

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. Бучук¹, І.П. Студеняк¹, В.О. Стефанович¹, О.П. Кохан¹,
В.В. Панько¹, А.Ф. Орлюкас, Е. Казакевічюс, Т. Салкус²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

²Вільнюський 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 Cu атомами 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 Cu , Ag , P , S , CuI (одержаний із розчину CuSO_4 осадженням йодидом калію) та AgI (одержаний із розчину AgNO_3 осадженням йодидом калію) з подальшим їх очищенням: CuI – методом дистиляції у вакуумі, 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 1×10^{-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°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).

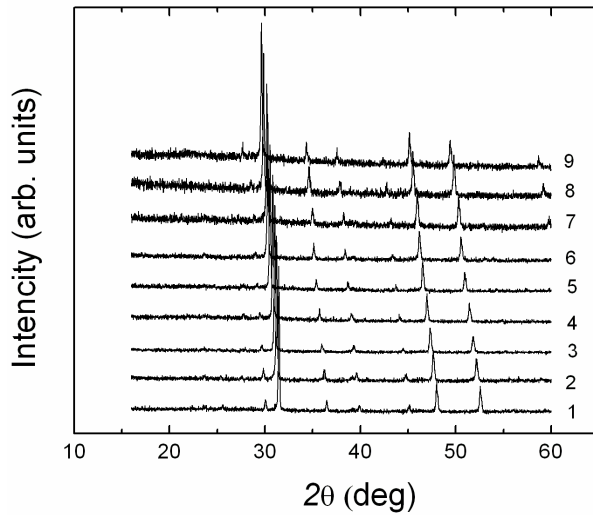


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих сполук суперіонної системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$: 1 - 90 мол.% $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – 10 мол.% $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, 2 - 80 мол.% $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – 20 мол.% $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, 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.% $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$.

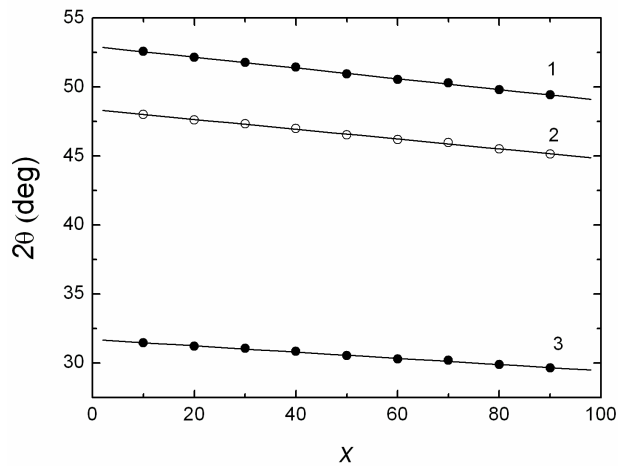


Рис. 2. Концентраційні залежності положення найбільш інтенсивних дифракційних максимумів на дифрактограмах суперіонних провідників системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$.

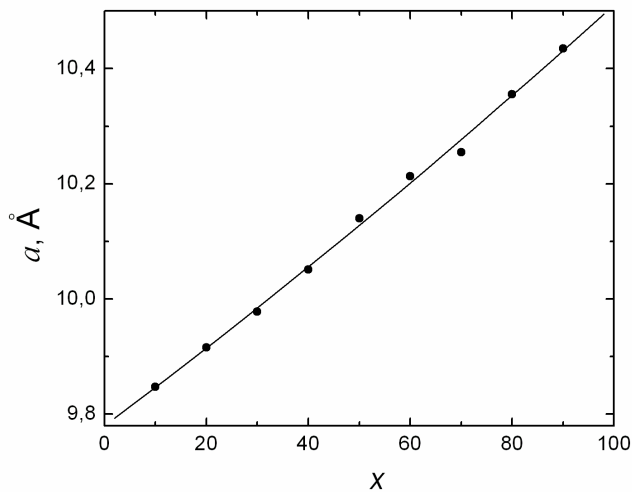


Рис. 3. Концентраційна залежність параметра кубічної ґратки для суперіонних провідників системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$.

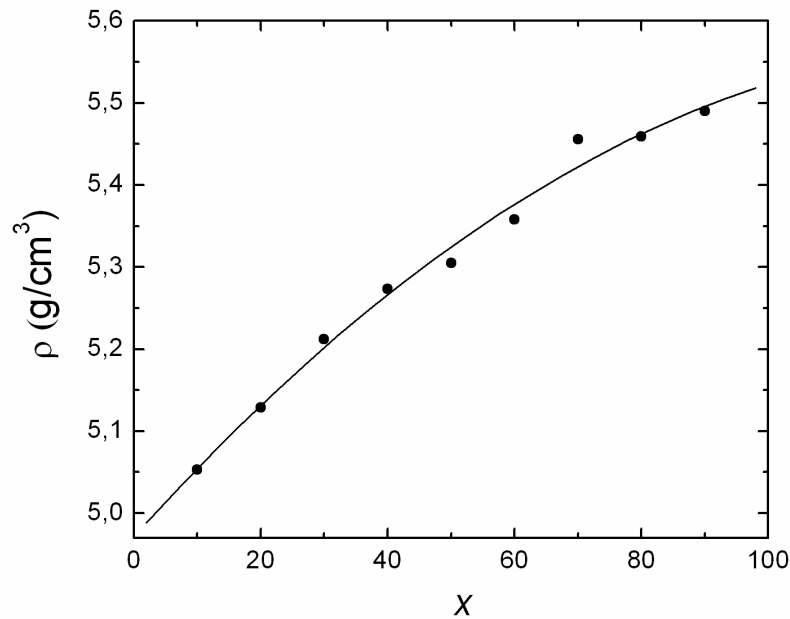


Рис. 4. Концентраційна залежність рентгенівської густини для суперіонних провідників системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$.

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 σ на частоті 5.0×10^6 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 σ є подібним (наприклад, при 1.2×10^9 Гц), однак особливість у вигляді мінімуму є менш виразною і зміщеною в область більших концентрацій атомів срібла (рис. 5). Температурні залежності загальної електричної

провідності σ 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 σ 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.

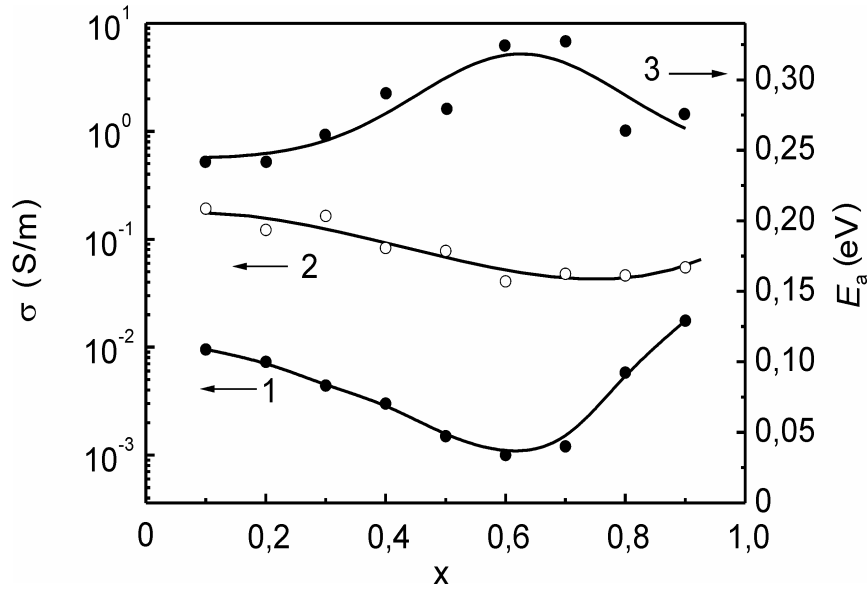


Рис. 5. Концентраційні залежності загальної електропровідності, отримані на частотах 5.0×10^6 Гц (1) та 1.2×10^9 Гц (2), та енергії активації для частоти 5.0×10^6 Гц (1) (3) композитів на основі суперіонних провідників системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$.

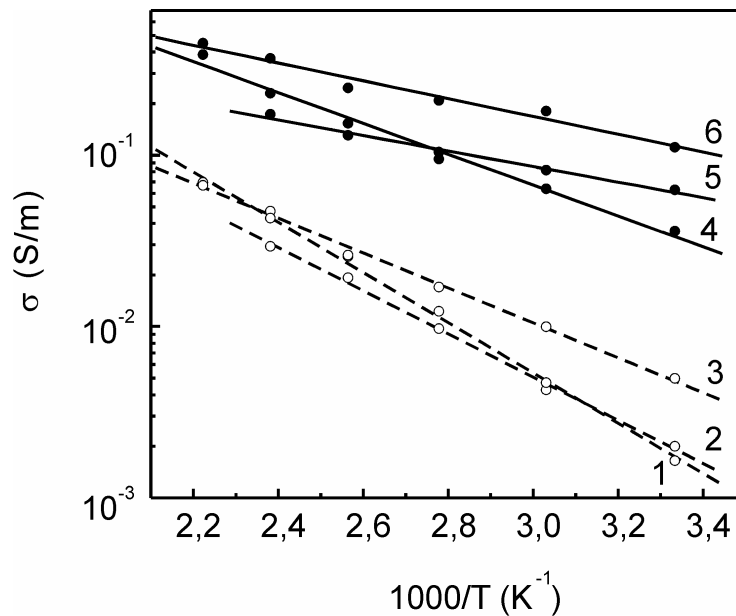


Рис. 6. Температурні залежності загальної електропровідності композитів на основі суперіонних провідників 50 мол.% $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – 50 мол.% $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ (2 – для частоти 1×10^7 Гц, 5 – 1×10^9 Гц), 30 мол.% $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – 70 мол.% $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$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

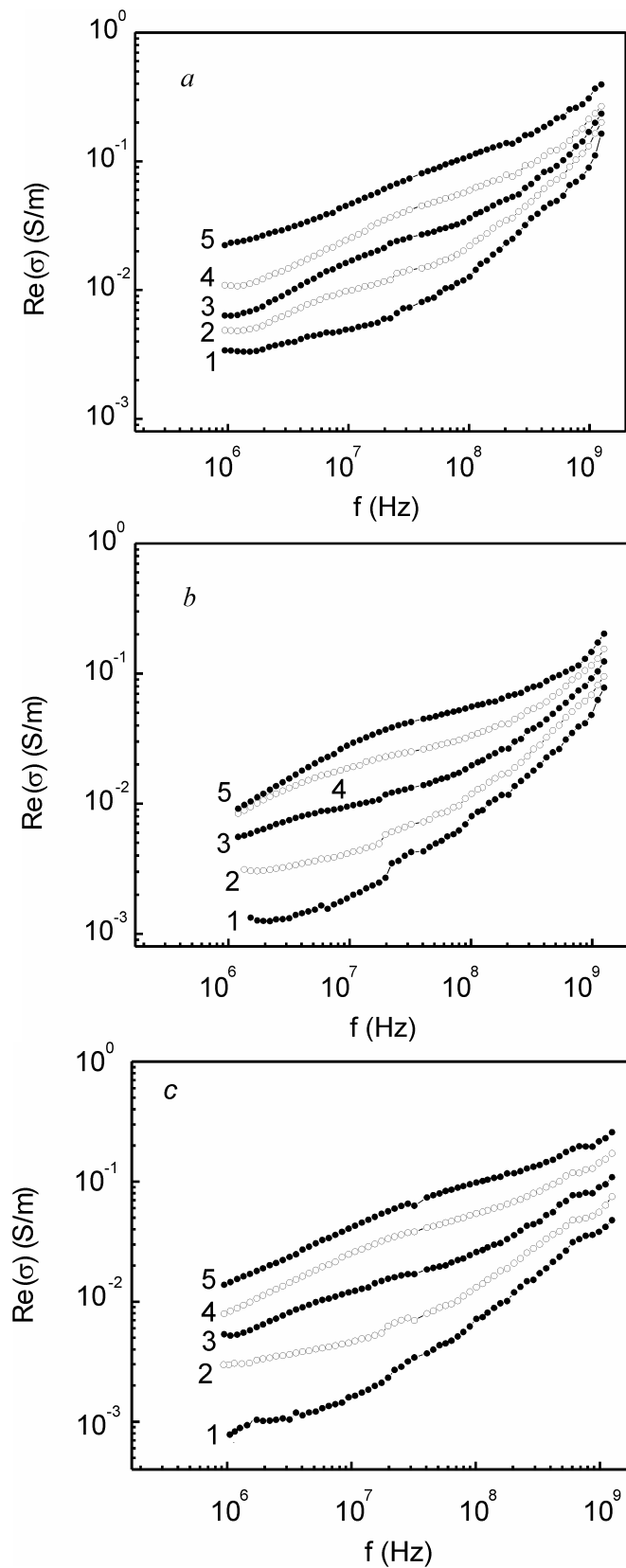


Рис. 7. Частотні залежності загальної електропровідності композитів на основі суперіонних провідників 30 мол.% Cu_6PS_5I – 70 мол.% Ag_6PS_5I (a), 50 мол.% Cu_6PS_5I – 50 мол.% Ag_6PS_5I (b) та 70 мол.% Cu_6PS_5I – 30 мол.% Ag_6PS_5I (c), одержані для різних температур T : 1 - 300 К, 2 – 330 К, 3 – 360 К, 4 – 390 К, 5 – 420 К.

Дослідження оптичних властивостей суперіонних провідників системи Cu_6PS_5I – Ag_6PS_5I . Спектри КР світла для

монокристалів Cu_6PS_5I , 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 cm^{-1}) спостерігаються смуги, що відносяться до дифузійного типу коливань атомів Cu та зв'язків $\text{Cu}-\text{I}$. В області поблизу 310 cm^{-1} проявляється широка асиметрична смуга, яка є результатом накладання двічі виродженої моди E та тричі виродженої моди F_2 . В області частот $400-450\text{ cm}^{-1}$ 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.

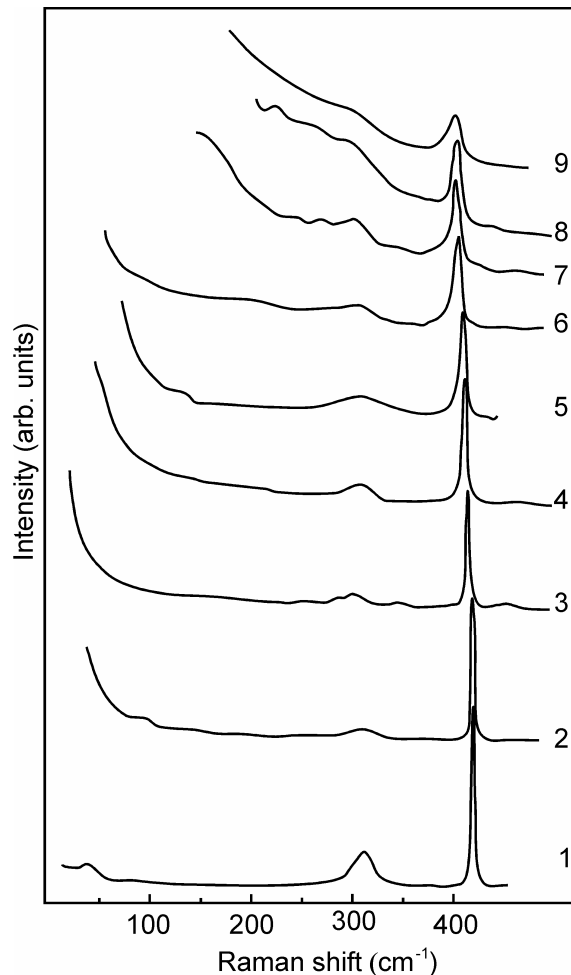


Рис. 8. Спектри КР світла монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1), $(\text{Cu}_{0.95}\text{Ag}_{0.05})_6\text{PS}_5\text{I}$ (2) та $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_6\text{PS}_5\text{I}$ (3) та полікристалічних суперіонних провідників 80 мол.% $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – 20 мол.% $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ (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.

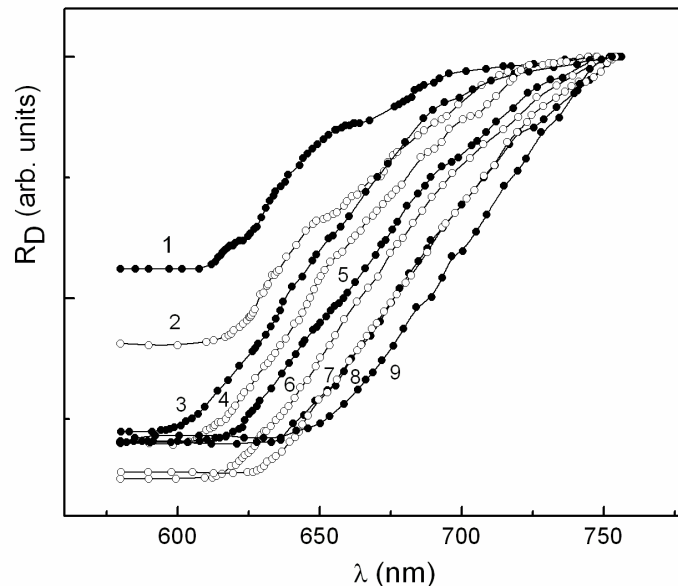


Рис. 9. Спектри дифузійного відбивання для суперіонних провідників системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$: 1 – 90 мол.% $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – 10 мол.% $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, 2 – 80 мол.% $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – 20 мол.% $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, 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.% $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$.

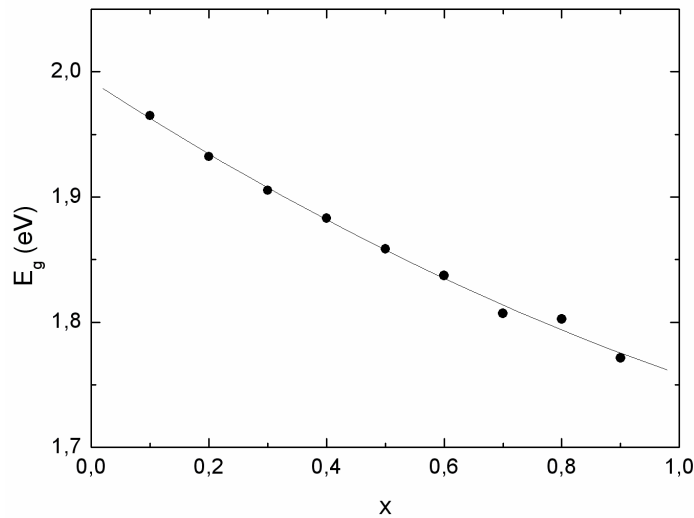


Рис. 10. Концентраційна залежність ширини забороненої зони E_g для суперіонних провідників системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$.

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 маскуванню 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 Cu атомами 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., Kókényesi 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 $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ 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 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. Buchuk¹, I.P. Studenyak¹, V.O. Stefanovich¹, O.P. Kokhan¹, V.V. Panko¹, A.F. Orliukas², E. Kazakevicius², T. Salkus²

¹Uzhhorod National University, Pidhirna Str. 46, 88000 Uzhhorod

²Vilnius 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 1.0×10^6 - 1.2×10^9 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. Бучук¹, И.П. Студеняк¹, В.О. Стефанович¹, А.П. Кохан¹,
В.В. Панько¹, А.Ф. Орлюкас, Е. Казакевичюс, Т. Салкус²**

¹Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

²Вильнюсский 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 Cu атомами Ag, а концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны является нелинейной с изгибом “вниз”.