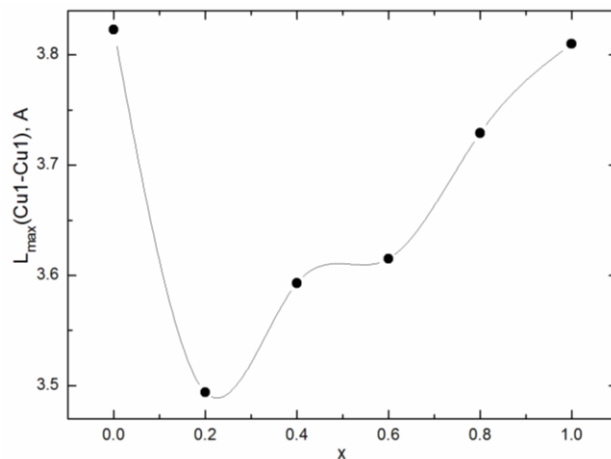
Так, в сполуках $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинах на їх основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ визначальними за іонну провідність є атоми Cu, які знаходяться в позиціях $\text{Cu1}(24g)$ з трикутною координацією атомами S1S2S1 , що визначає їх рухливість у кристалічній ґратці сполук структури арґіродиту [12]. При цьому атоми Cu в позиціях $\text{Cu2}(48h)$, які характеризуються більшою (порівняно з Cu1) «розмитістю» у кристалічній ґратці (цьому відповідають менші значення



а

коефіцієнтів заповнення позиції), вносять менший вклад в іонний транспорт за рахунок розміщення в центрі тетраєдрів (S1S2S1I), хоча і спостерігається їх зміщення до площини трикутників S1IIS2 та до ребра S2I , але воно є незначним.

На рис.9 наведено залежності фактору заповненості позицій (SOF) для Cu1 та максимальної віддалі між рухливими позиціями Cu1 у «сітці» провідності.



б

Рис.9. Концентраційні залежності SOF для Cu1 (а) та максимальної віддалі між рухливими позиціями Cu1 у «сітці» провідності (б) для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Аналіз залежності «SOF рухливих атомів-склад твердого розчину» показує, що в процесі утворення твердого розчину рухливість позицій Cu1 зменшується, що видно зі зростання SOF, за винятком твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ (рис.9а). З іншого боку, спостерігається зменшення максимальних віддалей між рухливими позиціями (склад $(\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I})$, та подальше їх зростання в процесі утворення твердого розчину, що є обмежуючим фактором міграції катіонів у кристалі (рис.9б), та корелює зі збільшенням енергії активації іонної провідності.

Висновки

Проведено синтез сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ методом твердофазних реакцій по модифікованій методиці. Проведено рентгеноструктурні дослідження твердих розчинів у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -

$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ вказують на те, що в системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів, які кристалізуються в гранецентрованої кубічній комірниці $\bar{F}43m$.

Виявлено, що концентраційна зміна параметру ґратки відбувається з невеликим позитивним відхиленням від закону Вегарда, що свідчить про складну структурну перебудову аніонного каркасу, яка впливає на катіонну підґратку.

Встановлено, що під час утворення твердих розчинів тетраєдри $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ зберігають свою симетричність. Визначено довжини зв'язків $\text{P}(\text{As})\text{-S}$, відстані S-S та об'єми тетраєдрів для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

На основі структурних досліджень, пояснено механізм іонного транспорту в твердих розчинах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Так, визначальними за іонну провідність є атоми

Cu, які знаходяться в позиціях Cu1(24g) з трикутною координацією атомами S1S2S1, що визначає їх рухливість у кристалічній ґратці. Отримано концентраційні залежності фактору заповненості позицій (SOF) для Cu1 та максимальної віддалі між

рухливими позиціями Cu1, які узгоджуються з концентраційними залежностями електричної провідності та енергії активації твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Nilges T., Pfitzner A. 2005. A structural differentiation of quaternary copper argirodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.* – 2005. – Vol. 220. – P. 281-294.
2. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов.– М.: Изд-во МГУ, 1987. –275с.
3. Orliukas A.F., Kezionis A., Kazakevicius E., Salkus T., Kayla M.I., Kranjčec M., Studenyak I.P. Electrical conductivity of superionic composites based on $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions // *Solid State Ionics.* – 2013. – Vol.251. – P.83-86.
4. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kayla M.I., Izai V.Yu., Orliukas A.F. Influence of cation substitution on phase transition and optical absorption edge in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ mixed crystals // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2013. – Vol.16, N2. – P.146-151.
5. А.С. №1729149. G01 N 27/32 Способ получения фосфидгалогенидов кадмия. Гасинец С.М., Олексеюк И.Д., Кохан А.П., Поторий М.В., Маркович М.И., Бабидорич П.И. Приоритет от 7.02.90. Оpubл. 22.12.1991. Бюл.№24.
6. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* (1969) 2, 65-71.
7. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* (1999) 32, 36-50.
8. Altomare A., Burla M. C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G., 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.
9. 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.
10. K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th edition / Ed.D.R Lide. Taylor & Francis: CRC Press, 2007.-P. 9.77.
12. Gagor A., Pietraszko A., Kaynts D. Diffusion paths formation for Cu^+ ions in superionic $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystals studied in terms of structural phase transition // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178. – P. 3366-3375.

Стаття надійшла до редакції 25.12.2018

А.И. Погодин, М.И. Кайла, М.Й. Филеп, А.П. Кохан, И.П.Студеняк
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
e-mail: studenyak@dr.com

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Проведены рентгеноструктурные исследования, которые показали, что в системе $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, кристаллизующихся в гранцентрированной кубической ячейке $\overline{\text{F}}43\text{m}$. Показано, что концентрационное изменение параметра решетки происходит с отклонением от закона Вегарда. Проанализировано особенности кристаллического строения и изучено механизм ионного транспорта в твердых растворах системы $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

Ключевые слова: Твердые растворы, дифрактограмма, параметр решетки, ионная проводимость

A.I. Pogodin, M.I. Kayla, M.Y. Filep, O.P. Kokhan, I.P. Studenyak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshyna Str., 54,
e-mail: studenyak@dr.com

PECULIARITIES OF CRYSTAL STRUCTURE AND MECHANISM OF IONIC CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS IN SYSTEM $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Purpose. This work is aimed at the X-ray investigation, study of the compositional behavior of lattice parameter, main features of crystal structure as well as the mechanism of the ionic conductivity in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions.

Methods. Alloys of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ system were synthesized by the method of solid-phase reactions. X-ray studies were carried out by using diffractometer DRON 4-07 (emission $\text{CuK}\alpha$, angle scan step $2\theta - 0.02$ deg, exposition - 1 s). Refinement of $\text{P}^{+5} \leftrightarrow \text{As}^{+5}$ substitution mechanism and lattice atomic coordinates were carried out on the basis of the refined models of original structures by means of Rietveld method. The model calculation and refinement were carried out using EXPO 2014 software package, visualization was performed using VESTA 3.4.4 software.

Results. X-ray structural studies of solid solutions were conducted in the system $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. The number and nature of the reflexes on the diffractograms of the alloys of the $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ system indicate that a continuous series of solid solutions, which crystallize in a face-centered cubic lattice $\overline{\text{F}}43\text{m}$, are formed in the system. After studying the compositional behavior of the lattice parameter, it was established that it occurs with a small positive deviation from the Vegard law, which indicates a complex structural rearrangement of the anionic framework that affects the cationic sublattice. The peculiarities of the structure of the investigated solid solutions, the basis of the anionic framework of which are $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ tetrahedra, are studied. In the

middle and on the sides of the tetrahedra $[S_3I]$ and $[SI_4]$ coordinated Cu atoms responsible for ionic conductivity. It was established that during the formation of solid solutions tetrahedra $[P(As)S_4]$ retain their symmetry. The lengths of the P(As)-S bonds, the S-S distance and the volumes of tetrahedra for $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solutions were determined. The dependence of $[P(As)S_4]$ tetrahedra volume on the composition of solid solutions is anomalous, with similar changes observed for lattice parameters. The possible explanation for this behavior may be the difference in the values of P and As electronegativities and the P^{+5} and As^{+5} ion radii. On the basis of structural investigations, the mechanism of ion transport in solid solutions $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ is explained. The determinants of ionic conductivity are Cu atoms, which are in positions Cu1(24g) with triangular coordination of S1S2S1 atoms, which determines their mobility in the crystall lattice. At the same time, the Cu atoms at positions Cu2(48h), which correspond to lower values of the coefficients of filling the positions, contribute less to the ion transport due to placement in the centers of the tetrahedra (S1S2S1I), although there is a shift to the plane of the triangles S1IIS2 and the S2I edge, but it is insignificant. The compositional dependences of the site occupation factor (SOF) for Cu1 and the maximum distance between the mobile positions Cu1 are obtained, which are consistent with the concentration dependences of the electrical conductivity and the activation energy of $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solutions. The analysis of the SOF compositional dependency shows that in the process of forming solid solutions, the mobility of Cu1 position decreases, which is evident from the growth of SOF, with the exception of $Cu_6(P_{0.4}As_{0.6})S_5I$ solid solution. On the other hand, there is a decrease in the maximum distances between the moving positions ($Cu_6(P_{0.8}As_{0.2})S_5I$), and their further growth in the process of formation of solid solutions, which is a limiting factor for the migration of cations in the crystal, and correlates with an increase in the activation energy of the ion conductivity.

Conclusions. The synthesis of alloys of the system Cu_6PS_5I - Cu_6AsS_5I was carried out by the method of solid-phase reactions within the modified methodology. X-ray diffraction studies indicated the formation of a continuous series of solid solutions in the Cu_6PS_5I - Cu_6AsS_5I system. It was determined that the compositional variation of the lattice parameter occurs with a small positive deviation from the Vegard law. It was established that during the formation of solid solutions $[P(As)S_4]$ tetrahedra retain their symmetry. The lengths of the P(As)-S bonds, the distance S-S and the volumes of tetrahedra for $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solutions were determined. On the basis of structural investigations, the mechanism of ion transport in $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solutions is explained, namely, the determinants of ionic conductivity are Cu atoms, which are in positions Cu1(24g) with triangular coordination of S1S2S1 atoms, which determines their mobility in the crystall lattice. The compositional dependences of the site occupation factor (SOF) for Cu1 and the maximum distance between the mobile positions Cu1 are obtained, which are consistent with the compositional dependences of the electrical conductivity and the activation energy of $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solutions.

Keywords: Solid solutions, diffractogram, lattice parameter, ionic conductivity.

REFERENCES

1. Nilges T., Pfitzner A. 2005. A structural differentiation of quaternary copper argirodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.* – 2005. – Vol. 220. – P. 281-294.
2. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов.– М.: Изд-во МГУ, 1987. –275с.
3. Orliukas A.F., Kezionis A., Kazakevicius E., Salkus T., Kayla M.I., Kranjčec M., Studenyak I.P. Electrical conductivity of

- superionic composites based on $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions // *Solid State Ionics*. – 2013. – Vol.251. – P.83-86.
4. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kayla M.I., Izai V.Yu., Orliukas A.F. Influence of cation substitution on phase transition and optical absorption edge in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ mixed crystals // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2013. – Vol.16, N2. – P.146-151.
 5. А.С. №1729149. G01 N 27/32 Способ получения фосфидгалогенидов кадмия. Гасинец С.М., Олексеюк И.Д., Кохан А.П., Поторий М.В., Маркович М.И., Бабидорич П.И. Приоритет от 7.02.90. Опубл. 22.12.1991. Бюл.№24.
 6. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* (1969) 2, 65-71.
 7. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* (1999) 32, 36-50.
 8. Altomare A., Burla M. C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G., 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.
 9. 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.
 10. K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
 11. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th edition / Ed.D.R Lide. Taylor & Francis: CRC Press, 2007.-P. 9.77.
 12. Gagor A., Pietraszko A., Kaynts D. Diffusion paths formation for Cu^+ ions in superionic $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystals studied in terms of structural phase transition // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178. – P. 3366-3375.