

УДК 538.9

І.П. Студеняк¹, А.В. Бендак¹, М.Лучинець¹, М.М. Майор¹,
С. Ількович², М. Райффферс^{2,3}, М. Тімко³

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, пл. Народна, 3

²Пряшівський університет, 08001, Пряшів, вул.17 Листопада, 1, Словаччина

³Інститут експериментальної фізики, 04200, Кошіце, вул. Ватсонова 47, Словаччина

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В НАНОРОЗМІРНИХ СУПЕРІОННИХ ПРОВІДНИКАХ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

В роботі наведено результати експериментальних досліджень теплоємності монокристалів, мікро- та нанокристалічного порошоків $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ у температурному інтервалі 70-300 К. Вивчено вплив розмірів частинок на фазові переходи та теплоємність мікро- і нанокристалічного порошоків $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Для порошкоподібного $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, крім особливостей на температурній залежності теплоємності, що відповідають фазовим переходам в об'ємному матеріалі, при вищій температурі виявлено особливість, яка пов'язується з "поверхневим" фазовим переходом.

Ключові слова: суперіонний провідник, розмірний ефект, теплоємність, фазові переходи

Вступ

Суперіонні провідники $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ належать до сполук зі структурою аргіродита і характеризуються високою електричною провідністю [1,2]. При кімнатній температурі кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ утворюють кубічну кристалічну ґратку (просторова група $F\bar{4}3m$) [1]. При низьких температурах у кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ спостерігаються два фазові переходи (ФП), один з яких суперіонний і сегнетоеластичний ФП I роду при $T_I=(144-169)$ К, інший – структурний ФП II роду при $T_{II}=(269\pm 2)$ К [3, 4]. Як зазначено у роботі [4], при $T_I < T < T_{II}$ кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ належать до кубічної сингонії (просторова група $F\bar{4}3c$), а при $T < T_I$ – до моноклінної сингонії (просторова група Cc). ФП у кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ супроводжується аномальною поведінкою діелектричних, акустичних та оптичних властивостей [3, 5–7].

Протягом останніх десятиліть в основному досліджувалися структурні, електричні, акустичні та оптичні властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Це дало змогу вивчити механізм іонної провідності, особливості ФП, а також процеси розупорядкування [3, 5–7]. В

останні кілька років велика увага приділяється дослідженню композитів та нанокристалічних порошоків на основі суперіонних провідників $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ [8–11].

У даній роботі наведено результати досліджень розмірного ефекту у суперіонних провідниках $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ на основі вимірювань питомої теплоємності.

Експериментальна частина

Монокристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ були вирощені методом хімічних транспортних реакцій. Мікрокристалічний порошок з середнім розміром зерен 50 мкм був отриманий подрібненням синтезованого матеріалу в агатовій ступці. Нанокристалічний порошок з середнім розміром зерен 24 нм був одержаний шляхом розмелювання у кульовому млині. Вимірювання теплоємності проводилися у температурному інтервалі 70-300 К за допомогою стандартної системи Versalab (Quantum Design). Використовувалася дватомна модель стандартного релаксаційного методу.

Результати та обговорення

Питома теплоємність суперіонних провідників $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)

вивчалася раніше у роботах [12, 13], в яких показано, що при температурах, вищих за температуру Дебая, виконується правило Ноймана-Коппа і питома теплоємність досягає значення $325 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$. При температурах $T < 100 \text{ К}$ спостерігалася значна різниця між значеннями теплоємностей для сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$, що пов'язано з різними їх молекулярними масами, причому заміна $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ приводить до зменшення температури Дебая. При температурах $T < 10 \text{ К}$ була виявлена аномальна квазілінійна поведінка теплоємності на відміну від очікуваного закону Дебая T^3 . Слід зазначити, що надлишкова теплоємність у сполуках $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, викликана структурним розупорядкуванням у підгратці міді, обумовлена можливістю тунелювання атомів міді від одного вузла кристалічної ґратки до іншого. При кімнатній температурі атоми міді беруть участь у сильних ангармонічних коливаннях і можуть проникати крізь потенціальні бар'єри між сусідніми вузлами ґратки.

На температурній залежності питомої теплоємності кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ спостерігається типова для ФП II роду аномалія при $T=273 \text{ К}$ [12]. Механізм ФП пояснюється неперервною деформацією аніонної підґратки, що супроводжується розупорядкуванням іонів міді з підвищенням температури. Майже однакові значення ентропії ФП у всіх кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ свідчать про аналогічні кристалографічні зміни при ФП. Слід зазначити, що при суперіонному- сегнетоеластичному ФП у кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ чіткої аномалії на температурній залежності теплоємності не виявлено [12, 13].

На рис. 1 наведено температурну залежність теплоємності для монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, а також для мікро- і нанокристалічних порошоків в інтервалі $70\text{--}300 \text{ К}$. На температурній залежності питомої теплоємності для монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ спостерігається типова аномалія для ФП II роду при $T_{\text{II}}=272.6 \text{ К}$ і досить непомітна особливість при $T_{\text{I}}=147.5 \text{ К}$, що відноситься до суперіонного-

сегнетоеластичного ФП I роду (рис. 1). Отримані нами результати для монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ добре узгоджуються з результатами, наведеними в роботі [12]. Слід зазначити, що в області суперіонного-сегнетоеластичного ФП I роду в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ спостерігаються стрибкоподібні зміни ширини оптичної псевдоцілини та діелектричної проникності, аномалія швидкості ультразвуку, поява доменної структури та двопронезаломлення [3, 5, 14, 15]. Однак, на температурній залежності теплоємності в області суперіонного-сегнетоеластичного ФП I роду спостерігається тільки невелика особливість у вигляді відхилення від монотонної температурної поведінки.

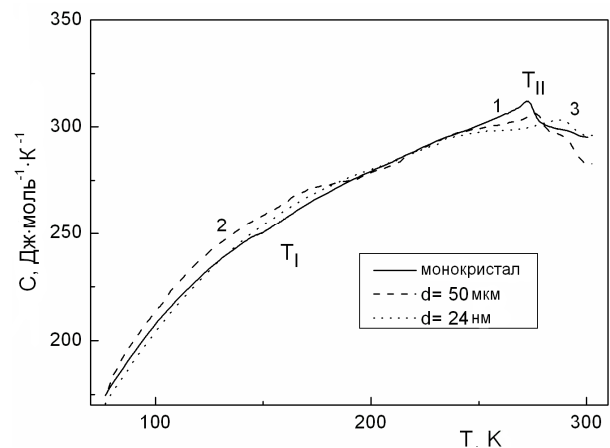


Рис.1. Температурні залежності теплоємності для монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1), мікро- (2) та нанокристалічного (3) порошоків.

Для мікрокристалічного порошка $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ з розміром зерен 50 мкм на температурній залежності питомої теплоємності разом з особливостями, що спостерігаються при ФП в монокристалах, виявлено ще одну стрибкоподібну аномалію при вищій температурі (рис. 2а). У нанокристалічному порошокі виявлено подальше збільшення інтенсивності високотемпературної аномалії теплоємності. Високотемпературна аномалія, що спостерігається у порошках, може розглядатися як прояв "поверхневого" ФП.

Слід зазначити, що аномальна поведінка, спостережувана в інтервалі $272.6\text{--}278 \text{ К}$ на температурній залежності

аномальної частини теплоємності монокристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, проявляється аж до температури 300 К. Таке розмиття ФП зазвичай пов'язується з дефектами. Встановлено, що зі зменшенням розміру зерен амплітуда основної стрибкоподібної зміни на температурній залежності питомої теплоємності зменшується, а інтенсивність високотемпературної аномалії збільшується. Для порошка з розміром зерен 24 нм спостерігається тільки високотемпературна аномалія, пов'язана з "поверхневим" ФП (рис. 2а).

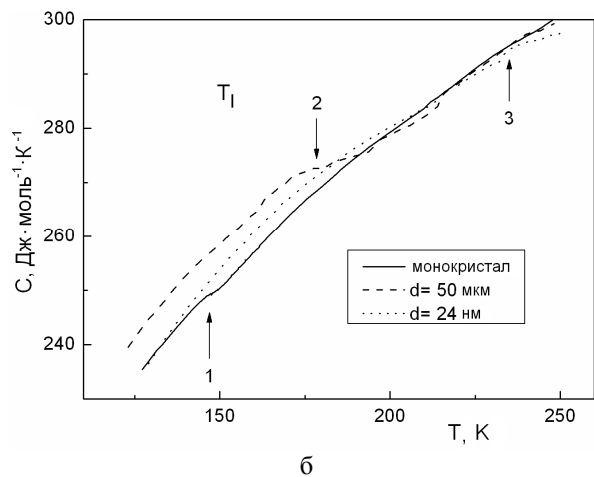
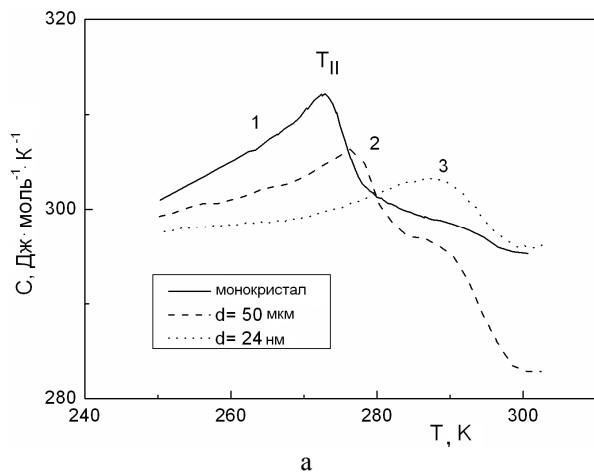


Рис.2. Температурні залежності теплоємності для монокристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1), мікро- (2) та нанокристалічного (3) порошоків в області ФП II (а) та I (б) роду.

Можна припустити, що дефекти, які зумовлюють хвости в аномальній частині теплоємності, вище температури

T_{II} у монокристалі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ і максимум на температурних залежностях для порошоків, пов'язані з дефектами в обох підґратках – катіонній та аніонній. Добре відомо, що основною особливістю структури аргіродитів є висока концентрація неупорядкованих вакансій міді в катіонній підґратці, яка визначає рухливість катіонів та високу іонну провідність [3]. З іншого боку, результати енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії та оптичних досліджень вказують на наявність вакансій сірки в аніонній підґратці. Таким чином, можна припустити, що "поверхневий" ФП, який спостерігається у мікро- та нанопорошках, є результатом високої концентрації вакансій міді та сірки.

Ймовірно, що вищезгадані дефекти є причиною розмиття суперіонно-сегнетоеластичного ФП I роду. З рис.2б видно, що на температурній залежності теплоємності порошка з розміром зерен 50 мкм спостерігаються дві слабкі аномалії: одна при температурі, що відповідає ФП в монокристалі, а інша (спостерігається при вищій температурі), ймовірно, виникає за рахунок збільшення поверхні кристалітів. Для порошка з розміром зерен 24 нм аномалії стають слабо помітними.

Висновки

Вимірювання теплоємності, проведені в діапазоні температур 70-300 К, показують, що для монокристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ спостерігається аномальна стрибкоподібна зміна при ФП II роду при $T_{II} = 272.6$ К і слабка розмита особливість при суперіонно-сегнетоеластичному ФП I роду при $T_I = 147.5$ К. Для порошокоподібного $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, крім аномалії на температурній залежності питомої теплоємності, що відповідає ФП в об'ємному матеріалі, спостерігається аномалія при вищій температурі, що пов'язано з "поверхневим" ФП.

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) // *Mater. Res. Bull.* – 1976. – Vol. 11. – P. 1115–1124.
2. 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.
3. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V., Mitrovciij V.V., Mikajlo O.A. Structural disordering studies in $\text{Cu}_{6+\delta}\text{PS}_5\text{I}$ single crystals // *Mater. Sci. & Engin. B.* – 2003. – Vol. 97. – P. 34–38.
4. 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.
5. Samulionis V., Banys J., Vysochanskii Y., Studenyak I. Investigation of ultrasonic and acoustoelectric properties of ferroelectric-semiconductor crystals // *Ferroelectrics* 336 (2006), pp. 29–38.
6. 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 and I) fast-ion conductors // *Solid State Ionics.* – 1997. – Vol. 95. – P. 221–225.
7. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V., Desnica D.I., 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. – P. 1897–1904.
8. Orliukas A.F., Kazakevicius E., Kezionis A., Salkus T., Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Prits I.P., Panko V.V. Preparation, electric conductivity and dielectrical properties of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based superionic composites // *Solid State Ionics.* – 2009. – Vol. 180. – P.183–186.
9. Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Kranjčec M., Makauz I.I., Voynarovych I.M., Daroczi L., Charnovich I., Kökényesi S. Structural, electrical, and optical properties of As_2S_3 - $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ nanocomposites // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – Vol. 357. – P. 96–99.
10. Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Stephanovich V.O., Kökényesi 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.
11. Kranjčec M., Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Stephanovich V.O., Kökényesi S., Kis-Varga M. Structural properties and Raman scattering in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=I, Br) nanocrystalline solid electrolytes // *Solid State Ionics.* – 2008. – Vol. 179. – P. 218–221.
12. Fiechter S., Gmelin E. Thermochemical data of argyrodite-type ionic conductors: $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal = Cl, Br, I) // *Thermochim. Acta.* – 1985. – Vol. 85. – P. 155–158.
13. Fiechter S., Gmelin E. Thermochemical data and phase transition of argyrodite-type ionic conductors $\text{Me}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ and Me_7PS_6 (Me = Cu, Ag; Hal = Cl, Br, I) // *Thermochim. Acta.* – 1985. – Vol. 87. – P. 319–334.
14. 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.
15. Kaynts D.I., Studenyak I.P., Nebola I.I., Horvat A.A. Ferroelastic domains in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = I, Br, Cl) crystals // *Ferroelectrics.* – 2003. – Vol. 290. – P. 23–27.

I.P. Studenyak¹, A.V. Bendak¹, M.M. Luchynets¹, M.M. Maior¹,
S. Il'kovič², M. Reiffers^{2,3}, M. Timko³

¹Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Narodna Sq., 3

²Prešov University, 08001, Prešov, 1 Novembra 17 Str., Slovakia

³Institute of Experimental Physics, 04200, Košice, 47 Watsonova Str., Slovakia

PHASE TRANSITIONS IN NANOSIZED $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ SUPERIONIC CONDUCTOR

Heat capacity measurements for $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystals as well as for micro- and nanocrystalline powders were carried out in the temperature range 70–300 K. The influence of grain size on the phase transitions and heat capacity in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ micro- and nanocrystalline powders is studied. For the powdered $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, in addition to the anomalies in the temperature dependence of specific heat corresponding to the phase transitions in the bulk material, an anomaly at a higher temperature is observed which is related to the “surface” phase transition.

Key words: superionic conductor; size effect; heat capacity; phase transitions

И.П. Студеняк¹, А.В. Бендак¹, М.Лучинец¹, М.М. Майор¹,
С. Илькович², М. Райффферс^{2,3}, М. Тимко³

¹Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, пл. Народная, 3

²Пряшевский университет, 08001, Пряшев, ул.17 Ноября, 1, Словакия

³Институт экспериментальной физики, 04200, Кошице, ул. Ватсонова 47, Словакия

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

В работе приведены результаты экспериментальных исследований теплоемкости монокристалла, микро- и нанокристаллического порошков $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ в температурном интервале 70–300 К. Изучено влияние размеров частиц на фазовые переходы и теплоемкость микро- и нанокристаллического порошков $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Для порошкообразного $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, кроме особенностей на температурной зависимости теплоемкости, отвечающим фазовым переходам в объемном материале, при высшей температуре обнаружена особенность, которая связывается с “поверхностным” фазовым переходом.

Ключевые слова: суперионный проводник, размерный эффект, теплоемкость, фазовые переходы