ХІМІЯ ТА ФІЗИКА

УДК 544.623

Мороз М. В., к.ф.-м.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ СПОЛУКИ $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$

Встановлено умови ампульного синтезу сполуки $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$. На постійному струмі зондовим методом досліджено її електропровідність в інтервалі температур 250–510 К. Визначено параметри електро- та масоперенесення сплаву.
Ключові слова: **напівпровідники, електропровідність, суперіонна фаза.**

У системі Ag–P–S–Cl встановлено існування чотирьох тетрарних сполук: Ag_6PS_5Cl, $Ag_5PS_4Cl_2$, $Ag_{10}(PS_4)_2SCl_2$ та $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$ (I). Їхні склади належать площині концентраційного трикутника Ag_2S–P_2S_5–AgCl. Розшифровано кристалічну структуру фаз [1, 2]. *T–x* простір в околі зазначених сполук та фізичні властивості сплавів на їх основі не досліджені. Наявність у сплавах трьох елементів із значною пружністю парів газової фази створює труднощі в одержанні гомогенних матеріалів із стехіометричного складу в умовах вакуумного ампульного синтезу.

Мета роботи: отримати сплав складу (I) із відтворюваними фізичними властивостями; визначити параметри і встановити зміст електро- та масоперенесення на постійному струмі.

Твердофазний синтез сплаву (I) здійснено із порошкоподібних сполук Ag_3PS_4 та AgCl взятих у молярному співвідношенні 4:3 при T=725 К впродовж ~14 годин у вакуумованому (p~1 Па) кварцевому контейнері. Для гомогенізації використовували проміжне перетирання матеріалу. Завершальний етап синтезу здійснено безпосередньо в електрохімічних комірках (ЕХК) при T~500 К, в атмосфері аргону (p~10^5 Па), за умови постійного струму через сплав (I=$1\cdot10^{-7}$ А) із зустрічних потоків Ag^+ та Cl^-(Br^-, I^-) впродовж 12 годин.

Електропровідність сплаву досліджено в інтервалі температур 250–510 К на постійному струмі зондовим методом, під тиском аргону p~10^5 Па. В дослідженнях використовували електрохімічні комірки (ЕХК) наступних типів: Ag|сплав|Ag (*a*), Ag|сплав|Ag_3SBr|Ag (*b*) та

Ag|сплав|Ag_3SI|Ag (*c*) з зондами Ag|(Ag+Ag_3SBr)|сплав, де (Ag+Ag_3SBr) означає добре перетерту механічну суміш дрібнодисперсних срібла та сульфоброміду срібла. Суміш забезпечує омічний контакт зі сплавом. Шари сполук Ag_3SBr та Ag_3SI в ЕХК призначені для інжекції аніонів галогенів в сплави та блокування електронної складової електропровідності. У випадку комірки (*a*), дрейфові Cl^- є продуктом електролізу сплаву в околі контакту із струмовим Ag-електродом з від'ємним потенціалом.

Комірки виготовляли із фторопластової основи розміром 10×10×45 мм з наскрізним по довжині отвором діаметром 2 мм. В отвір впресовували складові комірок до значень густини $\rho=(0.93\pm0.02)\rho_0$, де ρ_0 – кристалографічна густина сполуки. Бокова сторона комірок, в центральній частині, містить три отвори діаметром 0.8 мм, віддалених на 5 та 10 мм один від одного. В них впресовували матеріал зондових електродів. Опір зондових контактів визначали екстраполяцією величини опору між зондами на нульову віддаль між ними. Дослідженню електропровідності сплавів передував їх дворазовий цикл нагрів-охолодження в інтервалі температур 300–380 К. У такий спосіб усували дефекти пластичної деформації пресування. Контроль технології пресування сплавів, вивчення змін однорідності матеріалів при електро- та масоперенесенні виконано на окремих комірках (*d*), аналогічних по структурі до комірок (*a*). Їхня бокова сторона містить сукупність зондів Ag|сплав по всій довжині зразка. Відстань між зондами становить 2-4 мм. Довжина сплавів у комірках (*a*)–(*d*) становила ~(33–35) мм, шарів Ag_3SBr та Ag_3SI ~3 мм. Висота зондових контактів ~2 мм. Товщина срібла в струмових електродах ~1 мм. Комірки вмикали в електричне коло послідовно так, що лівий по схемі струмовий електрод мав вищий потенціал. Вхідний опір вольтметра $>10^{10}$ Ом. Питому електропровідність сплаву розраховували за законом Ома для неоднорідної ділянки кола.

У розрахунках використовували експериментальні значення величини струму в колі, різниці потенціалів, величини і знаку ерс поляризації між зондами як функції температури. Для кожної пари зондів комірок (*a*)–(*d*), при конкретній температурі, значення відношення $[(\varphi_1-\varphi_2)\pm\varepsilon_{1-2}]/l_{1-2}$ ($\varphi_1-\varphi_2$, ε_{1-2} та l_{1-2} – різниця потенціалів, ерс поляризації та відстань між двома довільно вибраними зондами відповідно) відрізнялися не більше ніж на 2–3%. Відмінності обумовлені недосконалістю технології пресування матеріалу та флуктуаційним процесом електрота перенесення в сплавах.

Результати досліджень температурної залежності питомої електропровідності для $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$ в напівлогарифмічних координатах наведено на рисунку.

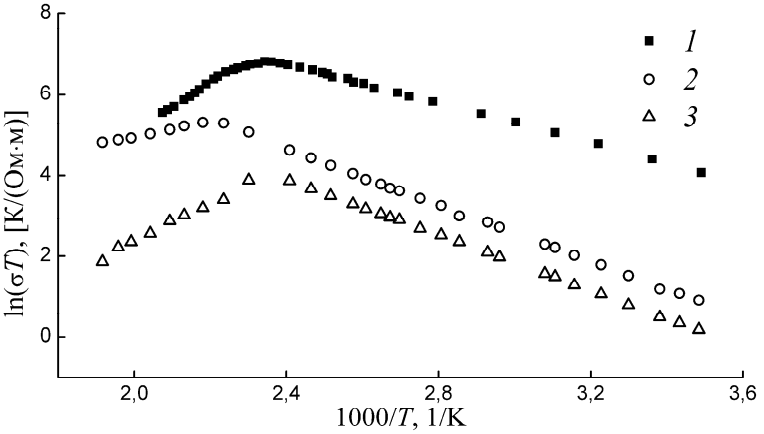

Рисунок. Температурні залежності електропровідності кристалічного $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$ в структурі комірок (*a*), (*b*), (*c*) – криві *1*, *2*, *3* відповідно

Встановлено:

1) сполука $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$ є чисто іонним провідником. Послідовне приєднання кожної ЕХК та комірки Ag|Ag_3GeS_3Br|Ag (Ag_3GeS_3Br – скло з чисто іонною електропровідністю) не змінює значення σ;

2) в комірках (*a*)–(*c*) параметри електропровідності одного і того ж сплаву суттєво різняться;

3) графіки температурної залежності σ комірок містять по дві прямолінійні ділянки: нижче *T*=400 К та вище *T*=440 К. Аналітичні рівняння цих залежностей мають вигляд:

комірка (*a*)

$\sigma T = (3.06\pm0.05)10^5\cdot\exp((-0.21\pm0.03)\ eB/kT)$ См·К/м (T<400 К),

$\sigma T = (2.52\pm0.05)10^{-3}\cdot\exp((0.48\pm0.04)\ eB/kT)$ См·К/м (T>440 К);

комірка (*b*)

$\sigma T = (4.14\pm0.05)10^5\cdot\exp((-0.30\pm0.03)\ eB/kT)$ См·К/м (T<400 К),

$\sigma T = (3.18\pm0.04)\cdot\exp((0.16\pm0.03)\ eB/kT)$ См·К/м (T>450 К);

комірка (*c*)

$\sigma T = (1.89\pm0.05)10^5\cdot\exp((-0.29\pm0.03)\ eB/kT)$ См·К/м (T<400 К),

$\sigma T = (6.39\pm0.05)10^{-4}\cdot\exp((0.42\pm0.04)\ eB/kT)$ См·К/м (T>440 К).

Вивчення розподілу ерс поляризації по довжині сплаву виконано в комірці (*d*). Встановлено, що формування ерс поляризації сплаву має місце вже на етапі виготовлення ЕХК. Для пояснення використана модель властивості галогенів у кристалічній структурі $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$ як рухливої квазірідини. На межі струмові електроди-сплав (Ag|сплав)

утворюється подвійний електричний шар. Формування такого шару обумовлене переходом іонів Ag^+ із масивного срібла в досліджуваний сплав по причині відмінностей його хімічного потенціалу в контактуючих матеріалах. В подальшому це зумовлює зміщення частини аніонів галогену спресованого сплаву до струмових електродів. У вузьких ділянках досліджуваного сплаву поблизу струмових електродів (~5-7% від їх загальної довжини) зосереджується надлишковий негативний заряд. В центральній частині сплаву (>65% загальної довжини) формується надлишковий позитивний заряд з максимумом поблизу середини. Описаний розподіл заряду по довжині сплаву зберігається необмежено довго. Це є доказом відсутності в $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$ електронної складової електропровідності. З аналізу розподілу ерс по довжині сплаву слідує важливий висновок, що "формульне" срібло зв'язане в кристалічній структурі ґратки і не бере участі в електропровідності. Джерелом Ag^+ при їх наскрізному переміщенні по транспортних каналах є струмові електроди. Для аніонів галогену такі електроди є блокуючими. Їх дрейф здійснюється до струмового електроду з вищим потенціалом. Аніони галогену, що беруть участь у процесі електро- та масопереносу, утворюються в результаті електролізу сплаву. В окремих експериментах, в якості досліджуваного сплаву в комірці (*d*), використали сполуки Ag_3SBr та Ag_3SI. Встановлено, що галогени в них також проявляють властивість рухливої квазірідини. Таким чином, впресовані в комірки (*b*) та (*c*) шари тернарних сполук виконували роль джерел аніонів галогену. У такий спосіб уникали електролізу досліджуваних сплавів по галогену при вивченні їх електро- та масоперенесення. Зустрічний дрейфовий рух Ag^+ та Cl^- (Br^-, I^-) у зовнішньому електричному полі постійного струму здійснюється через зарядово-неоднорідний сплав. Дрейфовий рух галогенів супроводжується захопленням частини з них дефектами структури транспортних каналів за активної участі надлишкового позитивного заряду (футеровка каналів). Лінійна густина галогенів по довжині транспортних каналів перевищує лінійну густину галогенів у решті об'єму сплаву. У роботі [3] методом ЯМР встановлено естафетний механізм дрейфового руху Ag^+ за участі галогенів транспортних каналів. Завдяки двом конкуруючим чинникам – змінам ймовірності стрибка Ag^+ між галогенами та сумарного часу перебування катіонів срібла у зв'язаному стані з футерованими галогенами величина їх лінійної густини по довжині транспортних каналів суттєво впливає на значення дрейфової швидкості Ag^+. Тип галогену (геометричні розміри аніонів Cl^-, Br^-, I^-), що футерує стінки каналів, визначає їх сумарний ефективний переріз, а отже, і концентрацію Ag^+ інжектованих у сплав. При однакових геометричних розмірах

сплаву в ЕХК за конкретної температури концентрація дрейфових Ag^+ в комірці (*a*) є найбільшою, а в (*c*) – найменшою. Відмінності у значеннях температурної залежності електропровідності сплаву в трьох комірках обумовлені зазначеними факторами. Лінійні ділянки залежності $\sigma=\sigma(T)$ сплаву в ЕХК вище 440 К відображають експоненціальне зменшення дрейфової швидкості Ag^+ з ростом температури. Це є наслідком зменшення лінійної густини галогенів по довжині транспортних каналів внаслідок їх термічної десорбції.

Числові значення питомої електропровідності ($Ом^{-1}\cdot м^{-1}$) при T=300, 400, 500 К становлять:

– комірка (*a*): 0.305, 1.74, 0.343;
– комірка (*b*): 0.0127, 0.174, 0.260;
– комірка (*c*): 0.0085, 0.106, 0.0217.

Висновки. Ампульним синтезом отримано гомогенну сполуку $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$. Електропровідність $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$ досліджено на постійному струмі в інтервалі температур 250–510 К. Неарреніусовий характер електропровідності сплаву обумовлений участю в електро- та масоперенесенні двох типів носіїв заряду: катіонів срібла та аніонів галогену. Встановлено можливість, при сумісному перенесенні галогенів різного знаку, змінювати структуру міграційних каналів сполуки на структуру каналів твердого розчину на її основі. У цьому випадку транспортні властивості каналів можуть суттєво змінюватись при збереженні кристалічної структури основної частини сплаву. За величиною питомої електропровідності $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$ належить до класу суперіонних матеріалів [4].

1. Kuhs W. F. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures / Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. // Mat. Res. Bull. – 1979. – V. 14. – P. 241–248. **2.** Jorgens S. $Ag_5PS_4Cl_2$ and $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$ – crystal structures and their relation to Ag_3PS_4. / Jorgens S., Mewis A. // Solid State Science. – 2007. – V. 9. – P. 213–217. **3.** $(AgI)_x\cdot(Ag_2S\cdot GeS_2)_{1-x}$ glasses studied by ^{109}Ag NMR / Roos J., Brinkmann D., Mali M., Pradel A., Ribes M. // Solid state ionics. – 1988. – V. 28–30, Is. 1. – P. 710–712. **4.** Иванов-Шиц А. К. Ионика твердого тела: в 2 т. / Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В.– СПб. : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. – Т. 1. – 616 с.

Рецензент: д.х.н., проф. Колупаєв Б. С. (Рівненський державний гуманітарний університет).

Moroz M. V., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

SYNTHESIS AND ELECTRIC CONNECTIONS $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$

The conditions of ampoule synthesis of the $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$ compound have been established. The electrical conductivity of phase was measured by dc probe method. Parameters of electric and mass charge of alloys were determined.
Keywords: **semiconductors, electric conductivity, superionic compounds.**

Мороз Н. В., к.ф.-м.н., доцент (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$

Установлены условия ампульного синтеза соединения $Ag_{15}(PS_4)_4Cl_3$. На постоянном токе зондовым методом в интервале температур 250–510 К исследовано электропроводность фазы, определены параметры электро- и массопереноса сплава.
Ключевые слова: **полупроводники, элекропроводность, суперионная фаза.**