

## ПОЛІТЕРМІЧНИЙ РОЗРІЗ $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--}[(\text{AgBr})_4\cdot\text{SnS}_2]$ СИСТЕМИ $\text{Ag}_2\text{S--SnS}_2\text{--AgBr}$ . ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ СПЛАВІВ

О. Г. Миколайчук<sup>1</sup>, М. В. Мороз<sup>1</sup>, П. Ю. Демченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кафедра фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

<sup>2</sup>Кафедра неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

(Отримано 11 червня 2009 р.; в остаточному вигляді — 15 червня 2010 р.)

Побудовано  $T$ - $x$  діаграму стану політермічного розрізу  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--}[(\text{AgBr})_4\cdot\text{SnS}_2]$  системи  $\text{Ag}_2\text{S--SnS}_2\text{--AgBr}$  в інтервалі 25–100 мол.%  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Установлено існування нової суперійонної сполуки  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ .  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  кристалізується в ромбічній просторовій групі  $Pnma$ ,  $Z = 4$  з параметрами елементарної комірки:  $a = 6.67050(10)$ ,  $b = 7.82095(9)$ ,  $c = 23.1404(3)$  Å. Досліджено електропровідність гомогенних сплавів розрізу в інтервалі температур 210–380 К. Йонну електропровідність забезпечують катіони срібла та аніони броміду.

**Ключові слова:** діаграма стану, суперійонні сплави, електропровідність.

PACS number(s): 81.30.Dz, 81.20.Ev, 61.10.Nz, 66.10.Ed

### I. ВСТУП

$T$ - $x$  простір систем  $\text{Ag--X--Y--Z}$  ( $X = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $Y = \text{S, Se}$ ;  $Z = \text{Cl, Br, I}$ ) у ділянці чотириелементних складів мало вивчений. У [1, 2] повідомляється про утворення сполук  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Br(I)}$  (кубічна просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $Z = 4$ ). За мотивом розміщення атомів в елементарній комірці їх віднесено до кристалохімічної групи мінерала аргіродита [3]. Згідно з [1, 4, 5] вони є фазами змінного складу. Сполуки належать до класу суперійонних провідників із числами переносу по катіонах срібла, що дорівнюють одиниці [2, 5]. Їм властива неареніусова залежність електропровідності від температури [2, 6, 7]. Є повідомлення про існування в зазначених системах сполук іншого формульного складу. Автор [8] виростив гідротермальним методом кристали  $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$  та  $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ . Розміщення атомів в елементарній комірці відповідає ромбічній просторовій групі  $Pnma$ ,  $Z=4$ . Кристали є термічно нестійкими й розпадаються у вакуумі вище 430 та 530 К відповідно. В такий же спосіб була синтезована сполука  $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$  (просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $Z=4$ ). Кристали осаджувалися у вигляді дрібнодисперсного полікристалічного порошку світло-червоного кольору.  $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{I}_2$  не окислюється і не гідролізується на повітрі. Інформація про фізичні властивості сполук  $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Z}_2$  відсутня. Фази  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$  та  $\text{Ag}_6\text{XY}_4\text{Z}_2$  знаходяться в площині політермічного розрізу  $\text{Ag}_8\text{XY}_6\text{--}[(\text{AgZ})_4\cdot\text{XY}_2]$  квазіпотрійних систем  $\text{Ag}_2\text{Y--XY}_2\text{--AgZ}$ .

Аналіз синтезу суміші сполук  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 + \text{SnS}_2 + \text{AgBr}$ , який ми провели у вакуумованому до залишкового тиску  $p \sim 1$  Па контейнері при 700 К протягом 24 годин, указує на утворення тетрарної сполуки  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ . Охолоджений до 300 К із середньою швидкістю 8 К/хв контейнер зі сплавом містить на стінці кристалічні сірку,  $\text{SnBr}_2$ , а також рідину із суміші сірки, бромідів сірки та олова ( $\sim 2\text{--}3$  мас. %).

Рентгенограма від основної частини сплаву характеризується індивідуальним набором інтерференційних максимумів, а також наявністю слабких за інтенсивністю ліній від  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$  та  $\text{AgBr}$ . Відпал сплаву у вакуумованому ( $p \sim 1$  Па) кварцевому контейнері вище 430 К супроводжується дисоціацією з утворенням  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{AgBr}$  та газової фази. Проте дисоціація не відбувається при багаторазовому термоциклюванні  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  в інтервалі температур 300–430 К в атмосфері аргону ( $p \sim 10^5$  Па).

Мета роботи — побудувати  $T$ - $x$  діаграму стану розрізу  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--}[(\text{AgBr})_4\cdot\text{SnS}_2]$  в околі складу  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ , встановити умови синтезу тетрарної сполуки однофазного складу, дослідити температурну залежність електропровідності гомогенних сплавів розрізу.

### II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Політермічний розріз  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--}[(\text{AgBr})_4\cdot\text{SnS}_2]$  в області складів 25–100 мол.%  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  досліджено диференціально-термічним (ДТА), рентгенофазовим (РФ), рентгеноструктурним (РС) та мікроструктурним (МК) методами аналізу. Сплави для ДТА виготовляли прямим стопленням елементів напівпровідникової чистоти у вакуумованих до залишкового тиску  $\sim 1$  Па кварцевих ампулах. Маса наважок становила 0.5 г. Похибка вимірювання температур структурних перетворень сплавів не перевищувала  $\pm 5$  К.

Як вихідну сировину при синтезі  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  використовували ретельно перемішані порошокподібні (розмір частинок  $\sim 5$  мкм) сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{AgBr}$  та  $\text{SnS}_2$ . Дисоціації сплаву вище 600 К запобігали додатковим внесенням у сировину сірки та  $\text{SnBr}_2$ . Експериментально встановлені їхні кількості становлять 12 та 14 мг на  $\text{cm}^3$  вільного об'єму ампули відповідно. Синтезовано суміш у вакуумованому до залишкового

тиску  $\sim 1$  Па кварцевому контейнері при 700 К протягом 24 годин. Гартування матеріалу від 670 К здійснено на повітрі із середньою швидкістю 45 К/хв. Основна частина газової фази конденсувалася на стінці контейнера у вигляді елементарної сірки,  $\text{SnBr}_2$  та рідини з неконтрольованим умістом сірки, бромідів сірки та олова. Сконденсовану на сплаві частину газової фази видаляли сублімацією у вакуумі ( $p \sim 1$  Па) при 360 К. Однофазність отриманого матеріалу контролювали ДТА, РФ та МК аналізами. Загартований матеріал, подрібнений до розмірів частинок  $\sim 5$  мкм, має темно-коричневий колір. Дисоціація сплаву не відбувається в середовищі аргону ( $p \sim 10^5$  Па) при багаторазовому термоциклованні в інтервалі температур 300–430 К. Властивість суперіонних фаз зберігати кристалічну структуру за межами температурного інтервалу їхньої стабільності виявлена також у [9, 10]. Загартований матеріал використовували для РФ, РС та електричних вимірювань.

При РФ та РС аналізах масиви експериментальних інтенсивностей та кутів дифракції від полікристалічних зразків отримували на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження ( $\text{Cu } K\alpha_1$ -випромінювання; зігнутий Ge-монокроматор [111];  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів від 6 до  $110^\circ 2\theta$  з кроком  $0.015^\circ 2\theta$ ; крок детектора  $0.480^\circ 2\theta$ , час сканування у кроці від 120 до 300 с;  $T = 300$  К). Обробку дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм, рентгенівський профільний та фазовий аналізи, індексування та визначення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакета програм STOE WinX<sup>POW</sup> (версія 2.21) [11] та PowderCell (версія 2.3) [12].

Електропровідність гомогенних сплавів розрізу в інтервалі температур 210–380 К вимірювали на постійному струмі зондовим методом в атмосфері аргону при тиску  $\sim 10^5$  Па. Використовували електрохімічні комірки трьох типів: а) Ag/сплав/Ag із зондами Ag/сплав, б) Ag/Ag<sub>3</sub>SBr/сплав/Ag<sub>3</sub>SBr/Ag із зондами Ag/Ag<sub>3</sub>SBr/сплав та в) Ag/Ag<sub>3</sub>SBr/сплав/Ag<sub>7</sub>Sn<sub>5</sub>I/Ag<sub>3</sub>SBr/Ag із зондами Ag/Ag<sub>3</sub>SBr/сплав. Вони слугували для визначення повної електропровідності сплавів (комірка а)) та їхніх йонних складників (б), в)) відповідно. Комірки виготовляли з фторопластової основи розміром  $10 \times 10 \times 45$  мм із наскрізним по довжині отвором діаметром 2 мм. В отвір впресовували складники комірок до значень густини  $\rho = (0.93 \pm 0.02)\rho_0$ , де  $\rho_0$  — кристаліграфічна густина сплавів. Бічна сторона комірок у центральній частині містить три отвори діаметром 0.8 мм на відстанях 5 та 10 мм один від одного. В них впресовували матеріал зондових електродів. Під час виготовлення зондових електродів досліджуваній матеріал заповнював їхню циліндричну основу на висоту  $\sim 1$  мм. Такі виступи зменшують шунтувальну дію контактів та їхній ефективний переріз [13]. Опір зондових контактів визначали екстраполяцією величини опору

між зондами на нулеву віддаль між ними. Дослідженню електропровідності сплавів передувало їхній дворазовий цикл нагрів-охолодження в комірках протягом 5 годин в інтервалі температур 300–380 К. У такий спосіб усували дефекти пластичної деформації пресування. Контроль технології пресування сплавів, вивчення змін однорідності матеріалу при електро- та масоперенесенні проведено на окремих комірках типу з), аналогічних за структурою до комірок а). Їхня бічна сторона містить сукупність зондів Ag/сплав по всій довжині зразка, розміщених один від одного на відстанях 2–4 мм. Довжина сплавів у комірках становила  $\sim (33\text{--}35)$  мм, шарів Ag<sub>3</sub>SBr та Ag<sub>7</sub>Sn<sub>5</sub>I  $\sim 3$  мм. Висота шару Ag<sub>3</sub>SBr в зондових контактах  $\sim 2$  мм. Товщина срібла в струмових та зондових електродах  $\sim 1$  мм. Комірки вмикали в електричне коло послідовно так, що лівий за схемою струмовий електрод мав вищий потенціал. Величина струму в електричному колі становила  $5 \cdot 10^{-8}$  А. Вхідний опір вольтметра понад  $10^{10}$  Ом.

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Концентраційний простір системи Ag–Sn–S–Br у вигляді рівностороннього тетраедра зображено на рис. 1. Значна кількість подвійних та потрійних сполук належать квазіпотрійній системі Ag<sub>2</sub>S–SnS<sub>2</sub>–AgBr (далі область (А)). Проведені дослідження розрізів Ag<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>–AgBr та Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>–AgBr методами фізико-хімічного аналізу показали, що вони є квазібінарними і ділять (А) на три підсистеми: SnS<sub>2</sub>–Ag<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>–AgBr, Ag<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>–Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>–AgBr (область (Б)) та Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>–Ag<sub>2</sub>S–AgBr. Політермічний Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>–[(AgBr)<sub>4</sub>·SnS<sub>2</sub>] та квазібінарний Ag<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>–AgBr розрізи (А) перетинаються в точці б (рис. 1) із умістом потрійних сполук 25 мол. %. Досліджений у роботі розріз Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>–[(AgBr)<sub>4</sub>·SnS<sub>2</sub>], в частині 25–100 мол. % Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>, охоплює склади (А) між точками б та з. Сполука Ag<sub>6</sub>SnS<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (точка 5) формується в підсистемі (Б) на перетині політермічних розрізів Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>–[(AgBr)<sub>4</sub>·SnS<sub>2</sub>] та Ag<sub>3</sub>SBr–SnS<sub>2</sub>. Особливості формування Ag<sub>6</sub>SnS<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> в  $T$ - $x$  просторі ілюструє рис. 2.

Згідно з отриманими даними, на основі високотемпературної модифікації  $\alpha$ -Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub> формується широка область твердих розчинів ( $\alpha$ -Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>). Максимальна розчинність при 712 К становить  $\sim 69$  мол. % Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub> (рис. 2). При цій температурі склад Ag<sub>7</sub>SnS<sub>5</sub>Br перебуває в межах  $\alpha$ -Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>, тобто не є сполукою. Ag<sub>6</sub>SnS<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> утворюється при 712 К за перитектичною реакцією розплаву  $L$  з  $\alpha$ -Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>. Формульний склад тетратної сполуки визначено за побудовою Таммана. Необхідною умовою виділення однофазного сплаву є тиск газової суміші в закритому контейнері  $p \geq 10^5$  Па. За умов внесення в шихту сірки та SnBr<sub>2</sub> у вказаних кількостях нижня межа температурного інтервалу існування сполуки оцінена значенням  $600 \pm 20$  К. Непрямим підтвердженням правильності такої оцінки є властивість сплаву до спікання вище 600 К. Нижче 570 К порошкоподібний сплав

$\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  не спікається.

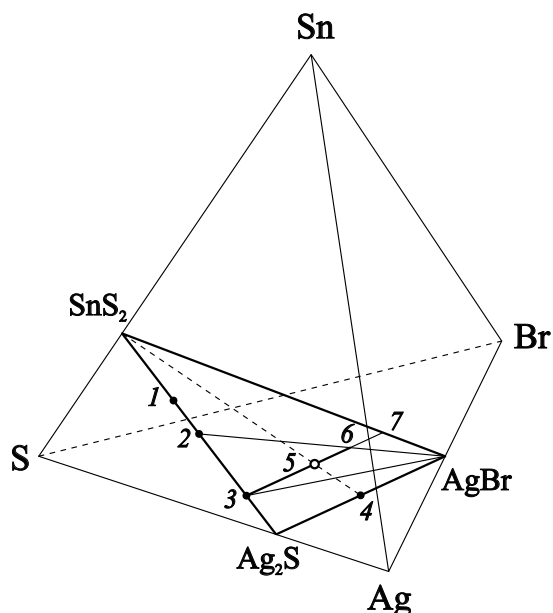


Рис. 1. Квазіпотрійна система  $\text{Ag}_2\text{S--SnS}_2\text{--AgBr}$  в концентраційному просторі  $\text{Ag--Sn--S--Br}$ .

Позначення: 1 –  $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ , 2 –  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ , 3 –  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , 4 –  $\text{Ag}_3\text{SBr}$ , 5 –  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ ; 6 –  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 + 3[(\text{AgBr})_4\cdot\text{SnS}_2]$ , 7 –  $[(\text{AgBr})_4\cdot\text{SnS}_2]$ .

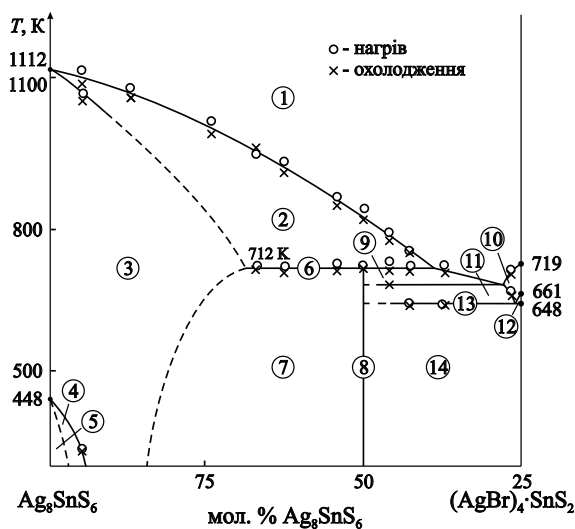


Рис. 2. Політермічний розріз  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--}[(\text{AgBr})_4\cdot\text{SnS}_2]$  в частині складів 25–100 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ .

Позначення: 1 –  $L$ , 2 –  $L + \alpha\text{--Ag}_8\text{SnS}_6$ , 3 –  $\alpha\text{--Ag}_8\text{SnS}_6$ ; 4 –  $(\alpha + \beta) \text{--Ag}_8\text{SnS}_6$ , 5 –  $\beta\text{--Ag}_8\text{SnS}_6$ , 6 –  $L + \alpha\text{--Ag}_8\text{SnS}_6 \rightarrow \text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ , 7 –  $\alpha\text{--Ag}_8\text{SnS}_6 + \text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ , 8 –  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ , 9 –  $L + \text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ , 10 –  $L + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ , 11 –  $L + \text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ , 12 –  $L + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{AgBr}$ , 13 –  $L + \text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{AgBr}$ , 14 –  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{AgBr}$ .

Результати РФ, РС, ДТА та МК аналізів узгоджуються між собою щодо існування в  $T\text{--}x$  прос-

торі системи  $\text{Ag--Sn--S--Br}$  сполуки  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ . Сполука  $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{Br}$  в системі не утворюється. Кристалічна структура  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  належить до власного структурного типу, спорідненого з  $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ : просторова група  $Pnma$ ,  $a = 6.67050(10)$ ,  $b = 7.82095(9)$ ,  $c = 23.1404(3)\text{Å}$ ,  $Z=4$ . Зіставлення результатів наших досліджень із роботами [8, 14] вказують на структурну стійкість сполук  $\text{Ag}_6\text{XS}_4\text{Z}_2$  в тій частині  $p\text{--}T\text{--}x$  простору четверних систем, де  $p \geq 10^5$  Па.

Електро- та масоперенесення в досліджуваних сплавах супроводжуються формуванням розсосередженої по їх довжині е.р.с. поляризації. Питому електропровідність сплавів  $\sigma$  розраховували за законом Ома для неоднорідної ділянки кола. При цьому виходили з експериментальних значень величини струму в електричному колі, різниці потенціалів, величини та знака е.р.с. поляризації між зондами як функцій температури. Для кожної пари зондів комірок а), б) та в) при конкретній температурі значення відношень  $[(\varphi_1 - \varphi_2) \pm \varepsilon_{1-2}] / l_{1-2}$  ( $(\varphi_1 - \varphi_2)$ ,  $\varepsilon_{1-2}$  та  $l_{1-2}$  – різниці потенціалів, е.р.с. поляризації та відстань між двома довільно вибраними зондами відповідно) різняться між собою на 2–3 % і пов'язані з флуктуаційним процесом електро- та масоперенесення в сплавах.

У зондових дослідженнях електро- та масоперенесення комірок з) при 300 К як сплав використовували сполуки:  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{SBr}$ ,  $\alpha\text{--Ag}_8\text{SnS}_6$  та  $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$ . Для них установлено ряд спільних властивостей. Середня частина спресованих сплавів (~60 % від загальної довжини) характеризується незмінною в часі величиною  $\sigma$ . Відмінності значень питомої електропровідності між окремими зондами в цій частині сплаву не перевищують 3–4 % і мають ознаки випадкової величини. Це пояснюється недоліками технології пресування. Значна частина спаду напруги на комірках (~80–85 %) припадає на приелектродні (струмові електроди) ділянки сплаву і зростає зі збільшенням прикладеної напруги та часу проходження струму. Такий процес електро- та масоперенесення є прямою вказівкою на участь у ньому не менше двох типів носіїв заряду різного знака [15]. Згідно з нашою гіпотезою, зазначеним сполукам властиві катіонний ( $\text{Ag}^+$ ) та аніонний ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) складники провідності. Джерелом катіонів срібла при їх наскрізному масоперенесенні є струмові електроди. Для аніонів галогену такі електроди є блокуючими. Джерелом аніонів галогену є та частина сплавів, що контактує зі струмовим електродом комірки з нижчим потенціалом. Тут, у вузькій приконтактній ділянці, під дією електричного поля відбувається електродіффузія сплаву. Зростання з часом спаду напруги в цій частині матеріалу це підтверджує. Аніони галогенів, що виділилися при електродіффузії, дрейфують під дією поля міграційними каналами зерен. Поблизу струмового електрода комірки з вищим потенціалом відбувається синтез галогенідів срібла. Їх осадження у вигляді нейтральних молекул робить приелектродну частину сплаву двофазною. Зростання з часом спаду напруги в цій частині зумовлене перекриттям міграційних каналів галогенідами срібла і як наслідок – збільшенням електрич-

ного опору. Утворення галогенідів срібла на зустрічних потоках  $\text{Ag}^+$  та  $\text{Br}^-(\text{I})^-$  в центральній частині комірок при 300 К є незначним. На це вказує сталі значення  $\sigma$  при електро- та масоперенесенні. Швидкість процесу електролізу сплавів є функцією напруженості поля та температури. Імовірність утворення нейтральних комплексів галогенідів срібла є функцією температури та концентраційного пересичення йо-

нів у приелектродній частині. Тому внески катіонного та аніонного складників у загальну йонну провідність сплавів є складною функцією температури. Обмеження інтервалу вимірювань електропровідності сплавів температурою 380 К пов'язане зі зростанням флуктуацій у значеннях різниці потенціалів та е.р.с. поляризації між зондами як результат синтезу галогенідів срібла в центральній частині комірок.

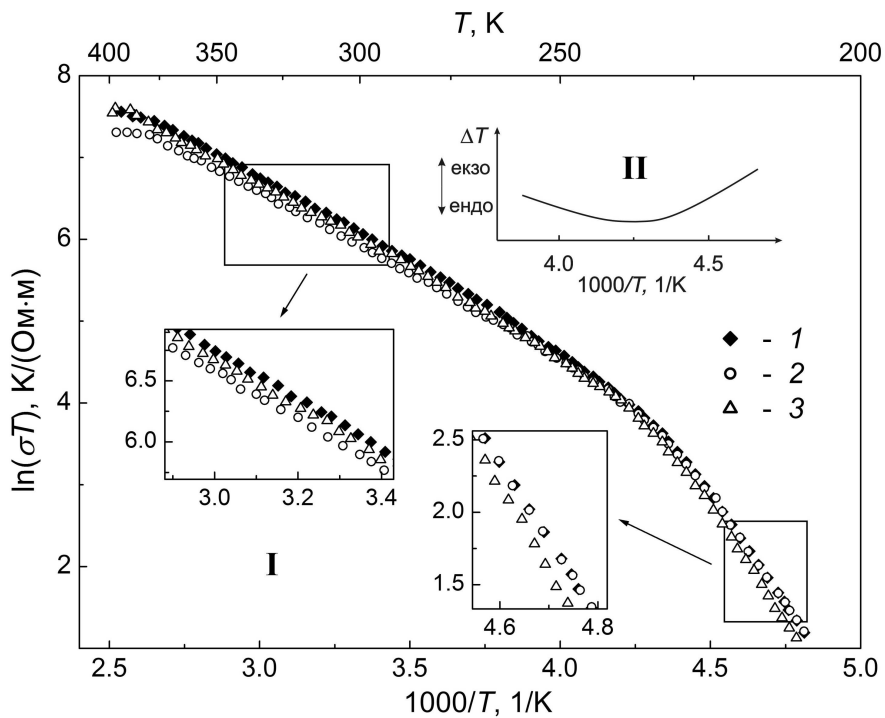


Рис. 3. Температурна залежність питомої електропровідності  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  (I). Фрагмент диференціальної термограми нагріву сполуки (II).

Позначення: 1 — повна електропровідність (визначена на комірці типу а), 2, 3 — йонні складники електропровідності (визначені на комірках типу б) та в) відповідно).

Наявність аніонного складника електропровідності в гомогенних сплавах розрізу ілюструють рис. 3, 4. На рис. 3.I кривим електропровідності (1–3) властивий злом при 235 К. Для з'ясування його природи проведено ДТА сплаву при нагріві від азотних температур. Термограма, частина якої зображена на рис. 3.II, виявляє розмитий у шкалі температур злом із мінімумом при 235 К. Профіль термограми вказує на незначну зміну теплоємності сплаву при поліморфному перетворенні. Аналогічні процеси властиві сполуці  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  в околі 250 К й описані в роботі [2]. Збіг температур зломів на кривих електропровідності та ДТА вказує на внутрізеренний процес переносу речовини та заряду. В роботі [16] показано, що у високотемпературних суперйонних фазах полікристалічних халькогенідів міді з розміром зерен  $\geq 50$  мкм йонна провідність зумовлена, в основному, дифузиею по внутрізеренних каналах. У нашому випадку переміщення

йонів у такий спосіб зберігається в зернах розміром до 5 мкм. Вище 235 К криві електропровідності (1–3) для  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  характеризуються різним значенням  $\sigma$  при конкретній температурі. Вищий приріст  $\sigma$  виявляє сплав комірки а). Відношення електропровідностей комірок б) та а) при 300 та 380 К оцінені значеннями чисел переносу 0.85 та 0.79 відповідно.

Конструктивно комірка в) різниться від комірки б) впресованим шаром сполуки  $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$ . Цей шар є частиною транспортних каналів переміщення катіонів срібла та аніонів галогену від одного струмового електроду до іншого. Сполуці  $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$  властиві катіонний та аніонний складники електропровідності. При електро- та масоперенесенні аніони йоду змінюють транспортні властивості  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  (рис. 3.I, крива 3). Імовірно, наявна “футеровка стінок” внутрізеренних каналів йодом, тобто заміна частини йонів бром йонами йоду. Структура внутрізеренних кана-

лів набуває ознак твердого розчину  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_{2-x}\text{I}_x$ . Не виключається також генерація аніонів йоду на межі контакту  $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}/\text{Ag}_3\text{SBr}$  як результат електролізу  $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$ . У такий спосіб реалізується варіант зміни параметрів електро- та масоперенесення сплаву без зміни кристалічної структури основної маси зерен. На це вказує зміна теплоємності сполуки при 235 К. Масоперенесення у сплаві вище 235 К забезпечують поряд із катіонами срібла аніони броміду та йоду. Питомі йонна провідність твердого розчину перевищує

провідність вихідної фази. Хід кривих електропровідностей нижче 235 К вказує на зміни в структурі міграційних каналів. У каналах твердого розчину такі зміни суттєвіші й зумовлені більшим розміром аніонів йоду порівняно з аніонами броміду. Зменшення питомої електропровідності у твердому розчині на основі тетрарної сполуки порівняно зі значенням провідності самої сполуки пов'язане з обмеженням дрейфового переміщення аніонів транспортними каналами.

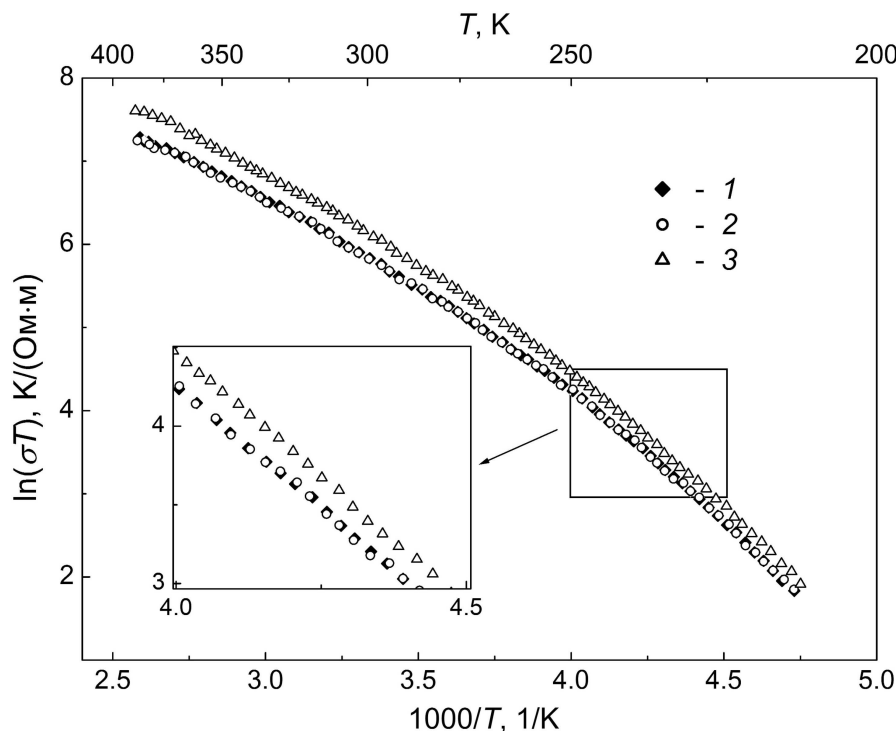


Рис. 4. Температурна залежність питомої електропровідності сплаву  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$  (90 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ). Позначення: 1 — повна електропровідність (визначена на комірки типу а)), 2, 3 — йонні складники електропровідності (визначені на комірках типу б) та в) відповідно).

В окремому експерименті в інтервалі температур 210–380 К ми дослідили електропровідність комірки д) типу:  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{Ag}_3\text{SBr}/\text{сплав}/\text{Ag}_3\text{SBr}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{Ag}$  із зондами  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{Ag}_3\text{SBr}/\text{сплав}$ . Провідності комірок б) та д) збігаються. Отже, електронним складником провідності  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  в інтервалі температур 210–380 К, як і для сполуки  $\text{Ag}_3\text{SI}$ , можна знехтувати [17]. В інтервалі температур 250–380 К експериментальні точки для питомої йонної компоненти провідності  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  утворюють пряму лінію (рис. 3.1, крива 2). Температурну залежність провідності опише рівняння:

$$\sigma T = (3.15 \pm 0.05) 10^5 \exp\left(-\frac{(0.175 \pm 0.005)}{kT}\right). \quad (1)$$

Питома електропровідність при 300 К становить  $\sigma_{\text{йон.}} \approx 1.21 (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$ . Нижче 235 К сполуці властива повністю йонна провідність. Температурна залеж-

ність електропровідності апроксимується рівнянням:

$$\sigma T = (3.15 \pm 0.05) \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{(0.44 \pm 0.03)}{kT}\right). \quad (2)$$

У рівняннях (1) та (2) числові значення енергії активації носіїв струму не мають фізичного змісту. За параметрами питомої електропровідності сполука  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  належить до класу суперйонних матеріалів. Сплави на її основі можна використати для виготовлення мініатюрних джерел живлення, конденсаторів великої ємності, таймерів тощо [18].

При кімнатній температурі область твердих розчинів  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$  вздовж політермічного розрізу  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--}[(\text{AgBr})_4\cdot\text{SnS}_2]$  перебуває в межах  $\sim 88\text{--}96$  мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Неареніусову температурну залежність електропровідності сплаву з цієї області ілюструє рис. 4. Збіг кривих 1 та 2 вказує на чисто йонну (катіони срібла та аніони броміду) електропровідність сплаву. При 300 К питома електропровідність стано-

виль  $\sigma \approx 1.13$  (Ом·м)<sup>-1</sup>. У межах указанного інтервалу твердого розчину спостерігаємо незначне (<5%) зростання  $\sigma$  при зменшенні в них умісту  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Вплив аніонів йоду на транспортні властивості  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$  є суттєвішим порівняно з  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  (крива 3). При 300 К значення питомої електропровідності для  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ , міграційні канали якого модифіковані аніонами йоду, становить  $\sigma \sim 1.61$  (Ом·м)<sup>-1</sup>.

У спробах пояснити неарреніусову залежність електропровідності сполук  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$  від температури на основі уявлень про участь в електро- та масоперенесенні лише катіонів срібла є значні труднощі [2, 6, 5, 7]. В наших експериментах встановлено, що сполукам  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ,  $\text{Ag}_6\text{XY}_4\text{Z}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{XZ}$ , твердим розчинам на основі  $\text{Ag}_8\text{XY}_6$  властивий також аніонний складник електропровідності.

#### IV. ВИСНОВКИ

Побудовано  $T$ - $x$  діаграму стану політермічного розрізу  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-(AgBr)}_4 \cdot \text{SnS}_2$  в інтервалі 25–100 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Визначено область твердих розчинів на основі високотемпературної модифіка-

ції  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ , сплави якої характеризуються чисто йонною електропровідністю. Установлено існування нової суперйонної сполуки  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  (просторова група  $Pnma$ ,  $a=6.67050(10)$ ,  $b=7.82095(9)$ ,  $c=23.1404(3)\text{Å}$ ,  $Z=4$ ). Тетрарна сполука утворюється при 712 К за перитектичною реакцією рідини  $L$  з  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ . Для виділення кристалів однофазного складу необхідний тиск газової суміші в закритому контейнері  $p \geq 10^5$  Па. Структура  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  змінюється при 235 К. Сполука  $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{Br}$  у системі не утворюється.

Вимірювання електропровідності твердих розчинів на основі  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$  та  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  здійснено на постійному струмі, зондовим методом. Сплавам властива катіонна ( $\text{Ag}^+$ ) та аніонна ( $\text{Br}^-$ ) електропровідності. Найявність двох складників пояснює неарреніусову залежність їхньої йонної електропровідності від температури. Установлено можливість змінювати структуру міграційних каналів сполук на структуру міграційних каналів твердих розчинів на їхній основі під час масоперенесення галогенів різного складу. При цьому транспортні властивості міграційних каналів можуть зазнавати суттєвих змін без зміни кристалічної структури основної частини сплаву.

- 
- [1] A. Nagel, K.-J. Range, Z. Naturforsch. **33b**, 1461 (1978).  
 [2] M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes, Solid State Ionics **23**, 21 (1987).  
 [3] В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов (Госгеоиздат, Москва, 1957).  
 [4] A. Nagel, K.-J. Range, Z. Naturforsch. **34**, 360 (1979).  
 [5] R. Belin, L. Aldon, A. Zerouale, C. Belin, M Ribes, Solid State Sci. **3**, 251 (2001).  
 [6] A. Zerouale, B. Cros, B. Deroide, M. Ribes, Solid State Ionics **28–30**, 1317 (1988).  
 [7] R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes, Solid State Ionics **143**, 445 (2001).  
 [8] M. Wagener, *Doctoral thesis* (Siegen University, Siegen, 2005).  
 [9] T. Takahashi, J. Appl. Electrochem. **3**, 79 (1973).  
 [10] А. Вест, Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 2 (Мир, Москва, 1988).  
 [11] Stoe WinXPow, version 2.21 (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2007).  
 [12] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell for Windows, version 2.3 (Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, February 1999).  
 [13] Е. В. Кучис Методы исследования эффекта Холла (Советское радио, Москва, 1974).  
 [14] M. Wagener, H.-J. Deiseroth, C. Reiner, Z. Kristallogr. **221**, 533 (2006).  
 [15] П. Т. Орешкин, Физика полупроводников и диэлектриков (Высшая школа, Москва, 1977).  
 [16] В. Я. Горбунов, дисерт канд. физ.-мат. наук, Свердловский университет, Свердловск (1986).  
 [17] Ю. Г. Власов, Ю. Е. Ермоленко, Б. А. Николаев, Электрохимия **17**, 1448 (1981).  
 [18] А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин, Ионика твердого тела. Т. 1 (Изд-во С.-Петербур. ун-та, Санкт-Петербург, 2000).

**POLYTHERMAL  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--}[(\text{AgBr})_4\cdot\text{SnS}_2]$  CROSS-SECTION OF THE  $\text{Ag}_2\text{S--SnS}_2\text{--AgBr}$  SYSTEM. ELECTROCONDUCTIVITY OF ALLOYS**

O. G. Mykolaychuk<sup>1</sup>, M. V. Moroz<sup>1</sup>, P. Yu. Demchenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department for Metal Physics, Ivan Franko National University of Lviv,  
8, Kyryla i Mephodija St., Lviv, 79005, Ukraine*

<sup>2</sup>*Department for Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,  
6, Kyryla i Mephodija St., Lviv, 79005, Ukraine*

e-mail: riv018@i.ua

The  $T$ - $x$  phase diagram of the polythermal  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--}[(\text{AgBr})_4\cdot\text{SnS}_2]$  cross-section within the concentration range of 25–100 mol. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  was constructed. The new superionic compound  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  was found. The structure of  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  compound is shown to belong to the orthorhombic space group  $Pnma$ ,  $Z = 4$ , with unit cell parameters:  $a = 6.67050(10)$ ,  $b = 7.82095(9)$ ,  $c = 23.1404(3)$  Å. Besides, the electroconductivity of alloys of the cross-section in the temperature range of 210–380 K was investigated. Ionic conduction is realized by the Ag cations and Br anions.