

О.Г. Миколайчук¹, М.В. Мороз¹, В.Ф. Орленко², Д.І. Олексин²
Система Ag_2S-SnS_2-AgI . Триангуляція концентраційного простору та електропровідність сплавів

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8а, Львів, 79005, Україна, тел. 8-032-2394306, E-mail: riv018@i.ua

²Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна 11, м. Рівне, 33000, Україна

Проведена триангуляція квазіпотрійної системи Ag_2S-SnS_2-AgI в околі кімнатних температур. Ag_7SnS_5I – єдина чотириелементна сполука системи. Побудовано $T-x$ діаграми розрізів Ag_8SnS_6-AgI та $Ag_8SnS_6-4AgI-SnS_2$ в частині $Ag_8SnS_6-Ag_7SnS_5I$. Наведено параметри електро- та масопереносу в деяких сплавах системи для інтервалу температур 290-430 К. Сплави чотириелементної фази та частина твердих розчинів на її основі характеризуються числами переносу близькими до одиниці.

Ключові слова: діаграми стану, суперіонні провідники.

Стаття поступила до редакції 23.01.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Значна частина хімічних сполук чотириелементної системи $Ag-Sn-S-I$ має склад з концентраційного простору квазіпотрійної системи Ag_2S-SnS_2-AgI [1-3]. Структура $T-x$ простору, в ділянці чотириелементних сплавів, а також фізичні властивості ряду сполук квазіпотрійної системи, як напівпровідникових матеріалів, залишаються недостатньо вивченими [4-6].

В роботі наводяться:

а) результати наших робіт по тетраедрації системи $Ag-Sn-S-I$ в частині концентраційного трикутника Ag_2S-SnS_2-AgI в околі кімнатних температур;

б) $T-x$ діаграми розрізів Ag_8SnS_6-AgI та $Ag_8SnS_6-4AgI-SnS_2$ в частині $Ag_8SnS_6-Ag_7SnS_5I$;

в) властивості електро- та масопереносу деяких чотириелементних сплавів квазіпотрійної системи.

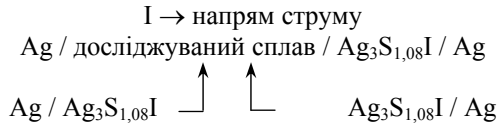
I. Технологія експерименту

Сплави для досліджень виготовляли із взятих у порошокподібному вигляді срібла, сірки, сульфїду олова та йодиду срібла із сумарним відносним вмістом домішок, меншим $10^{-3}\%$. Добре перетерті елементи та сполуки піддавали операціям твердофазного синтезу, при температурі ~ 600 К. Частину сплавів готували шляхом кристалізації їх із розплаву. Матеріали обох груп подрїбнювали до

розмірів частинок ≤ 5 мкм, відпалювали 10-12 годин при температурі ~ 600 К для досягнення структурної однорідності. Із охолодженого до кімнатних температур зі швидкістю ~ 10 К/хв матеріалу виготовляли зразки для диференціально-термічного і рентгенофазового аналізів, а також для дослідження електропровідності. Межі твердого розчину на основі високотемпературної модифікації фази $\alpha - Ag_8SnS_6$ (тут, і надалі, риска над символом фази означає твердий розчин на її основі), при ~ 980 К, оцінені візуально, по появі рідкої фази на окремих частинах закристалізованого матеріалу, після внесення його в піч з відповідною температурою. Всі операції синтезу та відпалу сплавів здійснювались в кварцевих ампулах, вакуумованих до залишкового тиску ~ 1 Па. Похибки значень температур структурних перетворень в сплавах були менші ± 10 К.

Електропровідність вивчалась на постійному струмі, двозондовим методом, на циліндричних зразках діаметром 2 мм, отриманих пресуванням у фторопластовій основі частинок сплаву з лінійними розмірами ≤ 5 мкм до значень густини, рівної $0,93 \pm 0,02$ від рентгенівської. Зондові контакти для вимірювання потенціалу та е.р.с. поляризації виготовляли шляхом пресування їх складових в циліндричних отворах у фторопластовій основі діаметром $\sim 0,6$ мм, розміщали в середній частині зразків, де градієнти потенціалу та е.р.с. поляризації залишались постійними в процесі досліджень. Вимірювання параметрів електропровідності

виконано в полях напруженості менших 10^{-2} В/см, при струмах через зразки $\sim (0,2-1,0) \cdot 10^{-6}$ А. Іонна складова електропровідності нормувалась на електропровідність сплаву складу $\text{Ag}_3\text{Sn}_{1,08}\text{I}$, число переносу для якого приймалось рівним одиниці [3,7]. Вимірювання іонної складової електропровідності проведено методом блокування електронної складової в комірках виду:



Загальна електропровідність сплавів визначалась на зразках із струмовими та зондовими контактами із срібла.

II. Результати та обговорення

Рівновагу фаз в сплавах квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{AgI}$ в околі кімнатних температур відображає рис. 1. Підтверджено утворення сполуки

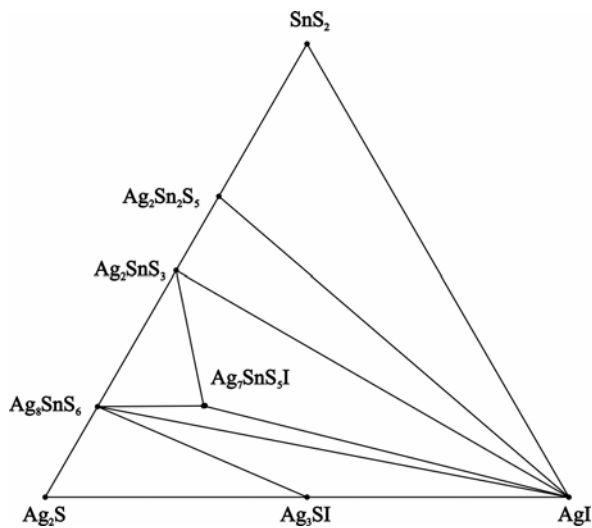


Рис. 1. Триангуляція квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{AgI}$ при кімнатних температурах.

складу $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$, яка є єдиною чотириелементною фазою в концентраційному трикутнику. Двофазні сплави поділяють систему на сім підсистем. Структура $T-x$ простору вивчалась по двох розрізах: $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{AgI}$ та $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-4\text{AgI} \cdot \text{SnS}_2$ в частині $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$.

Із розплавів складів розрізу $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{AgI}$ (рис. 2) формується неперервний ряд твердих розчинів (перший вид твердого розчину по Розебому). На термограмах охолодження сплавів твердого розчину до кімнатних температур теплові процеси нижче лінії солідуса не проявляються. Подрібненням матеріалів сплавів до розміру частинок ~ 5 мкм, 3-5 разовим термоцикуванням в інтервалі температур $\sim 290-390$ К, подальшою їх витримкою на протяжні 20-30 днів при кімнатних температурах вдається викликати, в частині з них, процес розпаду твердого розчину. Одержаний гетерогенний матеріал є

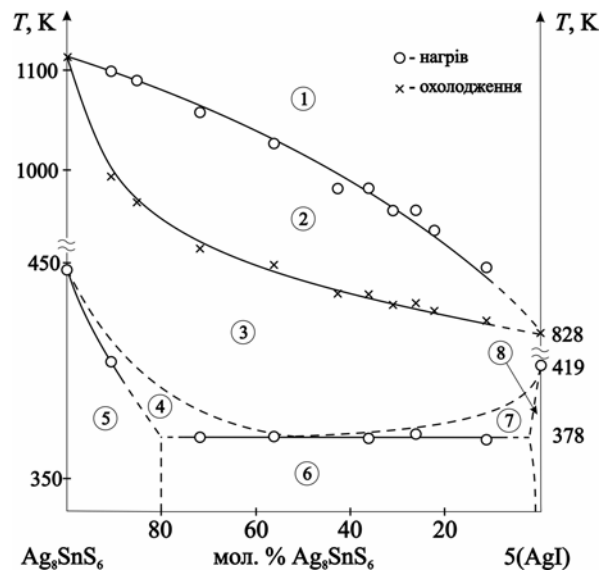


Рис. 2. $T-x$ діаграма розрізу $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{AgI}$. 1 – розплав, 2 – розплав + твердий розчин, 3 – твердий розчин, 4 – твердий розчин + $\beta-\overline{\text{Ag}_8\text{SnS}_6}$, 5 – $\beta-\overline{\text{Ag}_8\text{SnS}_6}$, 6 – $\beta-\overline{\text{Ag}_8\text{SnS}_6} + \beta-\overline{\text{AgI}}$, 7 – твердий розчин + $\beta-\overline{\text{AgI}}$, 8 – $\beta-\overline{\text{AgI}}$.

структурно-непорядкованим та термодинамічно-нерівноважним по причині кінетичних перешкод досягненню рівноважного стану. На це вказують розмиті інтерференційні максимуми рентгенограм сплавів, в своїй сукупності охарактеризовані нами як приналежні твердим розчинам $\beta-\overline{\text{Ag}_8\text{SnS}_6}$ та $\beta-\overline{\text{AgI}}$ фаз. Термограми нагріву таких матеріалів виявляють ендотермічний процес змін їх структури при ~ 380 К в напрямку формування неперервного ряду твердих розчинів вздовж розрізу. Витримані при температурах ~ 550 К на протяжні $\sim 10-15$ хв. сплави знову набувають ознак гомогенних, зберігаючи таку структуру при охолодженні до кімнатних температур. Лінії фазових рівноваг нижче 450 К на $T-x$ діаграмі проведені як оціночні в моделі евтектоїдного розпаду неперервного ряду твердих розчинів розрізу при пониженні температури.

Лінія ліквідуса політермічного розрізу $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-4\text{AgI} \cdot \text{SnS}_2$ в частині $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$ (рис. 3) плавно понижується від температури 1112 К до 1088 К. Зміни в структурі сплавів інтервалу концентрацій $\sim 10-70$ мол. % $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$, при подальшому пониженні їх температури, проявляються через незначні відхилення ліній на термограмах від їх нульового положення. В інтервалі концентрацій $\sim 80-100$ мол. % $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$ зміни в структурі охолоджуваного матеріалу проявляються на термограмах у вигляді розмитих, малої інтенсивності, екзотермічних максимумів. Така поведінка сплавів обумовлена, ймовірно, суттєвим зростанням в'язкості рідкої фази нижче 1088 К, фігуративна точка якої знаходиться, за цих умов, за площиною досліджуваного $T-x$ простору. Склоформуючі розплави, описані для середньої

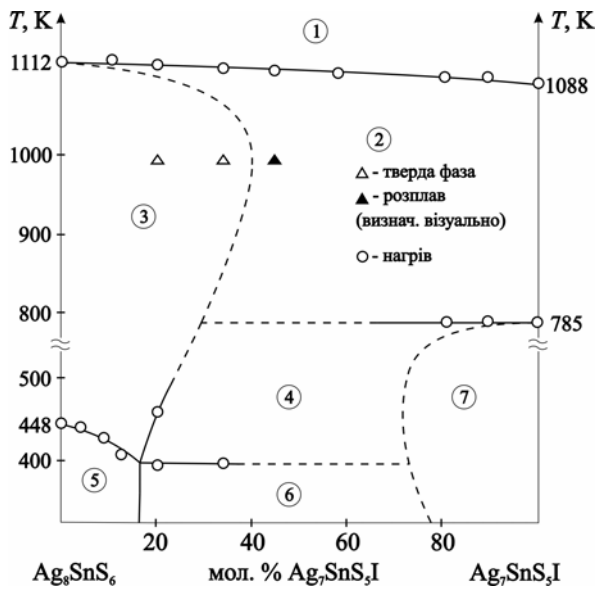


Рис. 3. T - x діаграма розрізу Ag_8SnS_6 - Ag_7SnS_5I . 1 – розплав, 2 – розплав + $\alpha - Ag_8SnS_6$, 3 – $\alpha - Ag_8SnS_6$, 4 – $\alpha - Ag_8SnS_6 + Ag_7SnS_5I$, 5 – $\beta - Ag_8SnS_6$, 6 – $\beta - Ag_8SnS_6 + Ag_7SnS_5I$, 7 – Ag_7SnS_5I .

частини концентраційного простору системи Ag_2S - GeS_2 - AgI [8,9] властиві, ймовірно, досліджуваній системі. За таких умов, в структуру кристалів що виділяються з рідкої фази, вкраплюються нетермодинамічно-стабільні, структурно-невпорядковані, рентгеноаморфних розмірів групи атомів, створюючи кінетичні перешкоди подальшим змінам їх параметрів.

Рівноважна T - x діаграма розрізу в частині Ag_8SnS_6 - Ag_7SnS_5I побудована по результатах дослідження сплавів, одержаних твердофазним синтезом. Верхня ліва частина T - x діаграми має вигляд ретроградного твердого розчину $\alpha - Ag_8SnS_6$. Така розчинність спостерігається в системах, де фаза, що розчиняється, має нижчу температуру плавлення від фази-розчинника, її парціальна ентальпія в твердому розчині перевищує парціальну ентальпію розчинника, а твердий розчин і розплав мають, відповідно, ознаки регулярного та ідеального [10]. Ймовірно, що роль цементуючого фактору у формуванні $\alpha - Ag_8SnS_6$ відіграють також склокристалічні включення в матрицю кристалу. Найнижча температура існування $\alpha - Ag_8SnS_6$ ~ 395 К. Чотириелементна фаза складу Ag_7SnS_5I формується при 785 К по перитектичній схемі $L + \alpha - Ag_8SnS_6 \rightarrow Ag_7SnS_5I$. По даних рентгенофазового аналізу розчинність сплаву складу Ag_8SnS_6 в сплаві чотириелементної фази Ag_7SnS_5I досягає ~ 20 мол. % при кімнатних температурах.

Зондові вимірювання часових змін розподілу величин потенціалу та е.р.с. поляризації вздовж

зразків при проходженні струму показують, що межа розділу струмових електродів із срібла та досліджуваного матеріалу є місцем, де обмежується масоперенос. Середній частині комірок (~ 70 % від загальної довжини в ~ 3 см) властиві, при проходженні струму, близькі до лінійних значення градієнту потенціалу та е.р.с. поляризації. По різниці потенціалів та значеннями е.р.с. поляризації між зондами в цій частині, розраховували, з урахуванням їх знаків, величини питомої електропровідності. Результати досліджень наведені в таблиці. Числові значення коефіцієнтів апроксимації для всіх наведених залежностей знаходяться в межах 0,95-0,99 і відображають статистичний розкид їх параметрів без врахування приставочних похибок.

Впорядкований перенос заряду забезпечується, в основному, катіонами срібла, і, вірогідно, електронними дірками. На відсутність власне електронної складової провідності вказує стійка, на протязі багатьох тижнів, просторова структура розподілу позитивного заряду в об'ємі матеріалу.

Сплави складів твердих розчинів розрізу в частині Ag_8SnS_6 - Ag_7SnS_5I характеризуються двома, арреніусового виду, залежностями електропровідності від температури. Одна з можливих причин такої властивості – вплив електричного поля на розміщення квазівільних катіонів срібла в структурі міжзеренного простору. Включення досліджуваного матеріалу в електричне коло переводить його з рівноважного стану з одним способом розміщення рухливих катіонів срібла (умовно статистичного) в інший рівноважний стан (умовно впорядкований). Вище температур злому “ефект поля” нівелюється енергією теплового руху атомів. Інший, неарреніусовий вид електропровідності, в її частотно-незалежній ділянці, для ізоморфної фази складу Ag_7GeSe_3I обґрунтовується в [11].

Висновки

Встановлено спосіб поділу квазіпотрійної системи Ag_2S - SnS_2 - AgI на підсистеми в околі кімнатних температур. Ag_7SnS_5I – єдина чотириелементна сполука системи, температура інконгруентного плавлення якої становить 785 К. Підтверджено суперіонні властивості її сплаву. Тверді розчини на основі сполуки виявляють як змішану, так і чисто іонну електропровідність по катіонах срібла. Кристалізація сплавів розрізу Ag_8SnS_6 - AgI із розплаву здійснюється у спосіб формування неперервного ряду твердих розчинів між вихідними фазами. Прогнозується цементуюча роль склокристалічних включень у матрицю кристалів при такому процесі. При пониженні температур до околу кімнатних має місце розпад твердого розчину.

Миколайчик О.Г. – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів;
Мороз М.В. – аспірант кафедри фізики металів;
Орленко В.Ф. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, зав. кафедри фізики.
Олексин Д.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики.

- [1] O. Gorochov. Les composes Ag_8MX_6 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) // *Bulletin de la societe chimique de France*, **6**(322), pp. 2263-2275 (1968).
- [2] A. Nagel, K.-J. Range. Verbindungsbildung im System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{AgI}$ // *Z. Naturforsch.*, **33b**, pp. 1461-1464 (1978).
- [3] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. *Ионика твердого тела. Т. 1.*: изд-во С.-Перерб. ун-та, СПб. 616 с. (2000).
- [4] *Фізико-хімічні властивості напівпровідникових речовин. Справочник.* Коллектив авторов. Наука, М. 339 с. (1978).
- [5] И.С. Осипишин, Б.И. Гасий. Ионная и электронная компоненты проводимости кристаллов Ag_8GeS_6 и Ag_8SnS_6 // *Фізич. електроніка*, **25**, сс. 37-39 (1982).
- [6] О.П. Кохан. *Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) і властивості сполук.* Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Ужгород, 21 с. (1996).
- [7] Е.А. Укше, Н.Г. Букун. *Твердые электролиты.* Наука, М. 176 с. (1977).
- [8] B. Carotte, M. Maurin, M. Ribes et al. Ionic conductive sulfide-based $\text{M}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{MI}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Ag}$) glass systems. Their use in solid state batteries // *Solid State Ionics*, **9-10**, pp. 655-658 (1983).
- [9] H.J. Bischof, M. Mali, J. Roos und an. Silber-NMR und leitfähigkeit in der superionenleitenden Glasern $(\text{AgI})_x-(\text{Ag}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ und $(\text{AgI})_x-(\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2)$ // *Helv. phys. acta*, **60**(5-6), pp. 791-800 (1987).
- [10] Р.А. Свелин. *Термодинамика твердого состояния.* Металлургия, М. 314 с. (1968).
- [11] R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes. Ion dynamics in the argyrodite compound $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$: non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra // *Solid State Ionics*, **143**, pp. 445-455 (2001).

O.G. Mykolajchuk¹, M.V. Moroz¹, V.F. Orlenko², D.I. Oleksyn²

$\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{AgI}$ System. Triangulation of Concentrative Space and Electroconductivity of Alloys

¹ Ivan Franko National University, 8a, Kyryla and Mefodiya Str., L'viv, 79005

² Ukrainian State University of Water Economy and Nature Management, 11, Soborna Str., Rivne, 33000
E-mail: riv018@i.ua

The article describes the triangulation of quasi-triple system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{AgI}$ for the range of room temperatures. $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$ is the only four-element compound of the system. $T-x$ diagrams of $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{AgI}$ and $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{I}$ sections are built. Data characterizing the electroconductivity of alloys for temperatures from 290 to 430 K are presented. The alloys of four-element phase and some part of solid solutions based on it are purely ionic conductors.