

УДК 53(08)

В.Є. Пономарьов<sup>1</sup>, І.П. Студеняк<sup>1</sup>, Л.М. Сусліков<sup>1</sup>, А.І. Погодін<sup>1</sup>,  
О.П. Кохан<sup>1</sup>, А.Ф. Орлюкас<sup>2</sup>, Е. Казакевічюс<sup>2</sup>, Т. Салкус<sup>2</sup>

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

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

## ОДЕРЖАННЯ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУПЕРІОННОГО КОМПОЗИТУ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

Синтезовано сполуку  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  та виготовлено на її основі суперіонний композит шляхом змішування мікрокристалічного порошку з полівінілацетатом. Проведено рентгеноструктурні дослідження, одержано дифрактограму, розраховано параметр кубічної ґратки та густину. Вивчено температурну та частотну поведінку комплексних електричної провідності та діелектричної проникності композита на основі суперіонного провідника  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  в інтервалі частот 10 Гц – 2 МГц та інтервалі температур 300–400 К.

**Ключові слова:** суперіонні провідники, композити, електрична провідність, енергія активації, діелектрична проникність.

### Вступ

Суперіонні провідники  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  належать до великої родини сполук зі структурою аргіродита [1]. Вони характеризуються високою іонною електропровідністю, завдяки чому є перспективними матеріалами для створення твердоелектролітичних джерел енергії, конденсаторів великої ємності, електрохімічних та оптичних сенсорів [2, 3]. Крім того, вони володіють сегнетоеластическими та нелінійно-оптичними властивостями [2, 3].

Структурні дослідження показали, що при кімнатній температурі кристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  відносяться до кубічної сингонії (просторова група  $F\bar{4}3m$ ), а при  $T_1=(160\pm 1)\text{K}$  має місце суперіонний фазовий перехід (ФП) I роду, який одночасно є сегнетоеластичним та супроводжується зміною симетрії  $F\bar{4}3m \rightarrow Cc$  [4]. В області ФП в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  спостерігається аномальна поведінка електричних, термодинамічних та оптичних властивостей [2, 3, 5-9]. Так, дослідження краю оптичного поглинання показали, що при  $T < T_1$  спостерігається його паралельне зміщення у довгохвильову область, а при  $T > T_1$  його

температурна поведінка має урбахівський характер [10]. Ефект температурної незмінності урбахівської енергії при  $T < T_1$  пояснюється наявністю динамічного структурного розупорядкування кристалічної ґратки, яке пов'язується з процесами тунелювання іонів міді при низьких температурах [10].

Метою даної роботи є синтез сполуки та виготовлення суперіонного композиту на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , дослідження їх структурних, електричних та діелектричних властивостей.

### Експериментальна частина

Для одержання сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  використовували особливо чисті Cu, S, P та CuCl, які загрузали у кварцеву ампулу довжиною 160 мм та діаметром 20 мм. Ампулу відкачували до залишкового тиску  $10^{-2}$  Па і далі проводили синтез у такий спосіб: нагрівали з швидкістю 100 К/год до температури 520-570 К і витримували при ній протягом 24 годин; з швидкістю 100 К/год температуру доводили до максимальної – 870-920 К і витримували при ній протягом 5-6 діб; охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 100 К/год.

Для приготування композитів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  використовувалися мікрокристалічні порошки синтезованих сполук з середнім діаметром частинок 50 мкм, що отримувалися шляхом розтирання у агатовій ступці. Композити виготовлялися шляхом змішування отриманого порошка з полівінілацетатом (ПВА). Таблетки діаметром 8 мм та товщиною 0.2-2 мм пресувалися під тиском 150 МПа, а потім висушувалися при кімнатній температурі протягом 15 годин.

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) [3]. Дослідження комплексних електричної провідності та діелектричної проникності композитів на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  проводилися у діапазоні частот 10 Гц – 2 МГц у температурному інтервалі 300–400 К за допомогою коаксіального імпедансного спектрометра [11].

## Результати та обговорення

Структурні дослідження суперіонної сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  проводили методом рентгенофазового аналізу (РФА). Дифрактограма сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (рис. 1) проіндексована у  $\overline{F43m}$  гранецентрованої кубічній комірниці, число формульних одиниць на комірку складає  $Z = 4$ . За результатами РФА проведено розрахунок параметра елементарної комірки сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , який виявився рівним  $a=9.686 \text{ \AA}$  (для монокристала  $a=9.693 \text{ \AA}$  [1]). За експериментальним значенням  $a$  було розраховано густину сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  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,  $Z=4$ . Розрахункова густина виявилася рівною  $\rho=4.446 \text{ г/см}^3$  (для монокристала  $\rho=4.434 \text{ г/см}^3$  [1]).

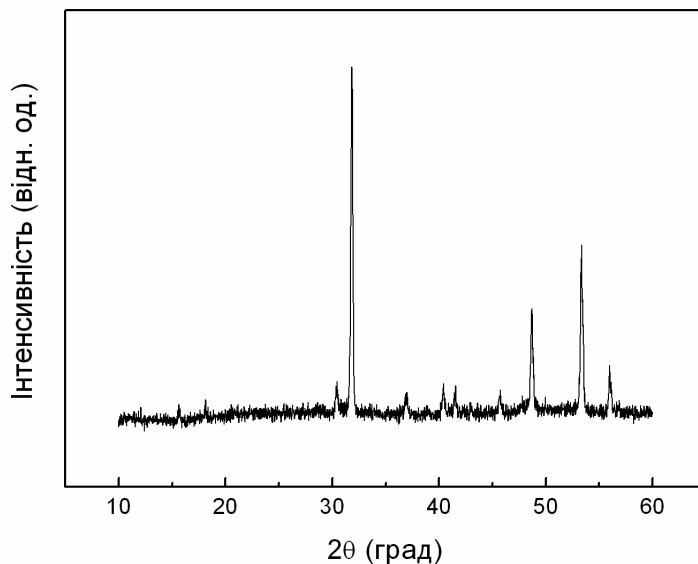


Рис. 1. Дифрактограма синтезованої сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ .

На рис. 2 наведено температурну залежність електричної провідності композиту на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , виготовленого з використанням полівінілацетату у ролі діелектричної матриці. При температурі  $T=300 \text{ К}$  та частоті 1 кГц

(рис.1) величина електричної провідності складає  $\sigma' \approx 5.6 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$  (для монокристала  $\sigma' \approx 4.3 \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$  [3]). Встановлено, що з ростом температури в інтервалі температур  $T=300$ - $350 \text{ К}$  величина  $\sigma'$  збільшується, слідує

закону Арреніуса:

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

де  $\Delta E_a$  – енергія активації,  $\sigma_0$  – деяка постійна,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура. За допомогою (2) при описі лінійної ділянки на температурній залежності  $\ln\sigma' = f(10^3/T)$  було отримано значення енергії активації електричної провідності  $\Delta E_a = 0.38$  еВ (для монокристала  $\Delta E_a = 0.17$  еВ [3]). Лінійний характер температурної залежності електричної провідності в арреніусівських координатах вказує на термоактиваційний характер електропровідності. При  $T \geq 360$  К

спостерігається нелінійне збільшення електропровідності  $\sigma'$ .

За результатами частотних досліджень виявлено дисперсію електропровідності у діапазоні частот 10 Гц – 2 МГц, а саме збільшення електропровідності при збільшенні частоти, причому при збільшенні температури дисперсія зменшується (рис. 2).

Відпал композита на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  протягом 8 год при температурі 370 К приводить до збільшення електричної провідності більш, ніж на порядок. Так, для відпаленого композиту величина електричної провідності при температурі  $T = 300$  К складає  $\sigma' = 6.7 \times 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$  на частоті  $1 \times 10^3$  Гц.

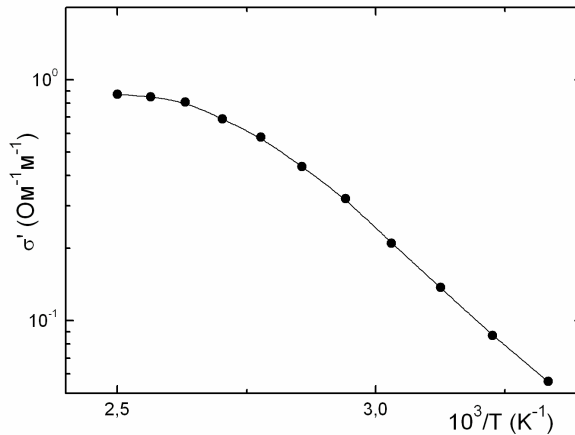


Рис. 2. Температурна залежність дійсної частини комплексної електропровідності композита на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  на частоті  $10^3$  Гц.

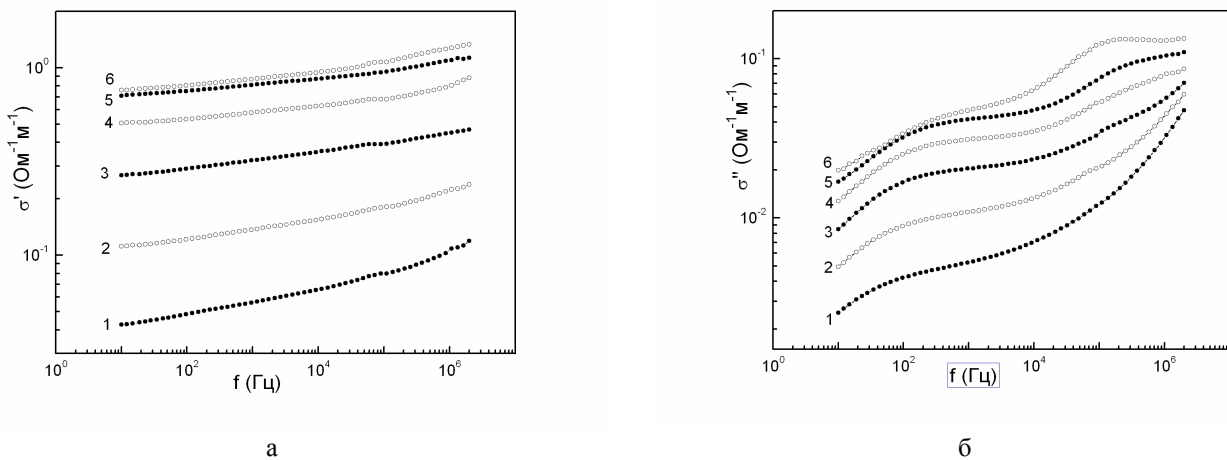


Рис. 3. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної електропровідності для композита на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  при різних температурах: 300 К (1), 320 К (2), 340 К (3), 360 К (4), 380 К (5), 400 К (6).

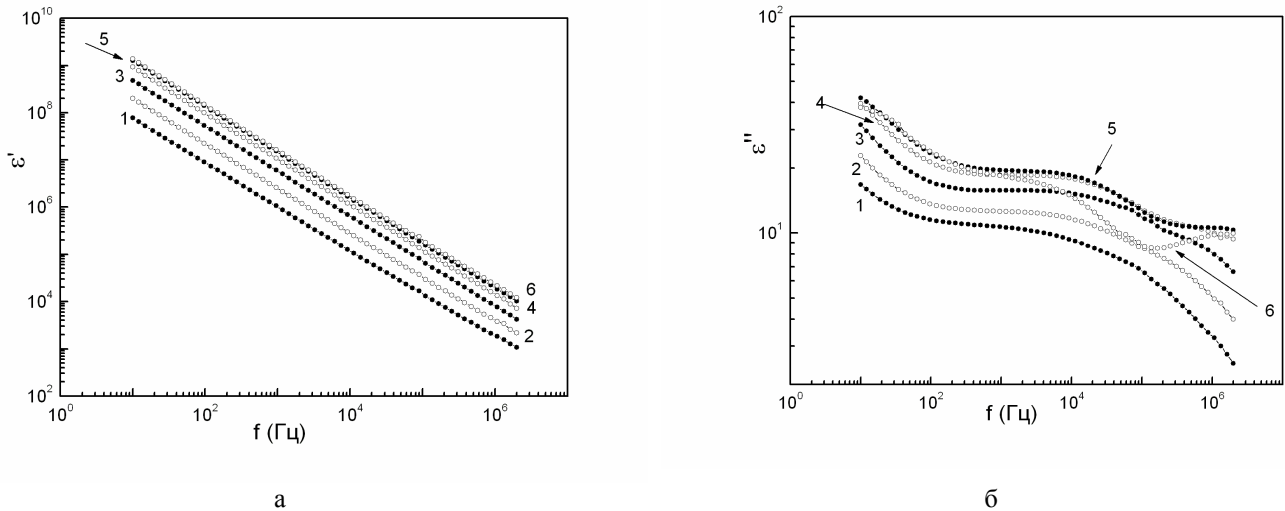


Рис. 4. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності для композита на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  при різних температурах: 300 К (1), 320 К (2), 340 К (3), 360 К (4), 380 К (5), 400 К (6).

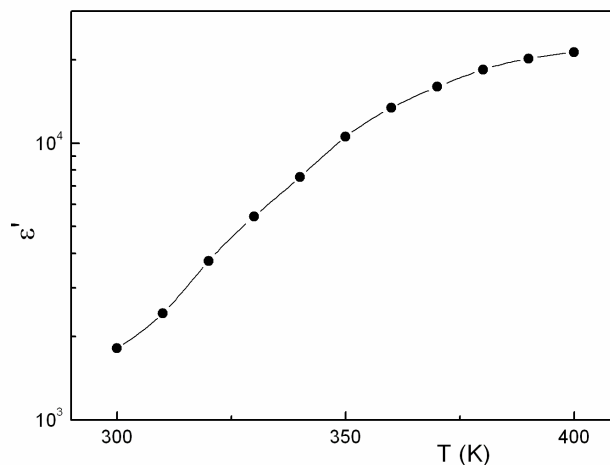


Рис. 5. Температурна залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності композита на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  на частоті  $10^6$  Гц.

На рис. 4 наведено частотні залежності комплексної діелектричної проникності, отримані при різних температурах в температурному інтервалі 300-400 К. Видно, що зі збільшенням частоти дійсна  $\epsilon'$  та уявна  $\epsilon''$  частини діелектричної проникності зменшуються. В частотній області 10 Гц – 2 МГц діелектрична дисперсія, як відомо [12], визначається рухом іонів міді, які забезпечують високу іонну провідність сполук зі структурою аргіродита.

Крім того, встановлено, що зі збільшенням температури дійсна частина  $\epsilon'$  діелектричної проникності суперіонного

композиту  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  нелінійно збільшується (рис.5).

### Висновки

Досліджено умови синтезу сполук суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  та виготовлено на їх основі композити шляхом змішування мікрокристалічного порошку з полівінілацетатом. Проведено їх рентенофазовий аналіз, визначено параметр кубічної ґратки та густину.

Досліджено електричні та діелектричні властивості композитів на основі

суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Вивчено температурну та частотну поведінку комплексних електричної провідності та діелектричної проникності в інтервалі частот 10 Гц – 2 МГц та інтервалі температур 300–400 К.

Встановлено, що композити на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  мають достатньо високу електропровідність, порівнянну з

електропровідністю кращих мідевісних твердих електролітів. Їх переваги над монокристалічними зразками полягають у тому, що при такій же технологічності, хімічній стійкості та ефективності іонного транспорту вони потребують менші затрати при їх одержанні, що знижує їх вартість.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

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. 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.
3. Студеняк І.П., Краньчеч М. Процеси розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. – Ужгород: Говерла, 2007. – 208 с.
4. Gagor A., Pietraszko A., Kaynts D. Structural aspects of fast copper mobility in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  – The best solid electrolyte from  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  series // *J. Solid State Chem.* – 2008. – Vol.181, №4. – P. 777-782.
5. Панько В.В., Студеняк І.П., Дьордяй 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.
6. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R. Cation mobility in the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X=Cl, Br, I) argyrodites // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2003. – Vol.64. – P.1261-1264.
7. Fiechter S., Gmelin E. Thermochemical data of argyrodite-type ionic conductors:  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal= Cl, Br, I) // *Thermochimica Acta.* – 1985. – Vol. 85. – P.155-158.
8. Shamir J., Fiechter S., Wetzal 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.
9. 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.
10. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.S., Panko V.V., Desnica I.D., Slivka A.G., Guranich P.P. The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X=Cl,Br,I) crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1999. - Vol.60, №12. – P.-1897-1904.
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. Dziaugys A., Banys J., Samulionis V., Studenyak I. Dielectric properties of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  single crystals // *Integrated ferroelectrics.* – 2009. – Vol.109. – P. 18-26.

Стаття надійшла до редакції 3.06.2011

**V.E. Ponomaryov<sup>1</sup>, I.P. Studenyak<sup>1</sup>, L.M. Suslikov<sup>1</sup>, A.I. Pohodin<sup>1</sup>,  
O.P. Kokhan<sup>1</sup>, A.F. Orliukas<sup>2</sup>, E. Kazakevicius<sup>2</sup>, T. Salkus<sup>2</sup>**

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

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

## **PREPARATION, ELECTRICAL AND DIELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ SUPERIONIC COMPOSITE**

$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  compound is synthesized as well as superionic composite on their base is manufactured by mixing of microcrystalline powder with polyvinylacetate. The X-ray studies are performed, the diffractogram is measured, the cubic lattice parameter and density are calculated. The temperature and frequency behavior of complex electrical conductivity and dielectric permittivity for composite based on  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  superionic conductors are investigated in frequency interval 10 Hz – 2 MHz and temperature interval 300–400 K. At temperature  $T=300$  K and frequency 1 kHz the electrical conductivity value is equal of  $\sigma' \approx 5.6 \times 10^{-2}$  S/m, and composite annealing during 8 h at 370 K leads to the  $\sigma'$  increasing by one order of magnitude. It is shown that with temperature increasing in the temperature interval  $T=300-350$  K the real part of electrical conductivity increases according to Arrhenius law. With frequency increasing the decreasing of real part of the dielectric permittivity as well as its nonlinear increasing with temperature increasing are observed.

**Key words:** superionic conductors, composites, electrical conductivity, activation energy, dielectric permittivity.

**В.Е. Пономарев<sup>1</sup>, И.П. Студеняк<sup>1</sup>, Л.М. Сусликов<sup>1</sup>, А.И. Погодин<sup>1</sup>,  
А.П. Кохан<sup>1</sup>, А.Ф. Орлюкас<sup>2</sup>, Э. Казакевичюс<sup>2</sup>, Т. Салкус<sup>2</sup>**

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

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

## **ПОЛУЧЕНИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРИОННОГО КОМПОЗИТА $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$**

Синтезировано соединение  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , а также изготовлено на его основе супернионный композит путем смешивания микрокристаллического порошка с поливинилацетатом. Проведены рентгеноструктурные исследования, получена дифрактограмма, рассчитаны параметр кубической решетки и плотность. Изучено температурное и частотное поведение комплексных электрической проводимости и диэлектрической проницаемости композита на основе супернионного проводника  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  в интервале частот 10 Гц – 2 МГц и интервале температур 300–400 К. Установлено, что при температуре  $T=300$  К и частоте 1 кГц величина электропроводности составляет  $\sigma' \approx 5.6 \times 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>×м<sup>-1</sup>, а отжиг композита на протяжении 8 часов при температуре 370 К приводит к увеличению  $\sigma'$  более, чем на порядок. Показано, что с ростом температуры в интервале температур  $T=300-350$  К действительная часть электропроводности увеличивается соответственно закону Аррениуса. С увеличением частоты установлено уменьшение действительной части диэлектрической проницаемости, тогда как при увеличении температуры обнаружено ее нелинейное увеличение.

**Ключевые слова:** супернионные проводники, композиты, электрическая проводимость, энергия активации, диэлектрическая проницаемость.