

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

КАЙЛА МАРІАННА ІВАНІВНА

УДК 535.3; 537.226.4; 621.315.61

**СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
КРИСТАЛІВ $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ М.І. Кайла

Науковий керівник:

Студеняк Ігор Петрович, доктор фізико-математичних наук, професор

Ужгород – 2020

АНОТАЦІЯ

Кайла М.І. Структура, електричні та оптичні властивості кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2020.

Дисертаційна робота присвячена одержанню та вивченню фазових переходів у кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, дослідженню фізичних властивостей цих матеріалів та композитів на їх основі, а також взаємозв'язку їх структурних, електричних та оптичних властивостей.

Встановлено, що в системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів з кубічною структурою. Виявлено, що концентраційна залежність параметра ґратки для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ має нелінійний характер, причому з позитивним (для $x=0.2\div 0.8$) відхиленням від закону Вегарда.

Вперше за результатами оптичних, електричних та діелектричних досліджень виявлено ФП у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: ФП I роду при $T_I=(154\pm 1)$ К та ФП II роду при $T_{II}=(272\pm 2)$ К. На основі результатів оптичних досліджень визначено температури ФП I та II роду в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, вивчено концентраційну поведінку ФП та побудовано фазову x,T -діаграму. Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ відбувається монотонне зростання температур ФП I та II роду, однак невелика особливість спостерігається для кристала $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$.

За результатами електричних досліджень встановлено два шляхи для міграції іонів Cu^+ у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Один з них відповідає швидкому іонному руху з енергією активації 0.29 еВ, а інший канал провідності, що

визначається повільним рухом іонів, має вищу енергію активації (0.43 eV для $T > T_{II}$ та 0.5 eV для $T_I < T < T_{II}$). Виявлено, що електрична провідність композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ менша, ніж відповідних кристалів. На частотних залежностях електричної провідності композитів виявлено дві області дисперсії. Встановлено, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в композитах на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ веде до нелінійних змін об'ємної електричної провідності та енергії активації. Встановлено, що зі збільшенням частоти діелектрична проникність композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ зменшується, причому на частотних залежностях спостерігаються дві дисперсійні області, які з підвищенням температури зміщуються у високочастотну область.

Досліджено спектри раманівського розсіювання світла та встановлено змішаний характер композиційної перебудови фононних спектрів при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. При низьких температурах та високих рівнях поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ в області прямих оптичних переходів виявлено екситонну смугу поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю розмивається при температурі ФП I роду. При $T > T_I$ край поглинання має експоненціальну форму та спостерігається характерне урбахівське «віяло». У кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ в інтервалі температур 77–320 K виявлено урбахівську поведінку краю оптичного поглинання, яка пояснюється електрон-фононою взаємодією. При катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено нелінійне зменшення ширини псевдозабороненої зони.

Ключові слова: суперіонні провідники, кристали, тверді розчини, композити, структурні властивості, оптичні властивості, електрична провідність, край поглинання, ширина псевдозабороненої зони, урбахівська енергія, розупорядкування.

SUMMARY

Kayla M.I. Structure, Electrical and Optical Properties of $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ Crystals and Composites on Their Base. – Manuscript.

Thesis for Candidate of Science (Physics and Mathematics) degree, speciality 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics. – Uzhhorod National University, Uzhhorod, 2020.

The thesis is devoted to obtaining and studies of phase transitions (PTs) in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ crystals, investigations of physical properties of these materials and composites on their basis as well as the relationship between their structural, electrical and optical properties.

$\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ crystals were synthesized and grown as well as $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ -based composites were prepared. A continuous row of solid solutions with cubic structure is shown to be formed in the $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ system. Compositional dependence of the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ lattice parameter is found to be nonlinear character with a positive (for $x=0.2\div0.8$) deviation from the Vegard law.

For the first time, based on the results of optical, electrical, and dielectric studies, PTs in the $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ crystal were found: a first-order PT at $T_{\text{I}}=(154\pm1)$ K and a second-order PT at $T_{\text{II}}=(272\pm2)$ K. From the optical studies, the temperatures of the first-order and the second-order PTs in the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solution crystals were determined, the compositional behaviour of the PTs was studied, and the (x,T) phase diagram was built. An increasing content of arsenic in the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ crystals is shown to result in a monotonous increase in the of first-order and second-order PT temperatures; however, a small feature is observed for $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$ crystal.

Based on electrical studies, two of Cu^+ ion migration in the $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ crystal were established. One of them corresponds to fast ionic motion with an activation energy of 0.29 eV and the other channel of ionic conductivity, which is determined

by slow ionic motion, has a higher activation energy (0.43 eV for $T > T_{II}$ and 0.5 eV for $T_I < T < T_{II}$). The main contribution to the crystal resistance due to the low-frequency range is related to the slow Cu^+ ion motion while the contribution due to the high-frequency range is related to the fast Cu^+ motion.

The electrical conductivity of composites based on $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions is shown to be lower than that of the corresponding crystals. Two dispersion regions are found in the frequency dependence of the electrical conductivity of the composites: the lower-frequency region corresponds to the processes related to the motion of Cu^+ ions in the intercrystallite volume while the lower-frequency region corresponds to those due to the motion of Cu^+ ions in the crystallites of the composite. The $\text{P} \rightarrow \text{As}$ cationic substitution in the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ -based composites is shown to result in nonlinear changes in the bulk electrical conductivity and the activation energy.

It is stated that the dielectric permittivity of the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ -based composites decreases with frequency, two dispersion regions being observed in the frequency dependence, which shift towards higher frequencies with temperature. Temperature studies of the dielectric permittivity show that at low frequencies it nonlinearly increases with temperature, this increase becoming insignificant with frequency.

From the studies of Raman spectra, a conclusion is made on a combined character of the compositional transformation of the phonon spectra at $\text{P} \rightarrow \text{As}$ cationic substitution in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions: two-mode type for the internal vibrations of $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$ tetrahedral anions (in the frequency range 300–540 cm^{-1} for $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ and 270–500 cm^{-1} for $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$) and one-mode type for the external (with respect to the pronounced $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$ structural groups) vibrations at lower frequencies. At low temperatures and high levels of absorption in $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ crystals in the region of direct optical transitions an exciton absorption band is revealed, shifting towards higher energies with temperature, broadening and completely smearing out at the first-order PT temperature ($T = T_I$). At $T > T_I$, the absorption edge has an exponential shape and a typical Urbach “bundle” is

observed. In the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions crystals, the Urbach behaviour of the optical absorption edge was revealed in the temperature range 77–320 K, explained by electron-phonon interaction. Weakening of electron-phonon interaction as well as a nonlinear shrinking of the pseudogap is revealed with the $\text{P} \rightarrow \text{As}$ cation substitution in the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solution crystals. The Urbach energy tends to decrease with As content with a slight anomaly at $x=0.8$, the contribution of temperature-independent types of disordering to the Urbach energy decreases by factor more than 3.

Keywords: superionic conductors, crystals, solid solutions, composites, structural properties, optical properties, electrical conductivity, absorption edge, energy pseudogap, Urbach energy, disordering.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у наукових фахових виданнях:

1. Кайла М.І., Особливості структури та краю оптичного поглинання нових суперіонних провідників $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / М.І. Кайла, І.П. Студеняк, В.Ю. Ізай, В.В. Панько, О.П. Кохан, Ю.В. Мінець, А. Pfitzner, D. Frank // *Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика* 2009. – №26. – С. 51-58.
2. Studenyak I.P., Isoabsorption and spectrometric studies of optical absorption edge in $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystal / I.P. Studenyak, M.I. Kayla, M. Kranjčec, O.P. Kokhan, Yu.V. Minets // *J. Phys. Chem. Solids* 2011. – Vol.72. – P.1419-1422.
3. Orliukas A.F., Electrical conductivity of superionic composites based on $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions / A.F. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Šalkus, M.I. Kayla, M. Kranjčec, I.P. Studenyak // *Solid State Ionics* 2013. – Vol.251. – P.83-86.
4. Studenyak I.P., Influence of cation substitution on phase transition and optical absorption edge in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ mixed crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, M.I. Kayla, V.Yu. Izai, A.F. Orliukas // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2013. – Vol.16, №2. – P.146-151.
5. Šalkus T., Electrical conductivity and dielectric permittivity of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystals / T. Šalkus, A. Kežionis, M. Ivanov, M.I. Kayla, M. Kranjčec, I.P. Studenyak, J. Banys // *Solid State Ionics* 2014. – Vol.262. – P.582-584.
6. Погодін А.І., Особливості кристалічної структури та механізм іонної провідності у твердих розчинах системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / А.І. Погодін, М.І. Кайла, М.Й. Філеп, О.П. Кохан, І.П. Студеняк // *Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика* 2018. – №44. – С.51-63.

Патент:

1. Кохан О.П., Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум йодиду пентатіофосфату-арсенату $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$ за допомогою хімічних транспортних реакцій: патент України №107079, МПК С30В 11/14

(2006.01) / О.П. Кохан, В.В. Панько, Ю.В. Мінець, М.І. Кайла, І.П. Студеняк // №а201113674; Заявлено 21.11.2011; Опубл. 25.11.2014, Бюл. №22. – 2 с.

Матеріали наукових конференцій:

1. І.П. Студеняк, М. Kranjčes, М.І. Кайла, В.Ю. Ізай, В.В. Панько, О.П. Кохан, Ю.А. Мінець. Фазові переходи та край поглинання суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. *Тези доповіді IV Української конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-4)*, Запоріжжя, Україна, 15-19 вересня 2009, т.2, с.214-215.

2. I.P. Studenyak, M.I. Kayla, V.Yu. Izai, V.V. Panko, O.P. Kokhan, Yu.V. Minets, A. Pfitzner, D. Frank. Synthesis, growing and some optical properties of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ new superionic conductors. *Materials of Int. Meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM-2)*, Uzhgorod, Ukraine, 27-30 September 2009, p.130.

3. I. Studenyak, M. Kayla, O. Kokhan, A. Pfitzner, A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus. Structural, electrical and optical properties of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic conductors. *Proc. 9th ISSFIT - International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (9th ISSFIT)*, Riga, Latvia, 1-4 June 2010, p.86.

4. A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus, I. Studenyak, M. Kayla, V. Panko, Yu. Minets. Compositional behaviour of electrical properties in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic composites. *Proc. 9th ISSFIT - International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (9th ISSFIT)*, Riga, Latvia, 1-4 June 2010, p.85.

5. І.П. Студеняк, М.І. Кайла, В.Ю. Ізай, Ю.В. Мінець, О.П. Кохан, В.В. Панько. Концентраційні дослідження оптичних параметрів твердих електролітів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. *Тези доповіді V Міжнародної конференції з оптико-електронних інформаційних технологій "PHOTONICS-ODS 2010"*, Вінниця, Україна, 28-30 вересня 2010, с.94.

6. I. Studenyak, M. Kayla, V. Izai, Yu. Minets, A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus. Growth, electrical and optical studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -

$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic solid solutions. *Proc. Int. Conf. on Solid State Chemistry*, Prague, Czech Republik, 11-15 September 2010, p.55.

7. М. Кайла, І. Студеняк, Ю. Мінець, О. Кохан, В. Панько. Температурні зміни краю оптичного поглинання в суперіонних твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$. *III наук.-практ. конф. "Електроніка та інформаційні технології"*, Львів-Чинадієво, Україна, 1-4 вересня 2011, с.131.

8. A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus, M. Kayla, I. Studenyak. Electrical conductivity of superionic composites based on $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. *Proc. 10th Int. Symp. on Systems with Fast Ionic Transport*, Chernogolovka, Russia, 1-4 July 2012, p.89.

9. T. Salkus, A. Kezionis, A.F. Orliukas, M.I. Kayla, M. Kranjčec, I.P. Studenyak. Electrical conductivity and dielectric permittivity of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystals. *Proc. 19th Int. Conf. on Solid State Ionics*, Kyoto, Japan, 2-7 June 2013, p.101.

10. I.I. Nebola, A.F. Katanytsya, M.I. Kayla, I.P. Studenyak. Model calculations of the phonon dispersion curves for $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystal. *Proc. X Int. Scientific and Practical Conf. "Electronics and Information Technologies" (ELIT-2018)*, Lviv-Karpaty village, Ukraine, 30 August – 2 September 2018, p. B63-B65.

11. M. Kayla, V. Izai, I. Studenyak, M. Kranjčec, A. Orliukas. Phase x, T -diagram in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. *Proc. V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics*, Uzhhorod, Ukraine, 18-20 September 2018, p. 83.

ЗМІСТ

	Ст.
АНОТАЦІЯ	2
SUMMARY	4
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	7
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	13
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ДОСЛІДЖУВАНІ МАТЕРІАЛИ	22
1.1. Загальні характеристики суперіонних провідників.....	22
1.2. Особливості структури кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	36
1.3. Електричні, діелектричні та термодинамічні властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	40
1.4. Оптичні властивості суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	43
Висновки до розділу 1	47
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	48
2.1. Методики вирощування кристалів та приготування композитів на їх основі.....	48
2.2. Методика структурних досліджень.....	54
2.3. Методика оптичних досліджень.....	60
2.4. Методика електричних досліджень.....	62
Висновки до розділу 2	64
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В КРИСТАЛАХ $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$	66

3.1. Структурні дослідження кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі.....	66
3.2. Електричні та діелектричні дослідження фазових переходів в кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	74
3.3. Ізоабсорбційні дослідження фазових переходів та х,T-діаграма кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$	80
Висновки до розділу 3	84
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТА КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$	87
4.1. Температурні та частотні дослідження електропровідності та діелектричної проникності кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	87
4.2 Температурні та частотні дослідження електричної провідності та діелектричної проникності композитів на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$	92
4.3. Електрохімічні властивості кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$	104
Висновки до розділу 4	109
РОЗДІЛ 5. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ПРОЦЕСИ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В КРИСТАЛАХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$	112
5.1. Фононні спектри кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$	112
5.2. Температурні дослідження краю оптичного поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	118
5.3. Температурні дослідження краю оптичного поглинання в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$	124
5.4. Електронна структура та оптичні функції кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	129
Висновки до розділу 5.....	135

ВИСНОВКИ	138
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	141

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

СПП	суперіонні провідники
еВ	електрон-вольт
нм	нанометр
ОЦК	об'ємноцентрована кубічна
ЕХП	електрохімічний прилад
ДТА	диференціально термічний аналіз
РФА	рентгенодифракційний аналіз
ХТР	хімічні транспортні реакції
ПВА	полівінілацетат
мкм	мікрометр
ФП	фазовий перехід
T_I	температура фазового переходу 1 роду
T_{II}	температура фазового переходу 2 роду
ФЕП	фотоелектронний помножувач
ТЕ	твердий електроліт
SO _F	фактор заповненості позицій
АСМ	алмазна паста
ХСЛ	хімічно стійкий лак
ХСЕ	хлор-срібний електрод
ВАХ	вольт-амперна характеристика
ГЦУ	гранецентрована
ЕФВ	екситон-фононна взаємодія
ДР	моделі Доу-Редфілда
LDA+U	лінійний дискримінантний аналіз

ВСТУП

Важливим напрямком розвитку сучасної фізики напівпровідників та матеріалознавства є дослідження матеріалів, які характеризуються аномально високою іонною провідністю. На сьогоднішній день суперіонна провідність виявлена для широкого кола як кристалічних, так і аморфних, як неорганічних, так і органічних речовин. Матеріали з підвищеною іонною провідністю – суперіонні провідники або тверді електроліти – вже знайшли застосування в конденсаторах великої ємності, таймерах, запам'ятовуючих пристроях, селективних датчиках, акумуляторних батареях, паливних елементах, іоноселективних мембранах, перетворювачах інформації. Всі твердотільні електричні та електрохімічні пристрої характеризуються малими розмірами та високою механічною міцністю. В останні роки все більше уваги приділяється одержанню та дослідженню суперіонних провідників не тільки у кристалічній формі, а й у композитному, керамічному та тонкоплівковому вигляді, що викликано у першу чергу їх більшою технологічністю у поєднанні з високими експлуатаційними параметрами.

Перспективними суперіонними матеріалами в цьому плані є сполуки зі структурою аргіродиту, наприклад, $\text{Cu}_6\text{MS}_5\text{I}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$), які є придатними для створення на їх основі електрохімічних сенсорів та твердоелектролітичних джерел енергії. За результатами попередніх досліджень встановлено, що кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ характеризуються не тільки високою іонною провідністю, а й проявляють сегнетоеластичні та нелінійні оптичні властивості. Слід зазначити, що обрані для досліджень матеріали характеризуються власним структурним розупорядкуванням кристалічної ґратки при наявності інших типів розупорядкування. Власна структурна неупорядкованість, викликана наявністю вакансій у катіонній підґратці та їх частковою заселеністю катіонами міді, впливає на фізичні властивості досліджуваних матеріалів.

В останні два десятиліття збільшення числа ефективних іонних провідників в основному забезпечується синтезом нових високопровідних твердих розчинів. Слід зазначити, що аргіродити здатні утворювати тверді розчини завдяки особливостям їх кристалічної структури, що дозволяє цілеспрямовано змінювати їх фізико-хімічні параметри. Саме тому **актуальними** є дослідження впливу катіонного заміщення на фізичні властивості твердих розчинів суперіонних провідників $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, а також вивчення взаємозв'язку їх структурних, електричних та оптичних властивостей.

Крім того, як у *фундаментальному*, так і у *прикладному* аспектах актуальним є вивчення природи фазових переходів, процесів порядок-безпорядок у кристалах твердих розчинів та композитах на їх основі, а також можливих напрямків їх практичного застосування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі прикладної фізики фізичного факультету та в Науково-дослідному інституті фізики та хімії твердого тіла ДВНЗ “Ужгородський національний університет”.

Значну частину результатів отримано в рамках таких держбюджетних тем: “Одержання, дослідження електрохімічних та фізичних властивостей твердих електролітів на основі $\text{Cu}_6\text{MS}_5\text{X}$ (М – Р, As; X – Br, I)” (№ держ. реєстрації 0109U000896, 2009-2010 рр.), “Фосфоровмісні суперіонні провідники зі структурою аргіродиту для електрохімічних сенсорів”(№ держ. реєстрації 0109U000896, 2011-2012 рр.), “Нові галогензаміщені суперіонні провідники зі структурою аргіродиту для твердотільної іоніки” (№ держ. реєстрації 0109U000896, 2013-2014 рр.), “Процеси порядок-безпорядок в нових аморфних суперіонних провідниках на основі сполук зі структурою аргіродиту” (№ держ. реєстрації 0115U001100, 2015-2017 рр.).

Метою роботи було одержання та вивчення фазових переходів у кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, дослідження структурних, електричних та

оптичних властивостей кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі, а також вивчення взаємозв'язку між ними.

Для реалізації поставленої мети передбачалося виконання наступних **завдань**:

1. Одержання кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, твердих розчинів на їх основі, приготування композитів, вивчення їх структурних та фізико-хімічних параметрів.
2. Вивчення механізму іонного транспорту, фазових переходів у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та фазової x, T -діаграми у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ шляхом дослідження їх електричних, діелектричних та оптичних властивостей.
3. Дослідження частотної та температурної поведінки електричних та діелектричних властивостей у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та композитах на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.
4. Вивчення особливостей композиційної поведінки фононних спектрів у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.
5. Дослідження природи краю оптичного поглинання, екситон-фононної взаємодії та параметрів урбахівського краю поглинання в кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.
6. Вивчення впливу катіонного заміщення та композиційного розупорядкування на електричні та оптичні властивості кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Об'єкт досліджень – фізичні явища та процеси композиційного розупорядкування у кристалах твердих розчинів та композитах суперіонних сполук зі структурою аргіродиту.

Предмет дослідження – одержання, фазові переходи, структурні, електричні та оптичні властивості кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі.

Методи досліджень. Для досягнення поставленої мети було використано експериментальні методи рентгенодифракційних досліджень, спектроскопії раманівського розсіювання світла та оптичного поглинання, імпедансної спектроскопії. Аналіз отриманих результатів проводився за допомогою прикладного програмного забезпечення та відомих теоретичних підходів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. Встановлено, що в системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів з кубічною структурою ($\text{F}\bar{4}3\text{m}$), а концентраційна залежність параметра ґратки має нелінійний характер. Виявлено змішаний характер композиційної перебудови фононних спектрів при катіонному заміщенні $\text{P}\rightarrow\text{As}$ у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ – двомодовий для внутрішніх коливань тетраедричних аніонів $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$ (в інтервалі частот $300\text{--}540\text{ см}^{-1}$ для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ і $270\text{--}500\text{ см}^{-1}$ для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$) та одномодовий для зовнішніх (стосовно виділених структурних груп $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$) коливань з нижчими частотами.

2. Вперше виявлено фазові переходи (ФП) у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: ФП I роду при $T_{\text{I}}=(154\pm1)\text{ К}$ та ФП II роду при $T_{\text{II}}=(272\pm2)\text{ К}$. Встановлено, що для ФП I роду характерні температурний гістерезис, стрибкоподібна зміна ширини псевдозабореної зони, аномальна поведінка електричної провідності та діелектричної проникності. В області ФП II роду виявлено зміни енергії активації провідності електричної провідності та характерний злам на температурній залежності ширини псевдозабореної зони. Визначено температури ФП I та II роду у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, вивчено їх концентраційну поведінку та побудовано фазову x,T -діаграму. Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ відбувається монотонне зростання температур ФП I та II роду з особливістю при $x=0.8$.

3. У кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ виявлено екситонну смугу поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю розмивається при температурі ФП I роду. При $T > T_1$ край поглинання має експоненціальну форму та спостерігається характерне урбахівське “віяло”. У кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ в інтервалі температур 77–320 К виявлено урбахівську поведінку краю поглинання, яка пояснюється електрон-фононою взаємодією (ЕФВ). При катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ у кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено послаблення ЕФВ, нелінійне зменшення ширини псевдозабороненої зони та зменшення внеску температурно незалежних типів розупорядкування в урбахівську енергію більш, ніж у 3 рази.

4. За результатами електричних досліджень встановлено два шляхи міграції іонів Cu^+ у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, один з яких відповідає швидкому руху іонів, а інший – повільному. На частотних залежностях електричної провідності композитів на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено дві області дисперсії, обумовлені рухом іонів Cu^+ у міжкристалітній області та в об’ємі кристалітів композиту. Встановлено, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ у композитах на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ призводить до нелінійних змін об’ємної електричної провідності та енергії активації з особливостями при $x=0.8$.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлені високі значення електричної провідності кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі свідчать на можливість їх практичного застосування як матеріалів твердих електродів для створення нових джерел енергії. Приготування композитів на основі кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ може значно спростити та здешевити технологію виготовлення акумуляторних батарей. Крім того, матеріали на основі кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ можуть бути рекомендовані для використання у ролі мембран купрум-селективних електродів.

Отримані значення електропровідності, діелектричної проникності та ширини псевдозабороненої зони в усьому діапазоні концентрацій для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ дозволять проводити відбір та одержувати матеріали з наперед заданими параметрами для потреб оптоелектроніки та твердотільної іоніки.

Особистий внесок здобувача. Спільно з науковим керівником сформульовано мету дисертаційної роботи, основні завдання та напрямки їх вирішення, а також обговорено всі отримані практичні результати.

Результати, представлені в даній дисертаційній роботі та опубліковані у співавторстві, отримано дисертантом особисто або за її безпосередньої участі. Проф. І.І. Небола надавав допомогу у розрахунках та описі фононних спектрів, доц. О.П. Кохан та ст.н.с. А.І. Погодін – в одержанні кристалів, твердих розчинів та композитів на їх основі. Автор особисто провела всі експериментальні дослідження спектрів оптичного поглинання тонких плівок та впливу на них зовнішніх факторів.

Обробку всіх експериментальних результатів дисертант виконала разом з науковим керівником або самостійно. Автору також належать сформульовані основні принципи та висновки до роботи, що представлені до захисту.

Дисертант є співавтором праць [1-18].

Вимірювання електричних властивостей проводилося у співпраці з працівниками Інституту прикладної електродинаміки та телекомунікацій Вільнюського університету (Литва), спектрів раманівського розсіювання світла – у співпраці з працівниками Інституту електронної фізики НАН України (Ужгород).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційних досліджень представлено у доповідях на таких міжнародних та всеукраїнських наукових семінарах та конференціях:

- IV Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Запоріжжя, Україна, 2009; Ужгород, Україна, 2018);
- Міжнародній конференції «Кластери та наноструктурні матеріали (CNM-2)» (Ужгород, Україна, 2009);
- 9-му та 10-му міжнародному симпозиумі по системах зі швидким іонним транспортом (Рига, Латвія, 2010; Чорноголовка, Росія, 2012);
- V міжнародній конференції з оптоелектронних інформаційних технологій (Вінниця, Україна, 2010);
- Міжнародній конференції з хімії твердого тіла (Прага, Чеська республіка, 2010);
- III та X науково-практичних конференціях “Електроніка та інформаційні технології” (Львів-Чинадієво, Україна, 2018);
- 19-ій міжнародній конференції з іоніки твердого тіла (Кіото, Японія, 2013);
- V українсько-польсько-литовському семінарі з фізики сегнетоелектриків (Ужгород, Україна, 2018);

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 18 основних робіт: 6 статей у фахових журналах [1-6], патент [7] та 11 тез доповідей [8-18].

Структура та об’єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п’яти розділів, узагальнених висновків та списку використаних джерел (123 назви). Загальний обсяг дисертації 154 сторінок друкованого тексту, що включають 71 рисунок та 8 таблиць.

У першому розділі описано загальні характеристики суперіонних провідників, механізми суперіонної провідності, особливості фазових переходів, кристалічну структуру аргіродитів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{As})\text{S}_5\text{I}$, електричні, діелектричні, термодинамічні та оптичні властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, а також напрямки практичного застосування суперіонних провідників.

У другому розділі розглянуто процеси синтезу та вирощування кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та приготування композитів на їх основі, методики структурних, електричних та оптичних досліджень (спектроскопії раманівського розсіювання світла та оптичного поглинання), а також результати рентгенодифракційних досліджень твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Третій розділ присвячено дослідженню структури та механізму іонного транспорту, природи виявлених ФП, особливості поведінки електричних, діелектричних та оптичних властивостей в області ФП в кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, концентраційної поведінки ФП та фазової x, T -діаграми в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

У четвертому розділі основну увагу приділено вивченню температурної та частотної поведінки електричної провідності і діелектричної проникності кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та композита на його основі, температурної, частотної та концентраційної поведінки електричної провідності і діелектричної проникності композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, а також електрохімічних властивостей твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

У п'ятому розділі розглянуто оптичні властивості та процеси розупорядкування в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, вивчено особливості їх фононних спектрів, температурну поведінку краю оптичного поглинання в кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, температурні та концентраційні зміни їх оптичних параметрів, а також вивчено електронну структуру та розраховано оптичні функції кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ДОСЛІДЖУВАНІ МАТЕРІАЛИ

1.1. Загальні характеристики суперіонних провідників

1.1.1. Класифікація суперіонних провідників. Суперіонні провідники (СП) відомі як матеріали з незвично високою іонною провідністю ($\sigma > 10^{-2}$ См/см). Такі значення зазвичай спостерігаються в розплавлених солях, однак в деяких твердих матеріалах спостерігається така провідність набагато нижче температури плавлення і навіть при кімнатній температурі. Їх провідність може бути чисто іонною, хоча може бути й електронна компонента провідності, внесок якої є на кілька порядків нижчим. Це є необхідною ознакою для твердих електролітів, що використовуються в акумуляторних батареях, оскільки надмірна електронна компонента провідності приводить до їх розрядки. Інші сполуки демонструють змішану провідність з високими значеннями як для іонної, так і для електронної компонент провідності, а тому їх можна використовувати переважно у ролі електродів у паливних комірках або батареях.

Слід зазначити, що іоніка твердого тіла як міждисциплінарний науковий напрям набув нового імпульсу розвитку в середині 60-х років минулого століття після виявлення високої іонної провідності по іонам натрію в Na- β -глиноземі і синтезу нового срібловмісної сполуки Ag_4RbI_5 . На даний час відомі сотні катіон-провідних твердих електролітів [21]:

– серед Ag^+ -вмісних СП на основі AgI можна відзначити матеріали в квазібінарних системах із загальним катіоном ($\text{AgX}-\text{Ag}_2\text{S}$, де $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$; $\text{AgI}-\text{Ag}_n\text{XO}_4$, де $\text{X} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{As}, \text{P}, \text{V}, \text{S}, \text{Nb}$); в системах із загальним аніоном ($\text{AgI}-\text{MI}$, де $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{AgI}-\text{HgI}_2$; $\text{AgI}-\text{TlI}$); в системах із заміщенням катіона та аніона ($\text{AgI}-\text{HgI}_2-\text{Ag}_2\text{X}$, де $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{AgI}-\text{HgI}_2-\text{CdI}_2$);

– серед Cu^+ -вмісних СІП добре вивчені системи на основі CuI (CuI-HgI_2 , CuI-CdI_2), на основі CuCl (CuCl-RbCl), а також потрійні системи на основі галогенідів міді (CuCl-CuI-RbCl);

– серед Na^+ -вмісних СІП добре відомі матеріали на основі β -глинозему типу NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) і $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, де $\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}$ (рис. 1.1);

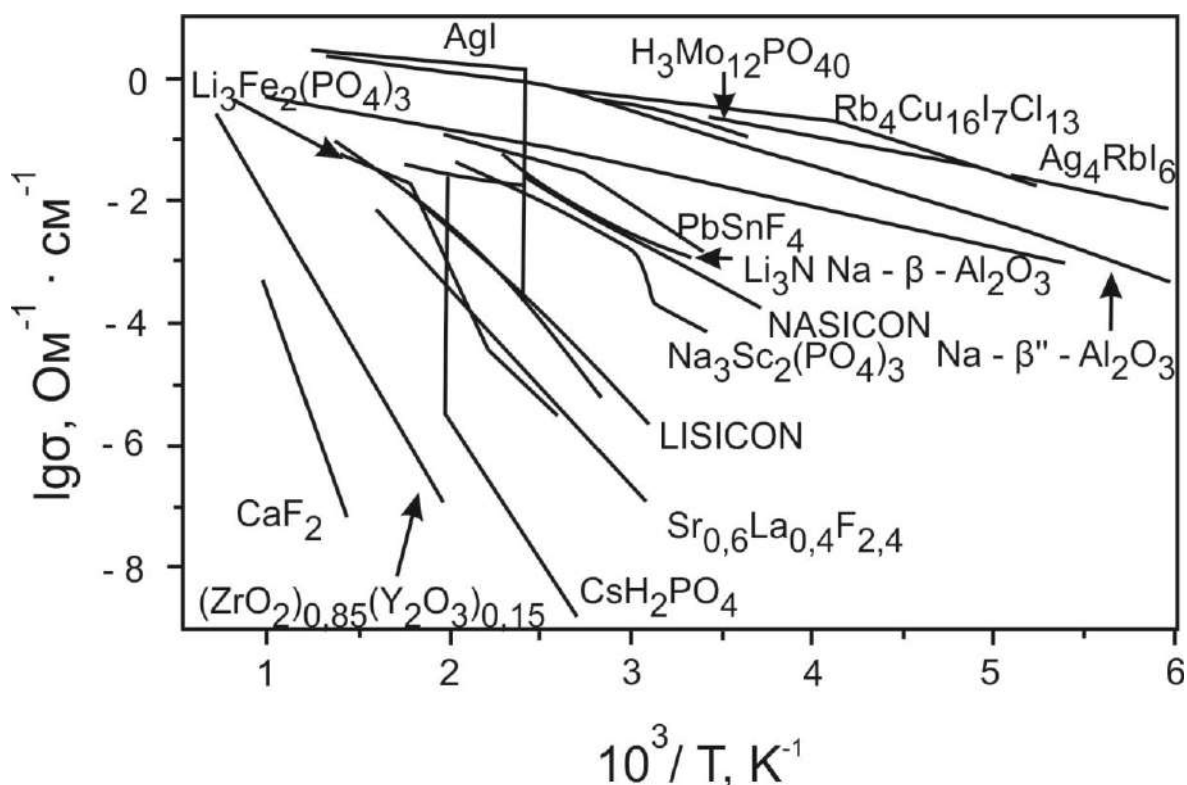


Рис.1.1. Температурні залежності електричної провідності різноманітних суперіонних провідників [21].

– серед Li^+ -вмісних СІП широко досліджені матеріали (рис. 1) на основі Li_3XO_4 , де $\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{Cr}$; на основі Li_4GeO_4 (LISICON); на основі Li_3N ; в системах $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, де $\text{M} = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$; а також сполуки типу LiLnTiO_3 з перовскітоподібною структурою. Дуже цікавим було виявлення суперіонної провідності в фуллериді літію Li_4C_{60} [22], в якому іони виникають в процесі взаємодії лужного металу і молекули C_{60} . Атом літію легко віддає валентний електрон, що приводить до появи негативно заряджених молекул C_{60} і позитивно заряджених іонів літію (рис. 1.2). Завдяки наявності великих (в порівнянні з іонами літію) міжвузельних пустот і низької енергії активації

іонів (0.2 eV), іонна провідність в Li_4C_{60} вже при 300 К досягає значень 0.01 См/см (рис. 1.3). Це значення на порядок перевищує величину провідності в СІП типу LISICON і NASICON.



Рис.1.2. Кристалічна гратка фулерида літія Li_4C_{60} . В її вузлах розміщені молекули фуллерена C_{60} (чорні багатогранники). Завдяки великим міжвузельним порожнинам іони Li^+ (чорні кульки) вільно переміщуються по кристалу. Сірим кольором позначені канали провідності для іонів літія [21].

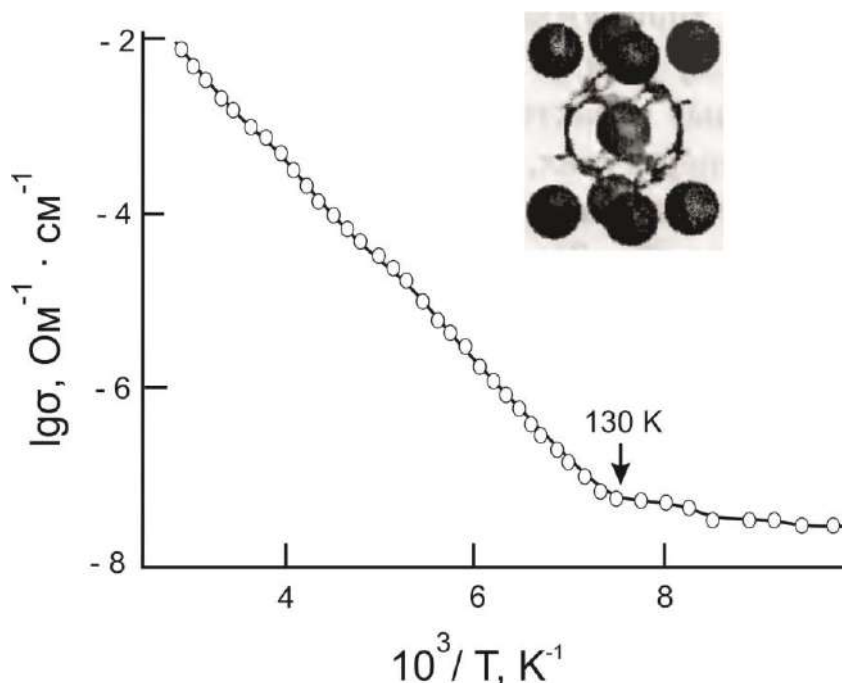


Рис.1.3. Температурна залежність провідності Li_4C_{60} . На вставці показані можливі шляхи міграції іонів Li^+ . Великі кульки – молекули фуллерена, а сірим кольором позначені канали провідності [21].

Останнім часом значний інтерес викликають протонні СІП, серед яких добре вивчені шаруваті кристалогідрати $\text{H}\text{UO}_2 \cdot \text{XO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $\text{X} = \text{P}, \text{As}$; кристалогідрати гетерополікіслот $\text{H}_3\text{M}_{12}\text{PO}_4 \cdot 0.29\text{H}_2\text{O}$, де $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; гідратовані оксиди і кислі фосфати полівалентних елементів $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; системи $\text{M}_m\text{X}_n (\text{AO}_4)_p$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$) з динамічно розупорядкованою мережею водневих зв'язків. Найбільш інтенсивно сьогодні досліджуються високотемпературні протонні провідники: оксиди зі структурою перовскіту – цирконати на основі AZrO_3 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), церати ACeO_3 і титанати ATiO_3 .

До матеріалів з аніонною провідністю належать кисневмісні СІП, які відіграють домінуючу роль; матеріали зі структурою флюориту (стабілізовані оксиди цирконію, церію та гафнію) та перовскітоподібні матеріали. Аналіз результатів досліджень фторвмісних СІП показує, що провідність сильно нестехіометричних фаз в системах $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ обумовлена введенням в матриці MF_2 домішкових тривалентних іонів, причому в силу електронейтральності збільшується концентрація аніонів фтору, тобто відбувається розупорядкування аніонної підґратки в результаті введення гетеровалентних домішок.

Особлива увага в останній час приділяється створенню різноманітних типів наноматеріалів. При розгляді явищ і властивостей в твердих тілах з лінійними розмірами, меншими 100 нм, необхідно враховувати два основних аспекти: по-перше, розміри об'єкта можуть стати порівнянними з критичною довжиною якогось явища (наприклад, довжина хвилі Де-Бройля для електронів; відстань, необхідна для утворення дислокаційної петлі; товщина подвійного електричного шару); по-друге, поверхневі ефекти починають впливати на морфологію поверхні, реакційну здатність і навіть кристалічну структуру [23]. У 2000 р. експериментально було виявлено значне зростання іонної дифузії в нанокристалічних плівках BaF_2 і CaF_2 [24] і, що дуже важливо, було доведено вплив саме розмірного фактора на їх транспортні

характеристики. Це стало основою нового розділу іоніки твердого тіла - наноіоніки [25-33]. Ефекти наноіоніки можуть бути пов'язані з локальним рухом іонів на гетерогенних границях (наприклад, метал-іонний провідник) в області просторового заряду подвійного електричного шару. Крім того, вплив рухливих іонів також позначається на кінетиці процесів, що протікають в області просторового заряду: наприклад, зменшення товщини подвійного шару приводить до збільшення щільності поверхневого заряду, що, в свою чергу, впливає на адсорбцію оточуючих газів.

Вельми перспективним напрямком для пошуку матеріалів з поліпшеними електролітичними характеристиками є можливість створення аморфно-кристалічних наносистем. Так, наприклад, системи $(\text{CuI})_x(\text{Cu}_2\text{MoO}_4)_{1-x}$ при значеннях x від 0.40 до 0.57 є повністю аморфними СІП з високими значеннями іонної провідності [34]. У роботі [35] вивчалися скла складу $15\text{Li}_2\text{O}-70\text{V}_2\text{O}_5-15\text{P}_2\text{O}_5$, які є змішаними електронно-іонними провідниками з переважаючою електронною провідністю, викликаною високим вмістом оксиду ванадію.

Нарешті, слід зазначити, що при вивченні сучасних наноматеріалів і наноструктур одношарові вуглецеві нанотрубки виявилися дуже зручними об'єктами (матрицями) для проведення як реальних фізико-хімічних, так і комп'ютерних експериментів зі створення перспективних композитних наноматеріалів іоніки твердого тіла. Так, для модельної системи був вивчений процес формування структури йодиду срібла всередині вуглецевої нанотрубки - за рахунок прямого впровадження малого кластеру AgI , або за рахунок дифузії з розплаву йодистого срібла з подальшою кристалізацією всередині нанотрубки [36].

Таким чином, різноманітність матеріалів, що демонструють високу іонну провідність, затрудняє їх класифікацію. На думку авторів роботи [37] до найбільш важливих класів твердотільних СІП належать такі:

Сполуки з фазовими переходами (ФП). Деякі СІП досягають високої електропровідності лише вище певної температури. ФП може бути першого

роду як у AgI, так і дифузним (перехід Бредіга) як у всіх матеріалах зі структурою флюориту. При ФП відбувається аніонне френкелівське розупорядкування, що приводить до рухливості як вакансій, так і міжвузельних позицій в суперіонній фазі (наприклад, перехід Бредіга спотерігався в UO_2 [38]).

Сполуки з шаруватою та тунельною структурою. Для цього класу сполук рух іонів відбувається у дво- або одновимірному просторі, відповідно. Прикладом є β -оксид алюмінію, в якому рухомі катіони розташовані в площинах провідності між шарами з оксиду алюмінію. Як вже вище згадувалося, на сьогоднішній день достатньо широко вивчені сполуки NASICON, які є прикладом тривимірної тунельної структури [39, 40].

Сильно леговані і розупорядковані твердотільні сполуки. Сполуки зі структурою флюориту легуються іонами для створення високих концентрацій рухомих дефектів [41]. Так, легований ітрієм CeO_2 є хорошим прикладом легування іонами низької валентності. При цьому рухомі дефекти є кисневими вакансіями, що компенсують заміщення катіона Y^{3+} . Легування CaF_2 рідкоземельними іонами є прикладом легування іонами високої валентності, при якому заміщуваний атом рідкоземельних елементів має надлишковий позитивний заряд і компенсується аніонними міжвузлями. Як аніонні вакансії, так і міжвузля є рухомими у структурі флюориту. Більшу увагу як СІП привертають матеріали, леговані іонами низької валентності, через більш високу мобільність з енергіями активації вакансій, які зазвичай складають 0.5 еВ. Обмежуючим фактором величини провідності в цьому класі сполук є характер взаємодії легуючих домішок [42, 43]. Іншим цікавим прикладом є RbBiF_4 , в якому наявність двох типів катіонів приводить до створення аніонних дефектів за Френкелем [44].

Протонні провідники. Тверді протонні СІП, про які вже згадувалося вище, мають велике значення з точки зору розробки паливних елементів, датчиків і електрохромних пристроїв. Завдяки своїм транспортним механізмам матеріали з високою протонною мобільністю виокремлено в

окремий клас.

Аморфні та склоподібні провідники. Сучасні дослідження все більше орієнтуються на некристалічні СІП, які мають певні переваги при їх виготовленні [45-48]. Аморфні іонні провідники не є новими матеріалами, позаяк іонна провідність в силікатних стеклах широко вивчалася протягом декількох десятиліть.

Іонопровідні полімери. Сьогодні іонопровідні полімери є предметом інтенсивних досліджень у зв'язку перспективами їх практичного використання [49-52]. Можна досягти достатньо високої провідності, оскільки полімери досить легко виготовити у вигляді тонких плівок і тому вони мають значні переваги в конструюванні батарей. Введення наповнювача до полімеру дозволяє усунути ряд недоліків, властивих іонним провідникам, що обмежують їх практичне застосування, а саме: схильність до деградаційних процесів, низькі показники фізико-механічних характеристик та ін. Ионопровідні полімери можуть поєднувати переваги наповнювача (залежність електрофізичних параметрів від зовнішніх впливів, високі значення провідності тощо) і полімеру (хімічну стійкість, механічну міцність, технологічність).

Слід зазначити, що наведена класифікація не є вичерпною, оскільки не може охопити весь спектр новітніх високопровідних твердотільних матеріалів.

1.1.2. Механізми суперіонної провідності. Науковцями багатьох країн було докладено значних зусиль для розуміння фізико-хімічних аспектів СІП, які мають аномально високу іонну провідність у твердому стані (наприклад, [37, 53, 54]). Згадані матеріали представляють інтерес з фундаментальної точки зору як форма розупорядкованого твердого тіла, яке займає проміжний стан між звичайними твердими речовинами і рідинами. За допомогою загальновизнаних теоретичних підходів (методи моделювання ґратки та дефектів, молекулярної динаміки та Монте-Карло) та експериментальних методик (іонна провідність, питома теплоємність, ядерно-магнітний

резонанс, розсіювання нейтронів та розсіювання світла) були з'ясовані механізми іонного транспорту в СІП. Розглянемо стисло деякі з моделей суперіонної провідності.

Механізм звичайного іонного транспорту. Іонний транспорт представляє собою звичайний стрибкоподібний процес, зазвичай, дефектів. Немає принципової різниці між природою цих механізмів міграції у СІП і нормальних іонних провідниках, однак дефекти високої концентрації можуть мати дуже низькі енергії активації (наприклад, CeO_2 , легований Y^{3+}). Провідність визначається швидким рухом вакансій, які, однак, мігрують за допомогою звичайного стрибкового механізму. З хімічної точки зору відбувається заміщення тривалентних катіонів матеріалу з компенсацією вакансій кисню, які мають енергії активації близько 0.5 еВ, і можуть бути присутні у високих концентраціях у флюориті. Дослідження виявили цікаві зміни провідності зі зміною концентрацією легуючої домішки, а саме для концентрацій легуючих домішок менше 1 мол.% транспортування кисню може бути проаналізовано з точки зору рівноваги між кластерами та вільними вакансіями.

Механізм корельованої міграції. У цьому випадку на швидкий іонний транспорт впливає кілька іонів, які узгоджено разом рухаються. Хорошими прикладами для пояснення цього механізму є Li_3N і RbBiF_4 . Li_3N є, мабуть, найвідомішим Li-іонним провідником з високою провідністю 10^{-3} См/см при температурі 50°C [55]. Кристалічна структура складається з шарів Li_3N , що містять гексагональні масиви іонів Li^+ , які пов'язані містковими іонами Li^+ , що лежать між іонами N^{3-} в сусідніх шарах. Методами молекулярної динаміки [56] були отримані такі важливі результати: 1) іони Li можуть легко термічно збуджуватися з шарів Li_3N у проміжки між шарами; 2) вакансії, які таким чином утворюються, можуть швидко мігрувати через кристал за допомогою сильнокорельованих механізмів. Такий високий ступінь кореляції в іонному русі Li^+ є ключовим фактором у появі високої провідності.

Іншим прикладом матеріалу із структурою флюориту та катіонним розупорядкуванням, який демонструє високу провідність, є RbBiF_4 [57]. Дослідження EXAFS показують, що розупорядкування відбувається переважно навколо іонів Rb^+ . Міжвузля у структурі флюориту мігрують за допомогою міжвузельного механізму, в якому мігруючий іон F^- зміщує сусідні іони ґратки у міжвузельні позиції. Іони переміщуються з високим ступенем кореляції, причому рух кожного іона має міжвузловий характер. Як і в Li_3N , легкість, з якою утворюються дефекти є визначальною для появи високої провідності.

Механізм рідиноподібної дифузії. У даному випадку рухлива підґратка сильно розупорядкована, а тому транспорт не може бути інтерпретований з точки зору стрибків між різними позиціями ґратки. Існує невелике число матеріалів, для яких цей механізм є точною моделлю іонного транспорту. Однак, відомі структурні дані про дуже високий ступінь розупорядкування катіонів в деяких халькогенідах срібла (наприклад, Ag_2S [58]) при високих температурах. Складається враження, що катіонна підґратка в цих матеріалах є структурно рідиноподібною.

Проміжні механізми. До цієї групи входять матеріали, для яких вже не застосовна модель стрибкоподібного руху і відбувається перехід від стрибкоподібного до рідиноподібного механізму транспорту. Прикладом цього може бути класичний AgI , в якому відбувається ФП при температурі 147°C від структури вюрцита до структури, яка базується на об'ємноцентрованій кубічній (ОЦК) підґратці з розупорядкованим розподілом Ag^+ по тетраедричних позиціях. У високотемпературній фазі спостерігається висока рухливість іонів Ag^+ [59]. Іншим цікавим матеріалом є Li_2MgCl_4 , що має інверсну структуру шпінелі і в якому іони Li^+ розподілені між октаедричними і тетраедричними позиціями. Дослідження ЯМР та електропровідності свідчать про зміну механізму іонного транспорту в температурному діапазоні $227\text{--}427^\circ\text{C}$, що проявляється у вигляді зламу на температурній залежності електропровідності. При низьких температурах

рух літію в основному відбувається за рахунок іонів, розподілених по октаедричних позиціях, які стрибкоподібно мігрують між октаедричними позиціями через тетраедричні позиції. При більш високих температурах рухливість іонів літію по тетраедричних позиціях стає більш помітною, і виявляється, що велика частка іонів рухається за допомогою нестрибкових механізмів [60].

1.1.3. Фазові переходи в суперіонних твердих тілах. Висока іонна провідність більшістю СІП досягається за рахунок чітко визначених ФП, які відбуваються при певних температурах [53, 54]. Інколи зі збільшенням температури електропровідність змінюється поступово (наприклад, β -оксид алюмінію) або ж стрибкоподібно (наприклад, σ -AgI, RbAg_4I_5 і т.д.). Під час ФП вільна енергія твердого тіла залишається неперервною, але термодинамічні величини, такі як ентропія, об'єм і теплоємність, зазнають змін.

В літературі описано багато різних класифікацій ФП в СІП [53, 54]. Так, залежно від зміни вільної енергії Гіббса G при ФП, їх класифікували на ФП першого або другого роду. При ФП першого роду ентропія та об'єм демонструють сингулярну поведінку. Цей ФП, який називається переходом діелектрик-електроліт, характеризується різким зростанням провідності σ в залежності від оберненої температури ($1/T$). Іноді це може бути пов'язано з чіткими змінами структури та теплоти. З іншого боку, при ФП другого роду (ФП упорядкування-розупорядкування) питома теплоємність, стисливість або теплове розширення демонструють сингулярну поведінку. У цьому випадку залежність σ від $1/T$ є неперервною з невеликою зміною нахилу в області температур ФП. Електрична провідність декількох СІП, в яких проявляються зазначені вище типи ФП, зображена на рис.1.4. ФП при 64°C для RbAg_4I_5 , 50°C для йодиду срібла-пирідіна, 190°C для $(\text{CeF}_3)_{0.95}(\text{CaF}_2)_{0.05}$, 1150°C для CaF_2 , представляють собою ФП другого роду типу упорядкування-розупорядкування, тоді як ФП при 151°C для RbAg_4I_5 , 147°C для AgI, 890°C для LuF_3 належать до ФП першого роду.

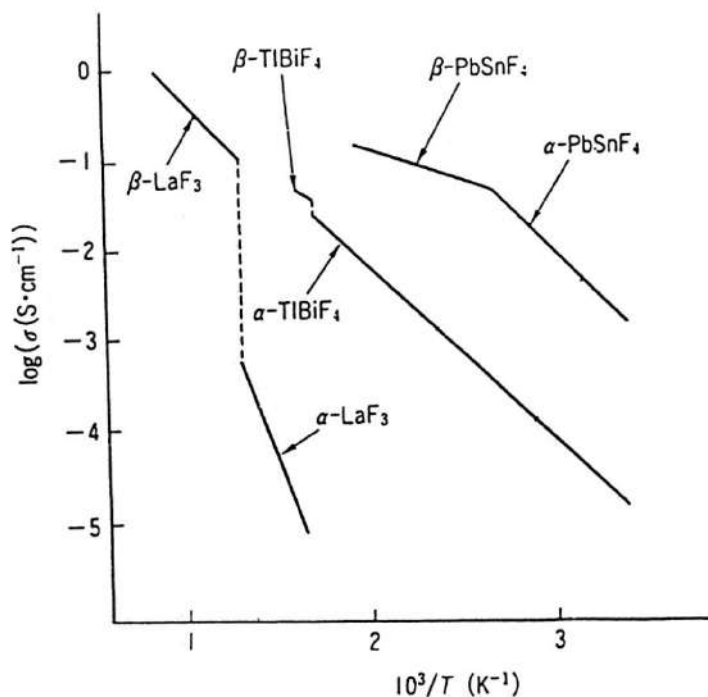


Рис. 1.4. Іонна провідність деяких суперіонних провідників, в яких проявляються ФП [57].

1.1.4. Електрична провідність СП. Слід зазначити, що СП характеризуються або наявністю дуже великої кількості незаповнених позицій кристалічної ґратки (тобто дефектною структурою), або по суті повністю розупорядкованою підґраткою мобільних іонів. Мобільні іони розподілені випадковим чином на великій кількості позицій, а величина провідності вказує на те, що майже всі вони беруть участь у провідності. Енергія активації іонного руху в суперіонній фазі зазвичай невелика (~ 0.1 eV).

Іонну провідність і дифузію широко вивчали в різних іонних кристалах при атмосферному тиску, і в багатьох випадках були встановлені механізми іонного транспорту з точки зору точкових дефектів [21, 53, 54]. Вимірювання залежності іонної провідності від гідростатичного тиску дають пряму інформацію про об'ємні релаксації, і це, в свою чергу, може бути

використано для кращого розуміння механізму іонного транспорту і для перевірки достовірності запропонованих моделей.

Добре відомо, що при вивченні дефектів ґратки у першу чергу розглядають вакансії та міжвузля. Вакансія ґратки, відома як дефект Шотткі, формується в ідеальному кристалі при переміщенні іона з позиції ґратки всередині кристала на позицію ґратки на поверхні кристала. При деякій заданій температурі завжди існує певна рівноважна кількість вакансій ґратки в кристалі, тому що ентропія збільшується при розупорядкуванні ґратки. Для збереження електронейтральності, як правило, завжди енергетично вигідним в іонних кристалах є формування приблизно рівної кількості окремих позитивних і негативних іонних вакансій (так званих пар Шотткі). Концентрація таких пар задається співвідношенням

$$n = N \exp (- G_f^V / 2kT), \quad (1.1)$$

де N - кількість іонів (позицій) на одиницю об'єму, а G_f^V - вільна енергія Гіббса для утворення пари.

Іншим типом дефектів ґратки є дефекти Френкеля. У цьому випадку іон рухається з ґраткової позиції в міжвузельну позицію, яка зазвичай є незайнятою. Концентрація дефектів Френкеля визначається за формулою

$$n = (NN')^{1/2} \exp (G_f^i / 2kT), \quad (1.2)$$

де N - число позицій ґратки, N' - кількість міжвузельних позицій (в обох випадках на одиницю об'єму), G_f^i - вільна енергія Гібса для формування міжвузля.

Утворення дефектів Шотткі зменшує густину кристала за рахунок збільшення об'єму без збільшення маси. З іншого боку, утворення дефектів Френкеля не змінює об'єму кристала, і, таким чином, густина залишається майже незмінною. На основі цього можна очікувати, що тиск заважатиме

утворенню дефектів Шотткі.

Контрольовані концентрації вакансій і міжвузля можна створювати шляхом легування іонного кристала. Наприклад, легування NaCl за допомогою CaCl_2 призведе до заміщення іона Ca^{2+} на іон Na^+ . Вимога нейтральності заряду також приведе до утворення вакансії Na^+ . З іншого боку, легування NaCl за допомогою, наприклад, Na_2S , призведе до заміщення іона S^{2-} на іон Cl^- і призведе до утворення вакансії Cl^- .

1.1.5. Напрямки практичного застосування суперіонних провідників. На сучасному етапі розвитку електронної техніки СІП можуть зіграти вирішальну роль при створенні повністю твердотільних пристроїв на нових фізичних принципах. Для електроніки сьогоdnішнього дня характерним є зростання ступеня інтеграції і мініатюризації апаратури, розширення кола вирішуваних завдань. Розглянемо деякі найбільш поширені галузі застосування СІП [21, 54, 61-63].

Акумуляторні батареї. Існують дві досить широкі області застосування для твердотільних СІП. На додаток до застосування у ролі твердого електроліту в акумуляторних батареях, для якого електронна провідність повинна бути надзвичайно низькою, щоб уникнути короткого замикання всередині, є також можливість використання СІП у ролі катода. Для цього типу застосування СІП повинен мати високі значення як іонної, так і електронної компонент провідності, тобто бути змішаним СІП. Щодо першої області застосування, то на сьогодні літій-іонні батареї є одними з найкращих систем акумуляторів з точки зору щільності енергії. Це робить їх дуже привабливими для гібридних автомобілів та портативних електронних пристроїв.

Паливні комірки. Тверді оксидні паливні комірки можна описати як керамічну багатошарову систему, що працює при високій температурі з використанням газоподібного палива і окислювача. Такі комірки мають ряд переваг перед традиційними генераторами та іншими типами паливних елементів, серед яких висока ефективність виробництва електроенергії

(50%), відсутність втрат електроліту, а також корозії електродів, значне зменшення викидів CO_2 та інші.

Електрохімічні прилади (ЕХП). ЕХП - це прилади, робота яких заснована на електрохімічних принципах, і вони призначені насамперед для перетворення і зберігання інформації. Оскільки ЕХП є складовою частиною блоків електронної апаратури, то вони за своїми електричним, експлуатаційним і конструктивним параметрам повинні добре поєднуватися з іншими елементами цього модуля. Основою ЕХП служить електрохімічна комірка, що складається із системи електродів і СІП. Серед ЕХП найбільш поширеними є інтегратори дискретного та безперервної дії, кулонометри, інжекційні ключі, електрохромні прилади, конденсатори подвійного шару та інші.

Тонкоплівкові СІП. Тонкі плівки СІП знаходять застосування в багатьох функціональних елементах, що сполучаються зі звичайними блоками мікроелектронної апаратури. Слід підкреслити можливість створення унікальних пристроїв на нових фізичних принципах. Все це дозволяє говорити про формування окремого напрямку твердотільної електроніки - мікроіоніки, що використовує явища, пов'язані з іонним транспортом в тонких плівках. Подальший прогрес в цій області практичного застосування буде обумовлений можливістю отримання таких тонких плівок СІП, які задовольняють сучасним технологічним вимогам.

Серед деяких інших прикладних застосувань СІП слід відзначити такі як вимірювання малої активності кисню при високих температурах; аналіз викидних газів для контролю процесу спалювання з метою захисту навколишнього середовища та економії палива, вимірювання розподілу електрохімічного потенціалу в твердоелектролітичних акумуляторах в стаціонарних умовах тощо.

1.2. Особливості структури кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Родина аргіродитів (назва походить від мінералу аргіродита Ag_8GeS_6) має загальну хімічну формулу $A_{(12-n-x)/m}^{m+1} B^{n+} X_{6-x}^{2-} Y^{1-}$ ($0 < x < 1$), де m та n – відповідно валентності катіонів $A = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ та $B = \text{Ga}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$. Аніонами служать $X = \text{S}^{2-}, \text{Te}^{2-}$ та $Y = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ [64-66]. Фосфоровмісні аргіродити широко досліджувалися протягом більш ніж трьох десятиліть [54, 67-71]. Їх характеризує висока іонна провідність та власна структурна неупорядкованість, викликана наявністю вакансії в катіонній підгратці міді. Ці матеріали викликають до себе величезний інтерес не тільки в плані практичного застосування, але й при вивченні явищ упорядкування і розупорядкування, ФП та притаманних їм фізичних властивостей, пов'язаних із частковою заселеністю підгратки катіонами міді. Можливість хімічних взаємозаміщень в аргіродитах, а також синтез на їх основі твердих розчинів, дозволяють змінювати їх параметри в широких межах. На сьогоднішній день, наприклад, кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ отримані у кристалічному, композитному, керамічному та тонкоплівковому вигляді [72-78].

В кристалі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ за результатами рентгеноструктурних досліджень встановлено існування в температурному інтервалі 77-300 К двох фазових переходів (ФП), один з яких при $T=T_I$ відповідає суперіонному ФП, а інший при $T=T_{II}$ – переходу між низькотемпературною і високотемпературною суперіонними фазами. При $T=T_{II}$ відбувається структурний ФП від кубічної структури $F\bar{4}3m$ до кубічної суперструктури $F\bar{4}3c$, тоді як суперіонний ФП при $T=T_I$ одночасно виступає суперіонним і сегнетоеластичним ФП, що супроводжується зміною симетрії $F\bar{4}3c \rightarrow Cc$ [79].

Розглянемо структуру кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ згідно роботи [80]. Відомо, що структура аргіродитів може бути описана в рамках трьох підходів, причому у кожному з них окремо розглядається як мобільна катіонна підгратка А, так і жорстка катіонна підгратка В та аніонна підгратка

[80]. При описі катіонної підґратки В та аніонної підґратки використовується метод опису структури щільно упакованим розташуванням катіонів та аніонів всередині порожнин. Три кристалографічно різні позиції формують аніонну підґратку аргіродитів: 1) позиція $4a$ частково або повністю заповнена іонами галогену; 2) тетраедричні пустоти розміщені навколо позицій атомів халькогену $4c$ або $4d$, тоді як тетраедр халькогенів навколо згаданих пустот формується атомами на позиціях $16e$ (рис.1.5). Заповнення позицій $4c/4d$ залежить від конфігурації нецентросиметричної структури. У більшості випадків позиції $4c/4d$ заповнені атомами халькогену або частково - атомами галогену. Центр кубічної комірки та середини ребер, що її утворюють, займають тетраедрично координовані В-катіони (рис.1.5). При цьому А-катіони розподілені по великому числу лінійно-, тригонально- та тетрагонально координованих позицій. Для опису мобільної А-катіонної підґратки використаємо модель сполучених гранями поліедрів Франка-Каспера [80] з координаційним числом 16, які ще носять назву поліедрів Фріауфа. Знаходячись навколо позицій $4c/4d$, згадані поліедри простягаються аніонами на позиції $16e$ та $4a$. Чотири поліедри Фріауфа розміщені навколо позиції катіона В, формуючи тетраедричну пустоту з центром при $4b$. Слід зазначити, що поліедр Фріауфа може бути представлений тригональними біпірамідами, які складають найменшу частину жорсткої підґратки, необхідну для аналізу розподілу мобільних катіонів А в аргіродитах. Лінійно, трьох- та чотирьох-координовані позиції атомів міді можуть належати одній із згаданих вище біпірамід (рис. 1.6). Основні результати рентгеноструктурних досліджень та розрахунків для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, проведених в роботі [80] на основі запропонованого підходу, наведені в таблицях 1.1 і 1.2.

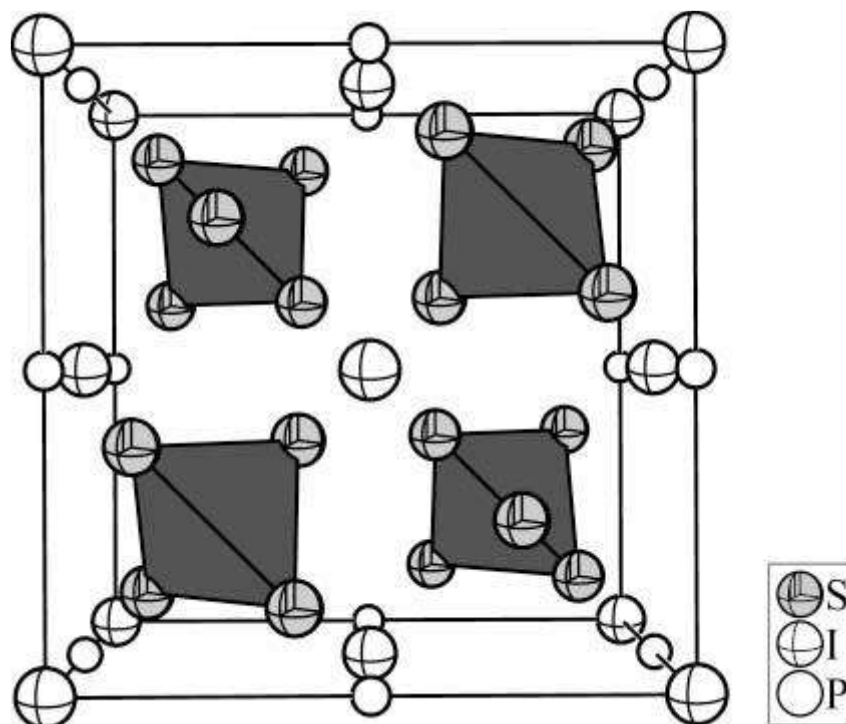


Рис. 1.5. В-катіонна та аніонна підґратки для кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (просторова група $F\bar{4}3m$). Атоми йоду формують гранецентрованому кубічне оточення. Тетраедричні пустоти зайняті альтернативно або одним халькогеном, або тетраедром халькогенів [80].

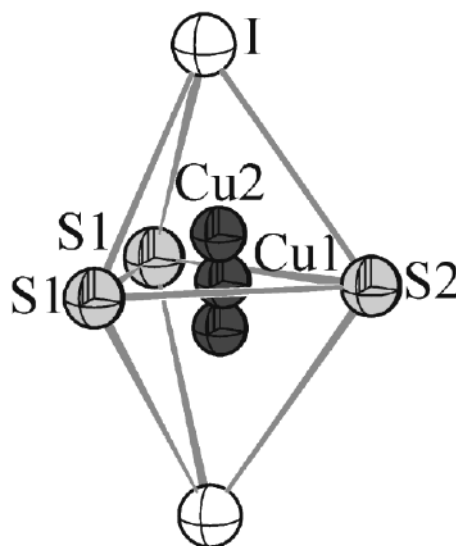


Рис.1.6. Зображення мобільної А-катіонної підґратки для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: тригонально-координований атом міді Cu1 знаходиться на позиції $24g$, тетрагонально-координовані атоми міді Cu2 знаходяться на позиціях $48h$ [80].

Таблиця 1.1

Атомні координати x , y , z та параметри еквівалентного зміщення U_{eq}
для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ [80]

Атом	Позиція	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Cu1	24g	-0.0242(2)	0.25	y	0.056(8)
Cu2	48h	-0.0192(9)	0.200(2)	y	0.028 (2)
S1	16e	0.3733(1)	x	x	0.0115(1)
S2	4d	0.75	x	x	0.0175(2)
I	4a	0	x	x	0.0178(1)
As	4b	0	0.5	x	0.0076(1)

Таблиця 1.2

Інтератомні відстані (в \AA) та значення кутів (в градусах) для кристала
 $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ [80]

Cu1-Cu1	3.161(2)	S1-Cu1-S1	98.27(7)
Cu1-Cu2	0.70(2)	S1-Cu1-S2	130.87(4)
Cu1-S1	2.283(1)		
Cu1-S2	2.236(2)		
Cu2-Cu2	1.40(2)	S1-Cu2-S1	94.2(4)
Cu2-S1	2.36(1)	S1-Cu2-S2	119.9(7)
Cu2-S2	2.39(1)	S1-Cu2-I	104.7(5)
Cu2-I	2.81(2)	S2-Cu2-I	110.9(5)
As-S1	2.1723(5)	S1-As-S1	109.47(2)

1.3. Електричні, діелектричні та термодинамічні властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Температурна поведінка електричної провідності кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) досліджувалася в роботах [54, 81, 82]. Результати досліджень показали, що вони володіють високим значенням електропровідності при кімнатній температурі, характерним для суперіонних провідників. На рис.1.7 наведено температурні залежності електричної провідності $\sigma(T)$ кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$, на яких у температурному інтервалі 140–295 К спостерігається декілька ділянок з різними енергіями активації. При цьому в області ФП II роду при $T=T_{\text{II}}$, спостерігається зміна нахилу на цих залежностях, а також збільшення енергії активації при пониженні температури. В області суперіонного ФП при $T=T_{\text{I}}$, виявлено аномалію, яка проявляється у вигляді невеликого максимуму на залежностях $\sigma(T)$.

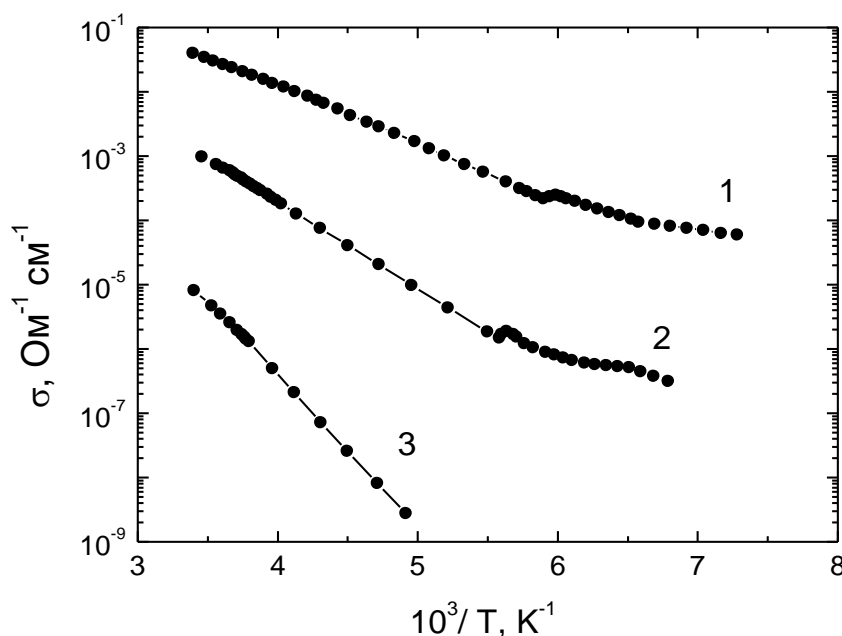


Рис. 1.7. Температурні залежності повної електропровідності σ кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (1), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (2) та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (3) [82].

На рис.1.8 наведено результати частотних досліджень електричної провідності, причому в частотному діапазоні від 10^2 до 10^8 Гц виявлено слабу дисперсію, яка починає проявлятися при $\nu > 10^8$ Гц. Для кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ виявлено більшу частотну дисперсію, ніж для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Слід зазначити, що в області частот 10^8 – 10^9 Гц електрична провідність зростає на порядок.

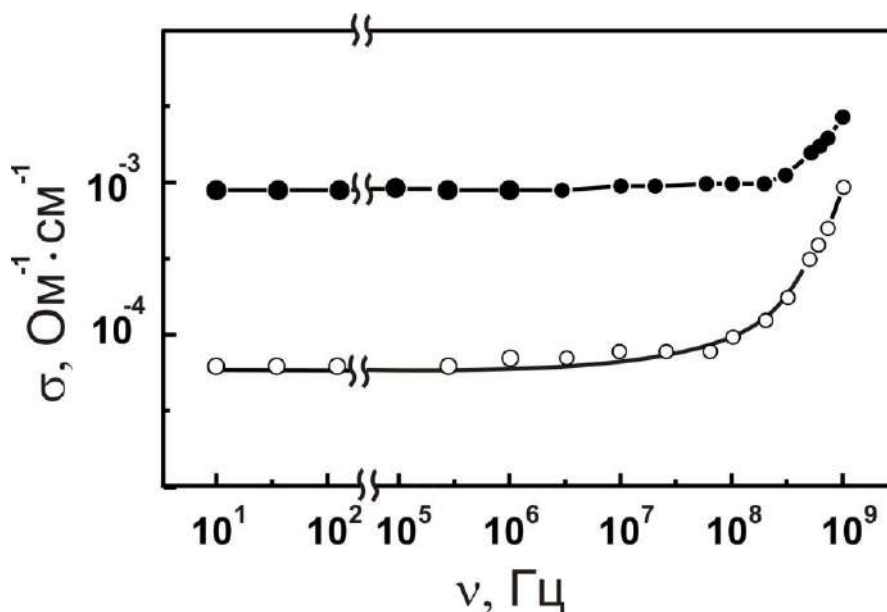


Рис.1.8. Частотні залежності повної електропровідності σ кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1) та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (2) при 295 К [54].

Діелектрична проникність кристалів Cu_6PSI досліджувалася в роботах [54, 83]. На рис.1.9 наведено температурні залежності дійсної ε' та уявної ε'' частин діелектричної проникності кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ [83]. В області суперіонного ФП в інтервалі температур $T_f=164$ – 173 К спостерігається стрибкоподібна поведінка на залежності $\varepsilon'(T)$, причому температурний гістерезис становить 3 К. Стрибкоподібне збільшення ε' при переході з несуперіонної фази в суперіонну пов'язане з розупорядкуванням катіонної підгратки міді і збільшенням вкладу в ε' міграційної поляризації. В області ФП II роду при $T=T_{II}$ на залежностях $\varepsilon'(T)$ та $\varepsilon''(T)$ (рис. 1.9) має місце особливість у вигляді максимуму.

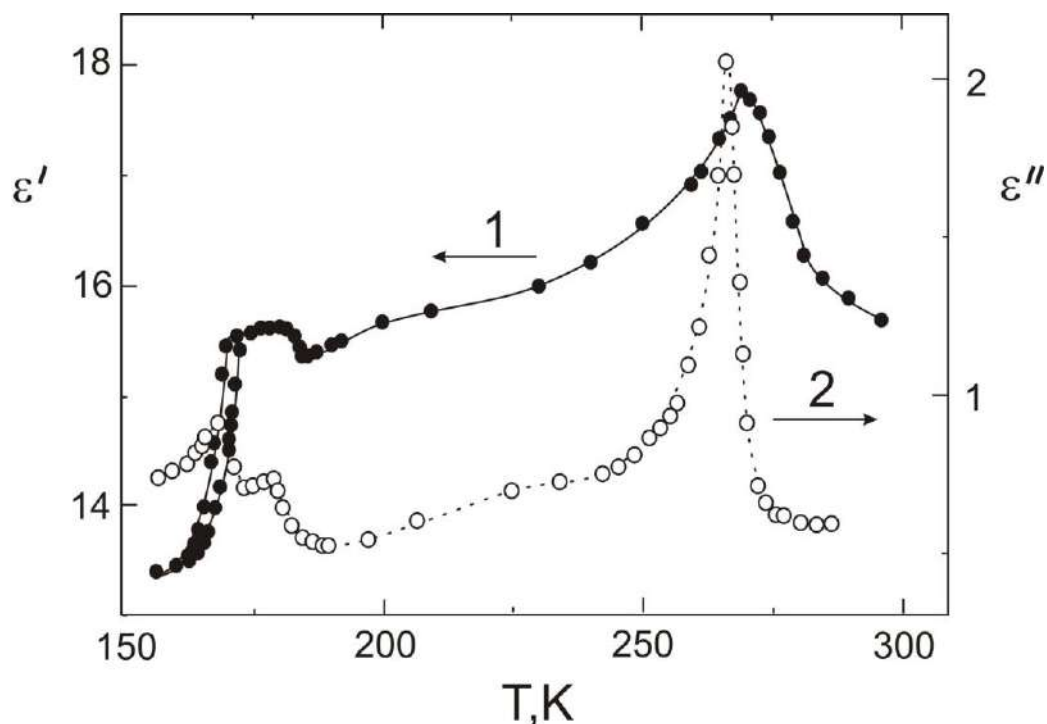


Рис.1.9. Температурні залежності ε' (1) та ε'' (2) кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, отримані на частоті 5×10^8 Гц [54].

Результати досліджень питомої теплоємності C_p кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ наведено на рис. 1.10 [54, 84, 85].

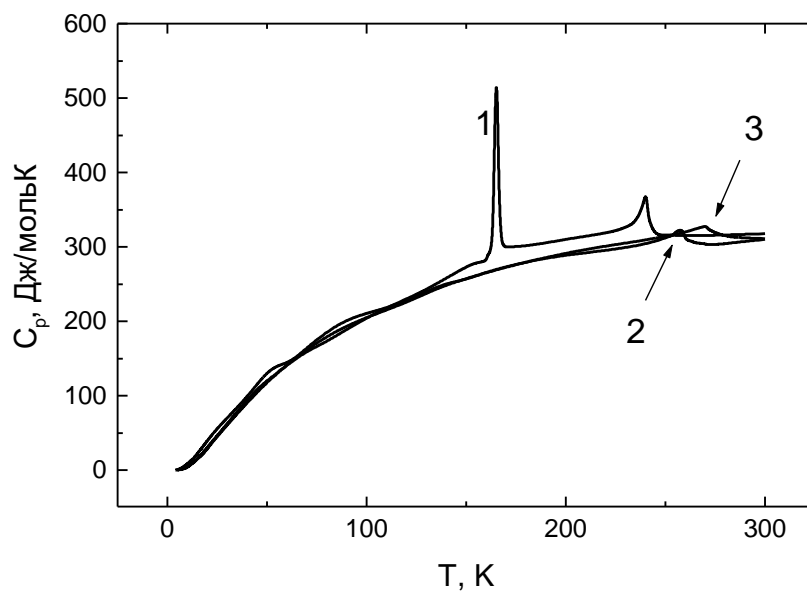


Рис.1.10. Температурна залежність питомої теплоємності кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (1), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (2) та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (3) [54].

Дослідження показали, що при високих температурах виконується правило Ньюмена-Коппа, а питома теплоємність набуває значення $C_p(T)=325 \text{ Дж/моль}\times\text{К}$. Повільне збільшення теплоємності при високих температурах ($T>200 \text{ К}$) свідчить про сильний ангармонізм коливань кристалічної ґратки. Особливості на температурній залежності C_p , виявлені в області ФП при $T=T_{\text{П}}$, є характерними для ФП II роду. ФП трактується як неперервне деформування аніонної підґратки і упорядкування іонів міді при підвищенні температури.

1.4. Оптичні властивості суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

1.4.1. Раманівське розсіювання світла суперіонними кристалами $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Дослідження раманівського розсіювання світла в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ проводилося в роботах [54, 86-89]. Неполаризовані спектри раманівського розсіювання світла кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ наведено на рис.1.11. Поляризаційні дослідження проводилися на прикладі кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ в роботі [89]. Відомо, що для кристалів кубічної симетрії $F\bar{4}3m$, згідно правил відбору [90], в спектрах раманівського розсіювання можуть проявлятися моди A_1 , E та F_2 . Мода A_1 є повносиметричною, E -мода вироджена двічі, а F_2 -мода – тричі [91]. На спектрах раманівського розсіювання, представлених на рис.1.11, можна виділити окремі групи смуг, характерні для всіх кристалів цієї родини. Низькочастотна група смуг ($\nu<100 \text{ см}^{-1}$) відповідає дифузійного типу коливанням атомів Cu або коливанням зв'язків Cu–X, які найбільш слабо зв'язані з тетраедричними аніонними комплексами PS_4^{3-} . В області біля 310 см^{-1} спостерігається широка асиметрична смуга, яка є суперпозицією смуг двократно виродженої E -моди та трикратно виродженої F_2 -моди. Вказані смуги відповідають внутрішнім деформаційним коливанням тетраедричних груп PS_4^{3-} , які можна виділити в кристалічній структурі кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$. В області $400\text{--}450 \text{ см}^{-1}$ в спектрах раманівського розсіювання усіх кристалів спостерігається смуга, яка є найбільш інтенсивною і відповідає

повносиметричному коливанню симетрії A_1 . В області $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ в спектрах раманівського розсіювання спостерігаються дві смуги, які відносяться до ТО- та LO-коливань F_2 -моди і відповідають внутрішнім валентним коливанням тетраедричних груп PS_4^{3-} .

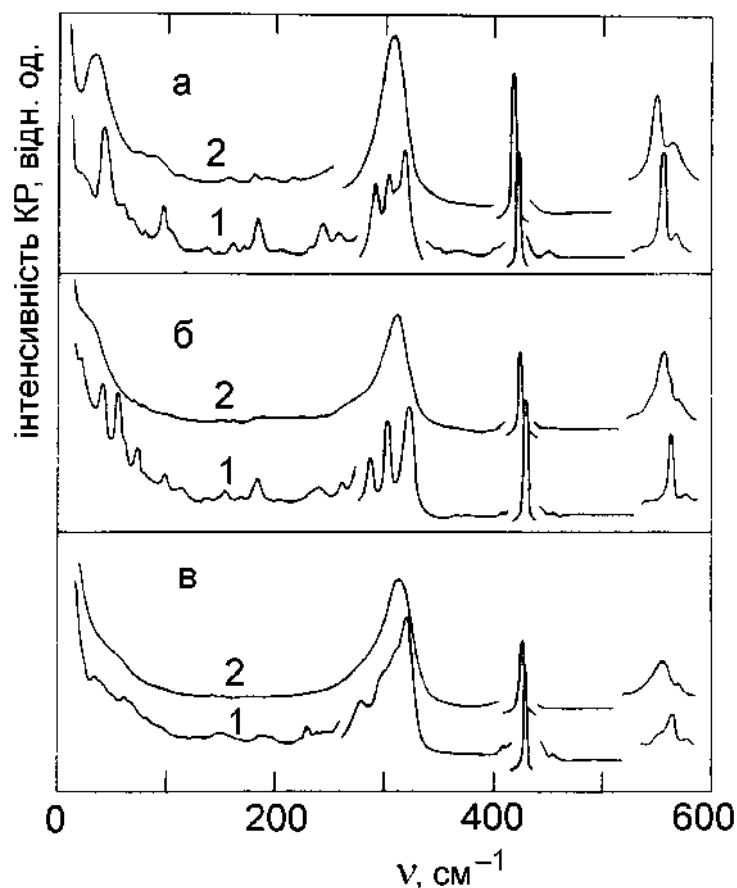


Рис.1.11. Неполаризовані спектри раманівського розсіювання світла кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (а), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (б) та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (в) при 77 К (1) та 295 К (2) [89].

1.4.2. Край оптичного поглинання в суперіонних кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

Край оптичного поглинання кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ досліджувався в роботах [81, 92]. В кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ при низьких рівнях поглинання він формується непрямыми електрон-фононним переходами, тоді як при високих – спостерігаються смуги зв'язаних та вільних екситонів при температурах нижче суперіонного ФП, які з ростом температури зазнають значних змін [81]. При переході в суперіонний стан відбувається не тільки зміна екситонної структури, але й поява експоненціальних ділянок на довгохвильовому краю

поглинання (рис. 1.12 та 1.13). При $T > T_1$ для кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ температурна поведінка експоненціальних ділянок описується правилом Урбаха [93].

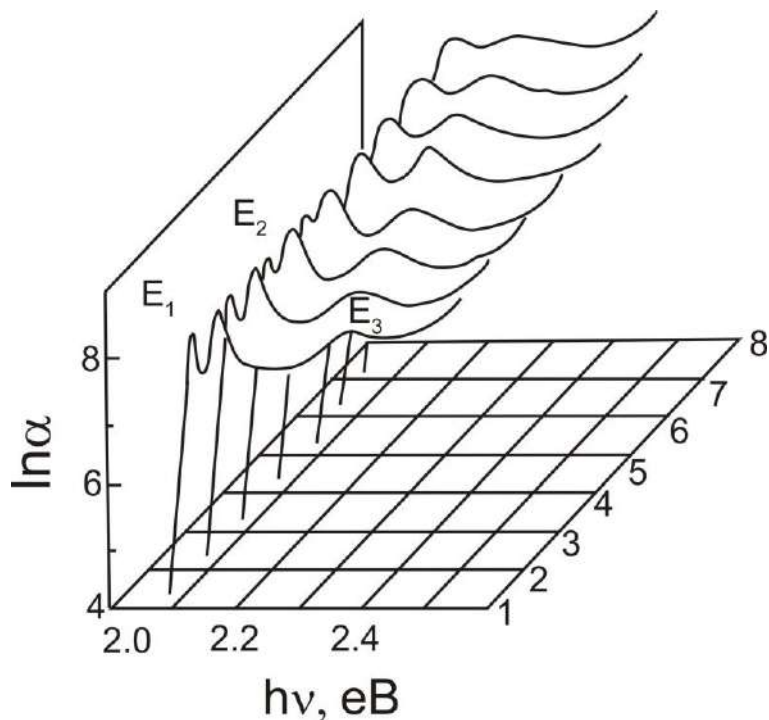


Рис.1.12. Спектри краю поглинання кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ при різних температурах: 77 (1), 205 (2), 125 (3), 145 (4), 165 (5), 225 (6), 265 (7), 305 К (8) [54].

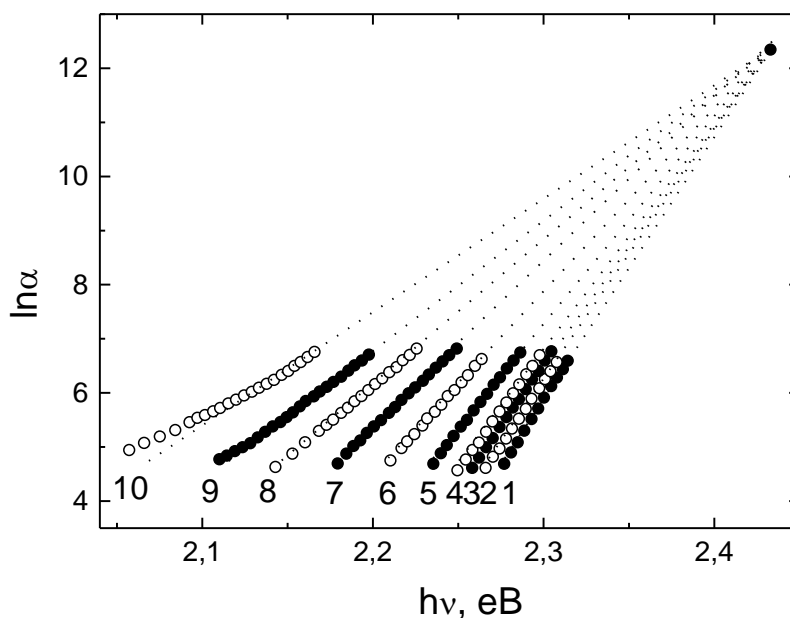


Рис.1.13. Спектри краю поглинання кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ при різних температурах: 204 (1), 227 (2), 248 (3), 265 (4), 295 (5), 335 (6), 375 (7), 415 (8), 455 (9), 505 К (10) [54].

1.4.3. Рефрактометричні та двозаломлюючі властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. На рис. 1.14 наведено дисперсійні залежності показників заломлення кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ [94]. В області 3–7 мкм спостерігається слабка дисперсія, яка збільшується при підході до краю поглинання.

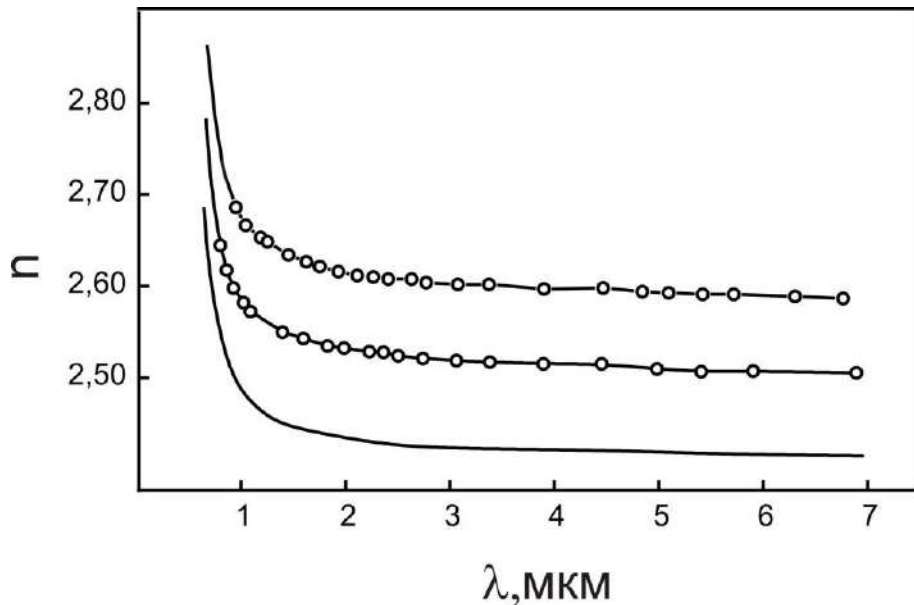


Рис.1.14. Дисперсійні залежності показників заломлення кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (2) та $\text{Cu}_{6.28}\text{PS}_5\text{Cl}$ (3). Експериментальні значення наведено кільцями, розрахункові – суцільними лініями [94].

Дисперсійні залежності показника заломлення добре описуються на основі його взаємозв'язку з шириною оптичної псевдощілини E_g^* та енергією плазмових коливань валентних електронів E_{pv} як

$$L(h\nu) \equiv \frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu) + 2}{n^2(h\nu) - 1} = \left(\frac{\eta_s}{2} \right)^s \left(1 + \frac{E_g^*}{E_{pv}} \right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s} \right)^s, \quad (1.3)$$

де $s=2$ для середньої та $s=3$ для високоенергетичної частин області прозорості, η_s та E_s – підгоночні параметри. Енергія плазмових коливань валентних електронів E_{pv} визначається як [95, 96]

$$E_{pv} = 28.82 \sqrt{\frac{n_v \rho}{\mu}} \text{ (eV)}, \quad (1.4)$$

де n_v – число валентних електронів на формульну одиницю, ρ – густина, μ

Висновки до розділу 1

1. Представлено короткий огляд науково-технічної літератури з загальних фізичних властивостей суперіонних провідників та напрямків їх практичного застосування.

2. Проаналізовано кристалічну структуру $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, а також електричні, діелектричні та термодинамічні властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

3. Розглянуто оптичні властивості суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, а саме раманівське розсіювання світла, край оптичного поглинання та дисперсію показників заломлення.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методики вирощування кристалів та приготування композитів на їх основі

2.1.1. Синтез та вирощування $\text{Cu}_6\text{MS}_5\text{I}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$). Синтез сполук $\text{Cu}_6\text{MS}_5\text{I}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$) проводили у двозонній трубчатій електричній печі опору. Регулювання і контроль температури проводили за допомогою хромель-алюмелевої термопари та електронної регулюючої системи РИФ-101. Розраховану кількість вихідних речовин зважували на аналітичних терезах WA-21 з точністю до 2×10^{-7} кг. Для синтезу та вирощування кристалів використовували мідь марки М-000, фосфор В-3, сірку Ос.Ч. 15-3 та попередньо синтезовані As_2S_3 та CuI . Необхідні кількості вихідних речовин завантажували в кварцові ампули, відкачували до 0.13 Па і запаювали.

Режим синтезу включав такі етапи:

- нагрівання з швидкістю 50 К/год до 723 К, витримка при цій температурі 24 год (для максимального зв'язування сірки і фосфору купрумом);
- нагрівання з швидкістю 50 К/год до 1013 К (для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$) та до 883 К (для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$), а потім витримка при цій температурі 120 год;
- охолодження до кімнатної температури з швидкістю 100 К/год.

Під час синтезу температура у верхній зоні печі підтримувалася на 50 К вище за температуру нижньої зони для того, щоб уникнути рознесення шихти всередині ампули.

Ідентифікацію сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ проводили методами ДТА та РФА (ДРОН-3, θ - $2\theta^\circ$ метод сканування, кут Брегга $2\theta = 10 - 60^\circ$, CuK_α Ni-фільтр), а також денсиметричним методом. Результати ДТА сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (рис.2.1) вказують на наявність двох ендоефектів на кривій нагрівання при 1247 К і 1288 ± 5 К для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та 958 К і 984 ± 5 К для

$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: перший відповідає інконгруентному плавленню сполуки по перитектичній реакції, а другий – ліквідусу.

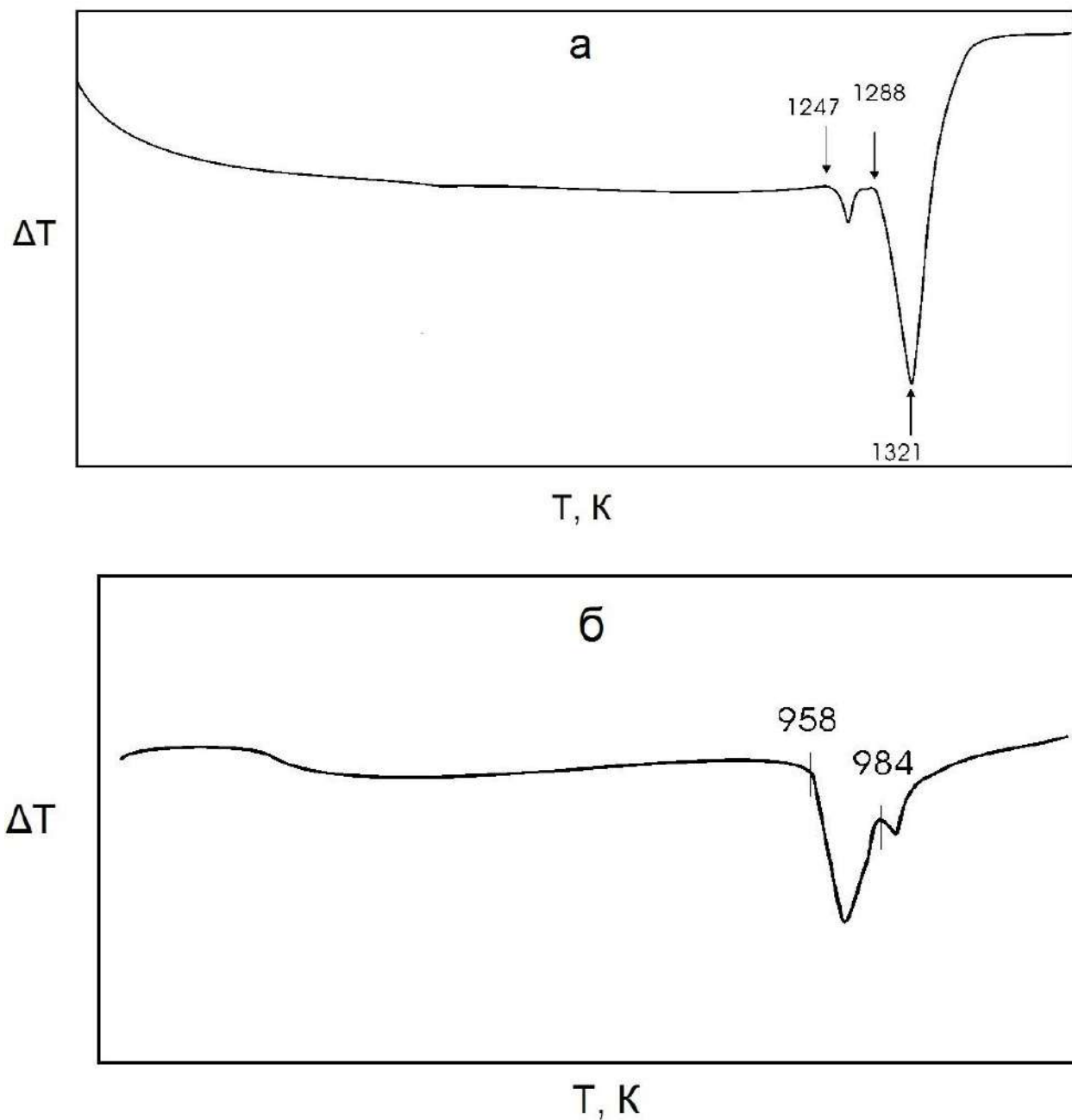


Рис.2.1. Термограми сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (а) та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (б).

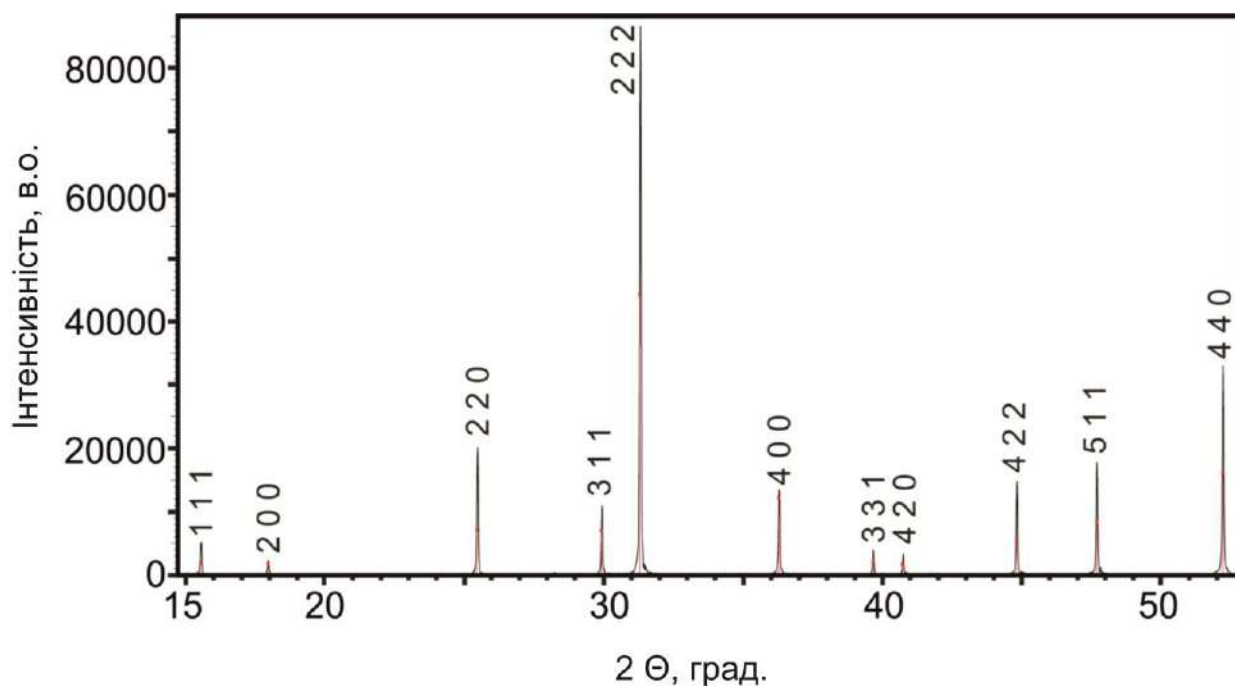


Рис.2.2. Дифрактограма кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при кімнатній температурі. Цифри над піками - індекси Міллера (hkl).

Кристали $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ були вирощені з використанням методу хімічних транспортних реакцій (ХТР) у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах довжиною 160-180 мм та діаметром 20-22 мм з використанням у ролі носія попередньо синтезованого купрум(I) йодиду (CuI) з розрахунку 20 мг/см³ вільного об'єму ампули. Синтез шихти та вирощування кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ було проведено в одному технологічному циклі у двозонній трубчатій печі опору. Після проведення синтезу, за описаною вище методикою, проводилася зміну температурного режиму, у результаті чого температура у вільному кінці ампули (зона росту) була на 40–50 К нижчою за температуру у зоні випаровування. Оптимальними умовами вирощування виявилися такі: температура 893 К в зоні випаровування та 853 К в зоні кристалізації, час вирощування кристалів - 300–360 годин. При цих умовах методом ХТР було одержано кристали ізометричного габітусу з напівметалевим блиском розміром до 4×5×2 мм³.

2.1.2. Синтез та вирощування твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. У зв'язку з тим, що сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ мають інконгруентний характер плавлення, синтези сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ проводили методом твердофазних реакцій по модифікованій методиці, розробленій для синтезу тернарних сполук з інконгруентним характером плавлення [97]. Сплави синтезували прямим однотемпературним методом з тетрарних сполук. Одержані попередньо $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ розтирали в порошок у агатовій ступці. Розраховану кількість вихідних речовин (з розрахунку 3.000 г на склад) зважували на аналітичних терезах з точністю до $2 \cdot 10^{-7}$ кг, завантажували в кварцові ампули, ретельно перемішували, відкачували до 0.13 Па і запаювали.

Синтез сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ проводився наступним чином. На початковому етапі температуру підвищували з швидкістю 50 К/год до 923 К. При цій температурі робили витримку протягом 120 годин. Охолодження до кімнатної температури проводили з швидкістю 100 К/год. З метою гомогенізації після охолодження спечені взірці перетирали у агатовій ступці, повторно завантажували в ампули, відкачували до 0.13 Па і запаювали. Потім повторювали цикл твердофазного синтезу: нагрів – 50 К/год до 1023 К, витримка – 72 год, охолодження – 50 К/год до кімнатної температури.

Кристали твердих розчинів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ вирощувалися методом ХТР у поєднанні з синтезом у єдиному технологічному циклі у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах довжиною 160 – 180 мм та діаметром 20 – 22 мм. Процес вирощування кристалів включав ступінчастий нагрів вакуумованих кварцових ампул, що містять вихідні компоненти у необхідному стехіометричному співвідношенні, до максимальної температури (923 К) і витримку при цій же температурі протягом 24 годин та подальше вирощування кристалів. У ролі транспортуючого агента використовували CuI з розрахунку 20 мг/см³ вільного об'єму ампули.

Завантажену ампулу поміщали у горизонтальну трубчасту двозонну піч опору з електронним контролем та регулюванням температури. Ампулу нагрівали зі швидкістю 100 К/год до 673 К, витримували при цій температурі

24 год; потім нагрівали зі швидкістю 50 К/год до 773 К, витримували при цій температурі 14-16 год; далі нагрівали зі швидкістю 50 К/год до 923 К, і витримували при цій температурі 24 год. Під час синтезу температуру у зоні, де знаходився вільний кінець ампули, підтримували на 40 – 50 К вищою за температуру, де знаходилася шихта для синтезу.

Після проведення синтезу змінювали температурний режим так, щоб температура у зоні росту була на 40 – 50 К нижчою за температуру в зоні синтезу. Оптимальними умовами вирощування виявилися такі: температура 893 - 923 К у зоні випаровування та 853 - 873 К у зоні росту, час вирощування кристалів складав 300 – 360 годин. При цих умовах методом ХТР було одержано кристали ізометричного габітусу з напівметалевим блиском розміром до $4 \times 5 \times 2$ мм³. Таким чином, було вирощено кристали твердих розчинів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ з вмістом 10, 20, 50, 80, 90 мол. % $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

Контроль складу вирощуваних кристалів здійснювався методами хімічного аналізу, а для визначення основних компонентів підбиралися відповідні методики [98, 99]. Для визначення міді [98] використовували методику титрування розчином трилону Б з індикатором ПАН (І-/2-піріділазо/-нафтол), а також екстраційно-фотометричну методику визначення міді у вигляді іонних асоціатів її хлоридних комплексів з основним барвником. Визначення фосфору [99] ґрунтувалося на фотометруванні жовтої фосфоромолібденової гетерополікислоти, визначення сульфору проводили титруванням у вигляді сульфат-іонів хлоридом барію у водно-ацетоновому розчині з участю металоіндикатора – нітрохромазо. В основу методики визначення йоду [100] покладено екстракційне виділення в елементарній формі з послідуочим фотометруванням органічного шару.

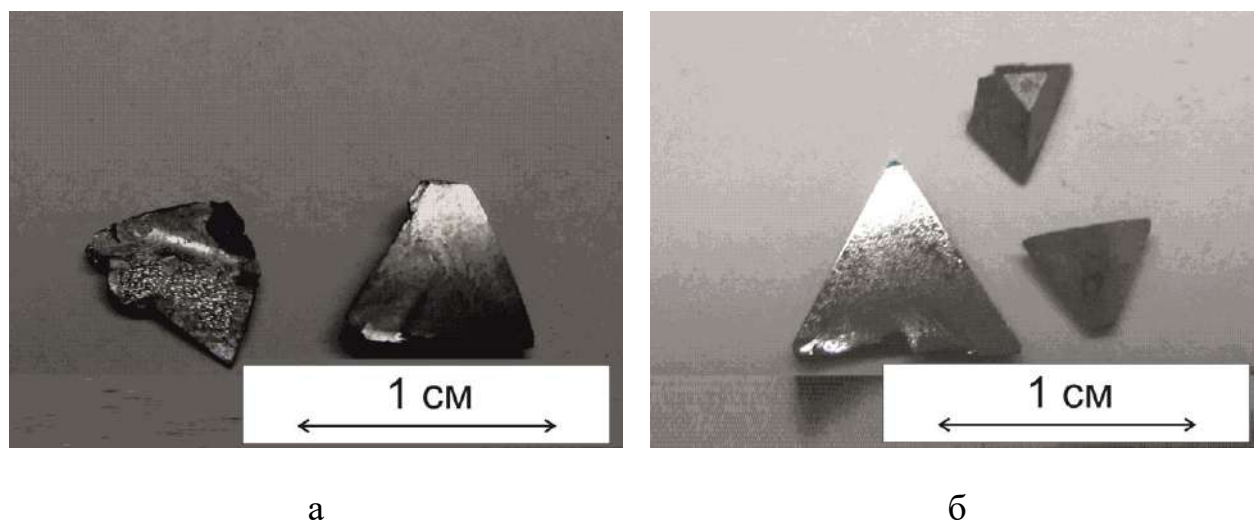


Рис.2.3. Кристали твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$: $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.1}\text{As}_{0.9})\text{S}_5\text{I}$ (а), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$ (б).

Однофазність одержаних кристалів підтвердив рентгенівський фазовий аналіз. Параметри комірки, розраховані з дифрактограм для кристалів твердих розчинів, практично співпадають з даними для сплавів того ж складу, одержаних методом твердофазного синтезу.

2.1.3. Приготування композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Композити на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ були отримані шляхом змішування мікрокристалічного порошку, середній розмір частинок якого становив 50 мкм, з спиртовим розчином полівінілацетату (ПВА). Мікрокристалічні порошки були отримані шляхом подрібнення в агатовій ступці. Перемішування проводили механічним способом у вологому середовищі при кімнатній температурі; мікрокристалічний порошок та розчин ПВА були змішані у пропорції 90 до 10 мас.%, відповідно. Після змішування таблетовані форми діаметром 8 мм та товщиною 0.2-2 мм були пресовані при 150 МПа з підготовлених в'язких зразків. Пресовані зразки сушили при кімнатній температурі протягом 15 годин.

Спиртовий розчин полівінілацетату був обраний з тієї причини, що електропровідність композитів з ПВА у ролі добавки порівнювана з електропровідністю полікристалічних зразків [73]. Крім того, проведені в

роботі [73] дослідження показали, що температура ФП у композитах з ПВА відповідає температурі ФП у кристалі.

2.2. Методика структурних досліджень

Дослідження спектрів рентгенівської дифракції проводилися при кімнатній температурі за допомогою дифрактометра ДРОН-3 (рис.2.4). При цьому використовувався звичайний θ - 2θ метод сканування (кут Брегга складав $2\theta \cong 10$ - 60° ; випромінювання CuK_α , відфільтроване нікелем).

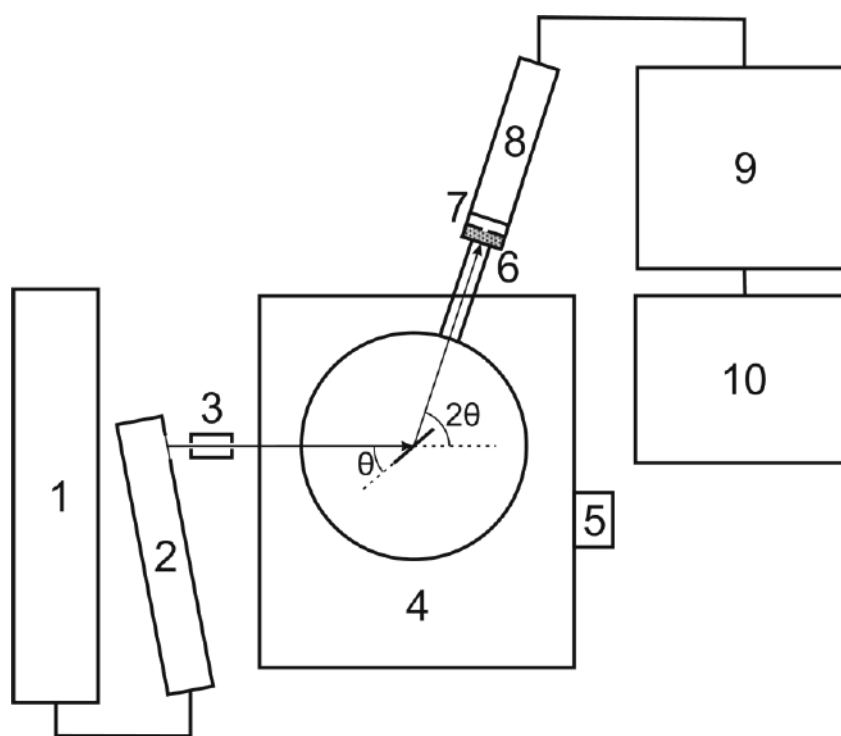


Рис.2.4. Дифрактометр ДРОН-3: 1 – високовольтний блок живлення рентгенівської трубки; 2 – рентгенівська трубка з мідним катодом; 3 – вихідна щілина; 4 – гоніометр ГУР-5; 5 – електричний двигун змінного струму; 6 – нікелевий фільтр для CuK_α випромінювання; 7 – вхідна щілина; 8 – сцинтиляційний блок реєстрації рентгенівського випромінювання; 9 – підсилювач-дискримінатор; 10 – ПК для автоматизованого збору експериментальних даних.

На рис.2.5 наведено дифрактограми сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, які були проіндексовані в гранецентрований кубічний комірці $\text{F}\bar{4}3\text{m}$. Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ вказують на те, що в системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів.

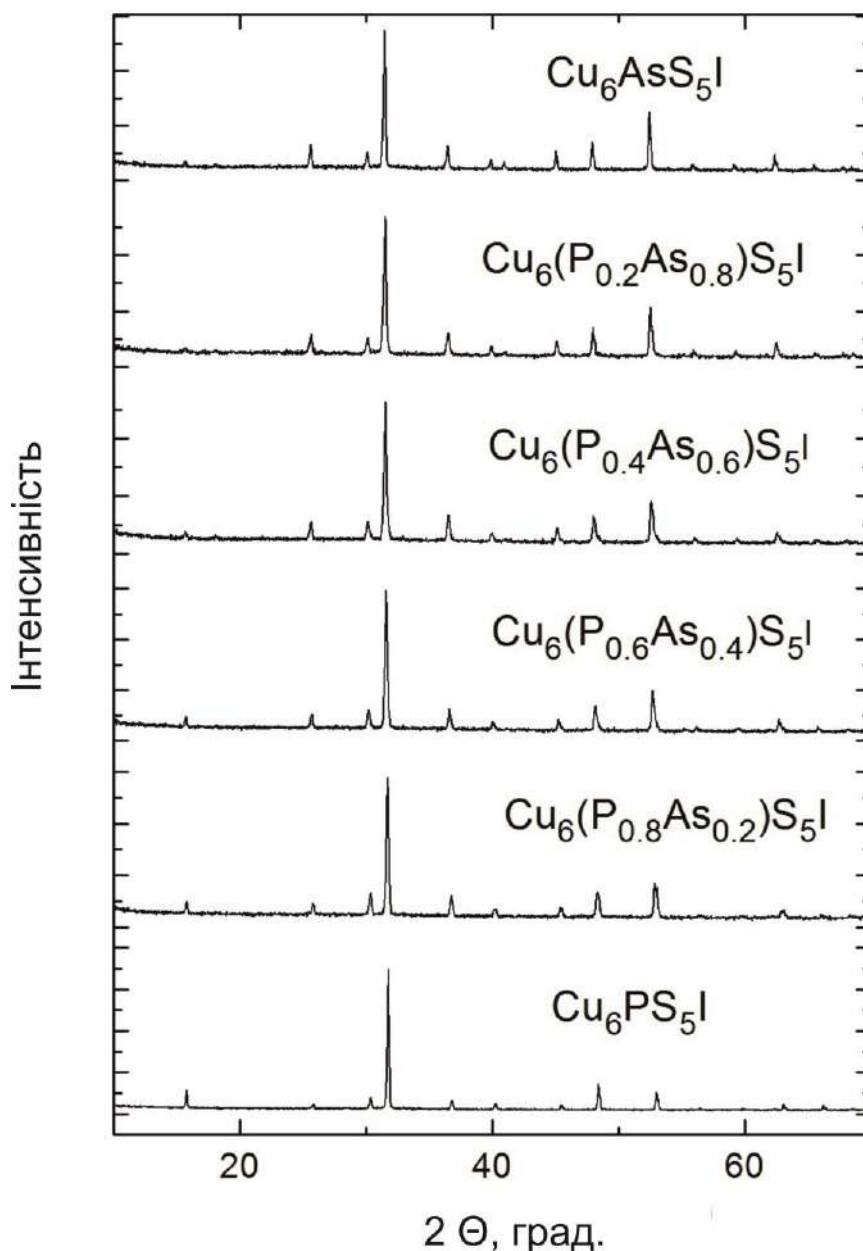


Рис.2.5. Дифрактограми сполук твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

За результатами РФА проведено розрахунки параметрів ґратки сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ з $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ (рис.2.6). На рис.2.7 наведено концентраційні залежності об'єму елементарної комірки та густини твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

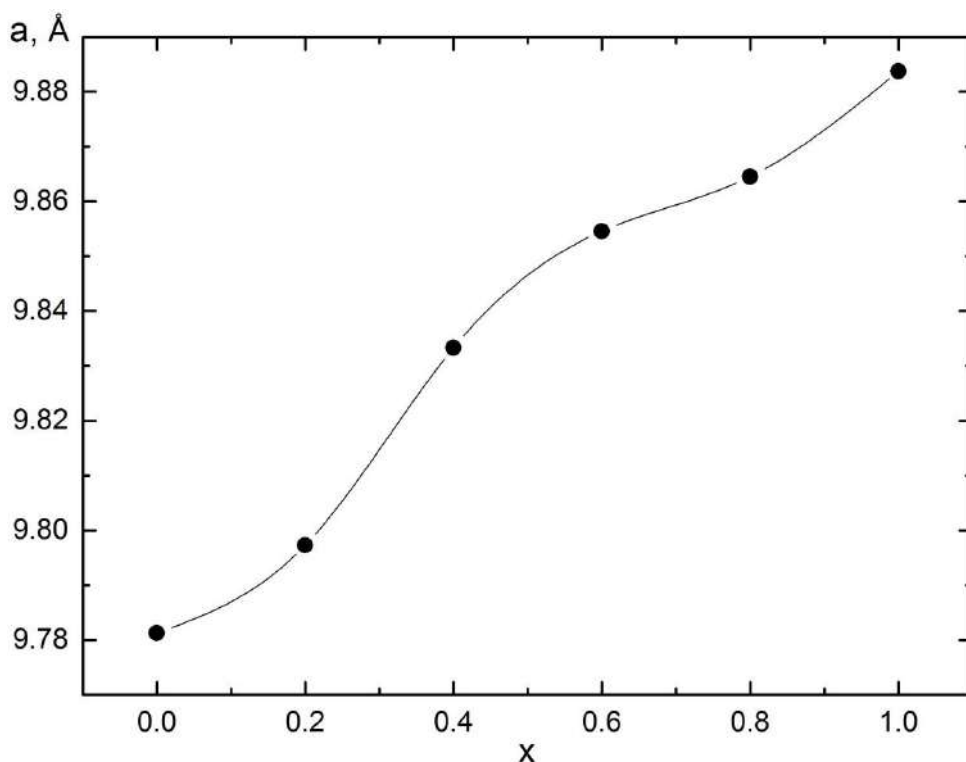


Рис.2.6. Концентраційна залежність параметра ґратки твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Концентраційна залежність параметра ґратки для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ має нелінійний характер, причому з позитивним (для $x=0.2\div 0.8$) відхиленнями від закону Вегарда. Відповідні особливості у вказаній концентраційній області спостерігаються на концентраційних залежностях об'єму елементарної комірки та густини твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Спостережувані відхилення від лінійності свідчать про складну структурну перебудову аніонного каркасу, яке викликає відповідні зміни в катіонній підґратці твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

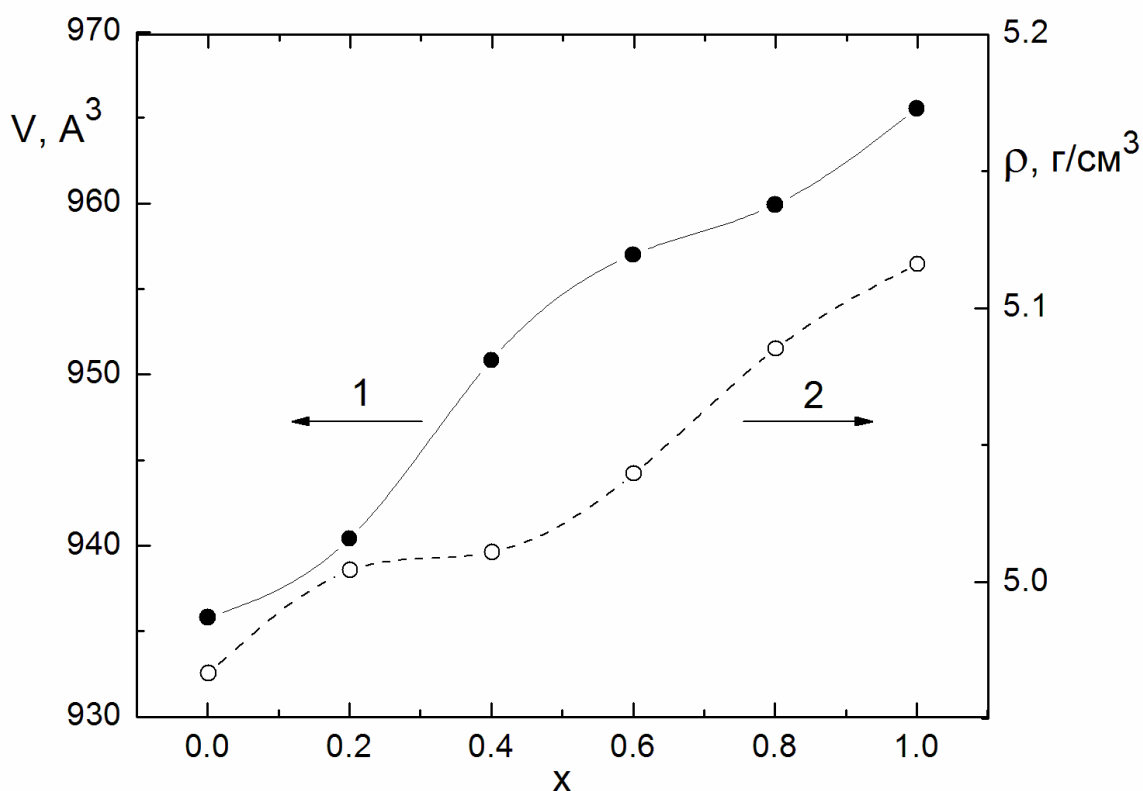


Рис.2.7. Концентраційні залежності об'єму елементарної комірки (1) та густини (2) твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

За результатами ДТА та РФА було побудовано діаграму стану системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ [101], яка наведена на рис.2.8. Дана система є політермічним перетином системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{As}_2\text{S}_5$. Діаграма стану характеризується утворенням необмежених α -твердих розчинів на основі обох сполук (І-ий тип за Розебомом).

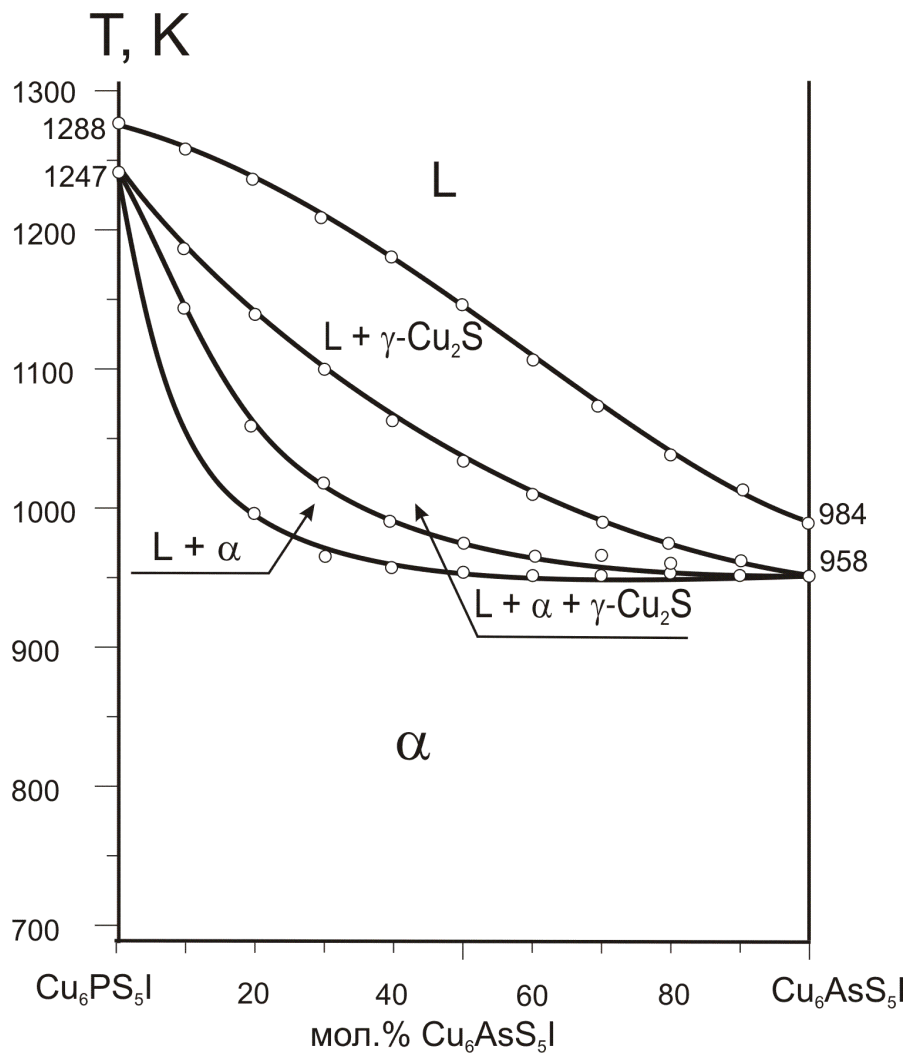


Рис.2.8. Діаграма стану системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

Вище 958 К проявляється неквазібінарність системи. В інтервалі температур 958 – 1247 К протікає перитектична реакція



Діаграму стану системи можна розділити на такі поля:

L – рідкий розплав;

$L + \text{Cu}_2\text{S}$ – двофазна область співіснування рідини і високотемпературної γ -модифікації Cu_2S [102];

$L + \alpha + \text{Cu}_2\text{S}$ – трьохфазна область співіснування рідини розплаву + кристали вторинної кристалізації γ -модифікації Cu_2S та α -твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$;

$L + \alpha$ – двохфазна область співіснування розплаву + кристали α -твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$;

α – однофазна область, де α -твердий розчин $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$; знаходиться у твердому стані.

Утворення неперервного ряду твердих розчинів у результаті катіон-катіонного заміщення у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, можна пояснити тим, що вихідні сполуки кристалізуються в комірках одного структурного типу $F\bar{4}3m$ з близькими геометричними параметрами. Близькість ковалентних радіусів фосфору та арсену (1.10 \AA та 1.21 \AA , відповідно), кристалохімічних іонних радіусів (за Бокієм і Беловим) фосфору ($R_i(\text{P}^{5+}) = 0.92 \text{ \AA}$) та арсену ($R_i(\text{As}^{5+}) = 1.00 \text{ \AA}$) [103], будови валентної електронної оболонки дозволяє їм необмежено замінювати один одного в катіонній підгратці структури аргіродиту [69]. Збільшення параметра ґратки у твердих розчинах $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$ при заміні фосфору на арсен у катіонній підгратці пояснюється збільшенням ковалентно-металевої і зменшенням іонно-ковалентної складової хімічного зв'язку, а монотонний характер цієї зміни підтверджує факт утворення твердих розчинів катіон-катіонного заміщення.

Однофазність одержаних кристалів підтвердив рентгенівський фазовий аналіз. Параметри ґратки, розраховані з дифрактограм для кристалів твердих розчинів, практично співпадають з даними для сплавів того ж складу, одержаних методом твердофазного синтезу (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Параметри ґратки сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

№	Склад, мол.% $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	Параметр ґратки a , Å (крист.)	Параметр ґратки a , Å (синтез)
1	100	9,790	9.78124
3	80	9,820	9.7973
5	60	9.848	9.83333
7	40	9,872	9.85456
9	20	9,893	9.86455
11	0	9,907	9.88372

2.3. Методики оптичних досліджень

2.3.1. Дослідження раманівського розсіювання світла проводилися при кімнатній температурі з використанням спектрометра Horiba LabRAM HR800, обладнаного CCD-камерою. Збудження забезпечувалося твердотільним лазером Cobolt Fandango з довжиною хвилі $\lambda_{\text{exc}} = 514.7$ нм. Спектральне розділення було кращим, ніж 2.5 cm^{-1} .

2.3.2. Для оптичних досліджень спектрів поглинання використовувався дифракційний монохроматор МДР-3 (рис. 2.9), що дозволило вимірювати коефіцієнти пропускання та відбивання світла у монохроматичному випромінюванні. Виділюваний спектральний інтервал становив близько 1 Å , що відповідає виділюваному енергетичному інтервалу $5 \times 10^{-4} \text{ eV}$. Для низькотемпературних досліджень застосовувався кріостат "УТРЕКС"; температура контролювалася за допомогою мідь-константанової термопари та компаратора напруг Р3003. У ролі джерела випромінювання використовувалася галогенова лампа розжарювання, а в ролі приймача випромінювання – фотоелектронний помножувач (ФЕП).

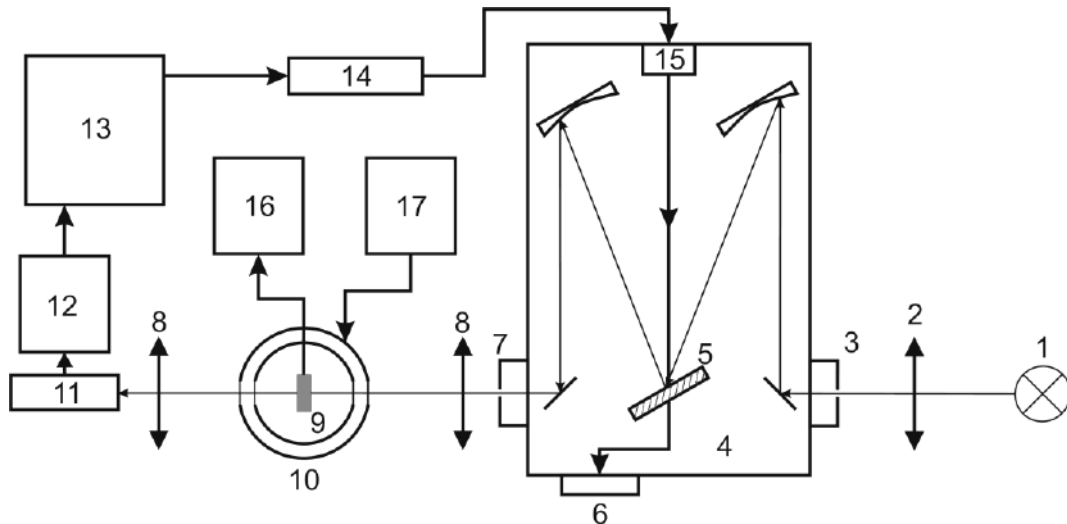


Рис.2.9. Принципова схема експериментальної установки для оптичних досліджень: 1 – джерело світла; 2 – конденсор; 3 – вхідна щілина монохроматора; 4 – монохроматор МДР-3; 5 – дифракційна ґратка; 6 – шкала монохроматора; 7 – вихідна щілина монохроматора; 8 – фокусуючі лінзи; 9 – досліджуваний зразок у кріостаті; 10 – кріостат типу УТРЕКС; 11 – фотодетектор на основі ФЕП або напівпровідникового фотодіода; 12 – підсилювач ФЕП або фотодіода; 13 – ПК з вимірювальною платою; 14 – контролер крокового двигуна; 15 – кроковий двигун; 16 – компаратор Р3003 для контролю температури в кріостаті (високотемпературної кювети); 17 – блок керування нагрівом/охолодженням.

Значення коефіцієнта поглинання α розраховувалися на основі експериментальних значень коефіцієнта пропускання T та відбивної здатності r за відомою формулою [67]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-r)^2 + \sqrt{(1-r)^4 + 4T^2 r^2}}{2T} \right], \quad (2.1)$$

де d – товщина зразка. Відносна похибка у визначенні коефіцієнта поглинання $\Delta\alpha/\alpha$ не перевищувала 10% при $0.3 \leq \alpha d \leq 3$ [104].

Температурні ізоабсорбційні дослідження полягали у вимірюванні енергетичного положення краю поглинання при різних температурах і фіксованих значеннях коефіцієнта поглинання α .

2.4. Методика електричних досліджень

Високочастотні дослідження електричних властивостей матеріалів зі швидким іонним транспортом надають унікальну інформацію про поляризаційні явища і релаксаційні процеси у таких системах. Релаксаційні процеси у ТЕ проявляються в частотній дисперсії чотирьох параметрів: комплексної електропровідності ($\tilde{\sigma} = \sigma' + i\sigma''$), діелектричної проникності ($\tilde{\varepsilon} = i\omega\tilde{\sigma}$), імпедансу $\tilde{Z} = 1/\tilde{\sigma}$ і електричного модуля $\tilde{M} = 1/\tilde{\varepsilon}$, так само як і у температурних залежностях цих параметрів [105].

Спектроскопічні дослідження імпедансу суперіонних кристалів проводились на фізичному факультеті Вільнюського університету (Литва) методом, що ґрунтується на вимірюванні амплітуди і фази коефіцієнта пропускання в коаксіальному хвилеводі із зразком, який включає визначення імпедансу, електропровідності, діелектричної проникності та електричного модуля [105].

Схему експериментальної установки для вимірювання електричних параметрів матеріалів наведено на рис.2.10. Частина коаксіальної лінії використовується як тримач для зразка (рис. 2.10б). Частотно-відкликовий аналізатор вимірює коефіцієнт пропускання коаксіального хвилеводу, в який поміщено зразок. Імпеданс досліджуваного зразка визначається за формулою

$$Z_s = Z' - iZ'' = \frac{1}{i\omega C_s} = \frac{1}{i\omega(A_2(C_1 - C_{01} + C_0)) + C_{0s} - C_0}, \quad (2.2)$$

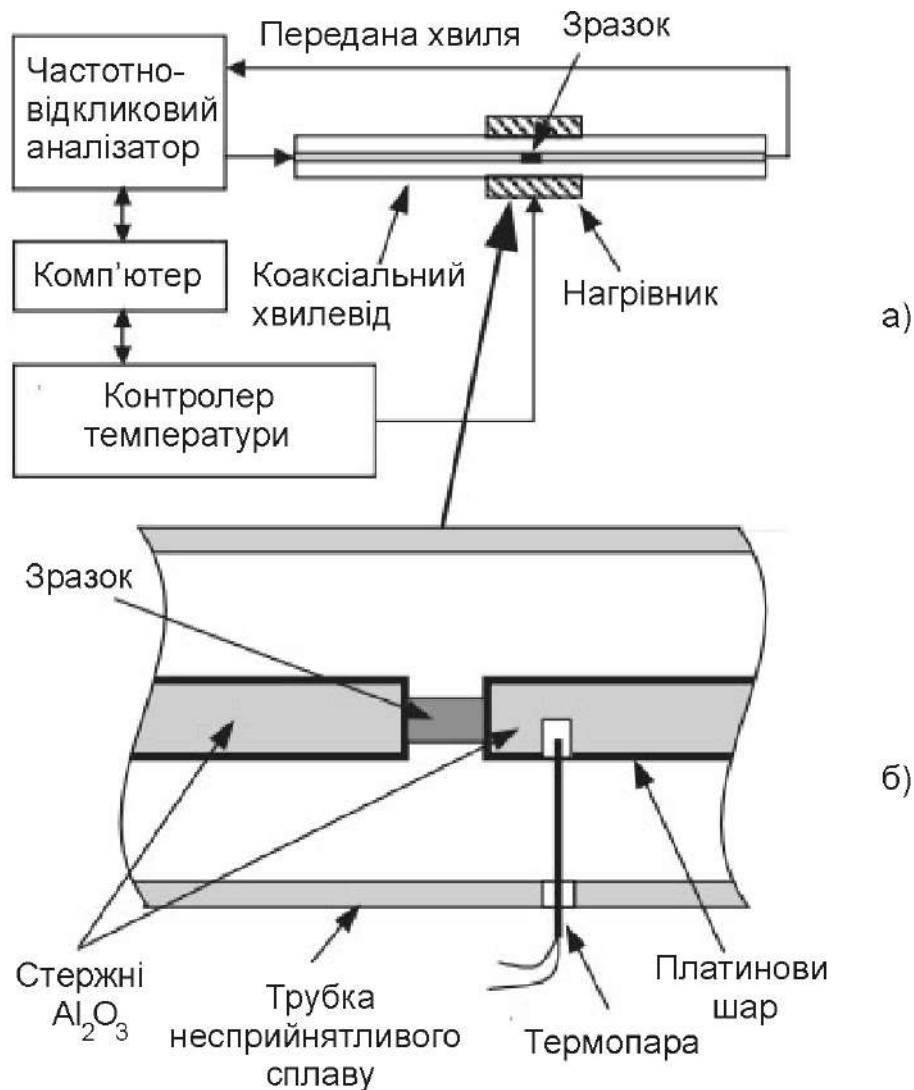


Рис.2.10. Принципова схема експериментальної установки, для дослідження електричних параметрів зразків [105].

де

$$C_0 = \frac{A_1(C_1 - C_{01}) + C_{02} - C_2}{1 - A_1}, \quad (2.3)$$

C_s – ємність зразка, C_{0s} – геометрична ємність зразка з відносною діелектричною проникністю $\epsilon=1$, C_1 та C_2 – ємності калібрувальних зразків, C_{01}

та C_{02} – геометричні ємності калібрувальних зразків. Параметри A_1 та A_2 визначаються як

$$A_1 = \frac{T_0/T_1 - 1}{T_0/T_2 - 1}, \quad A_2 = \frac{T_0/T_1 - 1}{T_0/T_x - 1} \quad (2.4)$$

де T_x ; T_1 , T_2 ; T_0 – коефіцієнти пропускання в коаксіальному хвилеводі із зразком; з калібрувальними зразками; при відсутності зразка, відповідно. Похибку у визначенні імпеданса (при $Z' > 100$ Ом) можна розрахувати за формулами:

$$\frac{dZ'}{Z'} = 0,025 + \frac{0,09}{\tan \delta}, \quad \frac{dZ''}{Z''} = 0,025 + 0,09 \cdot \tan \delta, \quad (2.5)$$

де $\tan \delta = Z'/Z''$. Вимірювання температури здійснюється термopарою К-типу, а контроль за нею - контролером температури. Зразки для електричних вимірювань виготовляються у формі таблеток діаметром до 3.5 мм та довжиною до 1.5 мм, на які наносилися платинові, срібні або золоті електроди [105].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Описано методики синтезу сполук, вирощування кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та приготування композитів на їх основі.
2. Описано основні методики структурних (дифракція рентгенівських променів), оптичних (раманівського розсіювання світла та оптичного поглинання) та електричних досліджень аргіродитів.

3. Проведено рентгеноструктурні дослідження твердих розчинів у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ вказують на те, що в системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів, які кристалізуються в гранецентрованій кубічній комірці $F\bar{4}3m$.

4. Виявлено, що концентраційна залежність параметра ґратки для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ має нелінійний характер, причому з позитивним (для $x=0.2\div 0.8$) відхиленнями від закону Вегарда. Спостережувані відхилення від лінійності свідчить про складну структурну перебудову аніонного каркасу, яке викликає відповідні зміни в катіонній підґратці твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

5. З'ясовано, що збільшення параметра ґратки у твердих розчинах $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$ при заміні фосфору на арсен у катіонній підґратці пов'язане зі збільшенням ковалентно-металевої і зменшенням іонно-ковалентної складової хімічного зв'язку, а монотонний характер цієї зміни підтверджує факт утворення твердих розчинів катіон-катіонного заміщення.

6. За результатами диференціально термічного та рентгенівського фазового аналізів було побудовано діаграму стану системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ і встановлено, що вона є політермічним перетином системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuI}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{As}_2\text{S}_5$. Діаграма стану характеризується утворенням необмежених α -твердих розчинів на основі обох сполук (I-ий тип за Розебомом).

7. Встановлено однофазність одержаних кристалів за допомогою рентгенівського фазового аналізу. Параметри ґратки, розраховані з дифрактограм для кристалів твердих розчинів, практично співпадають з даними для сплавів того ж складу, одержаних методом твердофазного синтезу.

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В КРИСТАЛАХ $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$

3.1. Структурні дослідження кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі

Моделювання кристалічної структури $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ проводилося з використанням програми EXPO 2014 [106, 107], візуалізація з допомогою програми VESTA 3.4.4 [3].

Основою аніонного каркасу структур $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (рис.3.1а), $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (рис.3.2а) та твердих розчинів на їх основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ (рис.3.3) складають тетраедри $[\text{PS}_4]$, $[\text{AsS}_4]$ та $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$, відповідно (рис.3.3б). В середині та на гранях тетраедрів $[\text{S}_3\text{I}]$ та $[\text{SI}_4]$ координовані атоми купруму, які відповідають за іонну провідність.

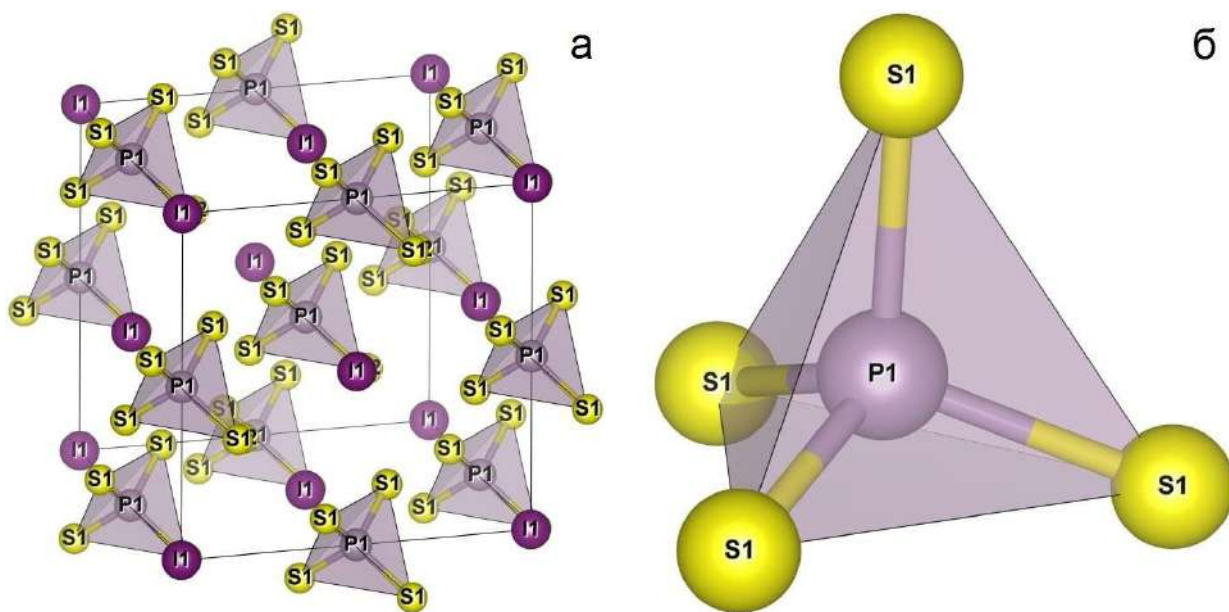


Рис. 3.1. Елементарна комірка (а) та тетраедр $[\text{PS}_4]$ (б) у структурі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

У структурі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ тетраедр $[\text{PS}_4]$ (рис.3.1б) є симетричним (абсолютно центральне розміщення Р), довжини зв'язків Р-С складають 2.108 \AA , відстані S-S рівні 3.442 \AA , а об'єм тетраедра становить 4.80 \AA^3 .

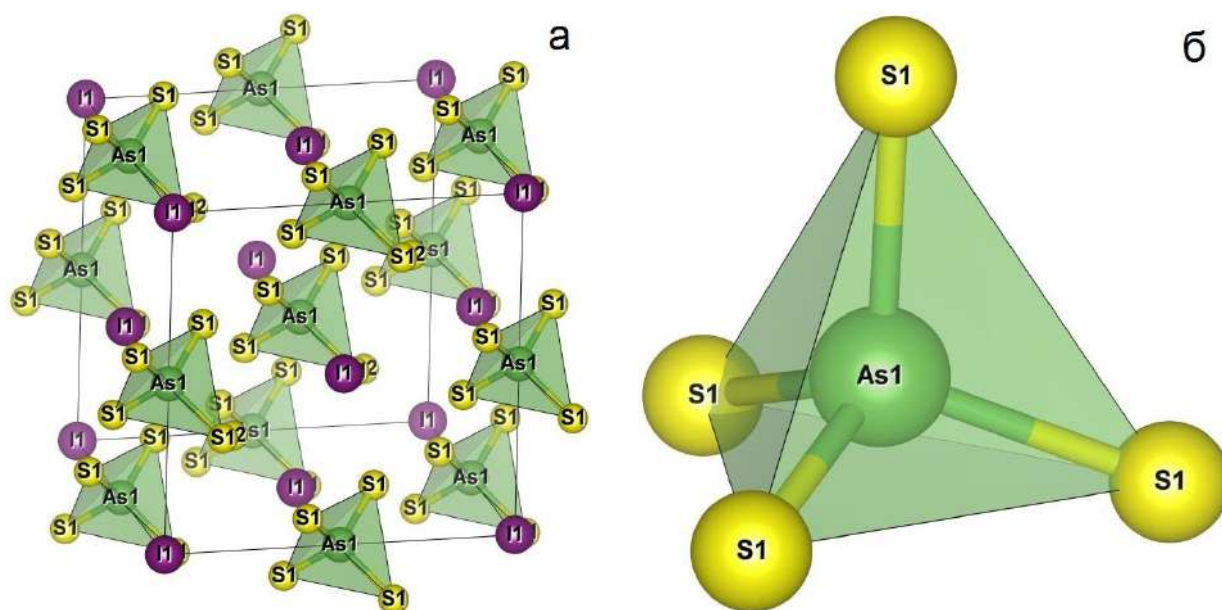
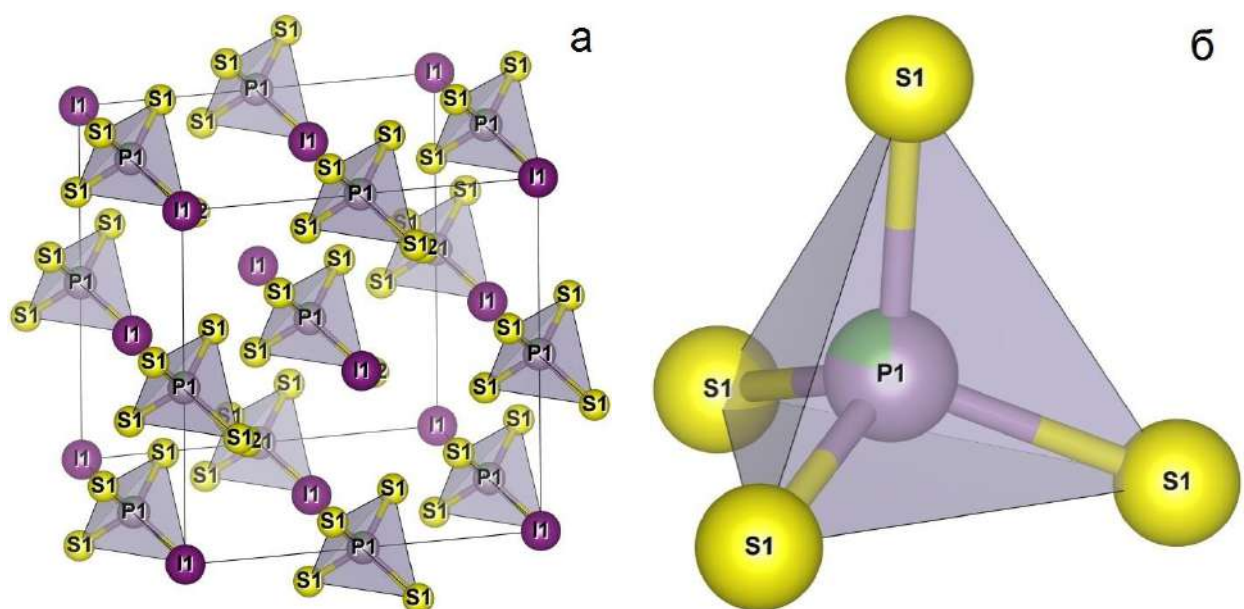


Рис. 3.2. Елементарна комірка (а) та тетраедр $[\text{AsS}_4]$ (б) у структурі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

У структурі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ тетраедр $[\text{AsS}_4]$ (рис.3.2б) також є симетричним, довжини зв'язків As-S складають 2.147 \AA , відстані S-S рівні 3.506 \AA , а об'єм тетраедра становить 5.08 \AA^3 .



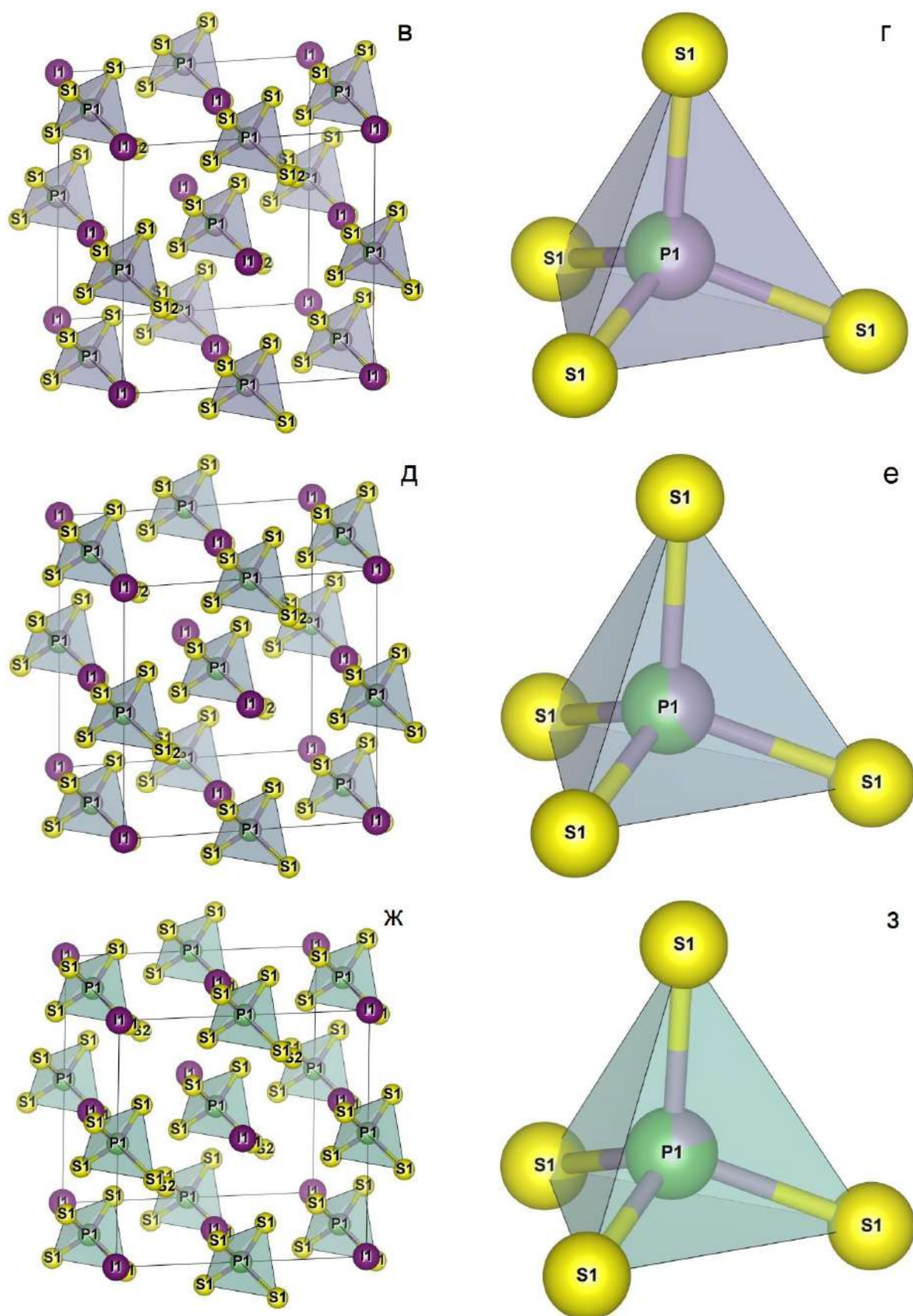


Рис. 3.3. Елементарна комірка (а, в, д, ж) та тетраедри $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ (б, г, г, з) у структурі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$: $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$ (а, б), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$ (в, г), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ (д, е) та $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$ (ж, з).

Так як і для індивідуальних сполук, під час утворення твердих розчинів тетраедри $[P(As)S_4]$ зберігають свою симетричність (рис. 3.3). Довжини зв'язків $P(As)-S$, відстані $S-S$ та об'єм тетраедрів для твердих розчинів $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Довжини зв'язків $P(As)-S$, відстані $S-S$, об'єм тетраедрів та параметри ґратки для Cu_6PS_5I , Cu_6AsS_5I та твердих розчинів на їх основі $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$

Склад	$P(As)-S$, Å	$S-S$, Å	V_{tet} , Å ³	a , Å
Cu_6PS_5I	2.108	3.442	4.80	9.78124
$Cu_6(P_{0.8}As_{0.2})S_5I$	2.024	3.306	4.26	9.79730
$Cu_6(P_{0.6}As_{0.4})S_5I$	2.075	3.388	4.58	9.83333
$Cu_6(P_{0.4}As_{0.6})S_5I$	2.077	3.392	4.60	9.85456
$Cu_6(P_{0.2}As_{0.8})S_5I$	2.059	3.362	4.48	9.86455
Cu_6AsS_5I	2.147	3.506	5.08	9.88372

Встановлено (рис. 3.4), що залежність об'єму тетраедрів $[P(As)S_4]$ від складу твердих розчинів носить аномальний характер, подібний до характеру зміни параметрів ґратки (рис.2.6) та об'єму елементарної комірки (рис.2.7). Можливим поясненням цього можуть бути різні значення електронегативностей P ($\chi=2.19$) та As ($\chi=2.18$) [109] та іонних радіусів $P^{+5}(0.31\text{Å})$ та $As^{+5}(0.47\text{Å})$.

Таким чином, в процесі утворення твердого розчину у концентраційних областях $0 \leq x \leq 0.2$ та $0.8 \leq x \leq 1$ у процесі заміщення $P^{+5} \leftrightarrow As^{+5}$ зв'язок $P(As)-S$ стає більш полярним, що викликає зменшення його довжини, та, як наслідок, зменшення об'єму відповідних тетраедрів $[P(As)S_4]$ для $Cu_6(P_{0.8}As_{0.2})S_5I$ та $Cu_6(P_{0.2}As_{0.8})S_5I$ (рис. 3.4).

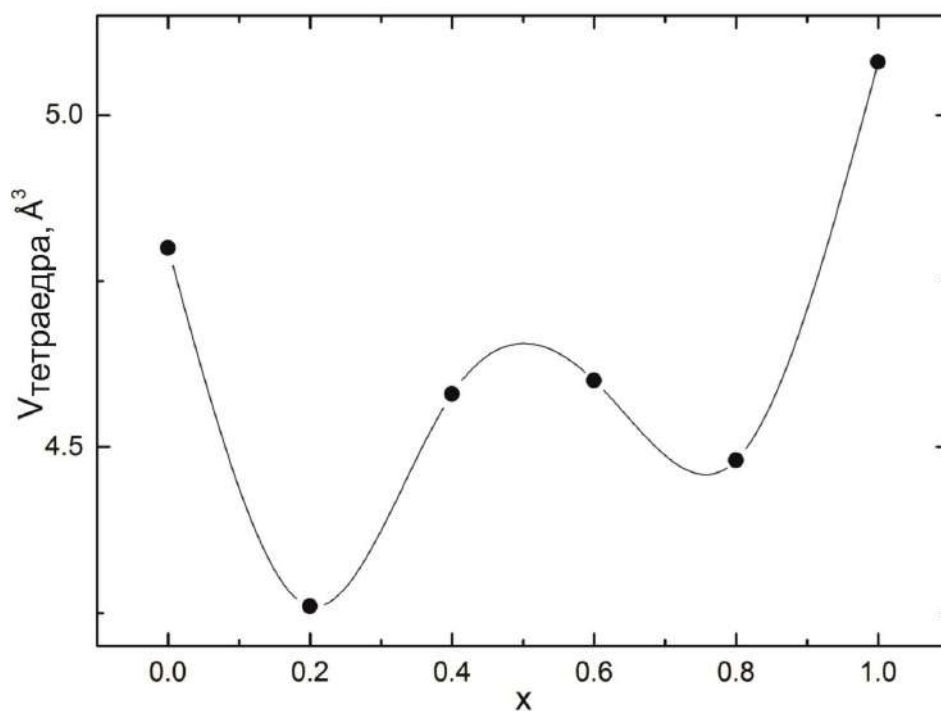


Рис.3.4. Концентраційна залежність об'єму тетраедрів $[P(As)S_4]$ сполук Cu_6PS_5I , Cu_6AsS_5I та твердих розчинів на їх основі $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$.

Однак, поряд зі зростанням поляризації зв'язків значний вплив вносять і різні значення іонних радіусів P^{+5} та As^{+5} , тому довжини зв'язків $P(As)-S$ при більших вмістах другого компонента з обох сторін (тверді розчини $Cu_6(P_{0.6}As_{0.4})S_5I$ та $Cu_6(P_{0.4}As_{0.6})S_5I$) мають тенденцію до зростання, що відповідно викликає і збільшення об'ємів структурних поліедрів $[P(As)S_4]$ (рис. 3.4).

Для пояснення структурних змін в катіонній підгратці під час заміщення $P^{+5} \leftrightarrow As^{+5}$ розглянемо подвоєні тетраедри $[Cu(Ag)S_3I_2]$. Так, в структурі сполуки Cu_6PS_5I є два симетрично незалежні атоми міді в позиціях Cu1(24g) та Cu2(48h), причому Cu1 знаходиться у трикутній координації атомів сульфуру (S1S2S1) з незначним зміщенням до ребра S1S2, тоді як атом Cu2 є тетраедрично координованим (S1S2S1I) зі зміщенням до площин трикутників (S1S2S1) та (S1S2I1) (рис.3.5а). Під час утворення твердого розчину заміщення $P^{+5} \leftrightarrow As^{+5}$, яке викликає структурні зміни в аніонній підгратці, незначно

впливає на деформацію катіонної підґратки, що проявляється у сильнішому зміщенні позиції Cu2(48h) до площини трикутника S1I1S2 та ребра IS2 (рис. 3.5б-д.). Позиція Cu1(24g) знаходиться у площині трикутника (S1S2S1), причому поряд з цим спостерігається тенденція до зменшення її зміщення до ребра S1S2 (табл. 3.2). Крім того, спостерігається зміна співвідношення коефіцієнтів заповнення позицій Cu1 та Cu2.

У сполучі Cu₆AsS₅I, аналогічно до Cu₆PS₅I, є два симетрично незалежні атоми міді в позиціях Cu1 (24g) та Cu2 (48h), причому Cu1 знаходиться у трикутній координації атомів сульфуру S1S2S1 з незначним зміщенням до ребра S1S1, тоді як атом Cu2 є тетраедрично координованим (S1S2S1I) зі зміщенням до площини трикутника S1S2S1 та ребра IS2 (рис.3.5ж).

Таблиця 3.2

Відстані Cu1-S1, Cu1-S2, Cu1-Cu2 для Cu₆PS₅I, Cu₆AsS₅I та твердих розчинів на їх основі Cu₆(P_{1-x}As_x)S₅I

Склад	Cu1-S1, Å	Cu1-S2, Å	Cu1-Cu2, Å
Cu ₆ PS ₅ I	2.279	2.187	0.680
Cu ₆ (P _{0.8} As _{0.2})S ₅ I	2.167	2.428	0.899
Cu ₆ (P _{0.6} As _{0.4})S ₅ I	2.195	2.376	0.873
Cu ₆ (P _{0.4} As _{0.6})S ₅ I	2.206	2.371	0.885
Cu ₆ (P _{0.2} As _{0.8})S ₅ I	2.261	2.295	0.861
Cu ₆ AsS ₅ I	2.274	2.248	0.739

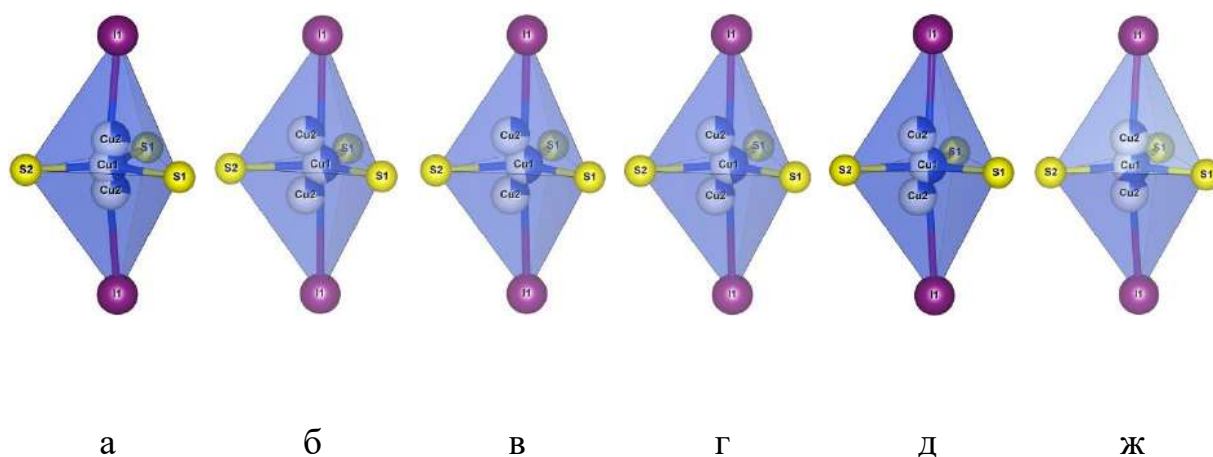
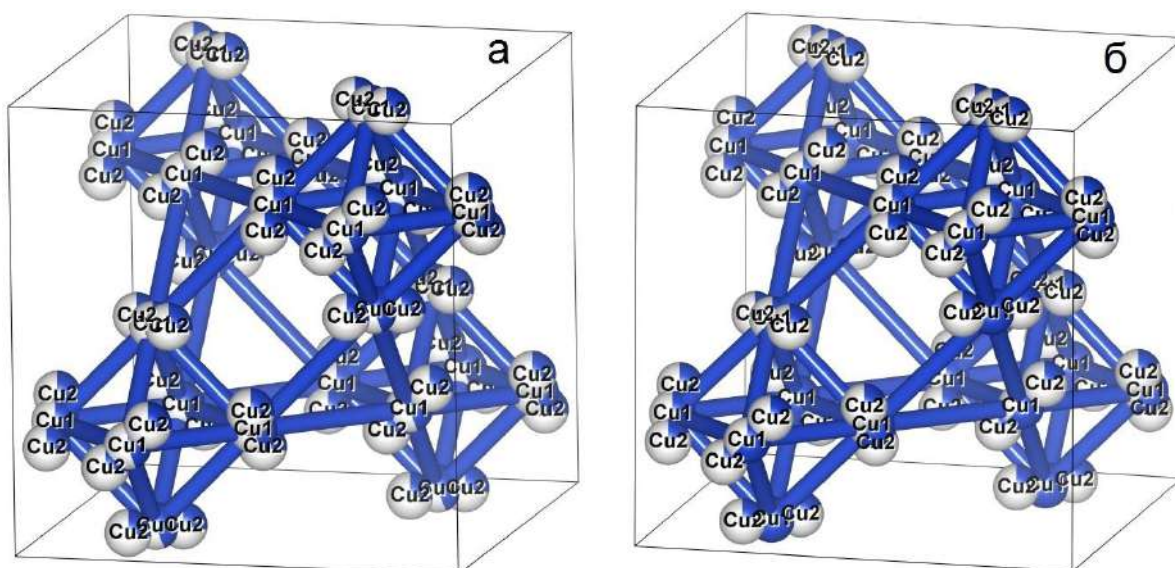


Рис.3.5. Динаміка розупорядкування катіонної підґратки під час заміщення $P^{+5} \leftrightarrow As^{+5}$ в Cu_6PS_5I (а), Cu_6AsS_5I (ж) та твердих розчинах на їх основі $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ на прикладі подвоєних тетраєдрів $[S_3I_2]$.

Виходячи зі структурних досліджень, можна зробити висновок про механізм іонного транспорту в тетрарних сполуках Cu_6PS_5I та Cu_6AsS_5I (рис.3.6 а, б) та твердих розчинах на їх основі $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ (рис.3.6 в, г).



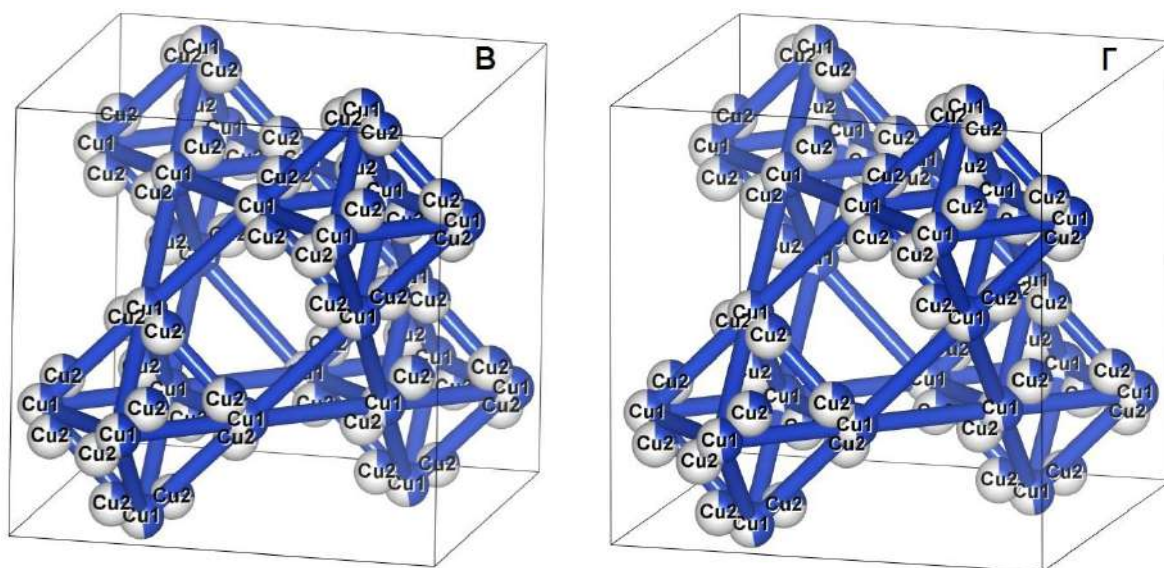


Рис.3.6. Ілюстрація механізму іонного транспорту в тетраарних сполуках $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (а, б) та твердих розчинах на їх основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$ (в), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ (г) на прикладі «сітки» міграції мобільних катіонів.

В сполуках $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ визначальним за іонну провідність є атом Cu, який знаходиться в позиції Cu1(24g) з трикутною координацією атомами S1S2S1, що визначає його рухливість у кристалічній ґратці сполук зі структурою аргіродиту [79]. Слід зазначити, що атом в позиції Cu2(48h), який характеризується більшою (порівняно з Cu1) «розмитістю» у кристалічній ґратці (менші значення коефіцієнтів заповнення позиції), вносить менший вклад у іонний транспорт за рахунок розміщення в центрі тетраедрів (S1S2S1I), хоча і спостерігається його зміщення до площини трикутників S1IIS2 та до ребра S2I, але воно є незначним.

На рис. 3.7 наведено концентраційні залежності фактору заповненості позицій (SOF) для Cu1 та максимальної віддалі між рухливими позиціями Cu1 у «сітці» провідності.

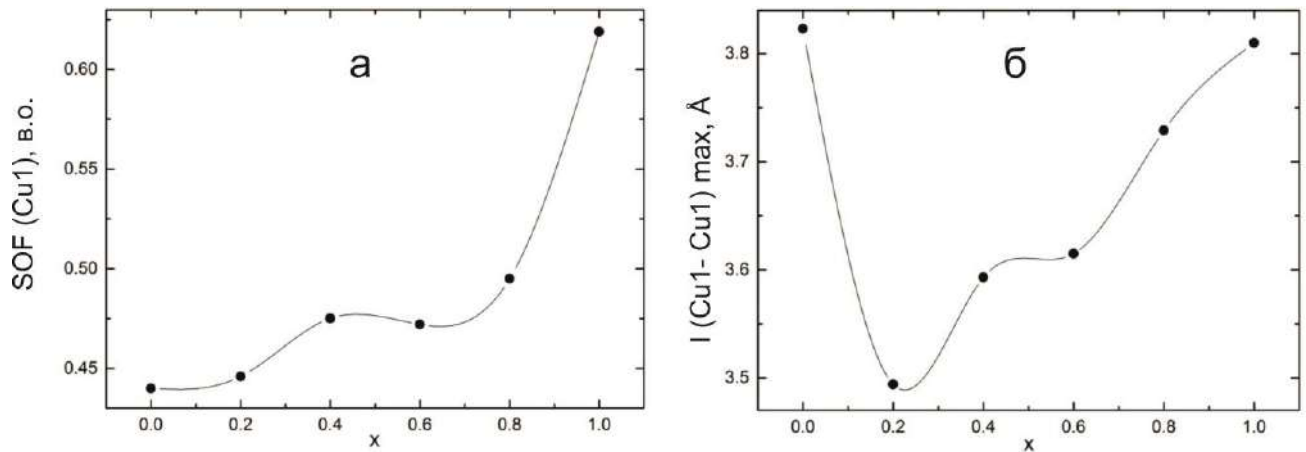


Рис.3.7. Концентраційні залежності SOF для Cu1 (а) та максимальної віддалі між рухливими позиціями Cu1 у «сітці» провідності (б) для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

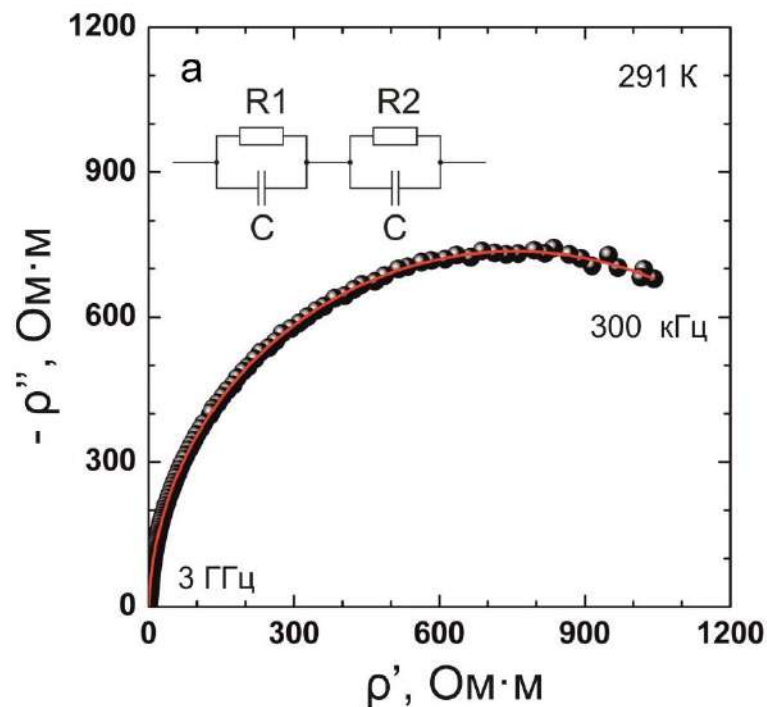
Аналіз концентраційної залежності SOF показує, що у процесі утворення твердого розчину рухливість позицій Cu1 зменшується, що видно зі зростання SOF, за винятком твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ (рис.3.7а). З іншого боку, спостерігається зменшення максимальної віддалі між рухливими позиціями у концентраційній області $0 \leq x \leq 0.2$, та подальше їх зростання у процесі утворення твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, що є обмежуючим фактором міграції катіонів у кристалі (рис.3.7б), та корелює зі збільшенням енергії активації іонної провідності.

3.2. Електричні та діелектричні дослідження фазових переходів в кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

У роботі [5] нами досліджувалися частотна та температурна поведінка електричних та діелектричних властивостей кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Електричні властивості в частотному діапазоні 20 Гц - 1 МГц вимірювали за допомогою високоточного LCR-вимірювача HP4284A в інтервалі температур 100-290 К зі швидкістю охолодження і нагрівання 1 К/хв. На більш високих частотах

(300 кГц - 3 ГГц) електричні вимірювання було проведено в інтервалі температур 290-400 К. Питомий опір, провідність, діелектрична проникність та електричний модуль зразків були розраховані з вимірювань параметрів коаксіальної лінії зі зразком у ролі частини аналізатора Agilent E5062A [105]. Золоті електроди напилювалися на паралельні грані кристала.

Комплексні питомий опір та електричний модуль для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при кімнатній температурі, побудовані у комплексній площині, наведено на рис. 3.8. З першого погляду здається, що отримані залежності можуть бути описані еквівалентною схемою, яка складається з опору і ємності, з'єднаних паралельно, іншими словами, їх можна описати за допомогою релаксації одного типу. Проте ця проста еквівалентна схема не дає можливість змодельювати більш високочастотну область спектрів, внаслідок чого на еквівалентній схемі з'являються додаткові опір та ємність, під'єднані послідовно (див. вставку на рис.3.8а). Внесок більш високочастотної області добре проявляється на прикладі комплексного електричного модуля (величина, обернена до діелектричної проникності), наведеного на рис. 3.8б.



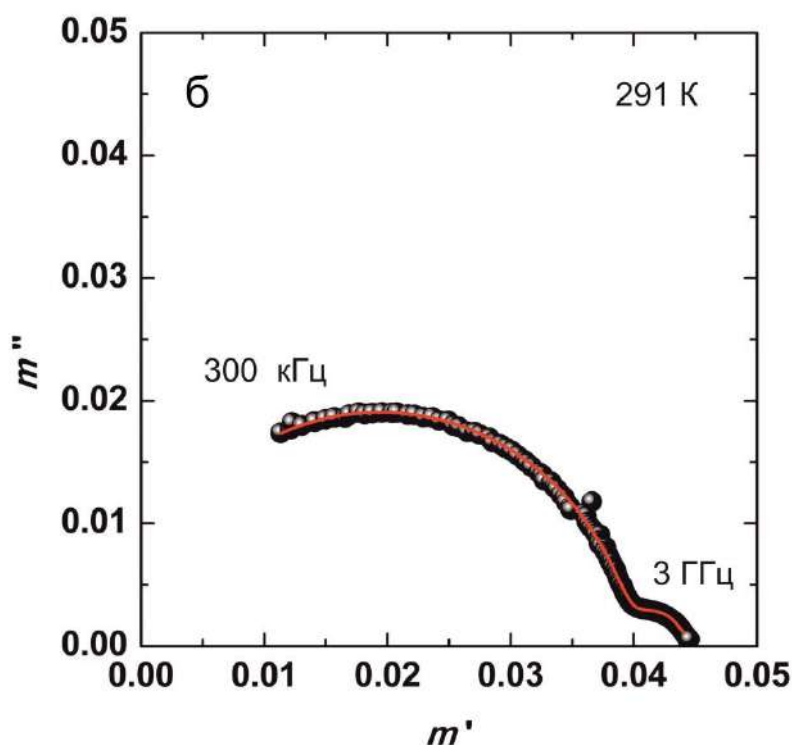


Рис.3.8. Опір (а) та електричний модуль (б) для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при 291 К, побудовані у комплексній площині. Суцільні лінії є результатом підгонки експериментальних значень до еквівалентної схеми, зображеної на вставці до (а).

Обидві згадані релаксації пов'язуються з міграцією іонів Cu^+ в об'ємі кристала, оскільки ємність кожного окремого процесу є однаковою. Діелектрична проникність кристала була розрахована за цією величиною ємності та складає 20 при кімнатній температурі. Нагадаємо, що кристалічна структура $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ дуже подібна до структури $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, яка детально вивчалася в роботах [79, 80]. За результатами структурних досліджень методом рентгенівської дифракції було встановлено як мінімум два шляхи міграції іонів – один зі швидшим часом релаксації, а інший з більш повільним. Таким чином, основний внесок в опір кристалів, отриманий за рахунок низькочастотної області, пов'язаний з повільним рухом іонів Cu^+ , а внесок, отриманий за рахунок високочастотної області, – зі швидким рухом іонів Cu^+ . Оскільки, іони міді проходять по черзі по шляху 1 і по шляху 2 (для схеми з

послідовним з'єднанням), то повільний рух іонів зменшує повну іонну провідність кристала.

Зі зміною температури релаксаційні частоти мобільних іонів змінюються, оскільки процеси є термічно активованими. Іони Cu^+ стрибкоподібно долають різні енергетичні бар'єри, проходячи вдовж шляху 1 та шляху 2. На основі так званого аналізу одностинкового потенціалу [80] отримані значення енергії активації для ряду подібних кристалів становлять від 0.6 еВ до 1.3 еВ для шляху 1 і більше 0.3 еВ для шляху 2. Тому, коли температура піднімається вище кімнатної, релаксація повільніших іонів перевищує релаксацію швидких іонів. Це приводить до більших похибок при визначенні опору у випадку швидкого руху іонів, і в результаті одержуються дещо інші значення провідності для цього процесу в режимах нагрівання та охолодження.

Слід зазначити, що швидкий рух іонів не спостерігався в інтервалі температур від 290 К до 200 К в діапазоні частот від 20 Гц до 1 МГц (він з'являється на більш високих частотах). При температурах 190 К і нижче швидкий рух іонів впливає на електричні параметри спектрів, на основі яких і було визначено іонну провідність за рахунок швидких іонів міді. Температурні залежності провідності, пов'язані з обома спостережуваними процесами дисперсії, наведені на рис.3.9. Вони є лінійними і описуються законом Арреніуса (рис.3.9). Зміна енергії активації іонної провідності за рахунок повільних іонів міді була виявлена в області температур 270-290 К, що узгоджується з температурою ФП при T_{II} , який відбувається в $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ [2]. Можна навести дві причини того, що зміни енергії активації руху швидких іонів Cu^+ при температурі ФП T_{II} не спостерігається: 1) відсутність експериментальних даних у діапазоні від кімнатної температури до 200 К, а також складність розділення обох внесків у електричну провідність; 2) імовірність того, що шлях для руху швидких іонів руху не змінюється.

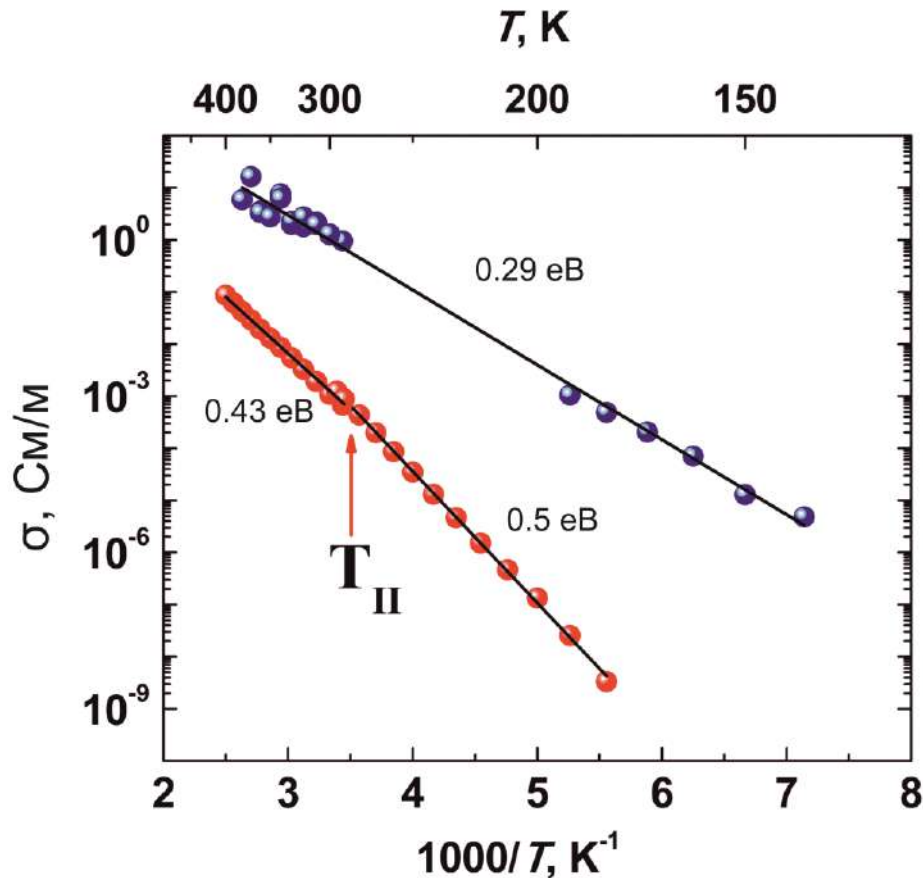


Рис.3.9. Температурні залежності електричної провідності для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при русі іонів міді по шляху 1 (рух швидких іонів міді) та по шляху 2 (рух повільних іонів міді).

Температурні залежності дійсної частини електричної провідності на різних частотах наведено на рис. 3.10. Провідність на постійному струмі неможливо визначити в інтервалі температур від 100 до 145 К, в якому спостерігається гістерезис. Крім того, ефект гістерезису більш виражений для вищих частот. Гістерезис дійсної частини діелектричної проникності також спостерігається у тому ж температурному інтервалі (рис.3.11). Крім того, в області температур 140-150 К спостерігається швидке зменшення діелектричної проникності на всіх частотах, тоді як вище цієї температури значення діелектричної проникності є однаковими при нагріванні та охолодженні зразка. Це приводить до висновку, що у досліджуваному кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ ФП I роду відбувається в області температур 140-150 К.

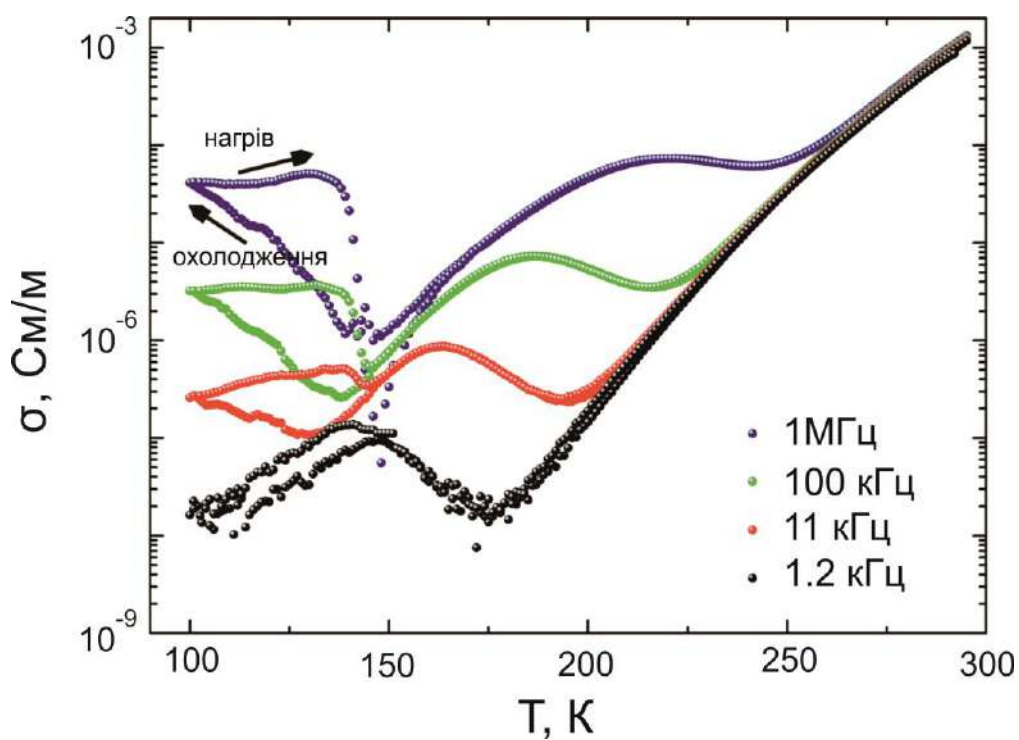


Рис.3.10. Температурні залежності дійсної частини електричної провідності кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ на різних частотах.

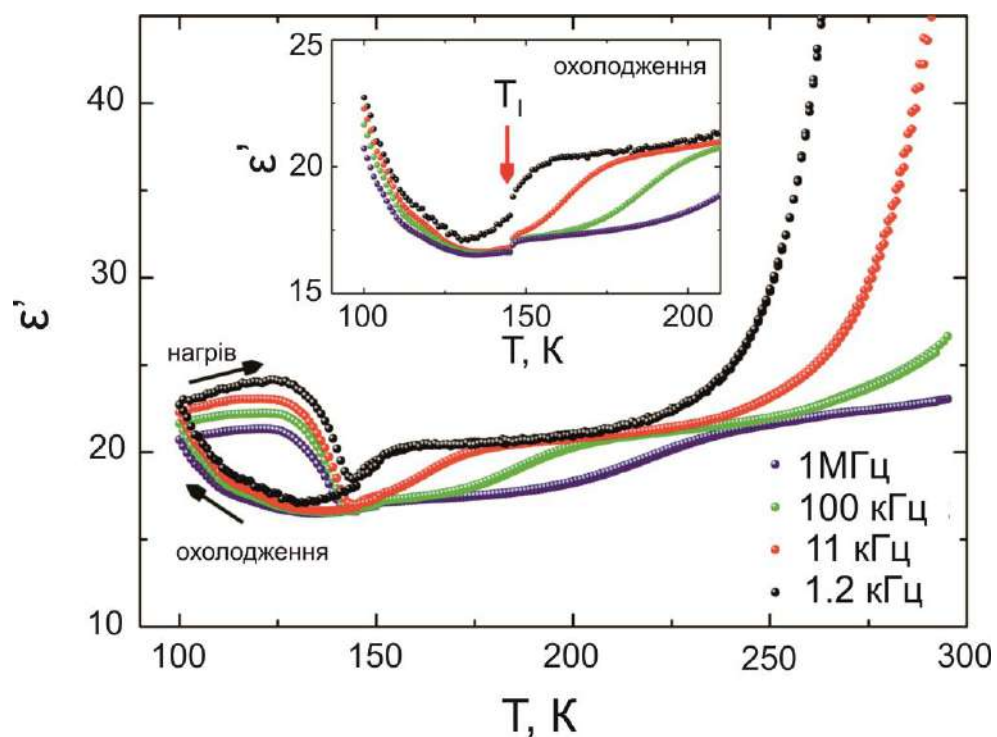


Рис.3.11. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ на різних частотах.

3.3. Ізоабсорбційні дослідження фазових переходів та x,T -діаграма кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$

Результати проведених ізоабсорбційних досліджень краю оптичного поглинання, які дозволили виявити ФП у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ оптичним методом, добре узгоджуються з результатами електричних та діелектричних досліджень. На температурній залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^α (E_g^α - енергетичне положення краю оптичного поглинання при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання α) спостерігається декілька ділянок (рис.3.12).

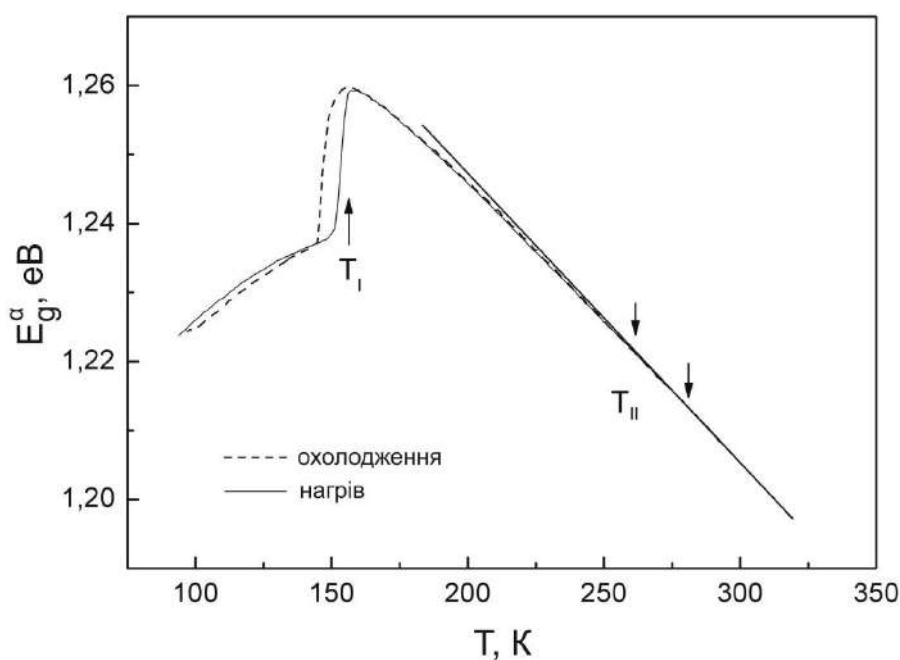


Рис. 3.12. Температурні залежності E_g^α ($\alpha=250 \text{ см}^{-1}$) для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, отриманих в режимах нагрівання та охолодження.

Так, в інтервалі температур 77–149 К E_g^α плавно зростає; в інтервалі температур 149-157 К спостерігається стрибкоподібна зміна E_g^α , причому $E_g^\alpha/dT > 0$; при $T > 157$ К спостерігається нелінійне зменшення E_g^α , причому в інтервалі температур 260-280 К має місце слабка зміна нахилу залежності

$E_g^\alpha(T)$. Таким чином, вперше виявлені у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ стрибкоподібна аномалія E_g^α в області температур 149-157 (в режимі нагріву) та температурний гістерезис (6 К) також свідчать про те, що даний ФП є переходом I роду, тоді як особливість в області температур 260-280 К характерна для ФП II роду.

На основі експериментальних даних були побудовані температурні залежності зміни ΔE_g^α при ФП (рис.3.13), яка визначається як приріст E_g^α у низькотемпературній фазі ($T < T_{\text{II}}$) по відношенню до високотемпературної ($T > T_{\text{II}}$):

$$\Delta E_g^\alpha(T) = E_{g,l}^\alpha(T) - E_{g,h}^\alpha(T) \quad (3.1)$$

де $E_{g,l}^\alpha(T)$ - ширина псевдозабороненої зони у низькотемпературній фазі, $E_{g,h}^\alpha(T)$ - ширина псевдозабороненої зони, отримана екстраполяцією експериментальних значень для високотемпературної фази у низькотемпературну область. Слід зазначити, що значення $E_{g,h}^\alpha(T)$ у низькотемпературній області були розраховані згідно відомого співвідношення [72]

$$E_g^\alpha(T) = E_g^\alpha(0) - S_g^\alpha k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right] \quad (3.2)$$

де $E_g^\alpha(0)$ - значення ширини псевдозабороненої зони при 0 К, S_g^α - безрозмірна константа взаємодії, θ_E - температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невзаємодіючих осциляторів.

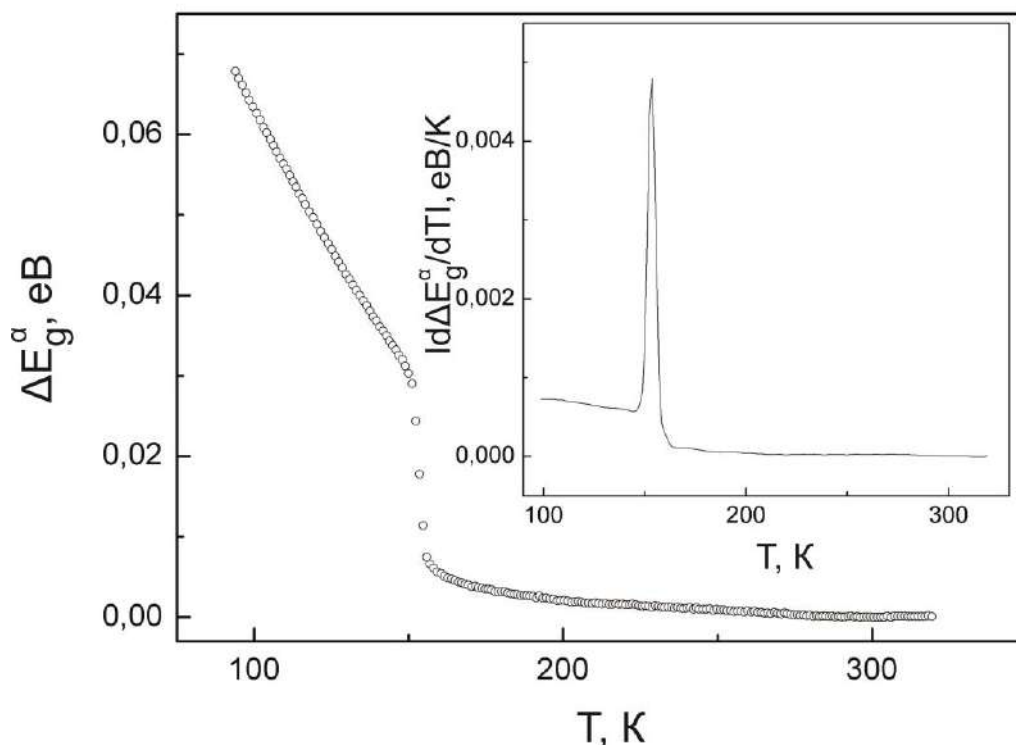


Рис.3.13. Температурна залежність ΔE_g^α для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. На вставці наведено температурну залежність $|d(\Delta E_g^\alpha)/dT|$ для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

На рис.3.13 також наведена температурна залежність похідної по температурі від зміни ширини псевдозабороненої зони, індукованої зміною параметра порядку ФП, що відповідає температурній поведінці аномальної частини питомої теплоємності кристала при ФП. На температурній залежності $|d(\Delta E_g^\alpha)/dT|$ виявлено максимум при ФП I роду (вставка до рис. 3.13).

За допомогою температурних ізоабсорбційних досліджень краю оптичного поглинання було вивчено вплив катіонного заміщення атомів Р атомами As на температури ФП в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Типова для всього ряду твердих розчинів температурна поведінка ширини псевдозабороненої зони E_g^α наведена на рис. 3.14 на прикладі кристала твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$.

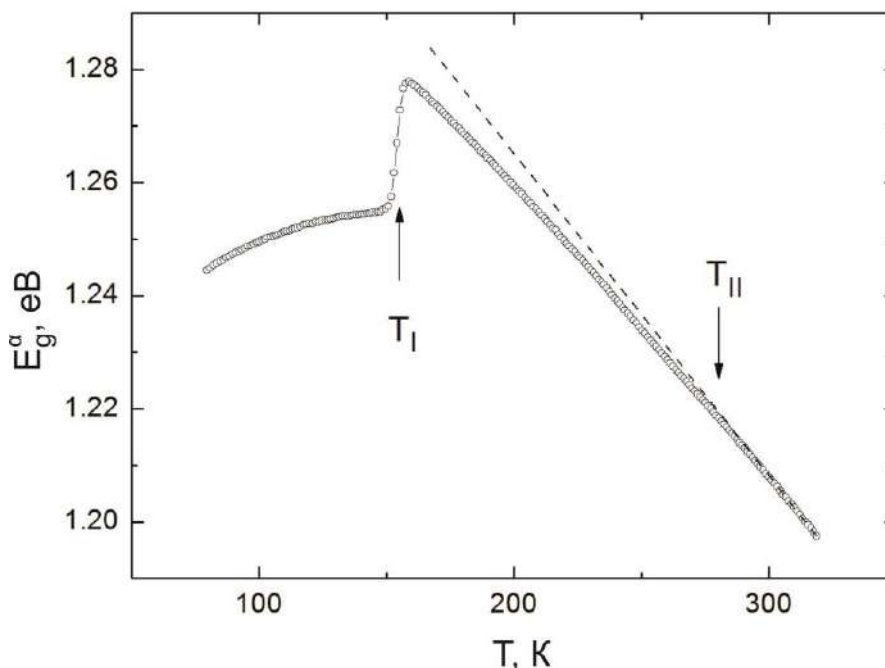


Рис. 3.14. Температурна залежність ширини псевдозабороненої зони E_g^α ($\alpha=250 \text{ см}^{-1}$) для кристала твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$, отримана у режимі нагрівання.

Подібно до кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ кілька температурних інтервалів можна виділити на температурній залежності E_g^α кристала $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ (рис.3.14): 1) у температурному інтервалі 77–151 К ширина псевдозабороненої зони E_g^α монотонно зростає; 2) у температурному інтервалі 151–158 К виявлено стрибкоподібну зміну E_g^α , причому $dE_g^\alpha/dT > 0\%$; 3) при $T > 158 \text{ К}$ спостерігається нелінійне зменшення E_g^α , а при $(280 \pm 2) \text{ К}$ має місце невелика зміна нахилу залежності $E_g^\alpha(T)$. Виявлена стрибкоподібна аномалія E_g^α при $T_I = (154 \pm 1) \text{ К}$ (у режимі нагрівання) та температурний гістерезис (6 К) у кристалі $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ є характерними для ФП I роду, тоді як особливість в околі температури $T_{II} = (280 \pm 2) \text{ К}$ є типовою для ФП II роду. Аналогічні ізоабсорбційні залежності спостерігаються й для інших кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. З їх допомогою були визначені температури ФП та побудована фазова x, T -діаграма, на якій спостерігаються дві лінії ФП I та II роду (рис.3.15).

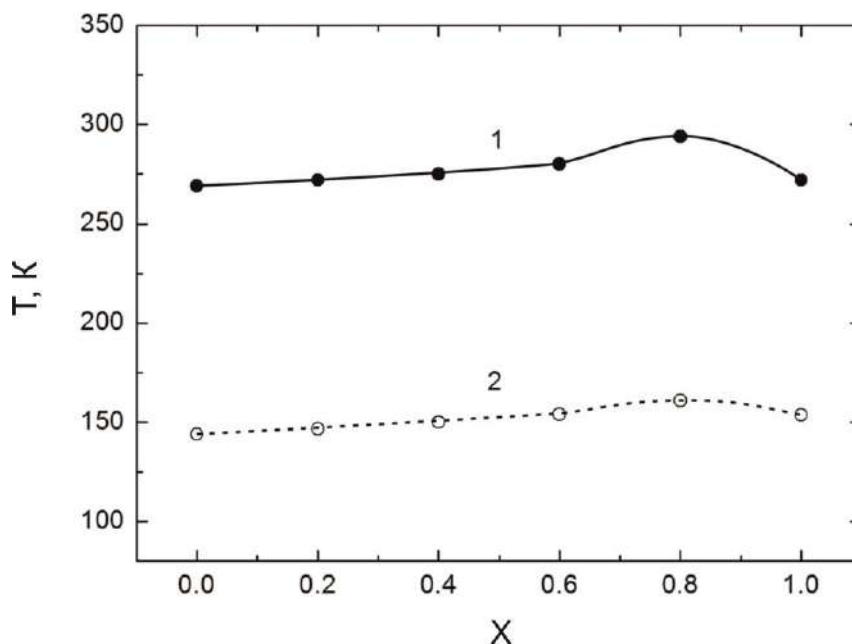


Рис. 3.15. Концентраційні залежності температур ФП II роду (1) та ФП I роду (2) для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Слід зазначити, що збільшення вмісту атомів As в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ веде до монотонного зростання температур ФП, однак невелика особливість спостерігається при $x=0.8$.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Проведено структурні дослідження твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ шляхом моделювання їх кристалічної структури за допомогою програм EXPO 2014 та VESTA 3.4.4. Встановлено, що під час утворення твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ тетраедри $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$, які є основою аніонного каркасу досліджуваних структур, зберігають свою симетричність. Визначено довжини зв'язків $\text{P}(\text{As})\text{-S}$, відстані S-S та об'єми тетраедрів для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, які під час заміщення атомів P атомами As змінюються нелінійно.

2. Аномальний характер концентраційної залежності об'єму тетраедрів $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, який аналогічний до характеру

зміни параметра ґратки, пояснюється відмінністю значень електронегативностей та іонних радіусів для фосфору та арсену. У концентраційних областях $0 \leq x \leq 0.2$ та $0.8 \leq x \leq 1$ у процесі заміщення $P^{+5} \leftrightarrow As^{+5}$ зв'язок $P(As)-S$ стає більш полярним, що викликає зменшення його довжини, та, як наслідок, зменшення об'єму відповідних тетраедрів $[P(As)S_4]$. В той же час у концентраційних областях $0.2 < x \leq 0.4$ та $0.6 \leq x < 0.8$ при збільшенні вмісту другого компонента з обох сторін спостерігається збільшення зв'язків $P(As)-S$, а відповідно й об'єму тетраедрів $[P(As)S_4]$, за рахунок більшого впливу відмінностей в іонних радіусах.

3. На основі структурних досліджень, пояснено механізм іонного транспорту в твердих розчинах $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$. Так, визначальними за іонну провідність є атоми Cu , які знаходяться в позиціях $Cu1(24g)$ з трикутною координацією атомами $S1S2S1$, що визначає їх рухливість у кристалічній ґратці. Отримано концентраційні залежності фактору заповненості позицій (SOF) для $Cu1$ та максимальної віддалі між рухливими позиціями $Cu1$, які узгоджуються з концентраційними залежностями електричної провідності та енергії активації твердих розчинів $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$.

4. Вперше за результатами оптичних, електричних та діелектричних досліджень виявлено ФП в кристалі Cu_6AsS_5I : ФП I роду при $T_I = (154 \pm 1)$ К та ФП II роду при $T_{II} = (272 \pm 2)$ К. Встановлено, що для ФП I роду характерний температурний гістерезис (6 К), стрибкоподібна зміна ширини псевдозабороненої зони, а також аномальна поведінка електричної провідності та діелектричної проникності. Для ФП II роду температурний гістерезис не виявлено, тоді як відбувається зміна енергії активації провідності електричної провідності та зміна нахилу на температурній залежності ширини псевдозабороненої зони.

5. За результатами електричних досліджень встановлено два шляхи для міграції іонів Cu^+ . Один з них відповідає швидкому іонному руху з енергією активації 0.29 еВ, а інший канал провідності, що визначається повільним рухом іонів, має вищу енергію активації (0.43 еВ для $T > T_{II}$ та 0.5 еВ для

$T_I < T < T_{II}$). Основний внесок в опір кристалів, отриманий за рахунок низькочастотної області, пов'язаний з повільним рухом іонів Cu^+ , а внесок, отриманий за рахунок високочастотної області, – зі швидким рухом іонів Cu^+ . Оскільки, іони міді проходять по черзі по шляху 1 і по шляху 2, то повільний рух іонів зменшує повну іонну провідність кристала.

6. На основі експериментальних даних були побудовані температурні залежності зміни ΔE_g^α при ФП та похідної по температурі від зміни ширини псевдозабороненої зони $|d(\Delta E_g^\alpha)/dT|$, індукованої зміною параметра порядку ФП. На температурній залежності $|d(\Delta E_g^\alpha)/dT|$, яка відповідає температурній поведінці аномальної частини питомої теплоємності кристала при ФП, для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ виявлено максимум при ФП I роду.

7. Вперше на основі результатів оптичних досліджень були виявлені ФП в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, визначено температури ФП I та II роду, вивчено концентраційну поведінку ФП та побудовано фазову x, T -діаграму. Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ відбувається монотонне зростання температур ФП I та II роду, однак невелика особливість спостерігається для кристала твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$.

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТА КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$

4.1. Температурні та частотні дослідження електропровідності та діелектричної проникності кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Електрична провідність та діелектрична проникність кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ досліджувалися у роботі [5]. На рис. 4.1 наведено частотні залежності дійсної σ' та уявної σ'' частин електричної провідності кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ в інтервалі температур 300-400 К.

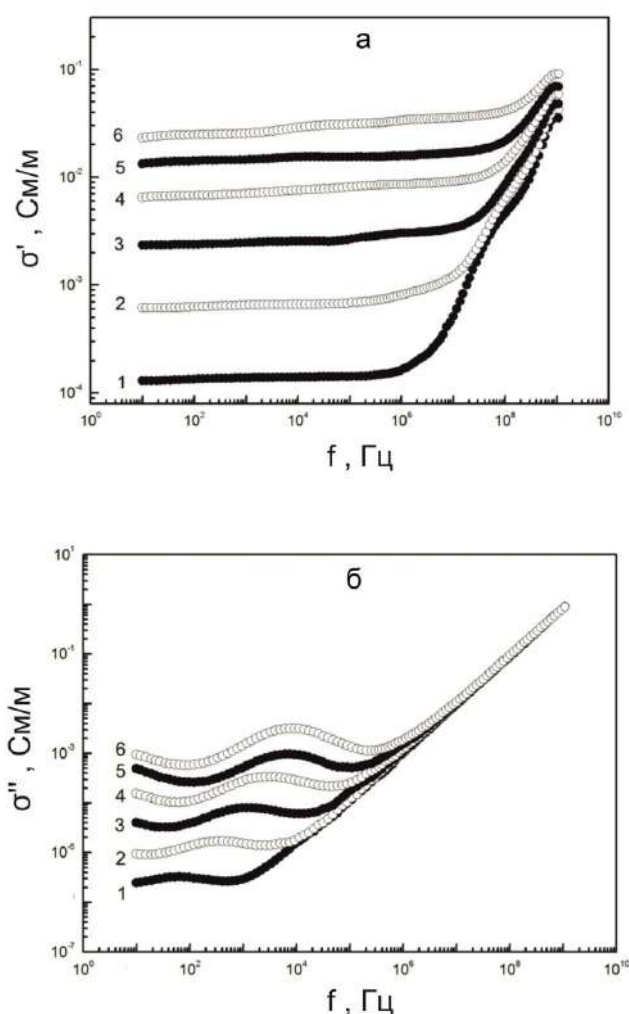


Рис. 4.1. Частотні залежності дійсної σ' (а) та уявної σ'' (б) частин електричної провідності кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при різних температурах: 300 К (1), 320 К (2), 340 К (3), 360 К (4), 380 К (5) та 400 К (6).

Встановлено, що при $T=300$ К в інтервалі частот 10 - 10^6 Гц має місце слаба дисперсія σ' , яка починає більш помітно проявлятися при частотах, більших за 10^6 Гц. З підвищенням температури область, в якій проявляється дисперсія σ' , починає зміщуватися в область високих частот.

На рис.4.2 наведено температурну залежність електричної провідності σ' кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, отриману на частоті 1×10^3 Гц. У досліджуваному інтервалі температур σ' лінійно збільшується з підвищенням температури, причому виконується закон Арреніуса. При $T=300$ К та на частоті 10^3 Гц електрична провідність кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ складає $\sigma'=1.4 \times 10^{-4}$ См/м, а енергія активації - $\Delta E=0.25$ еВ.

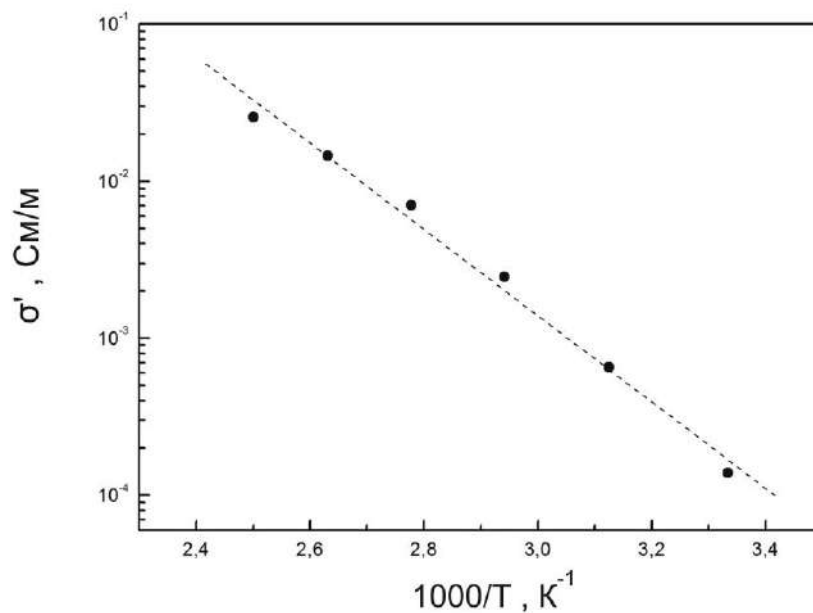


Рис.4.2. Температурна залежність електричної провідності σ' кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ на частоті 1×10^3 Гц.

Для композита на основі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, на відміну від кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, спостерігаються дві області дисперсії, обумовлені рухом іонів міді у міжзеренній (міжкристалітній) області та в об'ємі мікрокристалів композита (рис.4.3). Крім того, обидві області дисперсії зміщуються у височастотну

область з підвищенням температури. При $T=300$ К і на частоті 10^3 Гц електрична провідність композита на основі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ складає $\sigma'=4.5 \times 10^{-5}$ См/м.

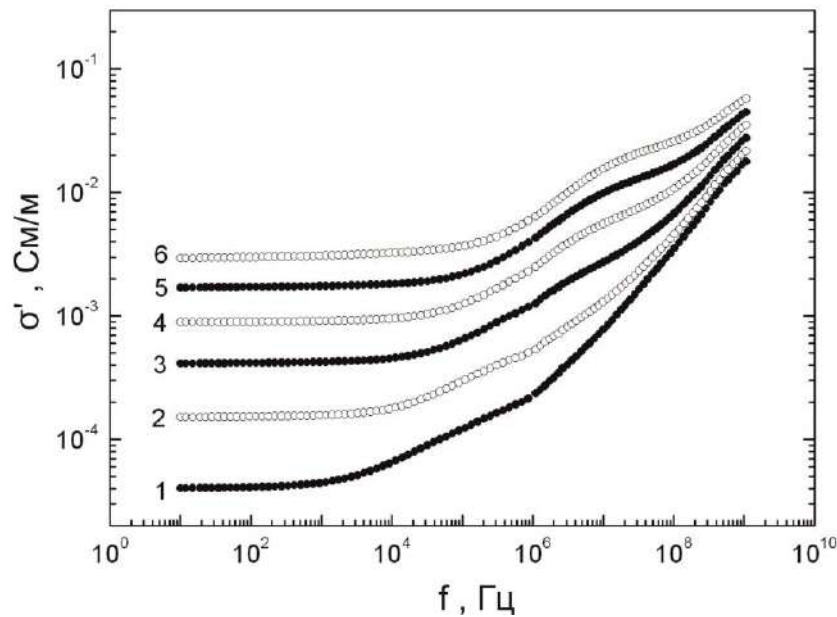


Рис.4.3. Частотні залежності дійсної частини електричної провідності σ' композита на основі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при різних температурах: 300 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4), 380 (5) і 400 К (6).

Типові графіки імпедансу у комплексній площині для досліджуваних композитів на основі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ складаються з двох півкіл з центрами, що лежать нижче дійсної осі (рис.4.4). Процесу релаксації в об'ємі мікрокристалів відповідають дуги більш високої частоти, тоді як дуги нижчої частоти характеризують процеси релаксації у міжкристалітній області композитів. Графік комплексного імпедансу для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ складається з одного півкола. Слід зазначити, що основна частина півкола композита на основі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ майже ідентична кристалу, що є свідченням того, що значення електричної провідності досліджуваних кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ можна правильно визначити за допомогою вимірюваних імпедансних спектрів композитів.

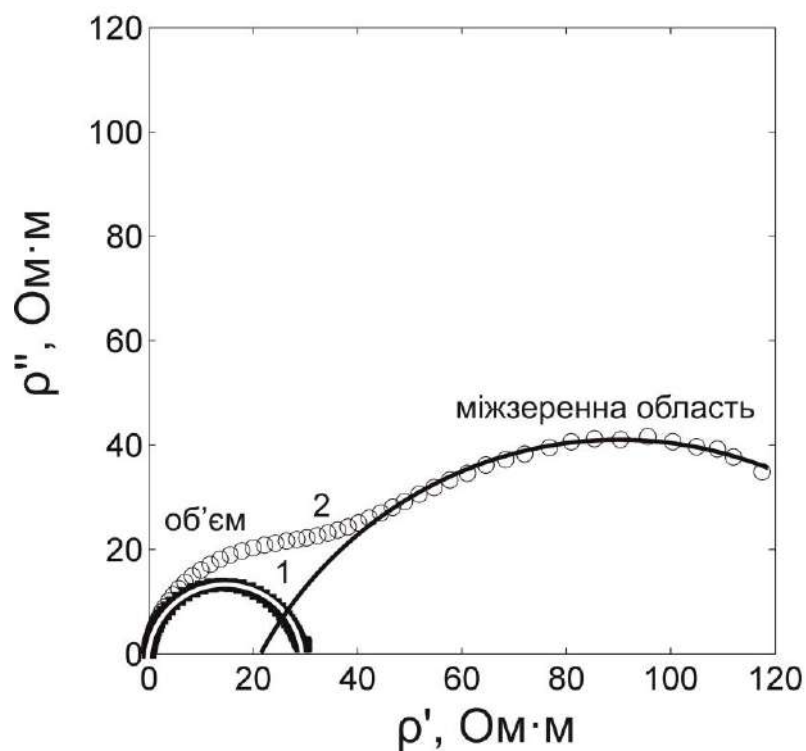
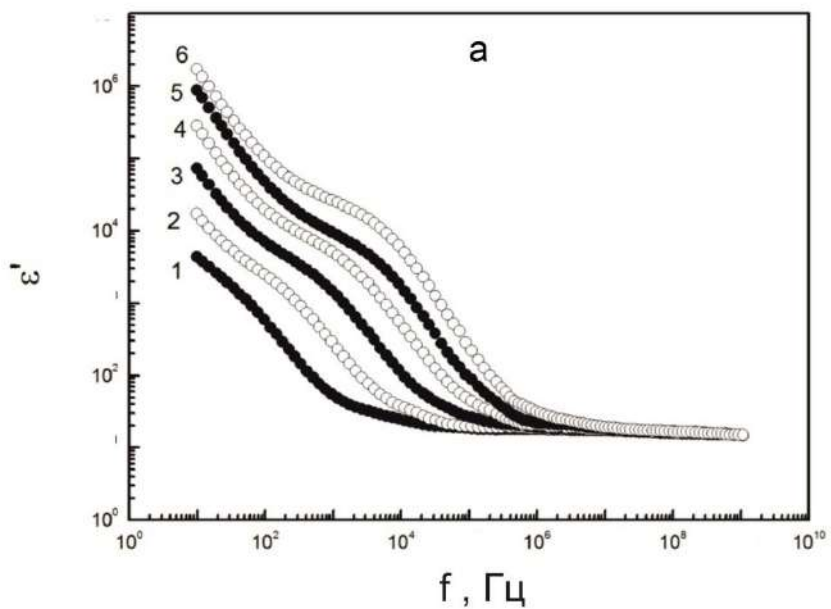


Рис.4.4. Імпедансні спектри кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (1) та композита на його основі (2), виміряні при 400 К у діапазоні частот від 300 МГц до 3 ГГц.



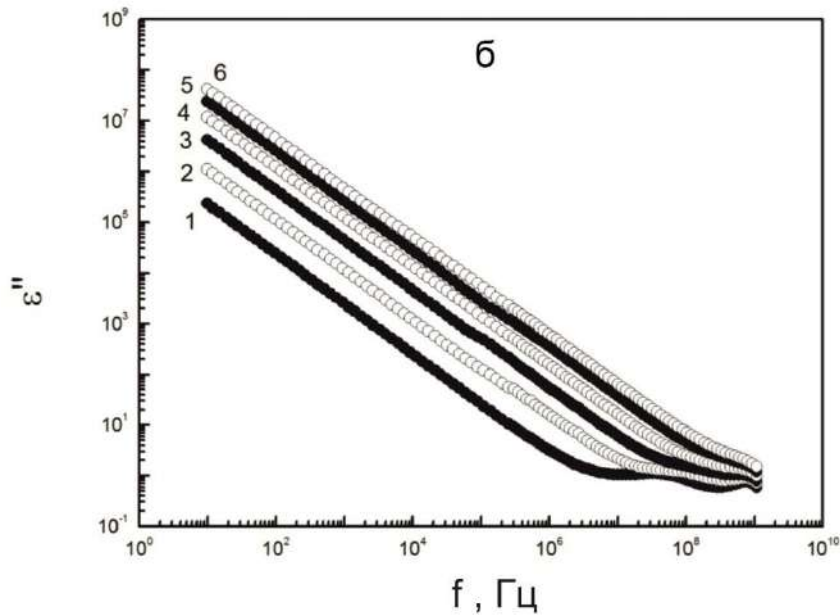


Рис. 4.5. Частотні залежності дійсної ε' (а) та уявної ε'' (б) частин діелектричної проникності кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при різних температурах: 300 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4), 380 (5) та 400 К (6).

Частотні залежності дійсної ε' та уявної ε'' частин діелектричної проникності кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при різних температурах наведено на рис. 4.5. Встановлено, що зі збільшенням частоти діелектрична проникність зменшується, причому на частотних залежностях спостерігаються дві дисперсійні області, які з підвищенням температури зміщуються у високочастотну область. Низькочастотна дисперсія зумовлена стрибковим рухом іонів міді, які забезпечують високу іонну провідність. Високочастотна дисперсія викликана обертанням індукованих диполів, які створюються за допомогою дефектів у катіонній підгратці, що виникають у результаті міграції іонів міді. Температурні дослідження діелектричної проникності кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ показали, що при низьких частотах з підвищенням температури ε' нелінійно збільшується, причому зі збільшенням частоти це зростання стає незначним (рис.4.6). На високих частотах (1.08×10^9 Гц) діелектрична

проникність кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ з підвищенням температури майже не змінюється.

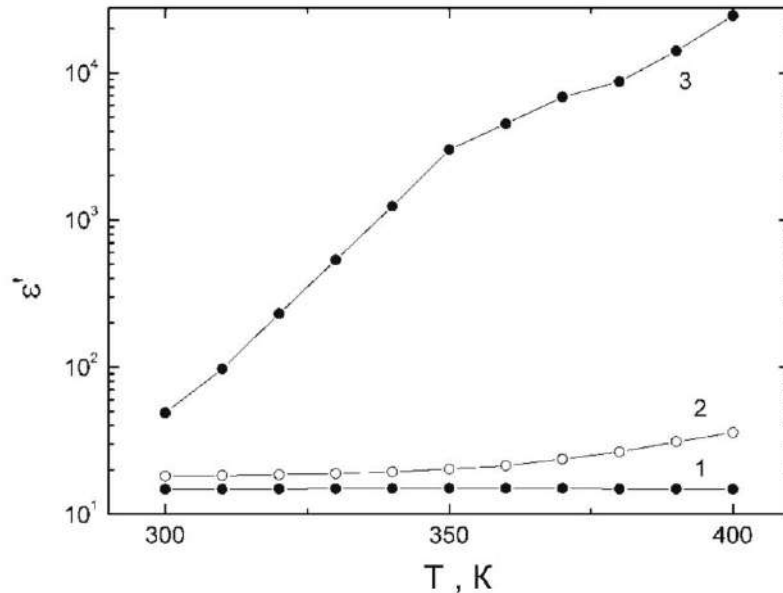
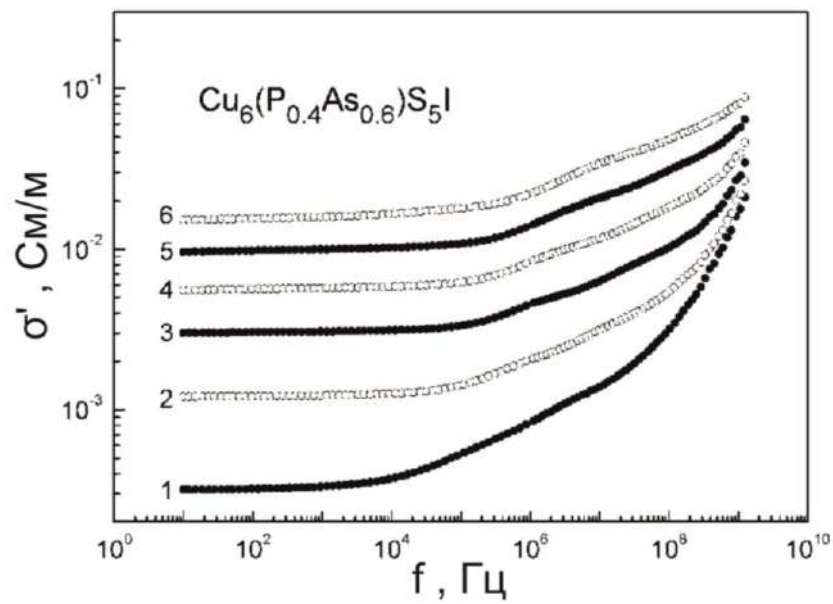
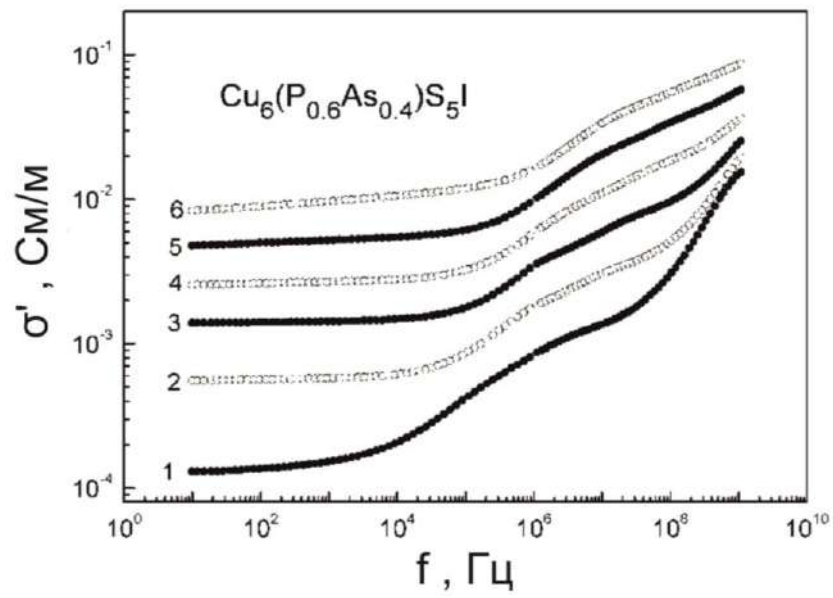
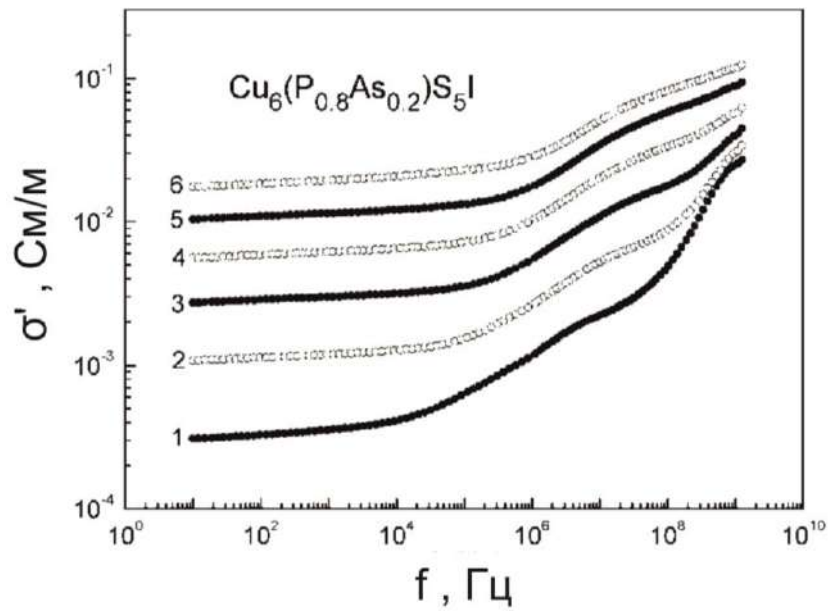


Рис.4.6. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності ε' кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ на частотах 1.16×10^3 Гц (1), 1.12×10^6 Гц (2) та 1.08×10^9 Гц (3).

4.2. Температурні та частотні дослідження електричної провідності та діелектричної проникності композитів на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$

Дослідження комплексної електричної провідності та діелектричної проникності композитів на основі суперіонних твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ проводилися у діапазоні частот $1.0 \cdot 10^1 - 1.2 \cdot 10^9$ Гц у температурному інтервалі 300–400 К за допомогою коаксіального імпедансного спектрометра [3]. Вимірювання проводилися на зразках композитів, отриманих шляхом змішування мікрокристалічного порошку, середній розмір частинок якого складав 50 мкм, з полівінілацетатом. Частотні залежності дійсної частини комплексної електричної провідності σ' для досліджуваних композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ наведено на рис.4.7.



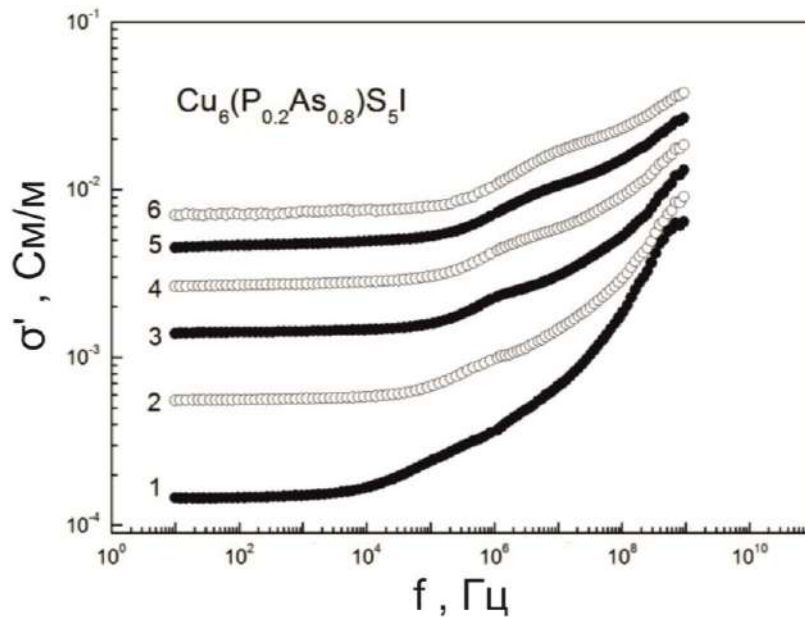


Рис.4.7. Частотні залежності дійсної частини електричної провідності σ' композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ при різних температурах: 300 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4), 380 (5) та 400 К (6).

Як і для композита на основі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, так і для композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, у досліджуваному інтервалі температур та діапазоні частот спостерігаються дві дисперсійні області, викликані іонним транспортом у міжкристалітній області та в об'ємі мікрокристалів композита. Обидві дисперсійні області зміщуються в область високих частот з підвищенням температури. Така температурна та частотна залежності σ' (рис.4.7) свідчать про те, що маємо справу з релаксацийними процесами, обумовленими іонним транспортом у суперіонних провідниках: високочастотна область спектра відповідає релаксації в об'ємі мікрокристалів, тоді як низькочастотна – відповідає релаксації на границі мікрокристалів. Завдяки термоактиваційній природі обох процесів, вони зміщуються в область високих частот при збільшенні температури. Спостережувані дисперсії релаксацийного типу можна також проілюструвати за допомогою частотних залежностей імпеданса, побудованого у комплексній площині (рис.4.8). Типовий імпедансний спектр складається з суперпозиції двох півкіл, центри

яких лежать нижче дійсної осі. Релаксаційні процеси в об'ємі мікрокристалів приводять до виникнення височастотного півкола, тоді як низькочастотне півколо є проявом релаксаційних процесів на границі мікрокристалів.

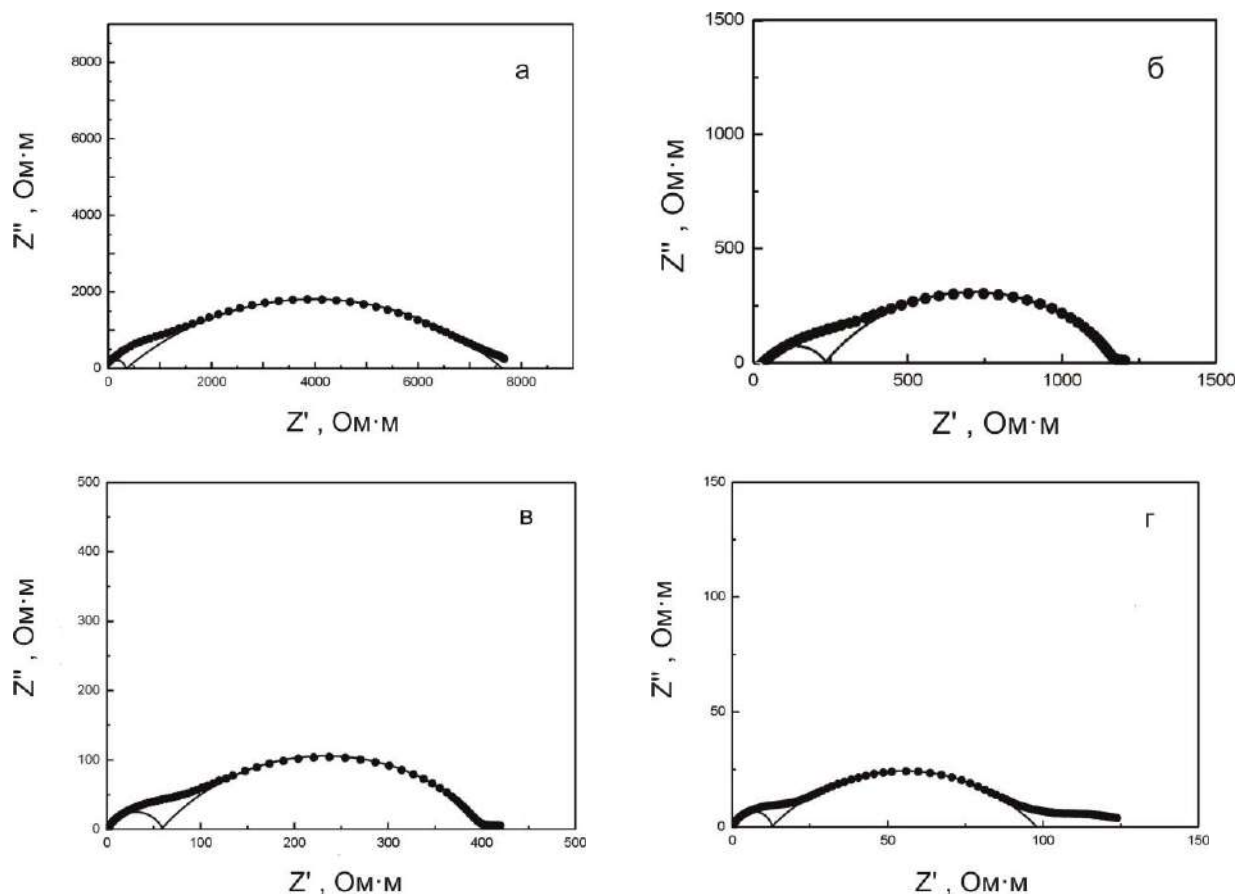
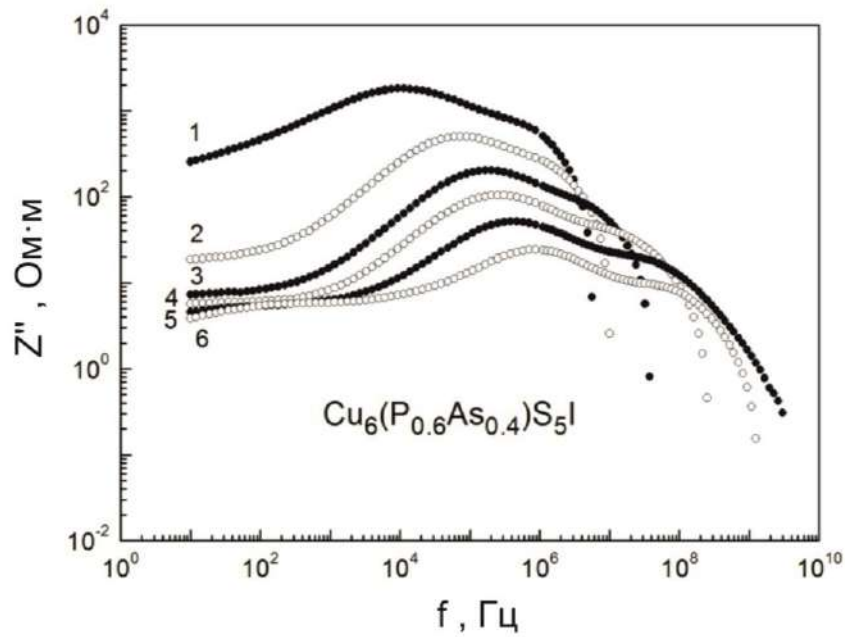
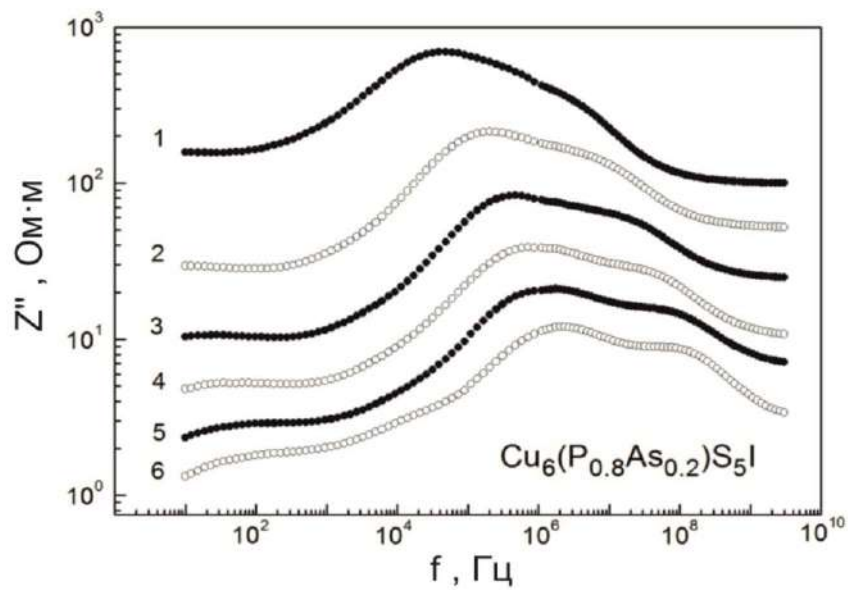


Рис.4.8. Імпедансні спектри композита на основі твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$ при різних температурах: 300 (а), 330 (б), 360 (в) та 400 К (г).

Слід зазначити, що дві вищезгадані частотні області спостерігаються у вигляді максимумів на спектрах уявної частини комплексного імпеданса Z'' (рис. 4.9). Височастотний максимум слабкої інтенсивності відповідає внутрікристалітному відгуку системи, а за частотою цього максимуму знаходять частоту f_b релаксаційного процесу в об'ємі мікрокристалів композита. Встановлено, що температурні залежності релаксаційної частоти f_b композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ (рис.4.10) добре описуються за допомогою арреніусівського співвідношення:

$$f_b = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_b}{kT}\right), \quad (4.1)$$

де ΔE_b – енергія активації, f_0 – деяка постійна. Значення енергії активації ΔE_b , які отримані при описі температурних залежностей f_b співвідношенням (4.1), наведені на рис.4.10.



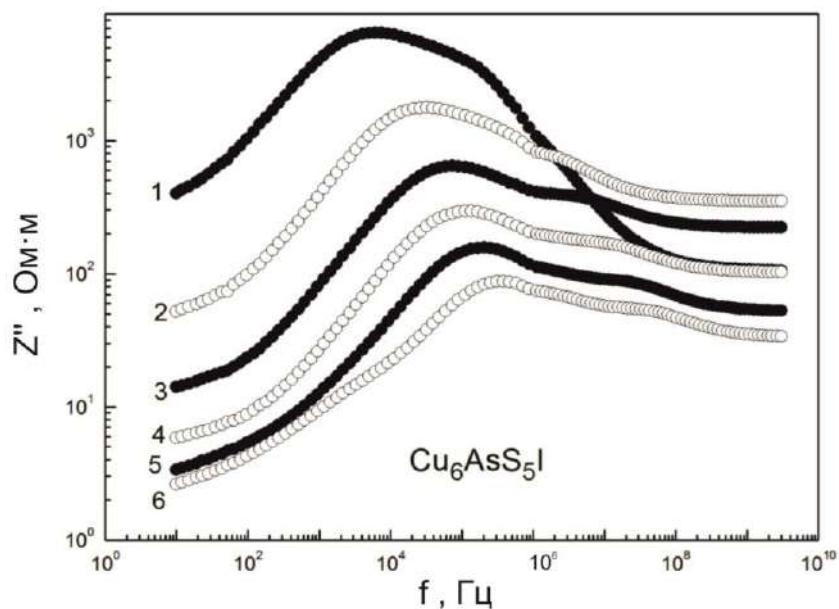
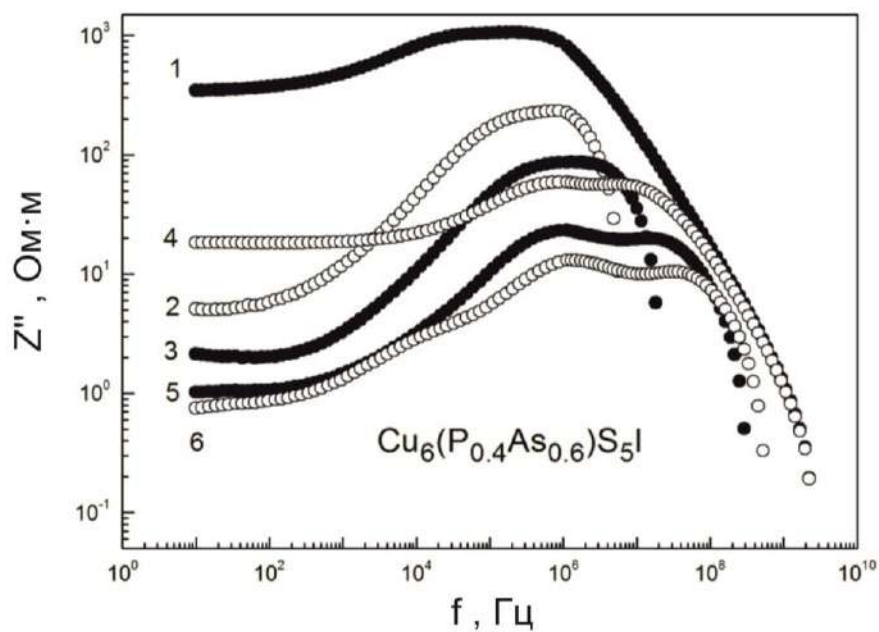


Рис.4.9. Частотні залежності уявної частини імпедансу Z'' для композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при різних температурах: 300 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4), 380 (5) та 400 К (6).

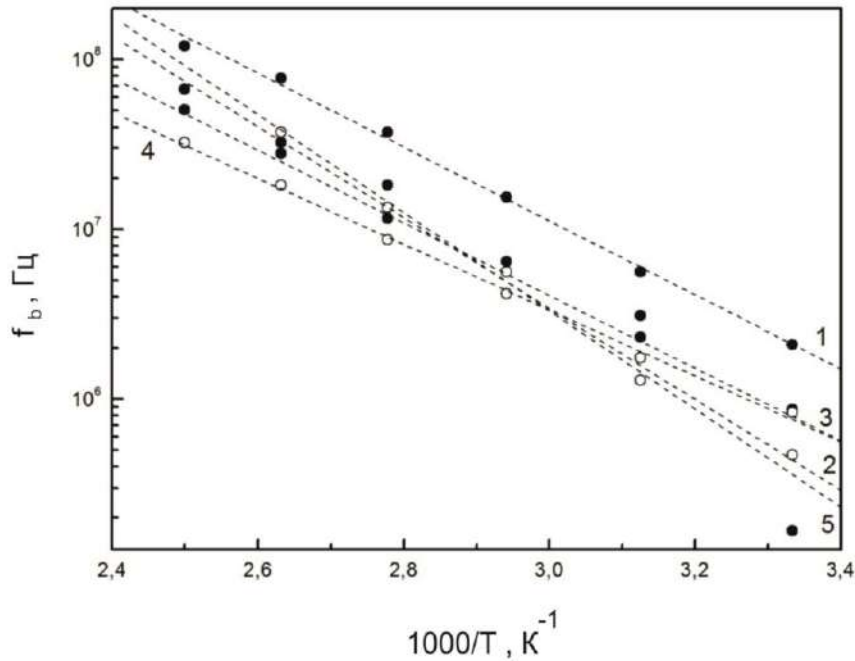


Рис.4.10. Температурні залежності частоти релаксації f_b для композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$ (1), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$ (2), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ (3), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$ (4) та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (5).

Електрична провідність σ_b об'єму матеріалу композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ визначалася за допомогою імпедансних спектрів, побудованих у комплексній площині. Для досліджуваних композитів σ_b (рис.4.11а) зростає з температурою відповідно до закону Арреніуса:

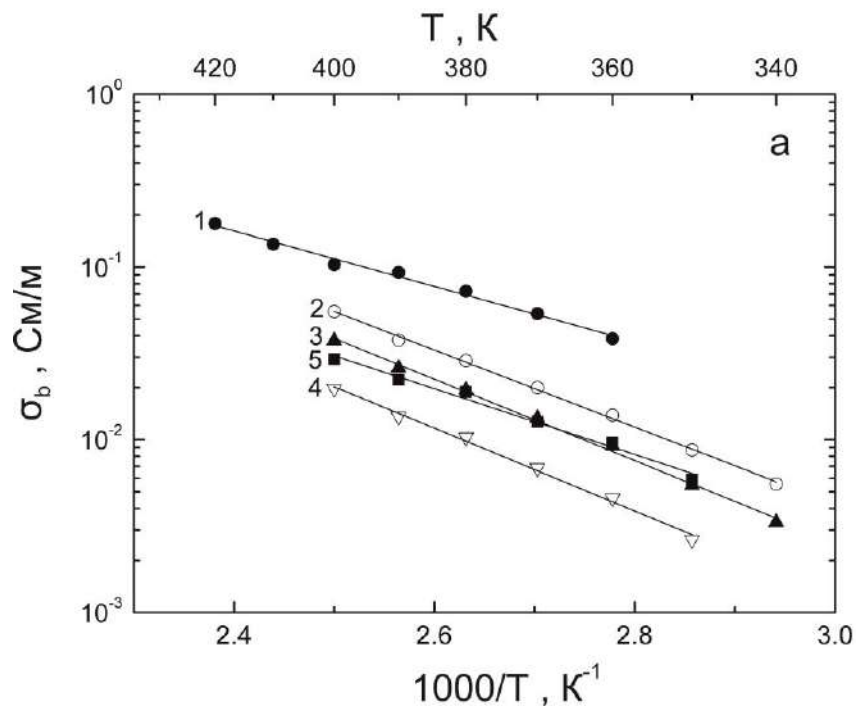
$$\sigma_b = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_b}{kT}\right), \quad (4.2)$$

де ΔE_b - енергія активації електричної провідності, σ_0 - константа, k - константа Больцмана, T - температура. За залежністю $\log \sigma_b(1/T)$ були визначені значення енергії активації ΔE_b об'ємної електричної провідності композитів на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Міжкристалітну електричну провідність композитів було визначено за низькочастотними плато на залежностях $\sigma'(f)$. Температурні залежності σ' на

частоті 1 кГц наведено на рис.4.11б, а значення енергій активації міжкристалітної провідності ΔE_{gb} визначено за законом Арреніуса.

Результати проведених досліджень показали, що катіонне заміщення атомів Р на атоми As у композитах на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ призводить до змін об'ємної електричної провідності та енергії активації. Максимум об'ємної електричної провідності σ_b та мінімум енергії активації ΔE_b спостерігаються при $x=0.8$ (рис. 4.12а). Крім того, при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ виявлено зменшення міжкристалітної електричної провідності при майже незмінних значеннях ΔE_{gb} (рис. 4.12б). Встановлено, що енергія активації електричної провідності кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та енергія активації об'ємної електричної провідності композита на основі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ виявилися однаковими.



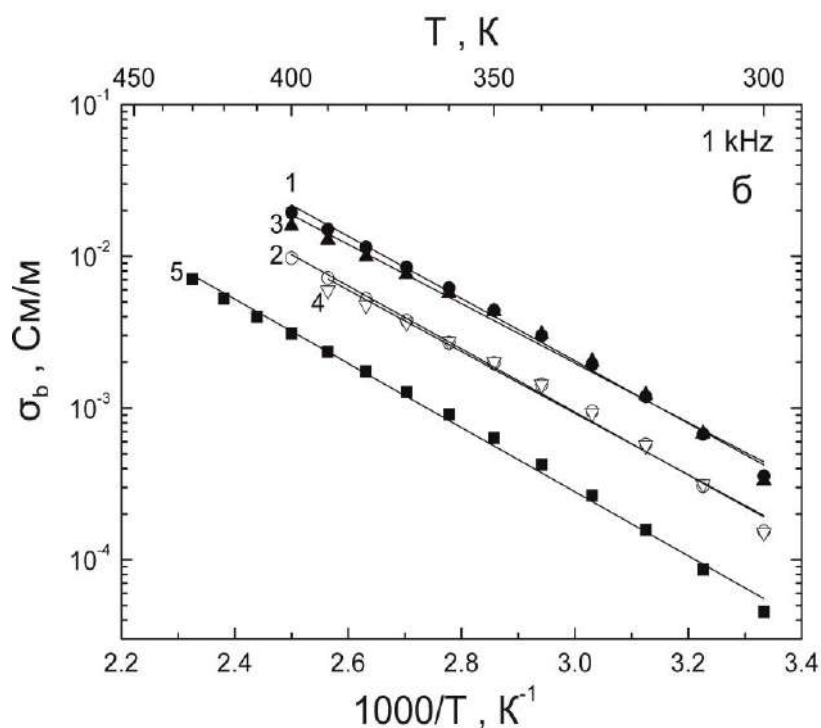
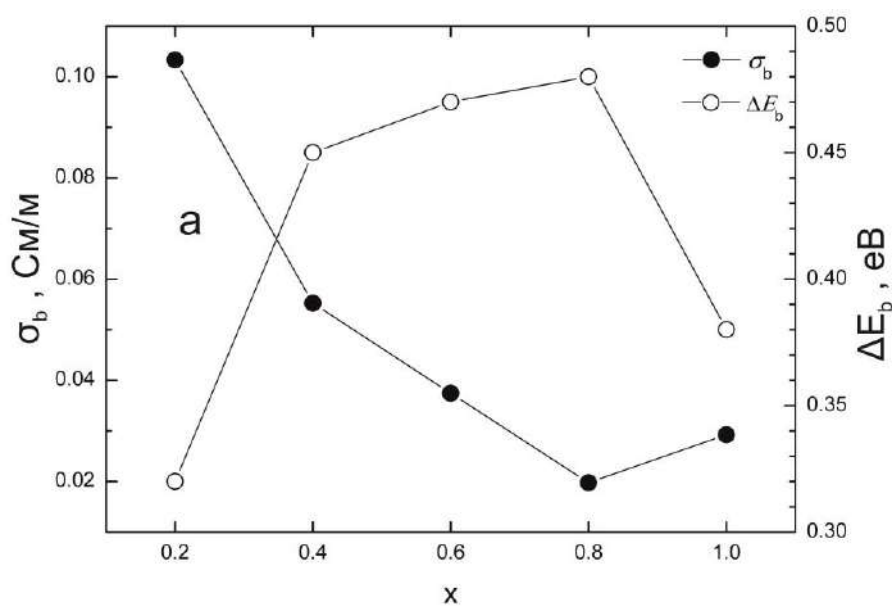


Рис 4.11. Температурні залежності об'ємної електричної провідності (а) та електричної провідності при 10^3 Гц (б) для композитів на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$ (1), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$ (2), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ (3), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$ (4) та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (5).



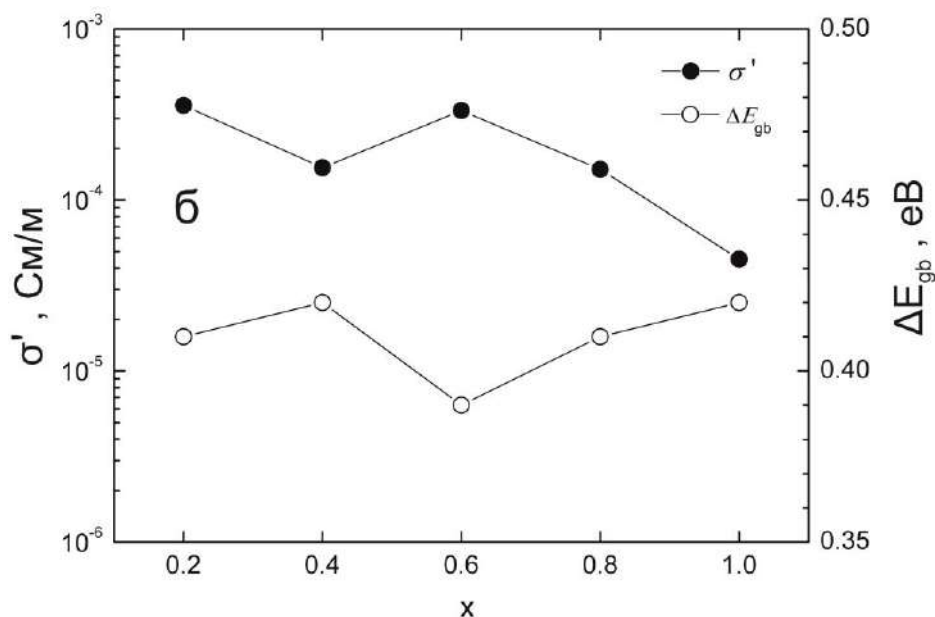


Рис 4.12. Концентраційні залежності об'ємної електричної провідності при 400 К та енергії активації об'ємної електричної провідності (а), а також міжкристалітної електричної провідності, виміряної при 10^3 Гц та 300 К, та енергії активації міжкристалітної електричної провідності (б) для композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

На рис. 4.13-4.15 наведено результати частотних, температурних та концентраційних досліджень діелектричної проникності композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ (на прикладі композита на основі твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$). Встановлено, що зі збільшенням частоти діелектрична проникність ϵ' досліджуваних композитів зменшується, причому спостерігаються дві дисперсійні області, які з підвищенням температури зміщуються в область високих частот (рис. 4.13). Низькочастотна дисперсія, як і у випадку кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, зумовлена стрибковим рухом іонів міді, а високочастотна дисперсія - обертанням індукованих у катіонній підгратці диполів, що виникають у результаті міграції іонів міді.

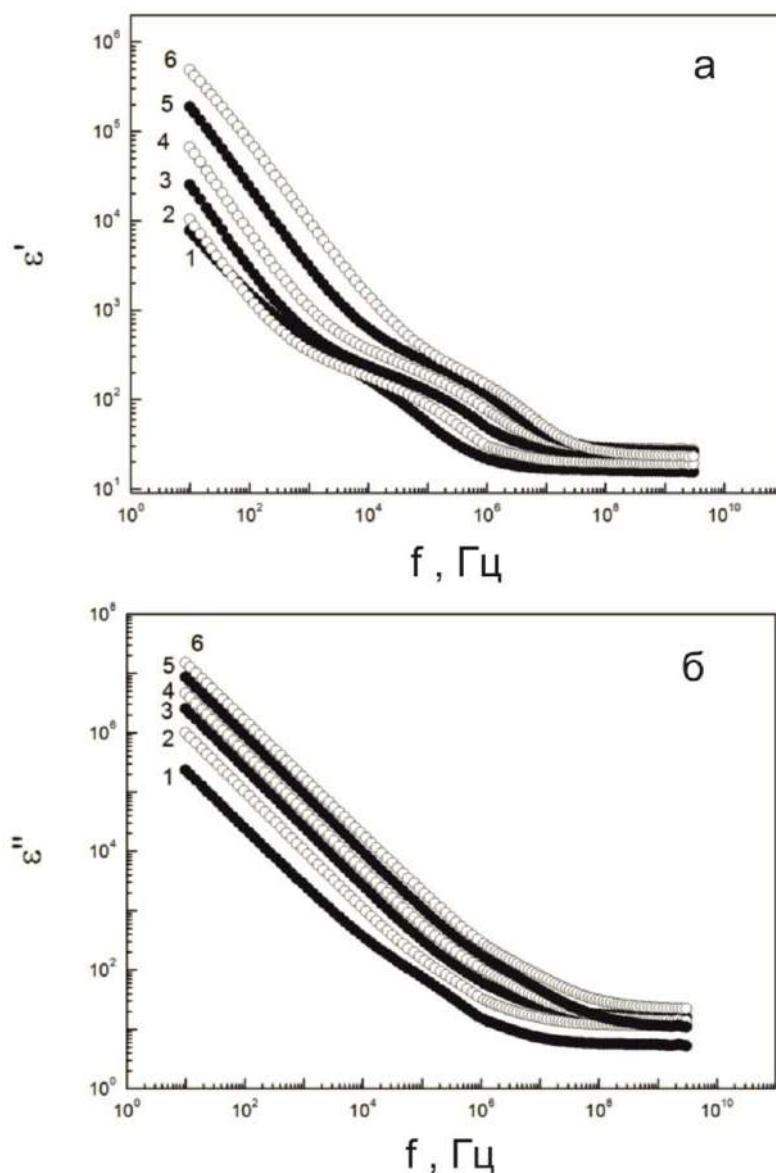


Рис. 4.13. Частотні залежності дійсної ε' (а) та уявної ε'' (б) частин діелектричної проникності композита на основі твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$ при різних температурах: 300 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4), 380 (5) та 400 К (6).

За результатами температурних досліджень встановлено, що діелектрична проникність композитів при низьких частотах з підвищенням температури нелінійно збільшується зі згином “вниз”, тоді як при збільшенні частоти зростання ε' стає не таким суттєвим, а температурна залежність стає нелінійною зі згином “вгору” (рис.4.14).

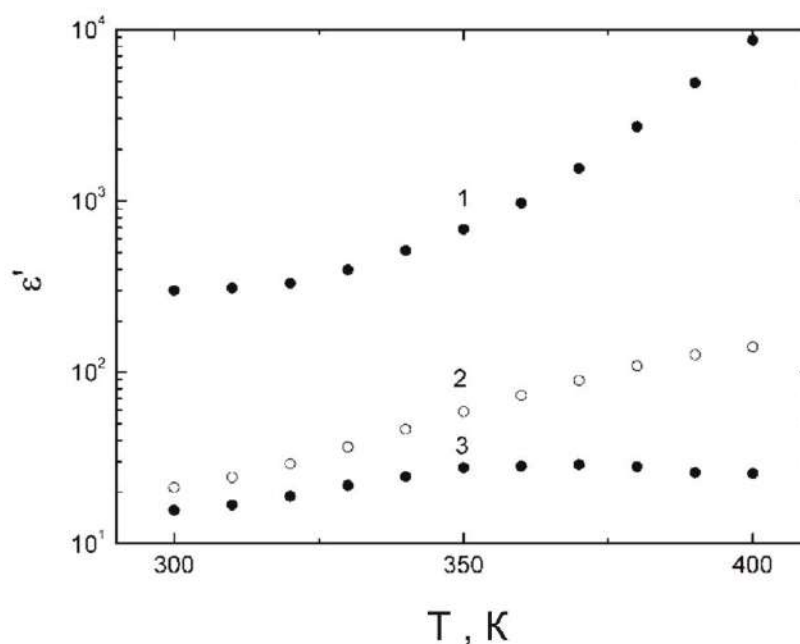


Рис.4.14. Температурні залежності дійсної ϵ' частини діелектричної проникності композита на основі твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$ на частотах 1.16×10^3 Гц (1), 1.12×10^6 Гц (2) та 1.08×10^9 Гц (3).

Концентраційні дослідження діелектричної проникності композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ свідчать (рис.4.15), що при $x=0.5$ спостерігається характерний максимум на концентраційній залежності ϵ' . Така концентраційна поведінка діелектричної проникності викликана процесами композиційного розупорядкування кристалічної ґратки твердих розчинів, які найбільше проявляються для складу з $x=0.5$.

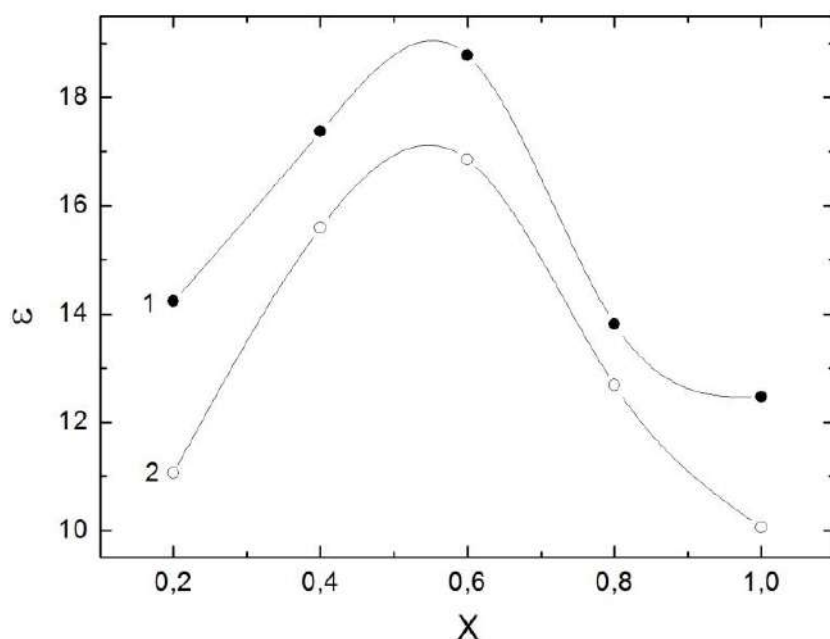


Рис.4.15. Концентраційні залежності дійсної ε' частини діелектричної проникності для композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ при температурі $T=300$ К та для частот 5.2×10^6 Гц (1) та 1.2×10^9 Гц (2).

Слід зазначити, що електричні дослідження композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ підтвердили наявність у них високої електричної провідності, що робить їх перспективними матеріалами для створення на їх основі ефективних твердоелектролітичних джерел енергії.

4.3. Електрохімічні властивості кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$

4.3.1. Виготовлення електродів та робочих розчинів. Для проведення електрохімічних досліджень були виготовлені електроди зі змішаними електронно-іонними контактами. Електроди готували з кристалів, вирощених методом ХТР. Зразок кристала заливали епоксидною смолою для запобігання розтріскуванню. Після затвердіння епоксидної смоли (24 год) робочу поверхню електрода шліфували, а потім полірували алмазними пастами АСМ

до одержання дзеркальної поверхні. Після полірування та обробки робочої поверхні зразки наклеювалися аквадагом на мідну підкладку. Площа робочої поверхні електрода визначалася за допомогою окуляр-мікрометра. Для ізоляції тильного контакту від розчину використовувався хімічно стійкий лак ХСЛ. Робочі розчини в діапазоні концентрацій від 10^{-6} до 10^{-1} моль/л з постійною іонною силою готувалися з перекристалізованих CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , KNO_3 марки ХЧ, на бідистильованій воді.

4.3.2. Потенціометричні дослідження твердих розчинів на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Потенціометричні дослідження електродів, виготовлених з $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, проводили за двохелектродною схемою в серії розчинів, що містять 10^{-1} – 10^{-6} моль/л основного іону, до якого вивчалася селективність електродів. Потенціали електродів визначалися відносно насиченого хлор-срібного електрода (ХСЕ). Концентраційна залежність потенціалу електрода наведена на рис.4.16. Результати вимірювань на електродах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ показують, що для більшості складів концентраційна залежність потенціалу має нелінійний характер і рівняння Нернста для двовалентного іона Cu^{2+} не виконується (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Потенціали електродів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ в залежності від активності a (Cu^{2+})

$a(\text{Cu}^{2+})$, моль/л	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Матеріал електрода	Потенціал електрода (відносно ХСЕ) E, мВ					
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	145	167	195	223	252	280
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.9}\text{As}_{0.1})\text{S}_5\text{I}$	113	143	155	167	189	205
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$	65	54	62	80	108	157
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5})\text{S}_5\text{I}$	-78	-55	-70	-40	-11	-6
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$	-105	-90	-64	-36	-27	-21
$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	-122	-120	-94	-66	-37	4

Крім того, стаціонарні потенціали $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ -електродів, особливо для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ -електроду, нестабільні як в часі, так і після навіть незначних поляризацій електродів. Тому, хоч і встановлюється певна рівновага між іонами міді в твердій фазі та в робочому розчині, але цей процес довготривалий. Попри те, що існує деяка рівновага між іонами одновалентної міді в твердій фазі та двовалентними іонами міді в розчині, залежність Нернста для даних електродів не виконується.

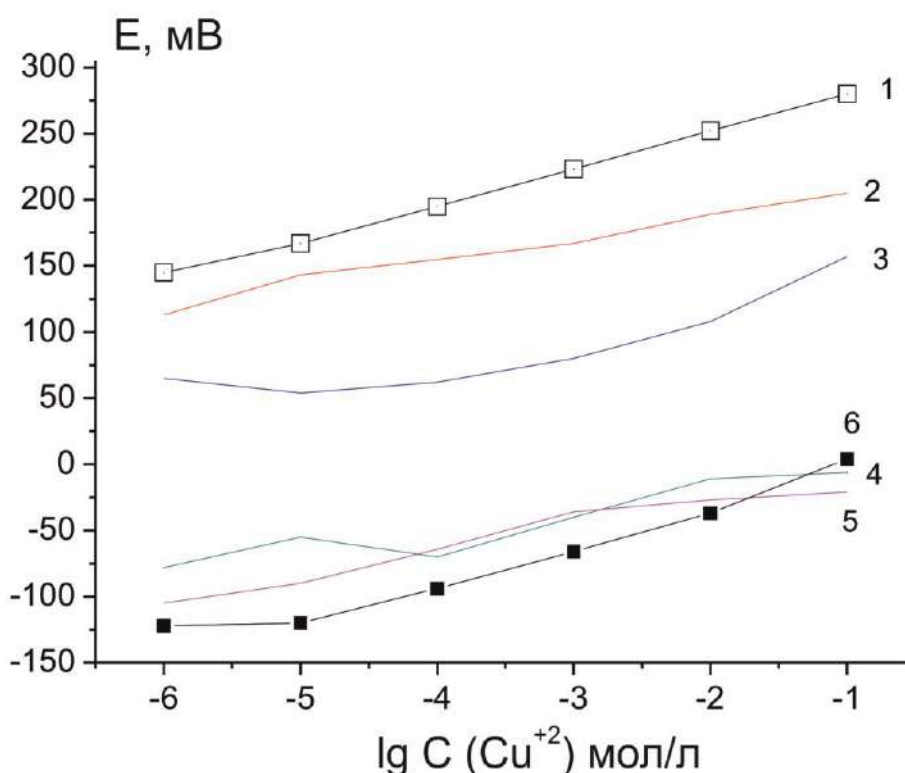


Рис.4.16. Концентраційна залежність потенціалу електроду на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$: $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.9}\text{As}_{0.1})\text{S}_5\text{I}$ (2), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$ (3), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5})\text{S}_5\text{I}$ (4), $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$ (5) та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (6).

Помітний нелінійний дрейф потенціалу електродів, виготовлених з твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, викликають рН, температура середовища та час перебування у розчині. Очевидно, це пов'язано з недостатньою стійкістю в досліджуваних розчинах поверхні електродів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, особливо для складів з підвищеним вмістом арсену.

4.3.3. Дослідження циклічних вольт-амперних характеристик твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Циклічна вольт-амперна характеристика (ВАХ) $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ -електрода зі змішаним електронним та іонним контактами наведена на рис.4.17. У порівнянні з $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -електродом спостерігається подібний характер процесів, однак область електрохімічної стійкості $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ -електрода значно менша. При збільшенні потенціалу понад 0.6 В (н.в.е.) сила струму зростає і проходить анодне окиснення поверхні. Цей процес супроводжується зміщенням електродного потенціалу в область від'ємних значень і наростанням катодних максимумів при -0.4 – -0.8 В (н.в.е.). На рис.4.17 наведено 1-й, 2-й і 3-й цикли ВАХ $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ -електрода.

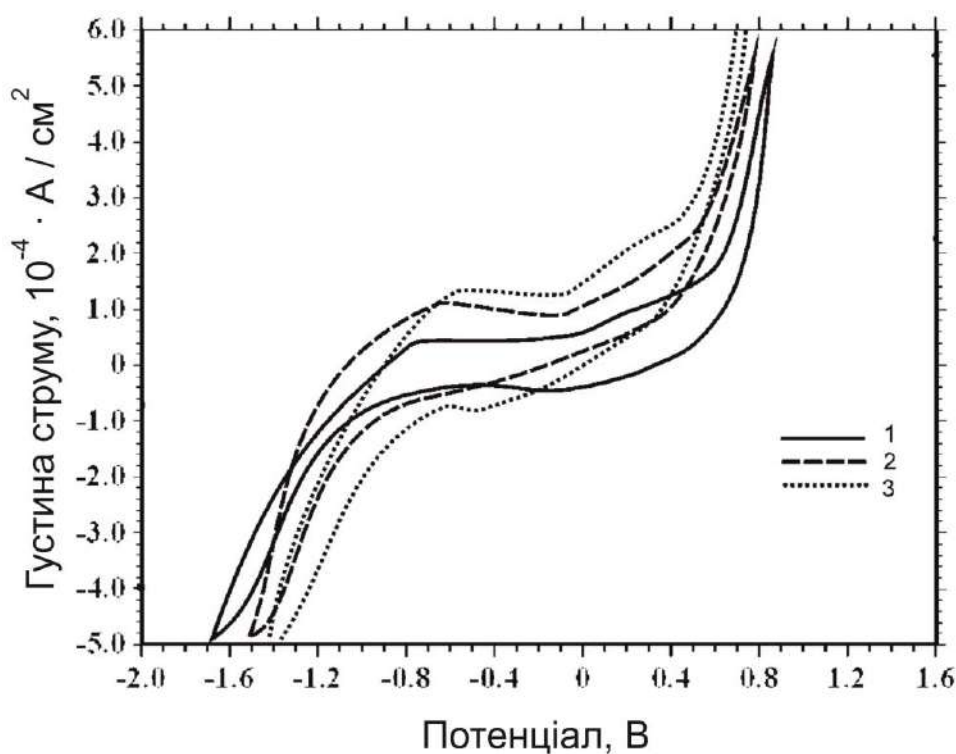


Рис.4.17. ВАХ $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ -електроду зі змішаним електронним та іонним контактами ($C = 0.1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{ M CuSO}_4$, $V = 20\text{ мВ/с}$): 1-й цикл ВАХ (1), 2-й цикл ВАХ (2), 3-й цикл ВАХ (3).

На рис.4.18 наведені ВАХ для електродів, виготовлених з твердих розчинів системи $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ з різним співвідношенням фосфору і арсену, зі змішаним електронним та іонним контактами. Усі ВАХ зняті при однакових умовах $T = 293\text{K}$, $V = 20 \text{ мВ/с}$. Концентраційні залежності носять подібний характер для електродів з різним складом. Збільшення вмісту фосфору приводить до зростання діапазону електрохімічної стійкості. Водночас при збільшенні вмісту арсену зростають значення дифузійного струму.

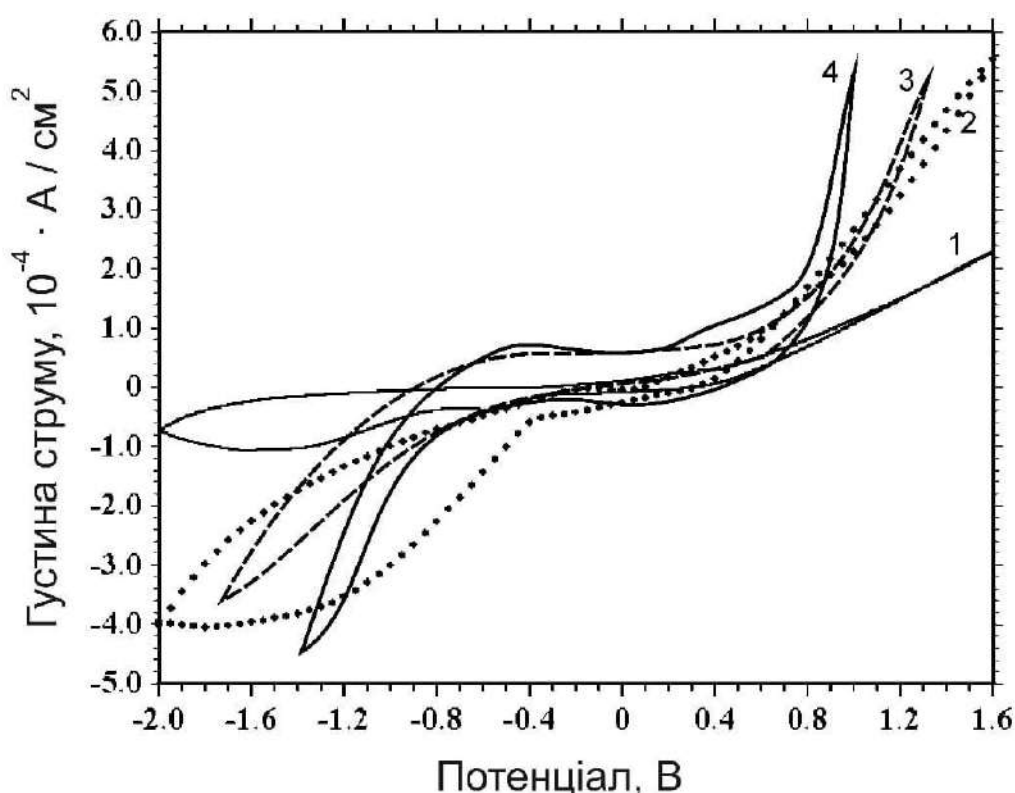


Рис.4.18. Залежність ВАХ від складу твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ при $V = 4 \text{ мВ/с}$ в $10^{-3} \text{ моль/л CuSO}_4/0.1 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$: 1) $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ в $0.1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$; 2) $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ в $0.1\text{М H}_2\text{SO}_4+0.01 \text{ М CuSO}_4$; 3) $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5})\text{S}_5\text{I}$ в $0.1\text{М H}_2\text{SO}_4+0.01 \text{ М CuSO}_4$; 4) $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.1}\text{As}_{0.9})\text{S}_5\text{I}$ в $0.1\text{М H}_2\text{SO}_4+0.01 \text{ М CuSO}_4$.

Зростання електрохімічної стійкості при заміні арсену на фосфор одночасно супроводжується зменшенням провідності твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Цей факт пояснюється зменшенням іонної складової хімічного зв'язку при катіон-катіонній заміні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в аніонній підгратці і одночасним збільшенням ковалентно-металевої складової. Такі зміни приводять до

зменшення енергії активації, що сприяє збільшенню рухливості іонів Cu^+ у кристалічній ґратці аргіродиту.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Композити на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ були одержані шляхом змішування мікрокристалічного порошку зі спиртовим розчином полівінілацетату. Електрична провідність композитів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ була виміряна в інтервалі температур 300-400 К та діапазоні частот 10 Гц -3 ГГц. Виявлено, що електрична провідність композитів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ менша, ніж відповідних кристалів. Так, при температурі 300 К та на частоті 10^3 Гц електрична провідність кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ складає $\sigma' = 1.4 \times 10^{-4}$ См/м, тоді як композита на його основі - $\sigma' = 4.5 \times 10^{-5}$ См/м.

2. На частотних залежностях електричної провідності композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено дві області дисперсії: а) низькочастотна ділянка спектрів відповідає процесам, обумовленим рухом іонів Cu^+ у міжкристалітній області, б) високочастотна ділянка спектрів - рухом іонів Cu^+ в об'ємі мікрокристалів композита. Зі збільшенням температури обидві ділянки спектрів зміщуються у високочастотну область завдяки термічно активованому механізму вищезгаданих процесів.

3. Об'ємна та міжкристалітна електрична провідність композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ збільшується у температурному інтервалі 300-400 К відповідно до закону Арреніуса. Встановлено, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в композитах на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ приводить до нелінійних змін об'ємної електричної провідності та енергії активації. Так, на їх концентраційних залежностях виявлено максимум об'ємної електричної провідності та мінімум енергії активації при $x=0.8$. Крім того, при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ виявлено зменшення міжкристалітної електричної провідності при майже незмінних значеннях енергії активації. Встановлено,

що енергія активації електричної провідності кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та енергія активації об'ємної електричної провідності композита на основі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ виявилися однаковими.

4. Встановлено, що зі збільшенням частоти діелектрична проникність композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ зменшується, причому на частотних залежностях спостерігаються дві дисперсійні області, які з підвищенням температури зміщуються у високочастотну область. Низькочастотна дисперсія зумовлена стрибковим рухом іонів міді, які забезпечують високу іонну провідність. Високочастотна дисперсія викликана обертанням індукованих диполів, які створюються за допомогою дефектів у катіонній підгратці, що виникають у результаті міграції іонів міді. Температурні дослідження діелектричної проникності показали, що при низьких частотах з підвищенням температури ε' нелінійно збільшується, причому зі збільшенням частоти це зростання стає незначним.

5. Проведено електрохімічні дослідження, для яких були виготовлені електроди на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ зі змішаними електронно-іонними контактами. Потенціометричні вимірювання проводилися у серії розчинів, що містять $10^{-1} - 10^{-6}$ моль/л основного іону, до якого вивчалася селективність електродів. Встановлено, що для більшості складів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ концентраційна залежність потенціалу має нелінійний характер і рівняння Нернста для двовалентного іона Cu^{2+} не виконується. Виявлений нелінійний дрейф потенціалу електродів викликають рН, температура середовища та час перебування у розчині, що пов'язано з недостатньою стійкістю в досліджуваних розчинах поверхні електродів, особливо для складів з підвищеним вмістом арсену.

6. За результатами досліджень циклічних вольт-амперних характеристик електродів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ встановлено, що збільшення вмісту фосфору приводить до зростання діапазону електрохімічної стійкості, тоді як при збільшенні вмісту арсену зростають значення дифузійного струму. Зростання електрохімічної стійкості при заміні арсену на

фосфор одночасно супроводжується зменшенням електричної провідності твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Цей факт пояснюється зменшенням іонної складової хімічного зв'язку при катіон-катіонній заміні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ і одночасним збільшенням ковалентно-металевої складової, що приводить до зменшення енергії активації та сприяє збільшенню рухливості іонів Cu^+ у кристалічній ґратці аргіродиту.

РОЗДІЛ 5. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ПРОЦЕСИ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В КРИСТАЛАХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$

5.1. Фононні спектри кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$

Неполяризовані спектри раманівського розсіювання кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ при кімнатній температурі наведено на рис. 5.1. Як видно, для кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, незважаючи на велику кількість атомів у елементарній комірці, у спектрі виділяються домінуюча смуга при 420 см^{-1} та дві менш інтенсивні широкі смуги з максимумами при 308 та 539 см^{-1} . Відомо, що найбільш інтенсивний пік при 420 см^{-1} відповідає повносиметричному коливанню симетрії A_1 тетраедричних аніонів PS_4^{3-} [89], смуга при 539 см^{-1} – поперечному оптичному (ТО) тричі виродженому коливанню цих же структурних груп симетрії F_2 , а досить широкий максимум при 308 см^{-1} є суперпозицією трьох смуг, пов'язаних із тричі виродженими коливаннями симетрії F_2 та двічі виродженими коливаннями симетрії E [89]. Відомо також про існування менш інтенсивних раманівських смуг кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ в інтервалі $150\text{--}200\text{ см}^{-1}$, які проявляються при нижчих температурах, а також більш низькочастотних смуг з частотами $\nu < 100\text{ см}^{-1}$ [88, 89].

Раманівські спектри кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ (криві 2-5 на рис. 5.1) також характеризується подібними групами смуг у відповідних спектральних інтервалах. У кристалах твердих розчинів з переважним вмістом фосфору (наприклад, $\text{Cu}_6\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2}\text{S}_5\text{I}$, якому відповідає крива 2 на рис. 5.1) як і слід було очікувати, частоти високочастотних смуг, що відповідають коливанням виділених структурних груп PS_4^{3-} , незначно зміщуються в низькочастотну область. Досить інтенсивна смуга при 370 см^{-1} , найімовірніше, відповідає повносиметричному коливанню симетрії A_1 структурних груп AsS_4^{3-} . Отож, для коливань виділених структурних груп PS_4^{3-} і AsS_4^{3-} є ознаки прогнозованої двомодової композиційної перебудови. Найбільш високочастотне коливання структурних груп AsS_4^{3-} у спектрі кристала з $x=0.2$

не проявляється через слабку інтенсивність відповідної смуги та малий вміст арсену.

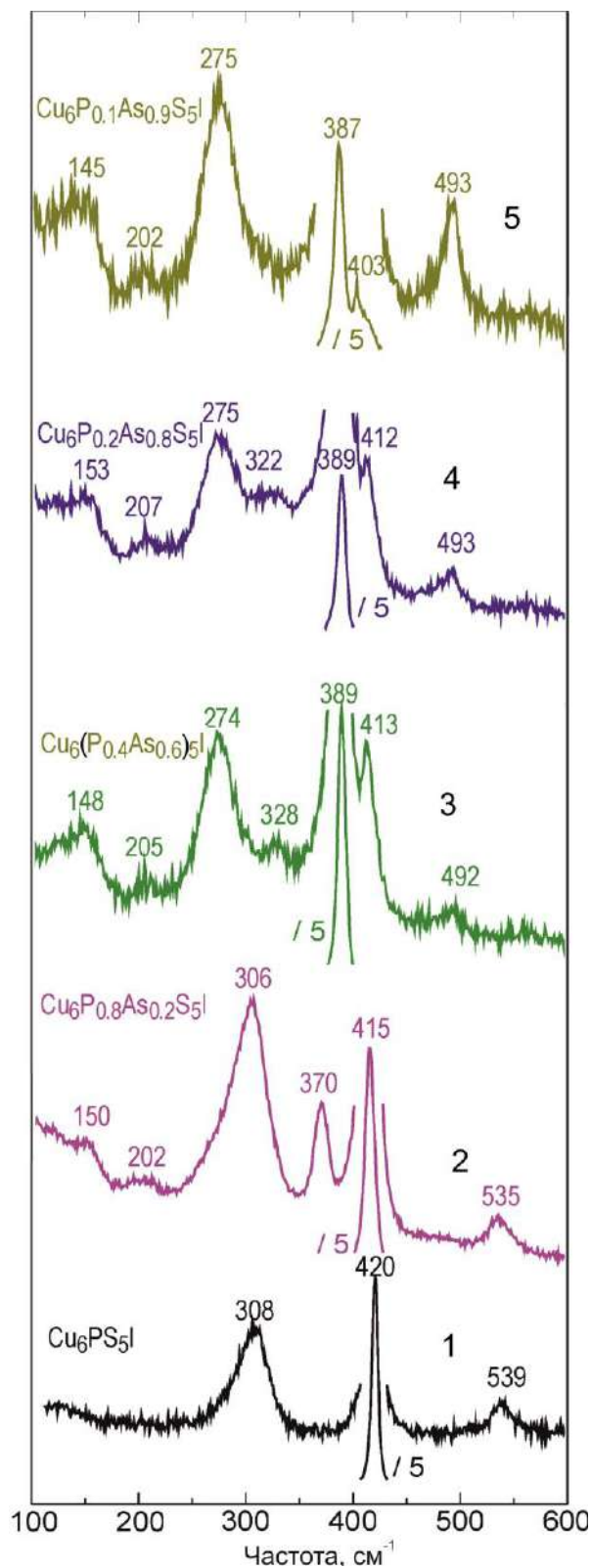


Рис. 5.1. Неполаризовані спектри раманівського розсіювання кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ при кімнатній температурі.

У спектрах кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ з переважним вмістом арсену ($x \geq 0.6$) спостерігається високочастотна смуга трикратно виродженого коливання структурних груп AsS_4^{3-} поблизу 493 cm^{-1} . Однак, відповідної смуги в інтервалі $530\text{--}540 \text{ cm}^{-1}$ для тетраедрів PS_4^{3-} не спостерігається через малу її інтенсивність. Розглянемо більш детально особливості спектру раманівського розсіювання для кристалу твердого розчину з найбільшим вмістом атомів арсену. Так, для кристала твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.1}\text{As}_{0.9})\text{S}_5\text{I}$ найбільш високочастотний максимум при 493 cm^{-1} , очевидно, є аналогом відповідного максимуму симетрії F_2 для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ при 539 cm^{-1} . При цьому, враховуючи той факт, що співвідношення мас аніонів AsS_4^{3-} та PS_4^{3-} ($203/159=1.277$) значно вище, ніж співвідношення відповідних частот у раманівських спектрах ($539/493=1.093$), можна зробити висновок, що переважний внесок у ці коливання вносять атоми сірки. Відносно широка смуга при 275 cm^{-1} у спектрі кристала твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.1}\text{As}_{0.9})\text{S}_5\text{I}$, очевидно, аналогічно до відповідної смуги при 308 cm^{-1} у спектрі кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, обумовлена згинувим коливанням тетраедрів $\text{As}(\text{P})\text{S}_4^{3-}$. Малоінтенсивні смуги при 148 та 205 cm^{-1} відповідають аналогічним максимумам для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ [88, 89].

Таким чином, при збільшенні вмісту атомів арсену в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено низькочастотне зміщення смуги, яка є суперпозицією смуг F_2 та E симетрії (від 306 cm^{-1} для $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$ до 275 cm^{-1} для $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.1}\text{As}_{0.9})\text{S}_5\text{I}$), високочастотне зміщення смуги, яка відповідає повносиметричному коливанню симетрії A_1 структурних груп AsS_4^{3-} (від 370 cm^{-1} для $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$ до 387 cm^{-1} для $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.1}\text{As}_{0.9})\text{S}_5\text{I}$), та низькочастотне зміщення смуги, яка відповідає повносиметричному коливанню симетрії A_1 структурних груп PS_4^{3-} (від 415 cm^{-1} для $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$ до 403 cm^{-1} для $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.1}\text{As}_{0.9})\text{S}_5\text{I}$). Слід зазначити, що низькочастотні смуги практично не зміщуються зі зміною x у спектрах кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Така одномодова поведінка типова для зовнішніх коливань.

Розглянемо результати теоретичних розрахунків дисперсії фононів кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, проведених у рамках моделі природних надграток [17]. Відомо, що опис і дослідження складних кристалічних утворень кубічної сингонії зручно проводити в моделі природних надграток. Ідея надгратки передбачає композицію (поєднання) різних типів комірок Браве для опису орбіт атомів різного сорту в складних кристалах [110]. Використання терміну надгратки в концепції надпросторової симетрії передбачає використання модуляційних векторів і функцій [110, 111].

Проведений аналіз кристалічної структури $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ вказує на значну зміну заселеності ряду кристалографічних позицій, тому для модельних досліджень можна використати структуру запропоновану в роботах [112, 113] для ізоструктурного кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$. Така кристалічна структура, згідно [111], може бути описана, як окупаційно-модульована гранецентрована кубічна (ГЦУ) надгратка з базовими векторами: $(4a, 4a, 0)$, $(4a, 0, 4a)$, $(0, 4a, 4a)$. Для цього використаємо $(3+3)$ -мірний простір з базисами прямого та оберненого простору в метриці об'ємоцентрованої ґратки (ОЦК) $((-a, a, a), (a, -a, a), (a, a, -a))$.

Повна сукупність 32-ох можливих позицій атомів охоплює 10 орбіт, а множина 32-х векторів модуляції розбивається на 10 зірок. Це дозволяє записати систему рівнянь для визначення амплітуд функції масової модуляції $\rho_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{b}^*)$. Дисперсійні криві фононних спектрів у цьому випадку, в концепції надпросторової симетрії, визначаються як розв'язки матричного рівняння при умові рівності нулю визначника [111]:

$$\left| D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0, \quad (5.1)$$

де $\alpha, \beta - x, y, z$, \mathbf{k} – хвильовий вектор, \mathbf{q}_i – вектори модуляції, $\rho_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{b}^*)$ – амплітуди функції масової модуляції задані для модуляційних векторів $\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j$, а

$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$ – динамічні матриці одноатомного ОЦК кристалу, визначені у $\mathbf{k}+\mathbf{q}_i$ точці зони Бріллюена ($i = 1, 2, \dots, 32$) згідно [114]:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i) = \sum_{(n \neq 0)} \alpha_n \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} (1 - e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)\mathbf{n}}) \quad , \quad (5.2)$$

де α_n – силова постійна між 0 і n сусідом, n_α, n_β – проекції вектора \mathbf{n} на осі α, β .

Розрахунок фононних спектрів проводився в програмному середовищі Maple. Розраховані енергетичні залежності дисперсії фононних гілок кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ вздовж ліній $\Gamma - X - M - R - \Gamma - M$ наведені на рис.5.2 та 5.3.

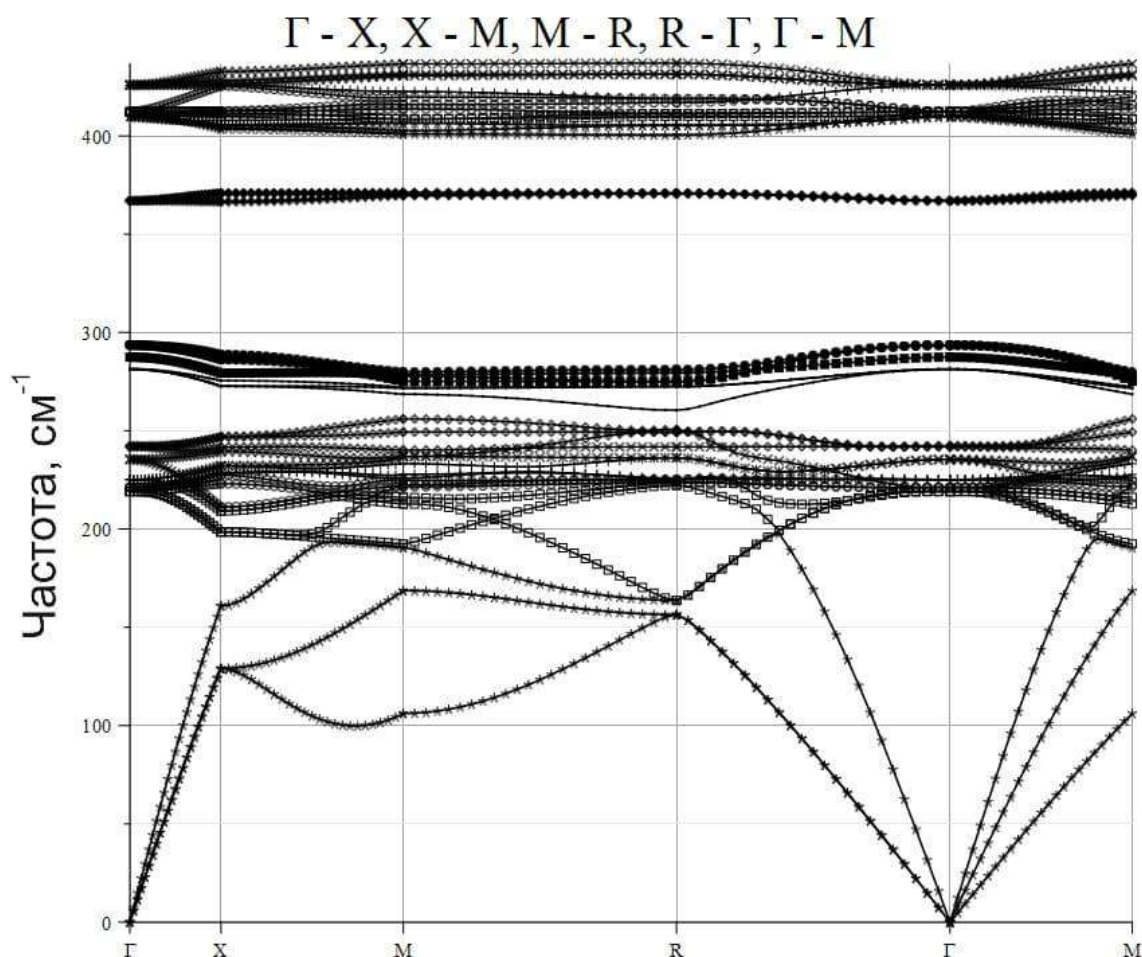


Рис.5.2. Фононні спектри кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, розраховані з використанням такого набору силових констант: $\alpha_1=108$ Н/м, $\alpha_2=24$ Н/м, $\alpha_3=0.8$ Н/м, $\alpha_4=0.6$ Н/м, $\alpha_5=0.5$ Н/м, $\alpha_6=0.6$ Н/м.

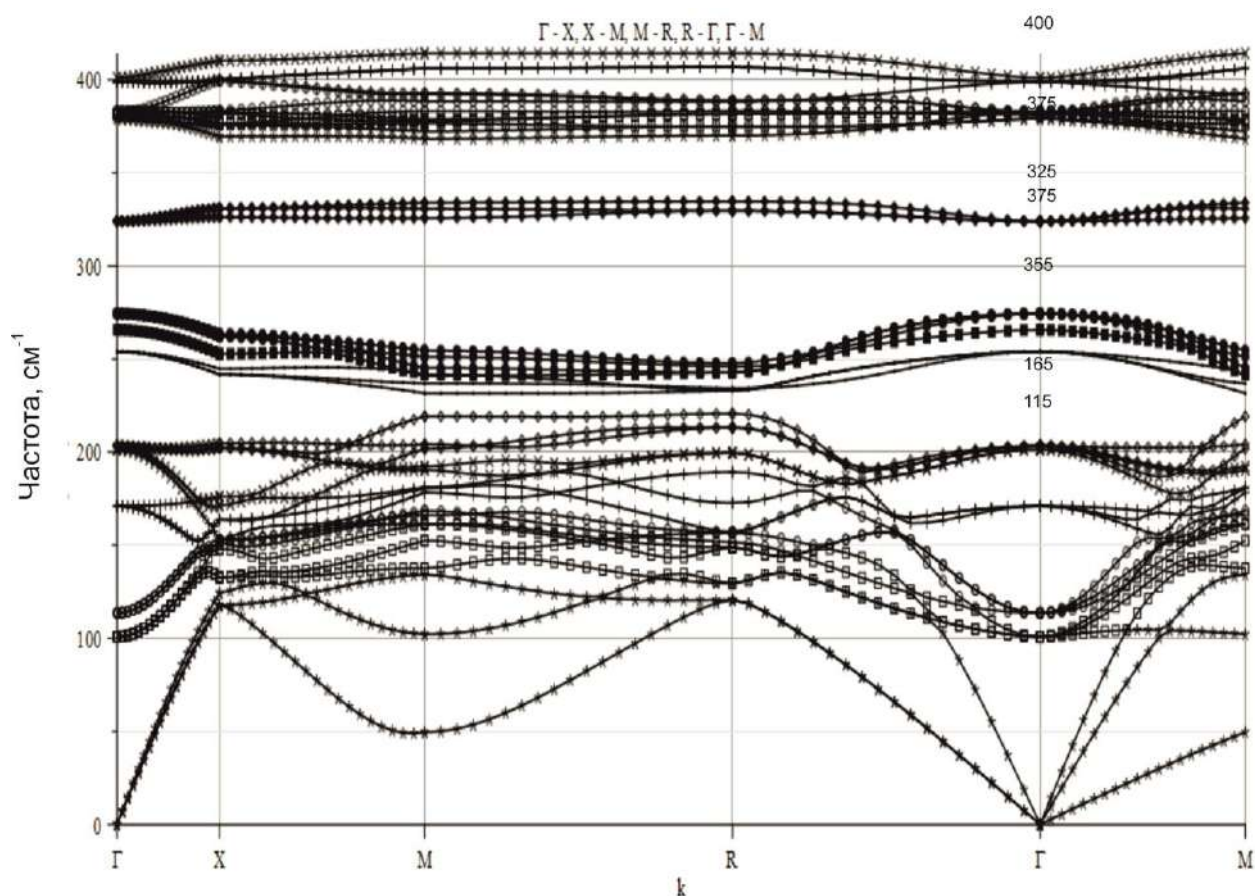


Рис.5.3. Фононні спектри кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, розраховані з використанням такого набору силових констант: $\alpha_1=108$ Н/м, $\alpha_2=2.4$ Н/м, $\alpha_3=0.8$ Н/м, $\alpha_4=0.6$ Н/м, $\alpha_5=0.5$ Н/м, $\alpha_6=0.6$ Н/м.

Аналіз отриманих результатів свідчить про достатньо задовільне узгодження розрахункових значень і експериментальних даних для точки Γ (наприклад, для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ розрахункова частота моди типу A_1 складає 410 cm^{-1} , тоді як експериментальна – 420 cm^{-1} ; розрахункова частота трьохкратно виродженої моди типу F_2 складає 274 cm^{-1} , тоді як експериментальна частота смуги, яка є суперпозицією смуг F_2 та E симетрії, – 308 cm^{-1}). Для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ розрахункова частота моди типу A_1 складає 401 cm^{-1} , тоді як для трьохкратно виродженої моди типу F_2 – 274 cm^{-1} . Чітко видно, що смуга коливань, яка зв'язана з атомами Cu, реалізується у широкій енергетичній області і характеризується складною поведінкою взаємоперетинаючихся дисперсійних гілок, що може сприяти активності атомів Cu при суперіонній

провідності. Крім того, при переході від $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ до $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ друга силова постійна α_2 , яка описує зв'язок $\text{P}(\text{As}) - \text{Cu1}$, зменшується на порядок з 24 Н/м (P) до 2.4 Н/м (As).

Нарешті слід зазначити, що врахування заселеності атомів типу $\text{Cu}(2)$ у позиції 48h (0.184) [80] вимагає істотного розширення числа сукупностей позицій і векторів модуляції, оскільки необхідно розглядати мультиплікацію надгратки рівну 512, що відповідає переходу від ГЦК базисної структури $((a,a,0), (a,0,a), (0,a,a))$ до ГЦК надгратки реальної структури з базисом $((8a,8a,0), (8a,0,8a), (0,8a,8a))$.

5.2. Температурні дослідження краю оптичного поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

За результатами оптичних досліджень кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ [1, 2] при низьких температурах та високих рівнях поглинання в області прямих оптичних переходів виявлено смугу поглинання, яка при 80 К знаходиться при 1.256 еВ (рис. 5.4). З підвищенням температури смуга зміщується у високоенергетичну область і розширюється, а при 140 К спостерігається у вигляді плеча і повністю розмивається при температурі ФП I роду. За спектральним положенням, формою та температурною поведінкою смугу поглинання, по аналогії з кристалом $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, можна віднести до прояву прямих дозволених екситонів.

При $T > T_1$ на краю поглинання з'являються експоненціальні ділянки (рис. 5.5), температурно-спектральна поведінка яких описується правилом Урбаха [93]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right], \quad (5.3)$$

де $\sigma = kT/E_U$ – параметр крутизни краю поглинання, E_U – урбахівська енергія (енергетична ширина урбахівського краю поглинання), α_0 та E_0 – координати точки збіжності урбахівського “віяла” (табл. 5.1). Слід зазначити, що при

структурному ФП II роду ($T=T_{II}$) координати точки збіжності урбахівського “віяла” не змінюються. Для порівняння в табл. 5.1 наведено значення α_0 та E_0 для кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

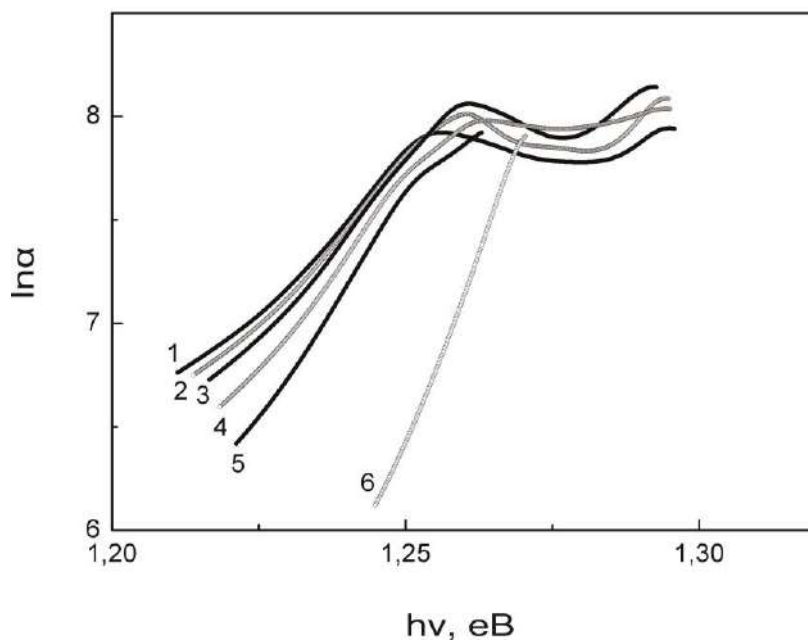


Рис. 5.4. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при різних температурах: 80 (1), 90 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5), 170 К (6).

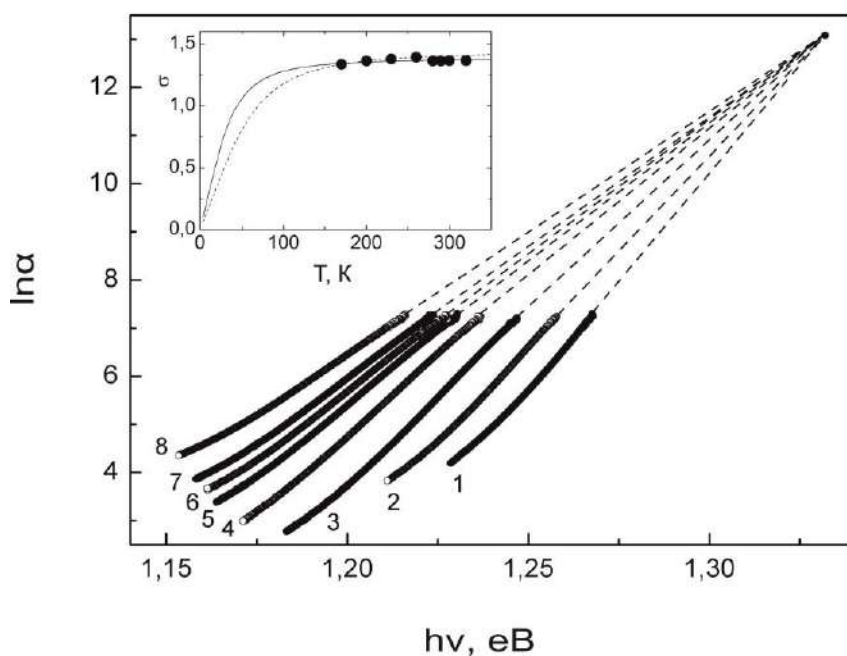


Рис. 5.5. Спектри урбахівського краю поглинання для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при різних температурах: 170 (1), 200 (2), 230 (3), 260 (4), 280 (5), 290 (6), 300 (7), 320 К (8). На вставці наведена температурна залежність параметра σ .

Таблиця 5.1

Параметри урбахівського краю поглинання, параметри ЕФВ
та температури ФП для кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Кристал	$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$		$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	
Інтервал т-р	$T < T_{\text{II}}$	$T > T_{\text{II}}$	$T < T_{\text{II}}$	$T > T_{\text{II}}$
$E_g^*(300\text{K}), \text{eV}$	-	2.089	-	1.216
$E_U(300\text{K}), \text{meV}$	-	23.7	-	19.0
α_0, cm^{-1}	4.7×10^5		4.8×10^5	
E_0, eV	2.234		1.332	
σ_0	1.18	1.16	1.44	1.38
$\hbar\omega_p, \text{meV}$	25.7	22.1	14.4	8.5
θ_E, K	298	257	167	98
$(E_U)_0, \text{meV}$	10.8	9.6	5.1	2.9
$(E_U)_1, \text{meV}$	21.9	19.1	10.0	6.2
$E_g^*(0), \text{eV}$	2.166	2.170	1.298	1.328
S_g^*	5.06	4.98	4.03	5.06
T_{I}, K	144 ± 1		154 ± 1	
$\Delta T_{\text{I}}, \text{K}$	11		8	
T_{II}, K	269 ± 2		272 ± 2	

За результатами аналізу краю поглинання встановлено, що температурна залежність параметра крутизни краю поглинання σ для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ добре описується за допомогою формули Мара [115]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right) \cdot \text{th} \left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT} \right), \quad (5.4)$$

де $\hbar\omega_p$ – енергія ефективного фонона в одноциляторній моделі, що описує екситон-фононну взаємодію (ЕФВ); σ_0 – параметр, зв’язаний з постійною ЕФВ g співвідношенням $\sigma_0 = 2/3g$ (параметри $\hbar\omega_p$ та σ_0 наведено в табл. 5.1). Для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, як і для кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, значення параметра $\sigma_0 > 1$, що свідчить про слабу ЕФВ [115, 116]. При структурному ФП II роду ($T=T_{\text{II}}$) спостерігаються зміни параметрів ЕФВ σ_0 та $\hbar\omega_p$ (табл. 5.1). Для порівняння у табл. 5.1 наведено параметри ЕФВ для кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Слід зазначити, що ЕФВ при переході від $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ до $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ ще більше послаблюється.

Серед багаточисельних теоретичних інтерпретацій правила Урбаха найбільш цитованими є моделі Сумі-Тоязави (модель самозахопленого екситона) та Доу-Редфілда (внутрішній ефект Франца-Келдиша) [117, 118]. У роботі [119] було показано, що найбільш придатною для пояснення механізму ЕФВ в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ є модель Доу-Редфілда. Вона, як правило, застосовується для напівпровідникових кристалів з малими енергіями зв’язку та великими радіусами екситонів, іонізація яких не вимагає великих значень генерованих фононами внутрішніх електричних полів F_p [118].

Для підтвердження застосовності моделі Доу-Редфілда для опису ЕФВ використано підхід, запропонований у роботі [120]. У цій роботі вплив зовнішнього електричного поля F_e , що викликає внутрішній ефект Франца-Келдиша, замінено середньоквадратичним значенням внутрішнього електричного поля F_p , індукованого фононами, що приводить до співвідношення

$$E_g(T) \cdot \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right) = E_g(0) - E_0 \cdot \left[1 - \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right)\right] \quad (5.5)$$

де $E_g(0)$ - ширина забороненої зони при 0 К. В рамках цього підходу було побудовано залежності між $E_g^*(T) \cdot \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right)$ та $1 - \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right)$, які наведені на рис.5.6. Лінійний характер цих залежностей підтверджує можливість застосування моделі ДР до опису ЕФВ у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

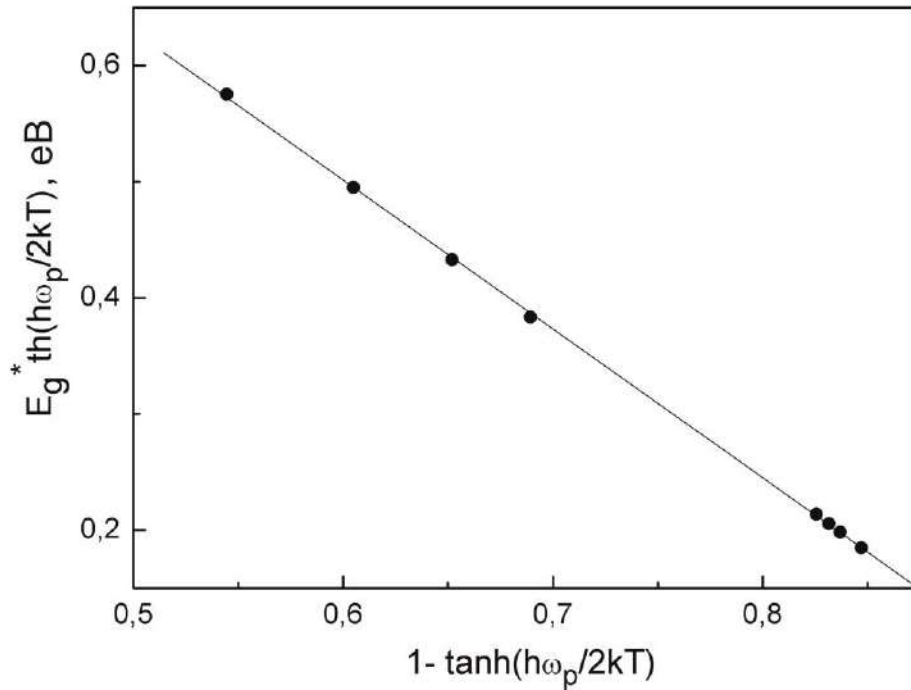


Рис. 5.6. Лінійна залежність між $E_g^*(T) \cdot \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right)$ та $1 - \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right)$ для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

На рис. 5.7 наведено температурні залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^* (відповідає енергетичному положенню краю поглинання при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання $\alpha=10^3 \text{ см}^{-1}$) та урбахівської енергії E_U , які добре описується в рамках моделі Ейнштейна за допомогою співвідношень [121, 122]:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (5.6)$$

$$E_U(T) = (E_U)_0 + (E_U)_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (5.7)$$

де $E_g^*(0)$ та S_g^* – відповідно ширина псевдозабороненої зони при 0 К та безрозмірна константа; $(E_U)_0$ та $(E_U)_1$ – постійні величини, θ_E – температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невзаємодіючих осциляторів. Отримані при описі залежностей $E_g^*(T)$ та $E_U(T)$ параметри $E_g^*(0)$, S_g^* , $(E_U)_0$, $(E_U)_1$ та θ_E для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ наведено в табл. 5.1. Для порівняння в табл. 5.1 наведено аналогічні параметри для кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

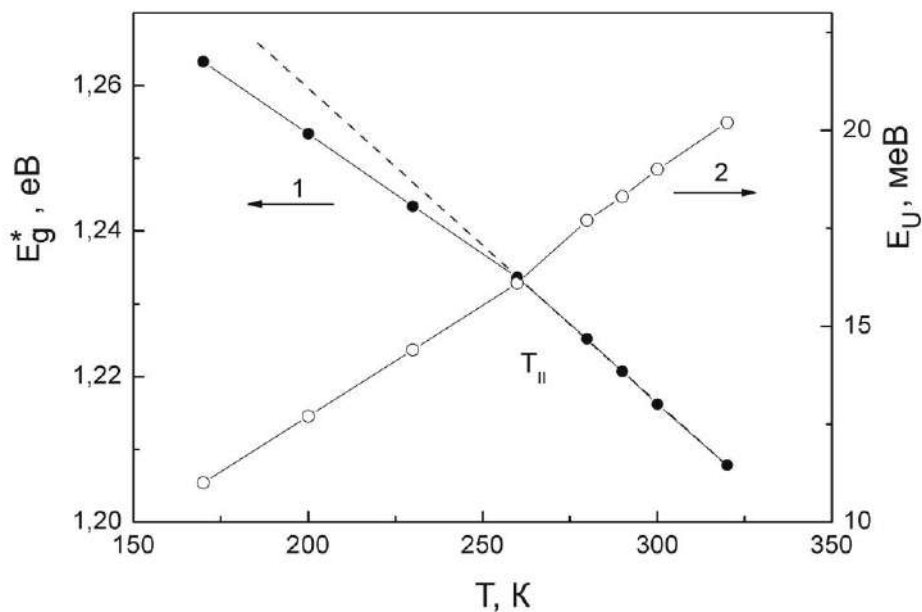


Рис. 5.7. Температурні залежності ширини псевдозабороненої зони $E_g^*(1)$ та урбахівської енергії E_U (2) для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

Порівняльний аналіз температурної поведінки урбахівського краю поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (рис.5.5) та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (рис.1.13) показав, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ (див. табл. 5.1) приводить до: 1) зміщення ФП І роду в область вищих температур на 10 К та звуження температурного інтервалу, в якому він реалізується; 2) зменшення ширини псевдозабороненої зони на ~ 0.87 еВ та урбахівської енергії на ~ 5 меВ; 3) послаблення ЕФВ та

зменшення більш, ніж у 2 рази енергії ефективного фонона; 4) зменшення абсолютного значення внеску статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію більш, ніж у 3 рази; 5) зменшення відносного значення внеску статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію з 41% до 15%.

5.3. Температурні дослідження краю оптичного поглинання в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$

Спектрометричні дослідження кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ показали, що в суперіонній фазі край оптичного поглинання має урбахівську форму, яка проілюстрована на прикладі кристала $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ на рис.5.8.

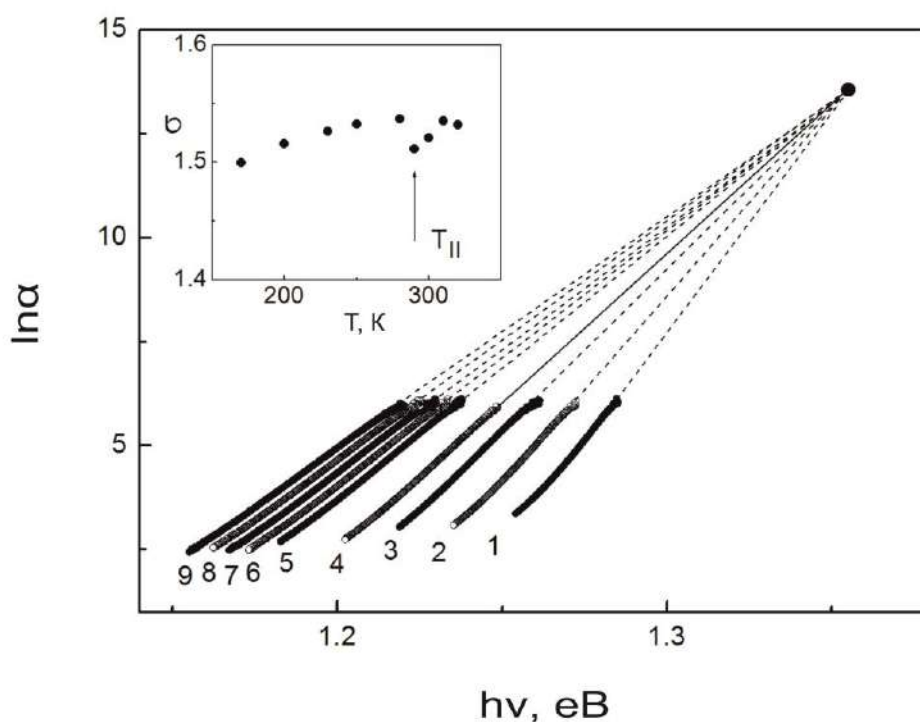


Рис.5.8. Спектри урбахівського краю поглинання для кристала $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ при різних температурах: 170 (1), 200 (2), 230 (3), 260 (4), 280 (5), 290 (6), 300 (7), 320 К (8). На вставці наведена температурна залежність параметра σ .

Параметри збіжності урбахівського “віяла” α_0 та E_0 для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ наведено в таблиці 5.2. Параметри ЕФВ σ_0 та $\hbar\omega_p$ були оцінені за температурними залежностями нахилу краю поглинання σ (вставка до рис.5.8) за допомогою співвідношення Мара (5.4). Отримані таким чином параметри $\hbar\omega_p$ та σ_0 для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ наведено в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Параметри урбахівського краю поглинання та параметри ЕФВ
для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$

Кристал	$x=0.2$	$x=0.4$	$x=0.6$	$x=0.8$
α_0, cm^{-1}	6.4×10^5	7.2×10^5	7.8×10^5	5.5×10^5
E_0, eV	1.698	1.443	1.355	1.349
$E_g^* (300\text{K}), \text{eV}$	1.563	1.311	1.239	1.221
$E_U (300\text{K}), \text{meV}$	20.6	18.6	17.9	19.9
σ_0	1.31	1.44	1.65	1.46
$\hbar\omega_p, \text{meV}$	23.2	24.8	26.6	36.3
θ_E, K	268	288	308	421
$(E_U)_0, \text{meV}$	9.1	8.5	7.8	9.6
$(E_U)_1, \text{meV}$	18.8	18.1	16.4	33.2
$E_g^* (0), \text{eV}$	1.643	1.405	1.316	1.279
S_g^*	4.96	4.95	4.97	4.93

Встановлено, що для кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ параметр $\sigma_0 > 1$, що є свідченням слабкої ЕФВ. При збільшенні вмісту атомів As в кристалах

твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ ЕФВ послаблюється (параметр σ_0 нелінійно зростає з максимумом для $x=0.6$), тоді як енергія ефективного фонона нелінійно зменшується (табл. 5.2). Слід зазначити, що в кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ з $x=0.4, 0.6, 0.8$ ЕФВ слабша, ніж в кристалах $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

За результатом проведеного аналізу краю оптичного поглинання в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ були отримані температурні залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^* та урбахівської енергії E_U . Типові залежності $E_g^*(T)$ та $E_U(T)$ на прикладі кристала твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ наведено на рис. 5.9. Встановлено, що температурні залежності E_g^* and E_U , як і для кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, добре описуються в рамках моделі Ейнштейна за допомогою співвідношень (5.6) та (5.7).

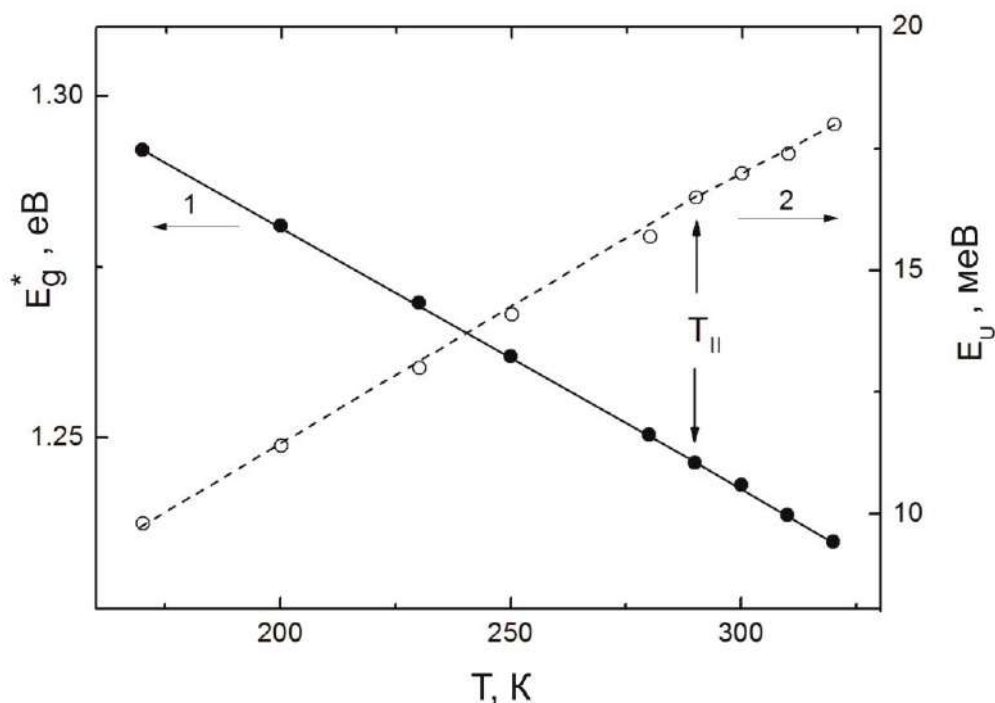


Рис.5.9. Температурні залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^* (1) та урбахівської енергії E_U (2) для кристала $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$.

Подібні температурні залежності E_g^* та E_U були отримані для інших кристалів ряду твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ з використанням співвідношень (5.6) та (5.7). Підгоночні параметри $E_g^*(0)$, S_g^* , $(E_U)_0$, $(E_U)_1$ та θ_E для кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ з $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ наведено в табл. 5.2.

На рис.5.10 наведено концентраційні залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^* та урбахівської енергії E_U для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ ширина псевдозабороненої зони нелінійно зменшується більш, ніж на 0.8 еВ. Урбахівська енергія при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ також має тенденцію до зменшення, однак характер концентраційної поведінки у цьому випадку більш складний, оскільки на концентраційній залежності спостерігається невелика особливість при $x=0.8$.

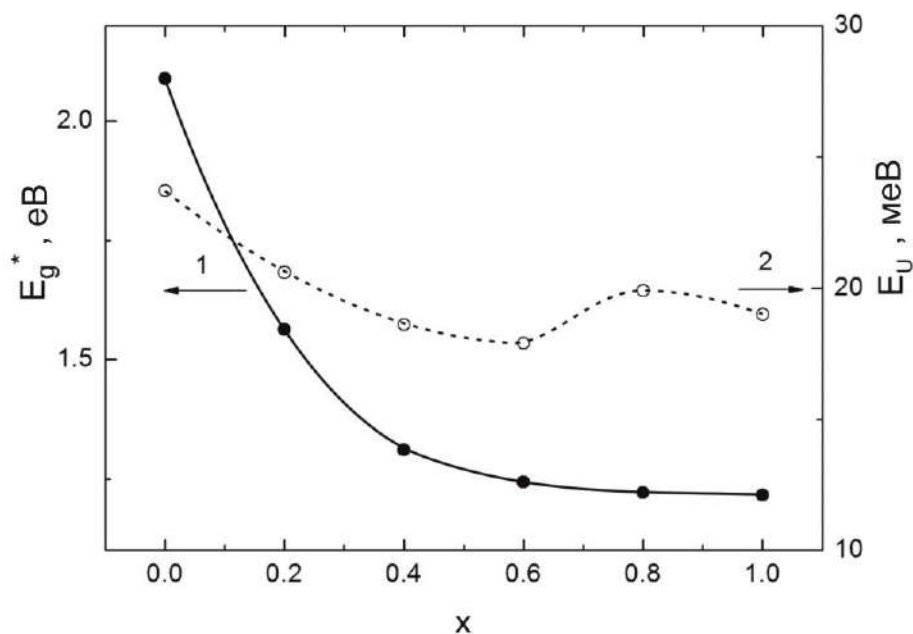


Рис.5.10. Концентраційні залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^* (1) та урбахівської енергії E_U (2) для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Добре відомо, що урбахівська енергія E_U характеризує ступінь розмиття краю оптичного поглинання, викликаного впливом різних типів розупорядкування кристалічної ґратки [123]. У кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ крім температурного розупорядкування, викликаного тепловими коливаннями ґратки, також проявляються структурне (статичне та динамічне), характерне для кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, та композиційне розупорядкування. Згідно роботи [123], внесок різних типів розупорядкування в урбахівську енергію твердих розчинів може бути оцінений за допомогою співвідношення

$$E_U = (E_U)_x + (E_U)_T + (E_U)_C = (E_U)_{x,C} + (E_U)_T \quad (5.8)$$

де $(E_U)_x$, $(E_U)_T$ та $(E_U)_C$ - внески структурного, температурного та композиційного розупорядкування в урбахівську енергію E_U , відповідно. Порівняння формул (5.7) та (5.8) показує, що $(E_U)_{x,C} \equiv (E_U)_0$ та $(E_U)_T \equiv (E_U)_1 / (\exp(\theta_E/T) - 1)$. Таким чином було розділено внески температурно-незалежних $(E_U)_{x,C}$ (структурного та композиційного) та температурно-залежного $(E_U)_T$ типів розупорядкування. Їх концентраційні залежності наведено на рис. 5.11. Слід зазначити, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ веде до зменшення абсолютного значення внеску суми структурного та композиційного розупорядкування $(E_U)_{x,C}$ в урбахівську енергію більш, ніж у 3 рази, що відповідає зменшенню відносного їх внеску в урбахівську енергію з 41% до 15%. У припущенні лінійної концентраційної зміни внеску структурного розупорядкування $(E_U)_x$ в урбахівську енергію, можна виділити з $(E_U)_{x,C}$ внесок композиційного розупорядкування $(E_U)_C$, який досягає максимуму при $x=0.8$. Цей факт добре корелює з відповідною особливістю на фазовій x, T -діаграмі при тому ж значенні x .

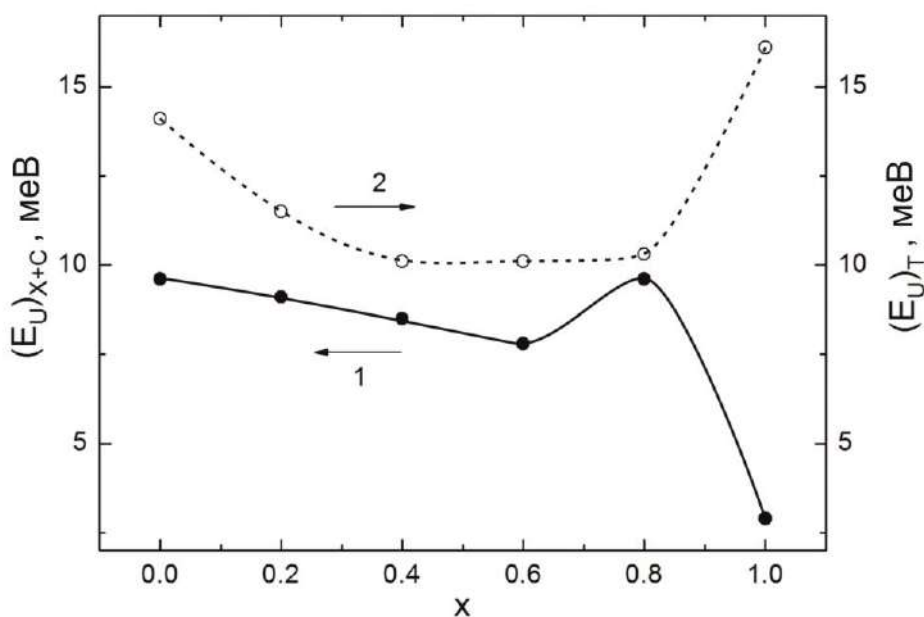


Рис.5.11. Концентраційні залежності внесків температурно-незалежних $(E_U)_{x,c}$ (1) та температурно-залежного $(E_U)_t$ (2) типів розупорядкування для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

5.4. Електронна структура та оптичні функції кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

У даному параграфі в рамках теорії функціонала густини в LDA+U-наближенні, яке враховує одновузлові кулонівські кореляції, представлено розрахунки електронної структури, повної та локальних парціальних густин станів, дійсної ϵ_1 та уявної ϵ_2 частин діелектричної проникності, спектральних залежностей коефіцієнтів відбивання R , поглинання α і показника заломлення n , провідності в оптичному діапазоні $\sigma = \epsilon_2\omega/4\pi$ (ω – частота світла) кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

Валентний комплекс $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ загальною шириною 15.98 eV складається з семи окремих підзон, розділених забороненими щілинами (рис.5.12). Аналіз парціальних внесків в електронну густину дозволив ідентифікувати генетичне походження різних підзон валентної зони. У низькоенергетичній області ($-15.98 \div -15.41$ eV) розташовується смуга s -станів сірки та арсену. Наступна підзона ($-12.38 \div -11.40$ eV) сформована гібридизованими $\text{S}3s\text{--As}4p$ -станами. У центральній частині валентної зони знаходяться дві дисперсійні гілки $E(\mathbf{k})$, одна

з яких утворена виключно $5s$ -станами йоду, а друга – $3s$ -, $3p$ -станами сірки з незначною домішкою $4s$ -станів арсену. З точки зору іонного транспорту, найбільший інтерес представляє природа формування трьох верхніх підзон. Підзона, що складається з 14 дисперсійних гілок, розташована в енергетичному інтервалі від -7.82 до -4.47 еВ та сформована гібридизованими $S3p$ – $Cu3d$ -станами з незначною домішкою $4p$ -станів арсену. Наступна зв'язка із 30 гілок ($-3.14 \div 0.96$ еВ) формується гібридизованими $S3p$ -, $I5p$ - і $Cu3d$ -станами з домінуючим внеском $3d$ -станів міді. Сама верхня підзона ($-0.4 \div 0$ еВ) формується гібридизованими $S3p$ -, $I5p$ - і $Cu3d$ -станами, тільки вже з основним внеском $5p$ -станів йоду. Електронні стани в околі вершини валентної зони мають змішану аніон-катіонну природу з приблизно однаковими внесками $Cu3d$ -, $S3p$ - та $I5p$ -станів.

Сама нижня незаповнена зона в Cu_6AsS_5I має значну дисперсію і відокремлена від суцільного спектра незаповнених зон забороненою щілиною 0.97 еВ. Для нижньої зони провідності характерна гібридизація вільних s -станів арсену з p -станами сірки у співвідношенні $\sim 1:2$. Згідно проведених розрахунків кристал Cu_6AsS_5I є прямозонним напівпровідником з розрахованим значенням ширини забороненої зони $E_g^{calc} = 1.21$ еВ, що є близьким до експериментального значення $E_g^{opt} = 1.216$ еВ (табл. 5.1).

Квантово-хімічні розрахунки дозволили виявити особливості міжатомних взаємодій в кристалі Cu_6AsS_5I , що наглядно ілюструють карти розподілу електронної густини в структурних одиницях, характерних для даної сполуки (рис. 5.13). Встановлено, що хімічний зв'язок в Cu_6AsS_5I має змішаний іонно-ковалентний тип. Іонна компонента зумовлена перенесенням зарядової густини від катіонів до аніонів за рахунок різниці їх електронегативностей ($EN^{Cu} = 1.9$, $EN^{As} = 2.18$, $EN^S = 2.58$, $EN^I = 2.66$), ковалентна компонента – перекриванням валентних станів As–S, Cu–S і Cu–I в структурних одиницях $[AsS_4]$, $[CuS_3]$ та $[CuS_3I]$, відповідно.

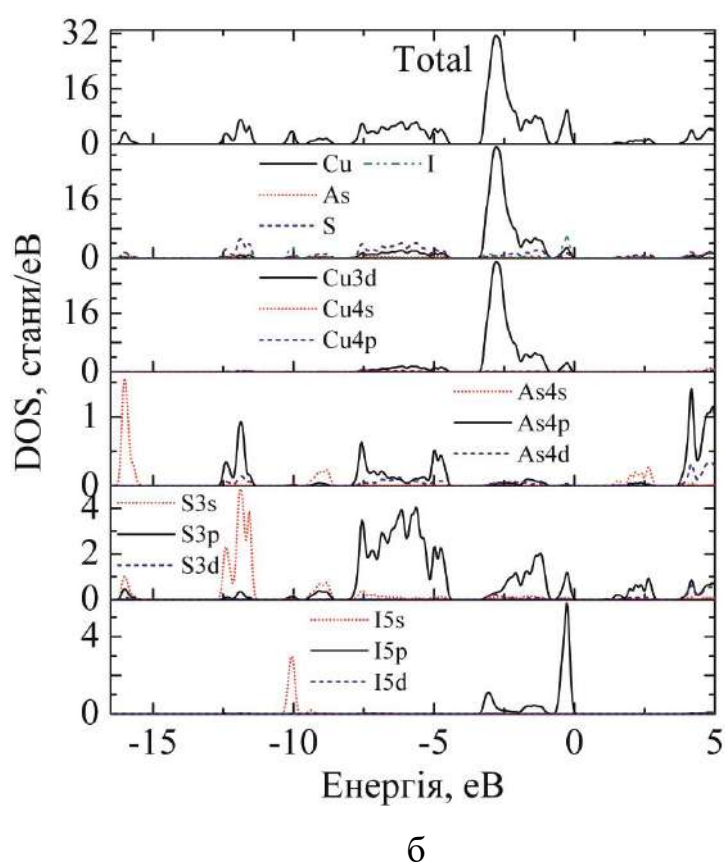
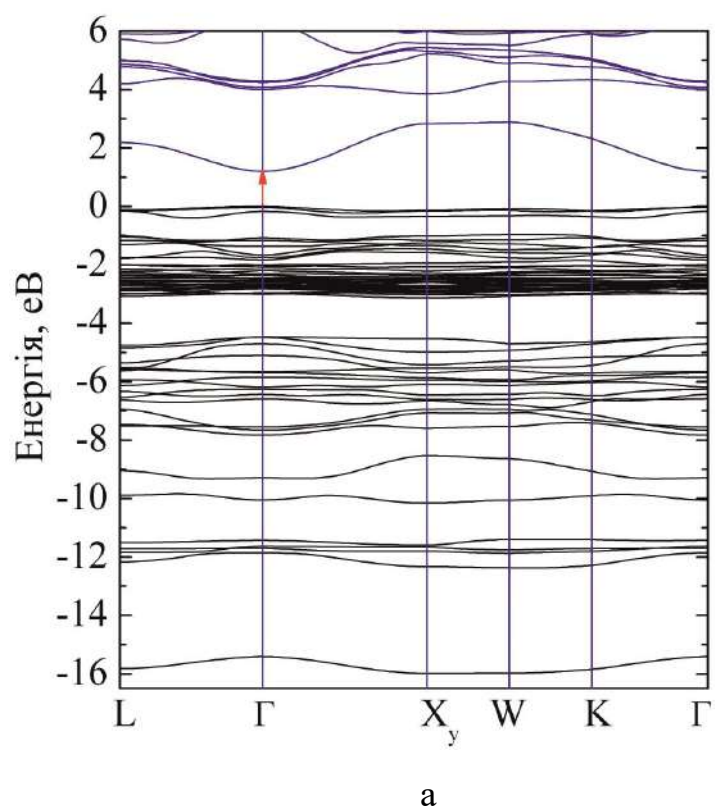
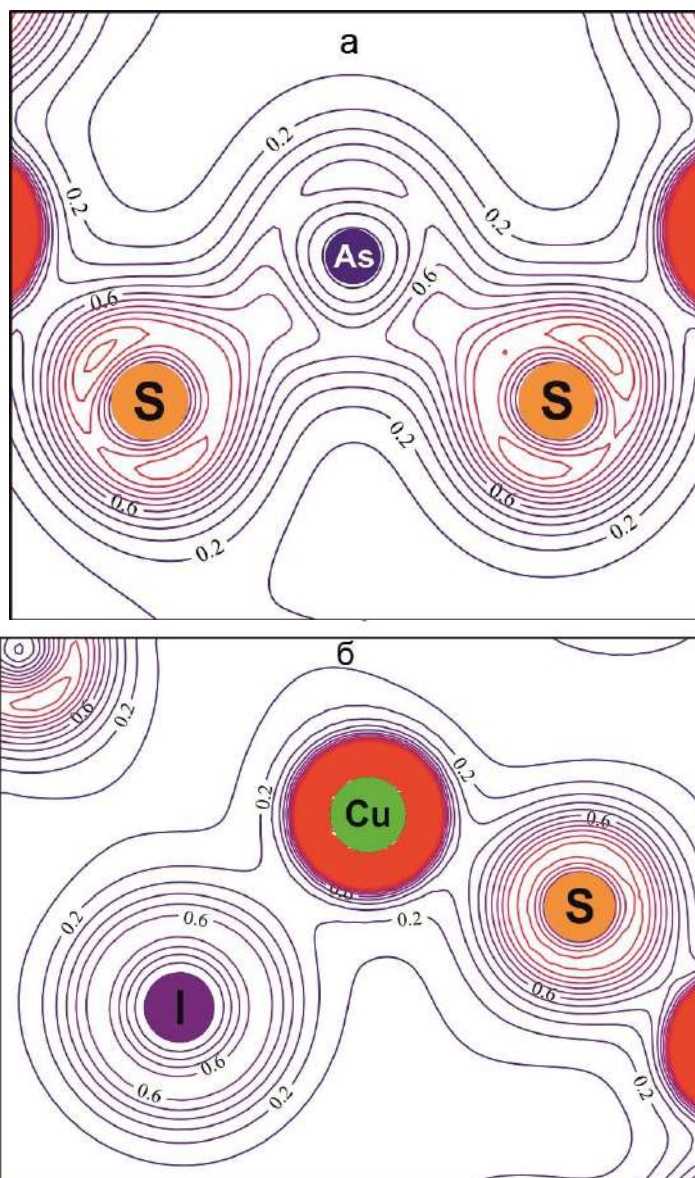


Рис. 5.12. Електронна структура (а) та густини електронних станів (б) для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.



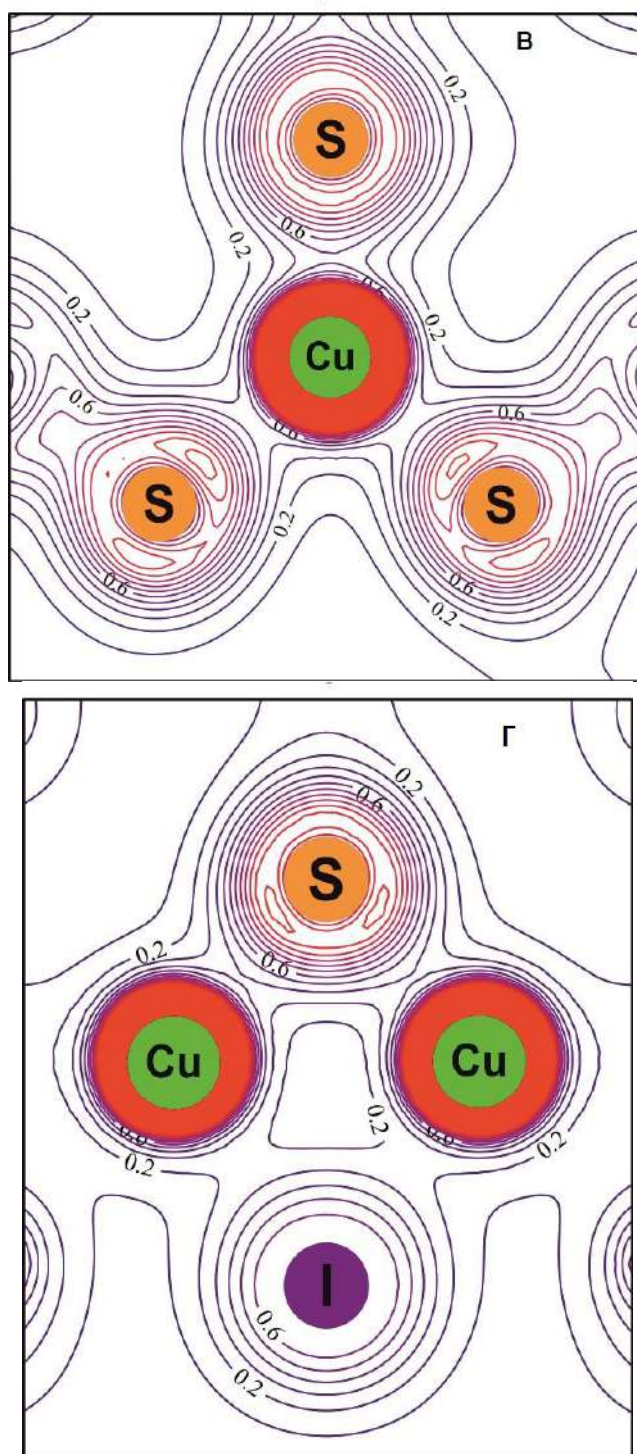
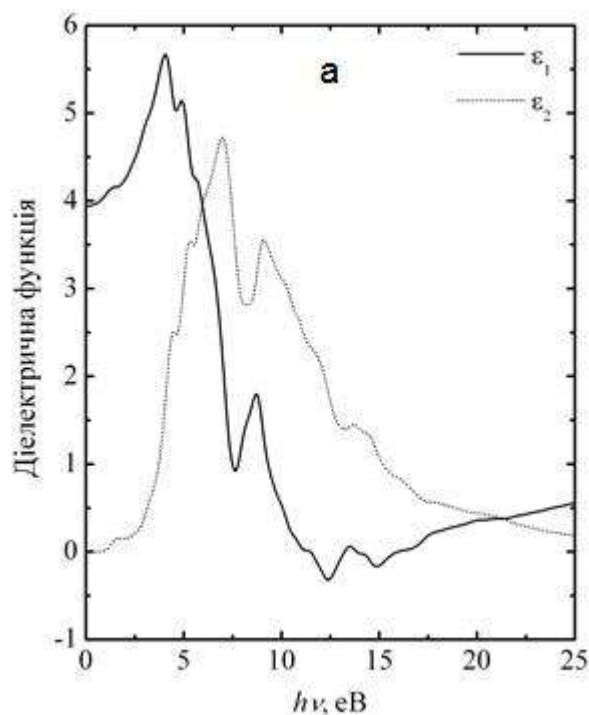


Рис. 5.13. Карты електронної густини для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ у площинах, які проходять уздовж зв'язків катіон – два аніони в структурних одиницях: тетраедри $[\text{AsS}_4]$ (а), тетраедри $[\text{CuS}_3\text{I}]$ (б), трикутника $[\text{CuS}_3]$ (в) і через спільне ребро у здвоєному тетраедрі $[\text{Cu}_2\text{S}_5\text{I}]$ (г).

Оскільки розраховане значення E_g^{calc} є близьким до експериментально

визначеного із аналізу краю власного поглинання, то це дозволило використати його для розрахунку оптичних функцій. Розраховані спектральні залежності коефіцієнтів поглинання і відбивання для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (рис. 5.14б) відображають основні особливості на залежності уявної частини комплексної діелектричної проникності $\varepsilon_2(h\nu)$ (рис. 5.14а), а максимуми енергетичного розподілу показника заломлення практично збігаються з положеннями максимумів смуг дійсної частини комплексної діелектричної проникності $\varepsilon_1(h\nu)$. Спостережувані особливості в спектрах оптичних функцій кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ ідентифікуються із врахуванням природи електронних станів. Так, максимуми в спектрах оптичних функцій в області до 10 еВ визначаються переходами з верхньої частини валентної зони, сформованої переважно $\text{Cu}3d$ -станами, в нижню незайняту зону провідності, сформовану замішуванням вільних s -, p - і d -станів Cu , As і S .



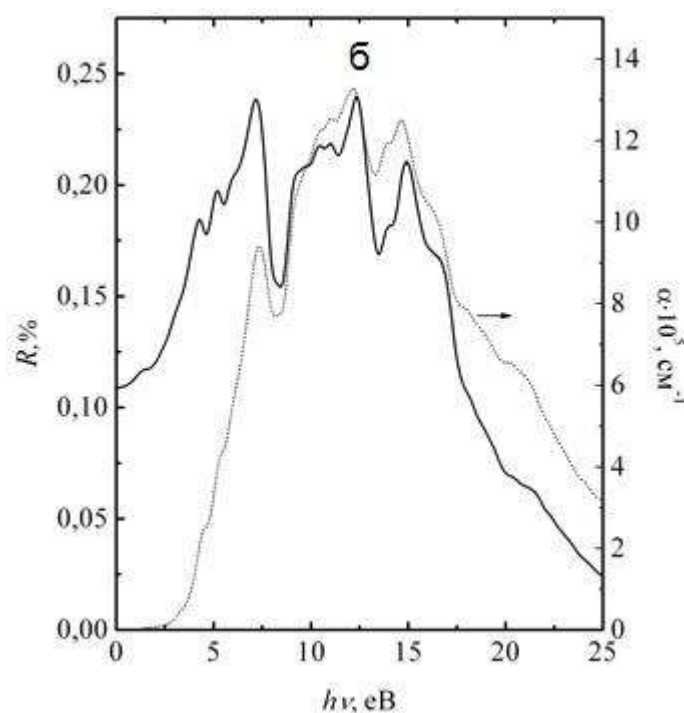


Рис. 5.14. Спектральні залежності дійсної ϵ_1 та уявної ϵ_2 частин діелектричної функції (а), коефіцієнтів поглинання α і відбивання R (б) для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Встановлено змішаний характер композиційної перебудови фононних спектрів при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. У моделі природних надграток проведено розрахунки і отримано дисперсію фононних гілок кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ вздовж ліній $\Gamma - \text{X} - \text{M} - \text{R} - \Gamma - \text{M}$.

2. При низьких температурах та високих рівнях поглинання для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ в області прямих оптичних переходів виявлено екситонну смугу поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю розмивається при температурі ФП І роду ($T = T_1$). При $T > T_1$ край поглинання має експоненціальну форму та

спостерігається характерне урбахівське “віяло”. В області ФП II роду ($T=T_{II}$) виявлено зміни ширини псевдозабороненої зони, урбахівської енергії та параметрів екситон-фононної взаємодії (ЕФВ).

3. У кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ в інтервалі температур 77–320 К виявлено урбахівську поведінку краю оптичного поглинання, яка пояснюється ЕФВ. ЕФВ у досліджуваних кристалах є слабкою, причому катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ приводить до її ще більшого послаблення. Встановлено, що температурні залежності таких параметрів урбахівського краю поглинання як ширини псевдозабороненої зони та урбахівська енергія добре описуються в рамках моделі Ейнштейна.

4. При катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено нелінійне зменшення ширини псевдозабороненої зони, тоді як урбахівська енергія має тенденцію до зменшення, хоча її концентраційна поведінка є більш складною із-за наявності невеликої особливості при $x=0.8$. Концентраційна поведінка урбахівської енергії визначається впливом різних типів розупорядкування. Оцінено внески температурно-незалежних (структурного та композиційного) та температурно-залежного типів розупорядкування в урбахівську енергію і встановлено, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ веде зменшення абсолютного значення внеску температурно-незалежних типів розупорядкування в урбахівську енергію більш, ніж у 3 рази.

5. В рамках теорії функціонала густини в LDA+U-наближенні проведено розрахунки електронної структури, повної та локальних парціальних густин станів, діелектричних та оптичних функцій. Встановлено, що валентний комплекс $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ загальною шириною 15.98 eV складається з семи окремих підзон, розділених забороненими щілинами. Електронні стани в околі вершини валентної зони мають змішану аніон-катіонну природу з приблизно однаковими внесками $\text{Cu}3d$ -, $\text{S}3p$ - та $\text{I}5p$ -станів. Для нижньої зони провідності характерна гібридизація вільних s -станів арсену з p -станами сірки у співвідношенні $\sim 1:2$. Доведено, що кристал $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ є прямозонним з розрахованим значенням

ширини забороненої зони $E_g^{calc} = 1.21$ eV, що є близьким до експериментального значення $E_g^{opt} = 1.216$ eV.

6. Квантово-хімічні розрахунки дозволили виявити особливості міжатомних взаємодій в кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, що наглядно ілюструють карти розподілу електронної густини. Встановлено, що хімічний зв'язок в $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ має змішаний іонно-ковалентний тип. Іонна компонента зумовлена перенесенням зарядової густини від катіонів до аніонів за рахунок різниці їх електронегативностей, ковалентна компонента – перекриванням валентних станів As–S, Cu–S і Cu–I в структурних одиницях $[\text{AsS}_4]$, $[\text{CuS}_3]$ та $[\text{CuS}_3\text{I}]$, відповідно.

7. Розраховано спектральні залежності коефіцієнтів поглинання і відбивання для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, які відображають основні особливості на залежності уявної частини комплексної діелектричної проникності $\varepsilon_2(h\nu)$, а максимуми енергетичного розподілу показника заломлення практично збігаються з положеннями максимумів смуг дійсної частини комплексної діелектричної проникності $\varepsilon_1(h\nu)$. З'ясовано, що максимуми в спектрах оптичних функцій в області до 10 eV визначаються переходами з верхньої частини валентної зони, сформованої переважно $\text{Cu}3d$ -станами, в нижню незайняту зону провідності, сформовану замішуванням вільних s -, p - і d -станів Cu, As і S.

ВИСНОВКИ

Викладені у дисертаційній роботі результати досліджень кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ і композитів на їх основі дозволили виявити та одержати інформацію про ряд нових фізичних явищ та процесів, що відбуваються в досліджуваних матеріалах. До основних результатів та висновків дисертаційної роботи, одержаних уперше, можна віднести:

1. Синтезовано та вирощено кристали $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, а також виготовлено композити на їх основі. Встановлено, що в системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів з кубічною структурою ($F\bar{4}3m$). Виявлено, що концентраційна залежність параметра ґратки для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ має нелінійний характер з відхиленням від закону Вегарда в області концентрацій $x=0.2\div 0.8$.

2. Вперше за результатами оптичних, електричних та діелектричних досліджень виявлено ФП у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: ФП I роду при $T_I=(154\pm 1)$ К та ФП II роду при $T_{II}=(272\pm 2)$ К. На основі результатів оптичних досліджень виявлено ФП у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, визначено температури ФП I та II роду, вивчено концентраційну поведінку ФП та побудовано фазову x,T -діаграму. Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ відбувається монотонне зростання температур ФП I та II роду, однак при $x=0.8$ спостерігається невелика особливість на x,T -діаграмі.

3. За результатами електричних досліджень встановлено два шляхи міграції іонів Cu^+ у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: один з них відповідає швидкому руху іонів з енергією активації 0.29 еВ, а інший – повільному руху іонів з вищою енергією активації (0.43 еВ для $T>T_{II}$ та 0.5 еВ для $T_I<T<T_{II}$). Основний внесок в опір кристалів, отриманий за рахунок низькочастотної області, пов'язаний з повільним рухом іонів Cu^+ , а внесок, отриманий за рахунок високочастотної області, – зі швидким рухом іонів Cu^+ .

4. Виявлено, що загальна електрична провідність для композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ менша, ніж для відповідних кристалів. На частотних залежностях електричної провідності композитів виявлено дві області дисперсії: низькочастотна ділянка спектрів відповідає процесам, обумовленим рухом іонів Cu^+ у міжкристалітній області, тоді як високочастотна – рухом іонів Cu^+ в об'ємі кристалітів композита. Встановлено, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в композитах на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ веде до нелінійних змін об'ємної електричної провідності та енергії активації.

5. Встановлено, що зі збільшенням частоти діелектрична проникність композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ зменшується. При цьому на частотних залежностях спостерігаються дві дисперсійні області, які з підвищенням температури зміщуються у високочастотну область. Температурні дослідження діелектричної проникності свідчать про те, що при низьких частотах з підвищенням температури вона нелінійно збільшується, причому зі збільшенням частоти це зростання стає незначним.

6. Досліджено спектри раманівського розсіювання світла та встановлено, що внутрішні коливання тетраедрів PS_4^{3-} (для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ з частотами в інтервалі $300\text{--}540\text{ см}^{-1}$) та AsS_4^{3-} (для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ з частотами в інтервалі $270\text{--}500\text{ см}^{-1}$) характеризуються двомодовим типом композиційної перебудови, а більш низькочастотні зовнішні (стосовно тетраедрів $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$) коливання – одномодовим.

7. При низьких температурах та високих рівнях поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ в області прямих оптичних переходів виявлено екситонну смугу поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю розмивається при температурі ФП I роду ($T=T_1$). При $T>T_1$ край поглинання має експоненціальну форму, яка описується урбахівською закономірністю.

8. У кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ в інтервалі температур $77\text{--}320\text{ К}$ встановлено урбахівську поведінку краю оптичного поглинання, яка

пояснюється електрон-фононою взаємодією. При катіонному заміщенні $P \rightarrow As$ у кристалах твердих розчинів $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ виявлено послаблення електрон-фононої взаємодії та нелінійне зменшення ширини псевдозабороненої зони. Урбахівська енергія при збільшенні вмісту атомів As має тенденцію до зменшення з невеликою особливістю при $x=0.8$, причому внесок температурно-незалежних типів розупорядкування в урбахівську енергію зменшується більш, ніж у 3 рази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кайла М.І. Особливості структури та краю оптичного поглинання нових суперіонних провідників $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / М.І. Кайла, І.П. Студеняк, В.Ю. Ізай, В.В. Панько, О.П. Кохан, Ю.В. Мінець, А. Pfitzner, D. Frank // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2009. – №26. – С.51-58.
2. Studenyak I.P. Isoabsorption and spectrometric studies of optical absorption edge in $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystal / I.P. Studenyak, M.I. Kayla, M. Kranjčec, O.P. Kokhan, Yu.V. Minets // J. Phys. Chem. Solids. – 2011. – Vol.72. – P.1419-1422.
3. Orliukas A.F. Electrical conductivity of superionic composites based on $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions / A.F. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus, M.I. Kayla, M. Kranjčec, I.P. Studenyak // Solid State Ionics. – 2013. – Vol.251. – P.83-86.
4. Studenyak I.P. Influence of cation substitution on phase transition and optical absorption edge in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ mixed crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, M.I. Kayla, V.Yu. Izai, A.F. Orliukas // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2013. – Vol.16, №2. – P.146-151.
5. Šalkus T. Electrical conductivity and dielectric permittivity of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystals / T. Šalkus, A. Kežionis, M. Ivanov, M.I. Kayla, M. Kranjčec, I.P. Studenyak, J. Banys // Solid State Ionics. – 2014. – Vol. 262. – P.582-584.
6. Погодін А.І. Особливості кристалічної структури та механізм іонної провідності у твердих розчинах системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / А.І. Погодін, М.І. Кайла, М.Й. Філеп, О.П. Кохан, І.П. Студеняк // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2018. – №44. – С.51-63.
7. Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум йодиду пентатіофосфату-арсенату $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$ за допомогою хімічних транспортних реакцій: патент України №107079, МПК С30В 11/14 (2006.01) / Кохан О.П., Панько В.В., Мінець Ю.В., Кайла М.І., Студеняк І.П. – №a201113674; Заявлено 21.11.2011; Опубл. 25.11.2014, Бюл. №22. – 2 с.

8. Студеняк І.П. Фазові переходи та край поглинання суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / І.П. Студеняк, М. Кранґсес, М.І. Кайла, В.Ю. Ізай, В.В. Панько, О.П. Кохан, Ю.А. Мінець // Тези доповідей IV Української конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-4), Запоріжжя, Україна, 15-19 вересня 2009, т.2, С.214-215.
9. Studenyak I.P. Synthesis, growing and some optical properties of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ new superionic conductors / I.P. Studenyak, M.I. Kayla, V.Yu. Izai, V.V. Panko, O.P. Kokhan, Yu.V. Minets, A. Pfitzner, D. Frank // Materials of Int. Meeting “Clusters and Nanostructured Materials” (CNM-2), Uzhgorod, Ukraine, 27-30 September 2009, P.130.
10. Studenyak I. Structural, electrical and optical properties of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic conductors / I. Studenyak, M. Kayla, O. Kokhan, A. Pfitzner, A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus // Proc. 9th ISSFIT - International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (9th ISSFIT), Riga, Latvia, 1-4 June 2010, P.86.
11. Orliukas A. Compositional behaviour of electrical properties in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic composites / A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus, I. Studenyak, M. Kayla, V. Panko, Yu. Minets // Proc. 9th ISSFIT - International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (9th ISSFIT), Riga, Latvia, 1-4 June 2010, P.85.
12. Студеняк І.П. Концентраційні дослідження оптичних параметрів твердих електролітів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / І.П. Студеняк, М.І. Кайла, В.Ю. Ізай, Ю.В. Мінець, О.П. Кохан, В.В. Панько // Тези доповіді V Міжн. конф. з оптико-електронних інформаційних технологій “PHOTONICS-ODS 2010”, Вінниця, Україна, 28-30 вересня 2010, С.94.
13. Studenyak I. Growth, electrical and optical studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic solid solutions / I. Studenyak, M. Kayla, V. Izai, Yu. Minets, A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus // Proc. Int. Conf. on Solid State Chemistry, Prague, Czech Republik, 11-15 September 2010, P.55.

14. Кайла М. Температурні зміни краю оптичного поглинання в суперіонних твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ / М. Кайла, І. Студеняк, Ю. Мінець, О. Кохан, В. Панько // Мат. III наук.-практ. конф. “Електроніка та інформаційні технології”, Львів-Чинадієво, Україна, 1-4 вересня 2011, С.131.
15. Orliukas A. Electrical conductivity of superionic composites based on $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions / A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus, M. Kayla, I. Studenyak // Proc. 10th Int. Symp. on Systems with Fast Ionic Transport, Chernogolovka, Russia, 1-5 June 2012, P.89.
16. Salkus T. Electrical conductivity and dielectric permittivity of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystals / T. Salkus, A. Kezionis, A. Orliukas, M. Kayla, M. Kranjčec, I.P. Studenyak // Proc. 19th Int. Conf. on Solid State Ionics, Kyoto, Japan, 2-7 June 2013, P.101.
17. Nebola I.I. Model calculations of the phonon dispersion curves for $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystal / I.I. Nebola, A.F. Katanytsya, M.I. Kayla, I.P. Studenyak // Proc. X Int. Scientific and Practical Conf. “Electronics and Information Technologies” (ELIT-2018), Lviv-Karpaty village, Ukraine, 30 August – 2 September 2018, P.B63.
18. Kayla M. Phase x,T -diagram in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions / M. Kayla, V. Izai, I. Studenyak, M. Kranjčec, A. Orliukas // Proc. V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, Uzhhorod, Ukraine, 18-20 September 2018, P.83.
19. Блецкан Д.І. Вплив катіонного заміщення на електронну структуру та оптичні властивості $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ і $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / Д.І. Блецкан, В.В. Вакульчак, М.І. Кайла, І.П. Студеняк // Тези VIII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників, Ужгород, Україна, 2-4 жовтня 2018, С.431.
20. Вакульчак В.В. Структура енергетичних зон кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / В.В. Вакульчак, М.М. Блецкан, М.І. Кайла, І.П. Студеняк // Тези 7-го семінару “Властивості сегнетоелектричних та суперіонних систем”, Ужгород, Україна, 24 квітня 2017, С.18.

21. Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та., 2009. – Т.2. – С.992.
22. Ricco M. Superionic Conductivity in the Li_4C_{60} Fulleride Polymer / M. Ricco, M. Belli, M. Mazani [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol.102 – P.145901-1–145901-4.
23. Edelstein A.S. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications / A.S. Edelstein, R.C. Cammarata // Institute of Physics, Bristol, UK, 1996. – 596 p.
24. Sata N. Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures / N. Sata, K. Ebermann, K. Eberl, J. Maier // *Nature*. – 2000. – Vol.408 – P.946-949.
25. Maier J. Point Defect Thermodynamics: Macro- vs. Nanocrystals / J. Maier // *Electrochemistry*. – 2000. – Vol.68. – P.395-402.
26. Tuller H.L. Nano-Ionics: More Than Just a Fashionable Slogan / H.L. Tuller // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol.131. – P.143-157.
27. Schoonman J. Nanoionics / J. Schoonman // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol.157. – P.319-326.
28. Maier J. Thermodynamic aspects and morphology of nano-structured ion conductors: Aspects of nano-ionics Part I / J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2002. – Vol.154. – P.291-301.
29. Maier J. Nano-ionics: Trivial and non-trivial size effects on ion conduction in solids / J. Maier // *Zeitschrift für physikalische Chemie*. – 2003. – Vol.217. – P.415-436.
30. Maier J. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems / J. Maier // *Nature Materials*. – 2005. – Vol.4. – P.805-815.
31. Despotuli A.L. Nanoionics of advanced superionic conductors / A.L. Despotuli, A.V. Andreeva, B. Rambabu // *Ionics*. – 2005. – Vol.11. – P.306-314.
32. Chadwick A.V. Structure and dynamics in nanoionic materials / A.V. Chadwick, S.L.P. Savin // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol.177. – P.3001-3008.
33. Yamaguchi S. Nanoionics—Present and future prospects / S. Yamaguchi // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2007. – Vol.8. – P.503.

34. Tsurui T. Ionic conductivity and nano-crystallization of $\text{CuI-Cu}_2\text{MoO}_4$ glasses / T. Tsurui, J. Kawamura, K. Suzuki // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol.177. – P.2605-2609.
35. Garbarczyk J.E. Nanocrystallization as a method of improvement of electrical properties and thermal stability of V_2O_5 -rich glasses / J.E. Garbarczyk, P. Jozwiak, M. Wasiucionek, J.L. Nowinski // *J. Power Sources*. – 2007. – Vol.173. – P.743-747.
36. Wilson M.J. Formation of, and ion-transport in, low-dimensional crystallites in carbon nanotubes / M.J. Wilson // *Faraday Discuss.* – 2007. – Vol.134. – P.283-295.
37. Kumar P.P. Ionic conduction in the solid state / P.P. Kumar, S. Yashonath // *J. Chem. Sci.* – 2006. – Vol.118. – P.135-154.
38. Ralph J. Specific Heat of UO_2 , ThO_2 , PuO_2 and the mixed oxides $(\text{Th}_x\text{U}_{1-x})\text{O}_2$ and $(\text{Pu}_{0.2}\text{U}_{0.8})\text{O}_{1.97}$ by enthalpy data analysis/ J. Ralph // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1987. – Vol.83. – P.1253-1262.
39. Chen S. Challenges and Perspectives for NASICON-Type Electrode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries / S. Chen, C. Wu, L. Shen, C. Zhu, Y. Huang, K. Xi, M. Maier, Y. Yu // *Adv. Mat.* – 2017. – Vol.29. – P.1700431-1–1700431-21.
40. Kimpa M.I. Review on material synthesis and characterization of sodium (Na) super-ionic conductor (NASICON) / M.I. Kimpa, M.Z.H. Mayzan, J.A. Jabagi, M.M. Nmaya, K.U. Isah, M.A. Agam // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2018. – Vol.140. – P.012156-1–012156-14.
41. Hochrein O. Atomic mechanisms of superionic conductivity in fluorite / O. Hochrein, D. Zahn // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol.180. – P.116-119.
42. Bendall P.J. Defect aggregation in anion-excess fluorites II. Clusters containing more than two impurity atoms / P.J. Bendall, C.R.A. Catlow, J. Corish, P.W.M. Jacobs // *J. Solid State Chem.* – 1984. – Vol.51. – P.159-169.
43. Catlow C.R.A. Direct Observations of the Dopant Environment in Fluorites Using EXAFS / C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves, L.M. Moroney // *Nature*. – 1984. – P.312, 601-604.

44. Grigas J. Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials / J. Grigas // Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis, 2019. – 416 p.
45. Ribes M. Ion transport in chalcogenide glasses: dynamics and structure studies / M. Ribes, E. Bychkov, A. Pradel // J. Opt. Adv. Mat. – 2001. – Vol.3, №3. – P. 665-674.
46. Holbrook C. Origin of Conductivity Threshold in the Solid Electrolyte Glass System: $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ / C. Holbrook, P. Chen, D. I. Novita, P. Boolchand // IEEE Transactions On Nanotechnology. – 2007. – Vol.6, №5. – P.530-535.
47. Nowiński J.L. Electrical properties of silver vanadate amorphous superionic conductors prepared via a mechanosynthesis route / J.L. Nowiński, A. Łasińska, A. Czajkowska, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, G.Z. Żukowska // Solid State Ionics. – 2008. – Vol.179. – P.206-212.
48. Studenyak I.P. Electrical conductivity studies in $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ superionic glasses and composites / I.P. Studenyak, Yu.Yu. Neimet, M. Kranjčec, A.M. Solomon, A.F. Orliukas, A. Kežionis, E. Kazakevičius, T. Šalkus // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol.115. – P.033702-1–033702-5.
49. Kartuzhanski A.L. Fast ionic conduction aspect silver halide sensitivity centers / A.L. Kartuzhanski, B.V. Novikov, V.A. Reznikov // J. Inf. Rec. Mater. – 1990. – Vol.18, № 6. – P.409-416.
50. Чмутин И.А. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия / И.А. Чмутин, С.В. Летягин, В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко // Высоко-молекуляр. соедин. – 1994. – Т.36, № 4. – С.699–713.
51. Чмутин И.А. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот / И.А. Чмутин, Н.Г. Рывкина, А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко // Высокомолекуляр. соедин. – 1996. – Т.38, № 2. – С.291-296.
52. Махно С.М. Електрофізичні властивості систем полімер – іонний провідник в надвисокочастотному діапазоні / С.М. Махно // Хімія, фізика і технологія поверхності. – 2008. – №14. – С.115-122.

53. Саламона М.Б. Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. – Рига: Зинатне, 1982. – 212 с.
54. Студеняк І.П. Ефекти розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита / І.П. Студеняк. – Ужгород: Говерла, 2007. – 200 с.
55. Chadwick A.V. High-temperature transport in fluorites / A.V. Chadwick // Solid State Ionics. – 1983. – Vol.8. – P.209-220.
56. Huggins R.A. Lithium alloy negative electrodes formed from convertible oxides / R.A. Huggins // Solid State Ionics. – 1998. – Vol.113. – P.57-67.
57. Siraj K. Past, Present and Future of Superionic Conductors / K. Siraj // Int. J. Nano and Mat. Sci. – 2012. – Vol.1. – P.1-20.
58. Reau J.M. Static modeling of the fast ion conductors β -KBiF₄, and γ -RbBiF₄ / J.M. Reau, P. Laborde, A. Rhandour // J. Phys. Chem. Sol. – 1988. – Vol.49. – P.285-288.
59. Makiura R. AgI Nanoparticles: Size-Controlled Stabilization of Superionic Phase to Room Temperature / R. Makiura, T. Yonemura, T. Yamada, M. Yamauchi, H. Kitagawa, K. Kato, M. Takata // J. Nature Material. – 2009. – Vol.8. – P.476-480.
60. Catlow C.R.A. A molecular-dynamics study of ion transport in lithium magnesium chloride solid electrolytes / C.R.A. Catlow, M.L. Wolf // Proc. R. Soc. of London. – 1987. – Vol.413. – P.201-224.
61. Balkanski M. Devices and applications of solid state ionics / M. Balkanski // Mat. Sci. and Engineering. – 1989. – Vol. B3, №1-2. – P.1-4.
62. Julien C. Technological applications of solid state ionics / C. Julien // Mat. Sci. and Engineering. – 1990. – Vol. B6, №1-2. – P.9-28.
63. Van Vliet C.M. Responsivity and noise in illustrative solid-state chemical sensors / C.M. Van Vliet // Sensors and Actuators B. – 1995. – Vol. B24, №1-3. – P.6-16.
64. Kuhs W.F. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type Cu₆PS₅Hal (Hal=Cl, Br, I) / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // Mat. Res. Bull. – 1976. – Vol.11, №9. – P.1115-1124.

65. Kuhs W.F. The crystal structure of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, a new superionic conductor / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // *Acta Cryst.* – 1978. – Vol. B34, №1. – P.64-70.
66. Kuhs W.F. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // *Mat. Res. Bull.* – 1979. – Vol.14, №2. – P.241-248.
67. Студеняк І.П. Ефекти розупорядкування та фазові переходи в складних халькогенідах та халькогалогенідах: автореф. дис. ... докт. ф.-м. наук: 01.04.07 Київ, 2002. 36 с.
68. Studenyak I.P. The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjcec, Gy.S. Kovacs, V.V. Panko, I.D. Desnica, A.G. Slivka, P.P. Guranich // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1999. - Vol.60, №12. – P.1897-1904.
69. Studenyak I.P. 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 / I.P. Studenyak, M. Kranjcec, Gy.Sh. Kovacs, I.D. Desnica, V.V. Panko, V.Yu. Slivka // *Journal of Materials Research.* – 2001.- Vol.16, №6. – P.1600-1608.
70. Studenyak I.P. 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 / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, M.V. Kurik // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2006. – Vol.67, №4. – P.807-817.
71. Studenyak I.P. Structural disorder in crystalline and amorphous superionic conductors / I.P. Studenyak, P. Kus. – Uzhhorod: Hoverla, 2016. – 200 p.
72. Studenyak I.P. Structural disordering studies in $\text{Cu}_{6+\delta}\text{PS}_5\text{I}$ single crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjcec, Gy.Sh. Kovacs, V.V. Panko, V.V. Mitrovcić, O.A. Mikajlo // *Materials Science & Engineering.* – 2003. – Vol. B97. – P.34-38.
73. Orliukas A.F. Preparation, electric conductivity and dielectrical properties of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based superionic composites / A.F. Orliukas, E. Kazakevicius, A. Kezionis, T. Salkus, I.P. Studenyak, R.Yu. Buchuk, I.P. Prits, V.V. Panko // *Solid State Ionics.* – 2009. – Vol.180. – P.183-186.

74. Studenyak I.P. Structural, electrical, and optical properties of $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ nanocomposites / I.P. Studenyak, R.Yu. Buchuk, M. Kranjčec, I.I. Makauz, I.M. Voynarovych, L. Daroczi, I. Charnovich, S. Kökényesi // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2011. – Vol.357. – P.96-99.
75. Studenyak I.P. Structural and temperature-related disordering studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ amorphous thin films / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, V.Yu. Izai, A.A. Chomolyak, M. Vorohta, V. Matolin, C. Cserhati, S. Kökényesi // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol.520. – P.1729-1733.
76. Salkus T. Impedance spectroscopy study of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I-As}_2\text{S}_3$ nanocomposites / T. Salkus, V. Galeckas, J.C. Badot, I.P. Studenyak, I.I. Makauz, A. Selskis, A. Kezionis, J. Banys // *Ionics*. – 2013. – Vol.19. – P.1387-1391.
77. Šalkus T. Influence of grain size effect on electrical properties of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ superionic ceramics / T. Šalkus, E. Kazakevičius, J. Banys, M. Kranjčec, A.A. Chomolyak, Yu.Yu. Neimet, I.P. Studenyak // *Solid State Ionics*. – 2014. – Vol.262. – P.597-600.
78. Studenyak I.P. Influence of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ superionic nanoparticles on the dielectric properties of 6CB liquid crystal / I.P. Studenyak, V.Yu. Izai, V.I. Studenyak, O.V. Kovalchuk, T.M. Kovalchuk, P. Kopčanský, M. Timko, N. Tomašovičová, V. Zavisova, J. Miskuf, I.V. Oleinikova // *Liquid Crystals*. – 2017. – Vol.44. – P.897-903.
79. Gagor A. 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 / A. Gagor, A. Pietraszko, D. Kaynts // *J. Solid State Chem*. – 2005. – Vol.178. – P.3366-3375.
80. Nilges T. A structural differentiation of quaternary copper argirodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors / T. Nilges, A. Pfitzner // *Z. Kristallogr*. – 2005. – Vol.220. – P.281-294.
81. Студеняк И.П. Фазовые переходы в монокристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ / И.П. Студеняк, Р.А. Вайткус, В.С. Дьордяй, А.П. Кеженис, А.П. Микученис, В.В. Панько, Д.Ш. Ковач, В.А. Стефанович, А.С. Орлюкас, А.Н. Борец, В.Ю. Сливка // *Физ. тверд. тела*. – 1986. – Т.28, №3. – С.2555-2557.

82. Панько В.В. Влияние условий получения на свойства кристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ / В.В. Панько, И.П. Студеняк, В.С. Дьордй, Д.Ш. Ковач, А.Н. Борец, Ю.В. Ворошилов // Неорг. материалы. – 1988. – Т.24, №1. – С.120-123.
83. Студеняк И.П. Температурные изменения диэлектрических и оптических свойств в области фазовых переходов в супериониках-сегнетоэластиках $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{Hal}$ / И.П. Студеняк, Д.Ш. Ковач, А.С. Орлюкас, Е.Т. Ковач // Изв. АН: сер.физ. – 1992. – Т.56, №10. – С.86-93.
84. Fiechter S. Thermochemical data of argyrodite-type ionic conductors: $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal= Cl, Br, I) / S. Fiechter, E. Gmelin // *Thermochimica Acta*. – 1985. – Vol.85. – P.155-158.
85. Fiechter S. 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) / S. Fiechter, E. Gmelin // *Thermochimica Acta*. – 1985. – Vol.87. – P.319-334.
86. Дьордй В.С. Влияние гидростатического давления на спектры КР InPS_4 и $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ / В.С. Дьордй, И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, Н.Н. Мельник, С.И. Субботин, В.В. Панфилов // Физ. тверд. тела. – 1983. – Т.25, №.6. – С.1843-1845.
87. Shamir J. 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. Shamir, S. Fiechter, H. Wetzel // *J. Raman Spectroscopy*. – 1986. – Vol.17. – P.217-219.
88. Студеняк И.П. Особенности комбинационного рассеяния света в $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ при переходе в суперионное состояние / И.П. Студеняк, В.С. Дьордй, В.А. Стефанович, Д.Ш. Ковач, А.Н. Борец, В.Ю. Сливка // Укр. физ. журн. – 1988. – Т.33, №4. – С.521-523.
89. Studenyak I.P. Raman scattering studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal= Cl, Br and I) fast-ion conductors / I.P. Studenyak, V.O. Stefanovich, M. Kranjcec, D.I. Desnica, Yu.M. Azhnyuk, Gy.Sh. Kovacs, V.V. Panko // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol.95. – P.221-225.

90. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 437 с.
91. Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 383 с.
92. Студеняк И.П. Край поглощения и фазовые переходы в суперионных кристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ ($\text{Hal}=\text{Br}, \text{I}$) / И.П. Студеняк, Д.Ш. Ковач, В.В. Панько, Е.Т. Ковач, А.Н. Борец // Физ. тверд. тела. – 1984. – Т.26, №9. – С.2598-2602.
93. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids / F. Urbach // Phys. Rev. – 1953. – Vol.92. – P.1324-1326.
94. Борец А.Н. Оптико-рефрактометрическая закономерность и дисперсия показателей преломления суперионных кристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ / А.Н. Борец, Д.Ш. Ковач, И.П. Студеняк, В.В. Панько, И.И. Росола // Укр. физ. журн. – 1986. – Т.31, №8. – С.1201-1204.
95. Борец А.Н. Соотношение между шириной псевдощели и показателем преломления неметаллических веществ / А.Н. Борец // Укр. физ. журн. – 1980. – Т.25, №4. – С.680-682.
96. Борец А.Н. Об оптико-рефрактометрической закономерности для неметаллических изотропных веществ / А.Н. Борец // Укр. физ. журн. – 1983. – Т.28, № 9. – С.1346-1350.
97. Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум йодиду пентатіофосфату-арсенату $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$ за допомогою хімічних транспортних реакцій: Патент України №107079, МПК С30В 11/14 (2006.01) / Кохан О.П., Панько В.В., Мінець Ю.В., Кайла М.І., Студеняк І.П. – №a201113674; Заявлено 21.11.2011; Опубл. 25.11.2014, Бюл. №22. – 2 с.
98. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия элементов / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова Медь. – М.: Наука, 1990. – 279 с.
99. Бусев А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов / А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.
100. Морачевский Ю.В. Основы аналитической химии редких элементов / И.А. Церковницкая, Ю.В. Морачевский. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. – 206 с.

101. Кохан О.П. Дослідження фізико-хімічної взаємодії у суперіонній системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / О.П. Кохан, Ю.В. Мінець, А.І. Погодін, І.П. Студеняк // Мат. 5-ої Міжнар. наукової конф. “Релаксаційні, нелінійні та акустооптичні процеси та матеріали” (РНАОПМ’2010), Луцьк–Шацькі озера, Україна, 1 – 5 червня 2010, С.156-158.
102. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая [и др.]. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
103. Гороновский К.Т. Краткий справочник по химии / К.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. – 831 с.
104. Oswald F. Zur meßgenauigkeit bei der bestimmung der absorptionskonstanten von halbleitern im infraroten spektralbereich / F. Oswald // Optik. ISSN 0030-4026.– 1959. – Vol.16, № 9. – P.527-537.
105. Orliukas A.F. Impedance spectroscopy of solid electrolytes in the radio frequency range / A.F. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius // Solid State Ionics. – 2005. – Vol.176. – P.2037-2043.
106. Altomare A. EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution / A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – Vol.32. – P.339-340.
107. Altomare A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data / A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio // J. Appl. Crystallogr. – 2013. – Vol.46. – P.1231-1235.
108. Momma K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // J. Appl. Crystallogr. – 2011. – Vol.44. – P.1272-1276.
109. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th edition / Ed. D.R. Lide // Taylor & Francis: CRC Press, 2007. – 2608 p.
110. Janssen T. Aperiodic crystals and superspace concepts / T. Janssen, A. Janner // Acta Crystallographica B. – 2014. – Vol.70.– P.617-651.

111. Nebola I.I. The genesis of the structure and vibrational spectra of crystals with the (Sa×Sa×Sa) superlattice / I.I. Nebola, O.F. Ivanyas, V.Y. Kindrat // Solid State Physics. – 1993. – Vol.35, №7. – P.1852-1866.
112. Studenyak I.P. Phonon spectra of Cu₆PS₅Br superionic ferroelastic: experimental and theoretical studies / I.P. Studenyak, K.Z. Rushchanskii, R.Yu. Buchuk, V.O. Stephanovich // Condensed Matter Physics. – 2007. – Vol.10, №1. – P.11-16.
113. Небола І.І. Фононні спектри сімейства аргіродитів / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, А.Ф. Катаниця, І.П. Студеняк. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2017. – №2. – С.47-53
114. Anselm A.I. Introduction to the theory of semiconductors / A.I. Anselm. – 2nd ed. – Moscow:Nauka, 1978. – 646 p.
115. Sumi H. The Urbach-Martienssen rule revisited / H. Sumi, A. Sumi // J. Phys. Soc. Japan. – 1987. – Vol.56. – P.2211-2220.
116. Kurik M.V. Urbach rule (Review) / M.V. Kurik // Phys. Stat. Sol. (a). – 1971. – Vol.8, №1. – P.9-30.
117. Sumi H. Urbach-Martienseen Rule and Exciton Trapped Momentarily by Lattice Vibrations / H. Sumi, Y. Toyozawa // J. Phys. Soc. Japan – 1971. – Vol.31, №2. – P.342-358.
118. Dow J.D. Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges / J.D. Dow, D. Redfield // Phys. Rev. – 1972. – B.5 – P.594-610.
119. Studenyak I.P. The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in Cu₆PS₅X (X = Cl, Br, I) crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, Gy.S. Kovacs, V.V. Panko, I.D. Desnica, A.G. Slivka, P.P. Guranich // J. Phys. Chem. – 1999. – Vol.60. – P.1897-1904.
120. Samuel L. Urbach rule in mixed single crystals of Zn_xCd_{1-x}Se / L. Samuel, Y. Brada, A. Burger, M. Roth // Phys. Rev. – 1987. – B.36. – P.1168-1173.
121. Beaudoin M. Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures / M. Beaudoin, A.J.G. DeVries, S.R. Johnson, H. Laman, T. Tiedje // Appl. Phys. – 1997. – Vol.70 – P.3540-3542.

122. Yang Z. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting FeSi_2 / Z. Yang, K.P. Homewood, M.S. Finney, M.A. Harry, K.J. Reeson // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol.78. – P.1958-1963.
123. Cody G.D. Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon / G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein // Phys. Rev. Lett. – 1981. – Vol.47, №20. – P.1480-1483.