

УДК 538.951, 531.7
 PACS 61.43.Fs, 62.25.+g, 68.60.Bs, 81.07.-b
 DOI 10.24144/2415-8038.2019.45.19-26

А.І. Погодін, О.П. Кохан, О.О. Ямковий, Л.М. Сусліков, І.П.Студеняк

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна,
 e-mail: studenyak@dr.com

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СУПЕРІОННИХ ПРОВІДНИКІВ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$

Виготовлено полімерні композити на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$. Проведено вимірювання електричної провідності композитів методом імпедансної спектроскопії в частотному діапазоні від 20 Гц до 2×10^6 Гц та температурному інтервалі 292–338 К. Отримано частотні залежності загальної електричної провідності, побудовано діаграми Найквіста та проведено їх аналіз. На основі концентраційних залежностей вивчено вплив катіонного заміщення $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ на загальну електропровідність та енергію активації, на електронну та іонну компоненти електропровідності композитів на основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Ключові слова: тверді розчини, композити, електрична провідність, енергія активації, концентраційна залежність.

Вступ

Кристали $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ належать до сполук зі структурою аргіродита [1, 2]. Вони характеризуються високими значеннями електричної провідності та малими значеннями енергії активації [3, 4]. Це викликає практичний інтерес до згаданих матеріалів, пов'язаний з можливістю їх використання для потреб твердотільної іоніки, наприклад, у ролі акумуляторів, суперконденсаторів та електрохімічних сенсорів [5–8].

Результати дослідження оптичних властивостей твердих розчинів на основі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ наведено в роботах [9, 10]. В роботі [10] показано, що в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ спостерігається урбахівська поведінка краю поглинання. При катіонному заміщенні $\text{Ge}^{+4} \rightarrow \text{Si}^{+4}$ виявлено нелінійне збільшення ширини оптичної псевдоцілини та характерну для твердих розчинів зміну урбахівської енергії.

Метою даної роботи було приготування композитів, дослідження частотних та температурних залежностей електричної провідності, а також вивчення концентраційної поведінки загальної провідності, іонної та електронної компонент провідності та енергії активації композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$.

ційної поведінки загальної провідності, іонної та електронної компонент провідності та енергії активації композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Методика експерименту

Для виготовлення композитів були синтезовані сполуки на основі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) за методикою, описаною в роботі [11]. Потім порошки (10–50 мкм) перемішувалися з етилен-вінілацетатним полімером, розчиненим у етилацетаті у співвідношенні: 90 мас.% $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ – 10 мас.% ЕВА (етилен-вінілацетат). Перемішування проводилося на протязі 10–15 хв (з використанням ультразвуку) для одержання гомогенних суспензій, які в подальшому висувували при температурі 333 К. Пресування зразків проводили при тиску 400 МПа, в результаті чого були одержані зразки композитів у вигляді дисків діаметром 8 мм, товщиною 2.5–4 мм.

Дослідження електропровідності ком-

позитів на основі сполук $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) проводилися методом імпедансної спектроскопії [12], в частотно-му ($20 \text{ Гц} - 2 \times 10^6 \text{ Гц}$) та температурному ($292-338\text{K}$) діапазонах з використанням високоточного LCR метра Keysight E4980A. Амплітуда змінного струму складала 10 мВ . Вимірювання проводилося двохелектродним методом на блокуючих (електронних) золотих контактах. Золоті контакти наносилися методом хімічного осадження з розчинів. У ролі вихідних розчинів використовували 0.02M тетрахлоороаурат (III) натрія $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ та розчин формаліну ($40\%\text{CH}_2\text{O}+8\%\text{CH}_3\text{OH}+52\%\text{H}_2\text{O}$) (відновник) у співвідношенні $5:1$. Осадження проводилося при температурі не більше 293 K . Встановлено, що підвищення температури негативно впливає на якість осадової плівки за рахунок зростання швидкості відновлення.

Результати та їх обговорення

Для всіх композитів на частотних залежностях загальної електричної провідності спостерігається зростання провідності з підвищенням частоти (рис. 1), що характерно для матеріалів з іонною провідністю у твердому стані [13].

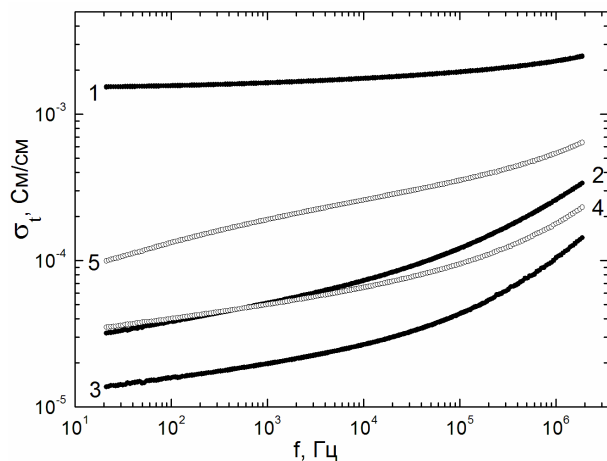


Рис. 1: Частотні залежності загальної електричної провідності при 293 K для композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$: $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ (1), $(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{SiS}_5\text{I}$ (2), $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{SiS}_5\text{I}$ (3), $(\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{SiS}_5\text{I}$ (4), $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ (5).

На рис. 2 наведено концентраційну залежність загальної електропровідності при частоті 100 кГц . Встановлено, що залежність загальної провідності від хімічного складу композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ має нелінійний характер (рис. 2). Провідність композиту на основі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ при 293 K складає $1.7 \times 10^{-3} \text{ См/см}$, тоді як $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ характеризується дещо нижчим значенням провідності $4.1 \times 10^{-4} \text{ См/см}$. Композити на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) мають нижчі значення електричної провідності, ніж композити на основі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$, що очевидно пов'язано з їх значним композиційним розупорядкуванням.

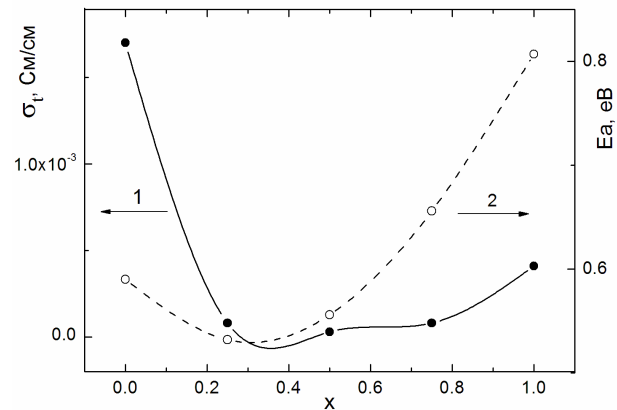


Рис. 2: Концентраційні залежності загальної електричної провідності (1) при 293 K та 100 кГц та енергії активації (2) для композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Для більш детального аналізу температурної поведінки композитів було побудовано температурні залежності електропровідності. Виявлено, що залежності електричної провідності від $1/T$ носять лінійний характер та описуються законом Арреніуса, що дало змогу визначити енергії активації загальної провідності (рис. 3). Як видно з рис. 3, для композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{SiS}_5\text{I}$ значення енергії активації загальної провідності є меншими у порівнянні зі значеннями для $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($E_a = 0.590 \text{ eV}$) та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($E_a = 0.807 \text{ eV}$).

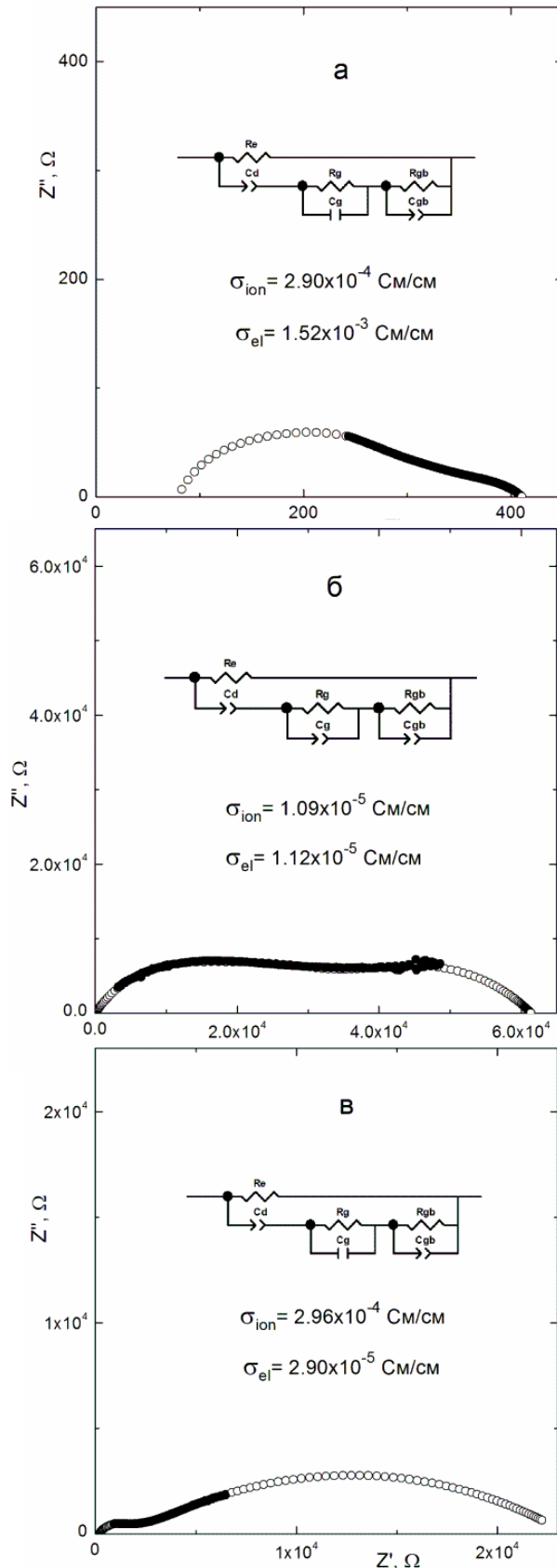


Рис. 3: Діаграми Найквіста для композитів на основі $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$ (а), $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{Si}_5\text{I}$ (б) та $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ (в): експериментальні дані (заповнені кільця), розраховані дані (незаповнені кільця) та ЕЕС.

Для детальних досліджень частотної поведінки електропровідності, встановлення відповідності електро-хімічних процесів і розділення на іонну та електронну компоненти провідності використано стандартний підхід з використанням електродних еквівалентних схем (ЕЕС) [12] та їх аналіз на діаграмах Найквіста. Під час аналізу всіх зразків врахована паразитна індуктивність комірки ($4 \times 10^{-7} \text{ Г}$).

При аналізі композитів на основі $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Si}_5\text{I}$ вибрана ЕЕС (рис. 3), яка характеризується наявністю електронного опору R_e , паралельно якому включена ємність подвійного дифузійного шару C_d , та елементів, які відповідають за іонні процеси: опір R_{gb} та ємність C_{gb} границь зерен, опір зерен R_g з паралельно включеною їх ємністю C_g . На діаграмах Найквіста для досліджуваних композитів (рис. 3) спостерігаються два півкола: низькочастотному півколу відповідають ємність подвійного дифузійного шару C_d , опір R_{gb} та ємність C_{gb} границь зерен, тоді як високочастотному півколу – опір R_g та ємність C_g зерен. Паралельно до елементів, які відповідають іонним процесам, у ЕЕС включений опір R_e , який відповідає за електронну складову провідності і вносить свій вклад як у низькочастотне, так і у високочастотне півкола.

Проведений аналіз частотних залежностей дав змогу дослідити концентраційну поведінку іонної та електронної компонент провідності композитів на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Si}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) (рис. 4а). Зазначимо, що провідність складається з суми провідностей в зернах та на границях між зернами відповідно.

Встановлено, що залежність іонної провідності від складу, є нелінійною з мінімумом на концентраційній залежності (рис. 4а). Іонна провідність $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$ при 293 К складає $2.90 \times 10^{-4} \text{ СМ/СМ}$, тоді як $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ характеризується трохи вищим значенням іонної провідності $2.96 \times 10^{-4} \text{ СМ/СМ}$, що пов'язано з більшою розупорядкованістю рухливих позицій Ag порівняно з позиціями Cu у кристалічній ґратці.

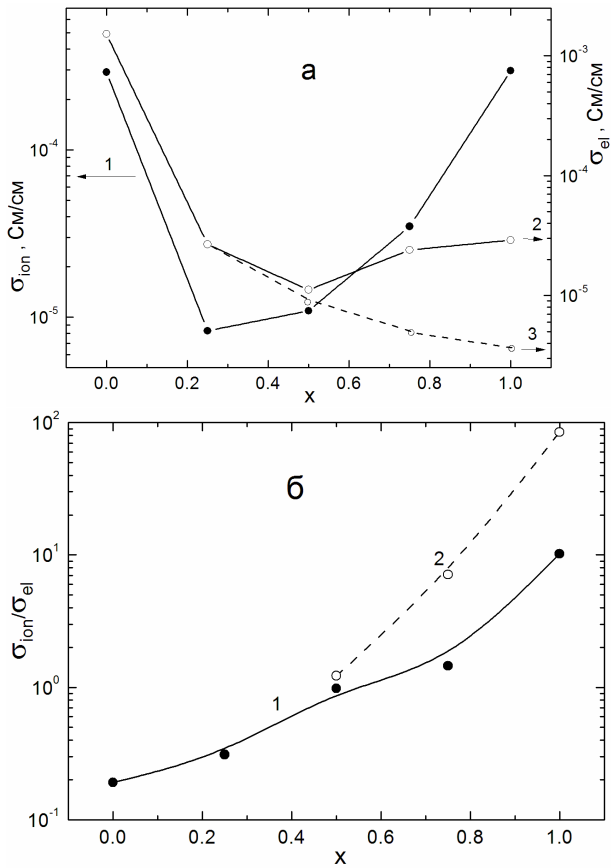


Рис. 4: Концентраційні залежності іонної (1) та електронної компонент (2) електричної провідності (а) та відношення іонної провідності до електронної (б) для композитів на основі твердих розчинів $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$.

При цьому значення електронної провідності, яке для композиту на основі Cu_7Si_5I складає 1.5×10^{-3} См/см, в процесі катіонного заміщення $Cu^+ \rightarrow Ag^+$ зменшується і для композиту на основі Ag_7Si_5I складає 2.9×10^{-5} См/см (рис. 4а). Оскільки композит на основі Ag_7Si_5I характеризується найнижчим значенням електронної провідності у дослідженій системі, тому можна припустити, що на низькочастотній ділянці (<20 Гц), може спостерігатися ще одне півколо, яке відповідає за дифузійні іонні процеси в межах подвійного дифузійного шару з паралельно включеною електронною провідністю. За результатами розрахунків отримано, що електронна провідність для композиту на основі Ag_7Si_5I у такому випадку становить $< 3.6 \times 10^{-6}$ См/см (крива 3 на рис. 4а).

Так, як однією з основних характеристик суперіонних матеріалів є співвідношення іонної до електронної провідності, на

рис. 4б наведено її концентраційну залежність. Встановлено, що при переході від композиту на основі Cu_7Si_5I , для якого електронна компонента провідності у 5 разів перевищує іонну, до композиту на основі Ag_7Si_5I співвідношення σ_{ion}/σ_{el} має тенденцію до зростання і для композиту на основі Ag_7Si_5I іонна провідність у 10 разів перевищує електронну (крива 1 на рис. 4б), а з врахуванням можливої наявності низькочастотного півкола іонна провідність для композиту на основі Ag_7Si_5I може більше ніж у 100 разів перевищувати електронну (крива 2 на рис. 4б).

Висновки

Для приготування композитів були синтезовані сполуки на основі Cu_7Si_5I , Ag_7Si_5I та твердих розчинів $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Композити були виготовлені шляхом перемішування порошків твердих розчинів $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$ з етиленвінілацетатом у пропорції 9:1, суміш яких в подальшому висушували та пресували. Дослідження електропровідності композитів на основі твердих розчинів $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$ проводилися методом імпедансної спектроскопії в частотному діапазоні від 20 Гц до 2×10^6 Гц та температурному інтервалі 292 – 338 К. Вимірювання проводилося двоелектродним методом на блокуючих золотих контактах.

Для всіх композитів на частотних залежностях загальної електричної провідності виявлено зростання провідності з підвищенням частоти. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Ag в композитах на основі твердих розчинів $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$ загальна електрична провідність нелінійно зменшується з прогином «вниз», тоді як енергія активації нелінійно збільшується з прогином «вниз».

Побудовано діаграми Найквіста та проведено їх детальний аналіз за допомогою електродно еквівалентної схеми, який дозволив розділити вклади іонної та електронної компонент в загальну електропровідність. Встановлено, що залежність іонної провідності від складу, є нелінійною з мінімумом на концентраційній залежності, причому во-

на є майже однаковою для $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ (2.90×10^{-4} См/см) та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ (2.96×10^{-4} См/см). Електронна провідність зі збільшенням вмісту срібла нелінійно зменшується з прогином «вниз», а її значення для $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ майже на два порядки менше ніж для $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Аналіз

концентраційної залежності відношення іонної провідності до електронної показав, що внаслідок катіонного заміщення $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ воно нелінійно зростає більш ніж на порядки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Kuhs W.F. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // Mater. Res. Bull. – 1979. – Vol. 14. – P. 241–248.
- [2] Nilges T. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors / T. Nilges, A. Pfitzner // Z. Kristallogr. – 2005. – Vol. 220. – P. 281–294.
- [3] Laqibi 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 properties / M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes // Solid State Ionics. – 1987. – Vol. 23. – P. 21–26.
- [4] Dziaugys A. Conductivity investigations of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ family fast-ion conductors / A. Dziaugys, J. Banys, A. Kezionis, V. Samulionis, I. Studenyak // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 168–171.
- [5] Студеняк І.П. Процеси розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. / І.П. Студеняк, М. Краньчєц. – Ужгород: В-тво. Говерла, 2007. – 208 с.
- [6] Orliukas A.F. Preparation, electric conductivity and dielectrical properties of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based superionic composites / A.F. Orliukas, E. Kazakevicius, A. Kezionis, T. Salkus, I.P. Studenyak, R. Yu. Buchuk, I.P. Prits, V.V. Panko // Solid State Ionics. – 2009. – Vol. 180. – P. 183–186.
- [7] Studenyak I.P. Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ advanced superionic conductor / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, V.V. Bilanchuk, O.P. Kokhan, A.F. Orliukas, E. Kazakevicius, A. Kezionis, T. Salkus // J. Phys. Chem. Solids. – 2009. – Vol. 70. – P. 1478–1481.
- [8] Šalkus T. Influence of grain size effect on electrical properties of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ superionic ceramics / T. Šalkus, E. Kazakevičius, J. Banys, M. Kranjčec, A.A. Chomolyak, Yu.Yu. Neimet, I.P. Studenyak // Solid State Ionics. – 2014. – Vol. 262. – P. 597–600.
- [9] Studenyak I.P. Crystal growth and phase interaction studies in $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ superionic system / I.P. Studenyak, O.P. Kokhan, M. Kranjčec, M.I. Hrechyn, V.V. Panko // J. Cryst. Growth. – 2007. – Vol. 306. – P. 326–329.
- [10] Бендак А.В. Особливості композиційного розупорядкування в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ / А.В. Бендак, О.О. Ямковий, В.В. Біланчук, І.П. Студеняк // Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика. – 2014. – № 36. – С. 37–40.
- [11] Погодін А.І. Синтез, вирощування та структурні дослідження монокристалів $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі / А.І. Погодін, М.Й. Філеп, М.М. Лучинець, О.О. Ямковий, О.П. Кохан, І.П. Студеняк // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. «Фізика». – 2018. – Вип. 43. – С. 9–14.

- [12] Orazem M.E. Electrochemical Impedance Spectroscopy / M.E. Orazem, B. Tribollet. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. – 525 p.
- [13] Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин.– С. Петербург: Изд-во Петербургского у-та, т.1, 2000. – 616 с.

Стаття надійшла до редакції 25.06.2019

А.И. Погодин, А.П. Кохан, А.А. Ямковий, Л.М. Сусликов, И.П.Студеняк

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Украина,
e-mail: studenyak@dr.com

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$)₇SiS₅I

Изготовлены полимерные композиты на основе твердых растворов ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$)₇SiS₅I. Проведены исследования электрической проводимости композитов методом импедансной спектроскопии в частотном диапазоне от 20 Гц до 2×10^6 Гц и температурном интервале 292–338 К. Получены частотные зависимости общей электрической проводимости, построены диаграммы Найквиста и проведен их анализ. На основе концентрационных зависимостей изучено влияние катионного замещения $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ на общую электропроводность и энергию активации, на электронную и ионную компоненты электропроводности композитов на основе ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$)₇SiS₅I.

Ключевые слова: твердые растворы, композиты, электрическая проводимость, энергия активации, концентрационная зависимость.

A.I. Pogodin, O.P. Kokhan, O.O. Yamkoviyy, L.M. Suslikov, I.P. Studenyak

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, 54, Voloshyna Str., Ukraine, e-mail: studenyak@dr.com

ELECTRICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON SOLID SOLUTIONS OF ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$)₇SiS₅I SUPERIONIC CONDUCTORS

Purpose. The purpose of this research was to prepare composites, to study frequency and temperature dependences of electrical conductivity, as well as to investigate the concentration behavior of the total conductivity, the ionic and electron conductivity component, and the activation energy of composites based on ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$)₇SiS₅I solid solutions.

Methods. Compounds based on $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ and ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$)₇SiS₅I ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) solid solutions were synthesized for preparing the composites. Then, the powders (10 – 50 μm) were mixed with ethylene-vinyl acetate polymer dissolved in ethyl acetate in the ratio: 90 wt.% of ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$)₇SiS₅I – 10 wt.% of EVA (ethylene-vinyl acetate). The stirring was carried out for 10-15 minutes to obtain homogeneous suspensions which were subsequently

dried at a temperature of 333 K. The samples were pressed at a pressure of 400 MPa, resulting in samples of composites in the form of discs 8 mm in diameter and thickness of 2.5 – 4 mm. Investigation of the electrical conductivity of composites based on $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ compounds and solid solutions of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) was carried out by the method of impedance spectroscopy, in frequency (20 Hz – 2×10^6 Hz) and temperature (292 – 338K) ranges using the high-precision LCR meter Keysight E4980A. Measurement was carried out by a two-electrode method on blocking gold contacts, which were applied by chemical precipitation from solutions.

Results. The frequency dependences of the total electrical conductivity showed a growth of conductivity with increasing frequency for all composites. It has been established that with increasing Ag content in composites based on solid solutions of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$, the total electrical conductivity decreases non-linearly with the downward-bowing, while the activation energy increases non-linearly with the downward-bowing. Nyquist diagrams were constructed and their detailed analysis was carried out using an electrodes-equivalent circuit. While performing the analysis of composites based on $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ and solid solutions based on them $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$, the electrodes-equivalent circuit was chosen, which is characterized by the presence of the electronic resistance R_e , parallelly to which the capacity of the double diffusion layer C_d is included. It is also characterised by the elements responsible for the ionic processes: the resistance R_{gb} and the capacity of the grain boundaries C_{gb} , the resistance of the grains R_g with the parallel inclusion of their capacity C_g . Using the Nyquist diagrams and the electrodes-equivalent circuit, the contributions of the ionic and electron components to the total electrical conductivity were separated. It is established that the dependence of the ionic conductivity on the composition is nonlinear with a minimum on the concentration dependence, and it is almost identical for $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ (2.90×10^{-4} S/cm) and $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ (2.96×10^{-4} S/cm). Electronic conductivity with an increase in the content of silver is not necessarily decreasing with the downward-bowing, and its value for $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ is almost two orders smaller than for $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$. The analysis of the compositional dependence of the ratio of the ionic conductivity to the electronic one showed that, due to cation substitution of $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$, it nonlinearly increases by more than an order of magnitude.

Conclusions. Polymer composites based on solid solutions $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ were prepared. Measurements of electrical conductivity of composites by means of impedance spectroscopy in the frequency range from 20 Hz to 2×10^6 Hz and in the temperature range 292 – 338 K were carried out. Frequency dependences of total electrical conductivity were obtained, Nyquist diagrams were constructed and the dependences analysis were performed. The influence of the cation substitution of $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ on the total electrical conductivity and activation energy, on the electronic and ionic components of the conductivity of composites based on $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ was studied on the basis of compositional dependences.

Keywords: solid solutions, composites, electrical conductivity, activation, compositional dependence.

REFERENCES

- [1] Kuhs, W.F., Nitsche, R., Scheunemann, K. (1979), «The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures», *Mater. Res. Bull.*, V. 14, pp. 241–248.
- [2] Nilges, T., Pfitzner, A. (2005), «A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors», *Z. Kristallogr.*, V. 220, pp. 281–294.
- [3] Laqibi, M., Cros, B., Peytavin, S., Ribes, M. (1987), «New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($X = \text{Si, Ge, Sn}$; $Y = \text{S, Se}$; $Z = \text{Cl, Br, I}$) – synthesis and electrical properties», *Solid State Ionics.*, V. 23, pp. 21–26.
- [4] Dziaugys, A., Banys, J., Kezionis, A., Samulionis, V., Studenyak, I. (2008), «Conductivity investigations of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ family fast-ion conductors», *Solid State Ionics.*, V. 179, pp. 168–171.
- [5] Studenyak, I.P., Kranjčec, M. (2007), «Disordering processes in superionic conductors with argyrodite structure» [«Протсесы розупорядкування в суперіонічних провідниках зі структурою архіродита»], *Hoverla, Uzhgorod*, 208 p.
- [6] Orliukas, A.F., Kazakevicius, E., Kezionis, A., Salkus, T., Studenyak, I.P., Buchuk, R.Yu., Prits, I.P., Panko, V.V. (2009), «Preparation, electric conductivity and dielectrical properties of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based superionic composites», *Solid State Ionics.*, V. 180, pp. 183–186.

- [7] Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V. V., Kokhan, O.P., Orliukas, A.F., Kazakevicius, E., Kezionis, A., Salkus, T. (2009), «Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ advanced superionic conductor», *J. Phys. Chem. Solids.*, V. 70, pp. 1478–1481.
- [8] Šalkus, T., Kazakevičius, E., Banys, J., Kranjčec, M., Chomolyak, A.A., Neimet, Yu.Yu., Studenyak, I.P. (2014), «Influence of grain size effect on electrical properties of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ superionic ceramics», *Solid State Ionics.*, V. 262, pp. 597–600.
- [9] Studenyak, I.P., Kokhan, O.P., Kranjčec, M., Hrechyn, M.I., Panko, V.V. (2007), «Crystal growth and phase interaction studies in $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ superionic system», *J. Cryst. Growth.*, V. 306, pp. 326–329.
- [10] Bendak, A.V., Yamkovy, O.O., Bilanchuk, V.V., Studenyak, I.P. (2014), «Peculiarities of compositional disordering in $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solution crystals»[«Ocoblyvosti kompozytsiinoho rozuporiadkuvannia v krystalakh tverdykh rozchyniv $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ »], *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.]*, N 36, pp. 37–40.
- [11] Pogodin, A.I., Filep, M.Y., Luchynets, M.M., Yamkovy, O.O., Kokhan, O.P., Studenyak, I.P. (2018), «Synthesis, growth and structural investigation of $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ single crystals and solid solutions on their base»[«Syntez, vyroshchuvannia ta strukturni doslidzhennia monokrystaliv $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ta tverdykh rozchyniv na yikh osnovi»], *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.]*, N 43, pp. 9–14.
- [12] Orazem, M.E., Tribollet, B. (2008), «Electrochemical Impedance Spectroscopy», New Jersey, John Wiley & Sons, 525 p.
- [13] Ivanov-Schitz, A.K., Murin, I.V. (2000), «Solid State Ionics»[«Ionika tverdogo tela»], S.-Petersburg, Univ. Press, V. 1, 616 p.

©Ужгородський національний університет