

Синтез и электропроводность нового суперионного соединения $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$

© А.Г. Миколайчук, Н.В. Мороз, П.Ю. Демченко

Львовский национальный университет им. И. Франко,
Львов, Украина

E-mail: riv018@i.ua

(Поступила в Редакцию 20 мая 2009 г.)

Изучены условия синтеза нового соединения $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$. Определены кристаллографические параметры элементарной ячейки: пространственная группа $Pnma$, $a = 6.67050(10)$, $b = 7.82095(9)$, $c = 23.1404(3)$ Å, $Z = 4$. На постоянном токе зондовым методом в интервале температур 210–380 К проведены измерения полной электропроводности и ее ионной составляющей. Зафиксирован излом на кривой электропроводности и дифференциальной термограмме нагрева сплава при 235 К. Сделан вывод о внутризеренном характере массо- и электропереноса в спрессованном порошкообразном сплаве $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$.

1. Введение

В системах $\text{Ag}-X-Y-Z$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $Y = \text{S}, \text{Se}$; $Z = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) образуются соединения $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Br}(\text{I})$ (кубическая пространственная группа $F\bar{4}3m$, $Z = 4$), структурные аналоги минералов аргиродита [1–3]. Они являются суперионными проводниками с числами переноса по катионам серебра, равными единице. Соединениям свойственна неаррениусова зависимость электропроводности от температуры [2,4,5]. Имеется сообщение об образовании в указанных системах соединений иного формульного состава. Автор [6] вырастил гидротермальным методом кристаллы $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Cl}_2$ и $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ (ромбическая пространственная группа $Pnma$, $Z = 4$). Кристаллы разлагаются в вакууме выше 430 и 530 К соответственно. Указанные соединения находятся в плоскости политермического разреза $\text{Ag}_8\text{XY}_6-[(\text{AgZ})_4 \cdot \text{XY}_2]$ квазитройных систем $\text{Ag}_2X-YX_2-\text{AgZ}$.

Предварительно проведенный нами синтез смеси соединений $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 + \text{SnS}_2 + 4\text{AgBr}$ в вакуумированном контейнере при 700 К в течение 24 h указывает на образование тетраэдрического соединения $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$. Охлажденный до 300 К со средней скоростью 8 К/мин кварцевый контейнер со сплавом содержит на стенке кристаллические серу и SnBr_2 , а также жидкость из смеси серы, бромидов серы и олова ($\sim 2-3$ mass.%). Рентгенограмма от основной части сплава характеризуется индивидуальным набором интерференционных максимумов, а также наличием слабых по интенсивности линий от $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ и AgBr . Отжиг $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ в вакуумированном до давления ~ 1 Па кварцевом контейнере выше 470 К вызывает его диссоциацию с образованием $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$, AgBr и газовой фазы. Однако диссоциации соединения не наблюдается в среде аргона ($P \approx 10^5$ Па) при многократном термоциклировании сплава в интервале температур 300–430 К. Цель настоящей работы — изучение равновесий фаз разреза $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-[(\text{AgBr})_4\text{SnS}_2]$ в окрестности состава $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$, установление условий синтеза соединения стехиометрического состава и исследование температурной зависимости его электропроводности.

2. Экспериментальная часть

Политермический разрез $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-[(\text{AgBr})_4 \cdot \text{SnS}_2]$ в области составов 35–100 mol.% Ag_8SnS_6 исследован дифференциальным термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФ), рентгеноструктурным (РС) и микроструктурным (МК) методами анализа. Сплавы для ДТА изготавливали прямым сплавлением элементов полупроводниковой чистоты в вакуумированных до остаточного давления ~ 1 Па кварцевых ампулах. Масса навесок составляла 0.5 g. Погрешность измерения температур структурных превращений сплавов не превышала ± 5 К.

В качестве исходной шихты при синтезе $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ использовали тщательно перемешанные порошкообразные (размер частиц $\sim 5 \mu\text{m}$) соединения Ag_6SnS_6 , AgBr и SnS_2 . Диссоциация сплава выше 600 К подавлялась дополнительным введением в шихту серы и SnBr_2 . Экспериментально определенные их количества составляют 12 и 14 mg/cm³ свободного объема ампулы соответственно. Вакуумированная до остаточного давления ~ 1 Па при 300 К смесь выдерживалась 24 h при температуре 700 К. Закалка материала от 670 К осуществлялась на воздухе со средней скоростью 45 К/мин. Основная часть газовой фазы конденсировалась на стенке контейнера в виде элементарной серы, SnBr_2 и жидкости с неопределенным соотношением серы, бромидов серы и олова. Сконденсированная на сплаве часть газовой фазы удалялась возгонкой в вакууме ~ 1 Па при 360 К. Однофазность полученного материала контролировалась ДТА, РФ- и МК-анализами. Закаленный материал, измельченный до размеров частиц $\sim 5 \mu\text{m}$, имеет темно-коричневый цвет. Многократное термоциклирование сплава в интервале температур 300–430 К при атмосферном давлении в среде аргона не вызывает его диссоциации. О свойстве суперионных фаз сохранять кристаллическую структуру за пределами температурного интервала их стабильности сообщается также в [7,8]. Полученный закалкой материал использовали для РФ-, РС- и электрических исследований.

При РФ- и РС-анализах массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллических образцов получали на автоматическом дифрактометре STOE STADY P. Обработку дифракционных массивов, расчет теоретических дифрактограмм, рентгеновский профильный и фазовый анализы, определение и индентирование параметров элементарных ячеек проводили с помощью пакета программ STOE WinX^{POW} (версия 2.21) [9] и PowderCell (версия 2.3) [10].

Электропроводность $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ в интервале температур 210–380 К измерялась на постоянном токе зондовым методом в среде аргона при давлении $\sim 10^5$ Па. Использовали электрохимические ячейки двух типов: а) $\text{Ag}/\text{сплав}/\text{Ag}$ с зондами $\text{Ag}/\text{сплав}$ и б) $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SBr}/\text{сплав}/\text{Ag}_3\text{SBr}/\text{Ag}$ с зондами $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SBr}/\text{сплав}$. Они служили для определения полной и ионной составляющих электропроводности сплава соответственно. Конструктивно ячейка представляет собой фторопластовую основу размером $10 \times 10 \times 45$ мм со сквозным по длине отверстием диаметром 2 мм. В отверстие впрессовывали составляющие ячеек до значений плотности $\rho = (0.93 \pm 0.02)\rho_0$, где ρ_0 — кристаллографическая плотность сплава. На боковой стороне ячеек, в центральной части, размещены три отверстия диаметром 0.8 мм на расстояниях 5 и 10 мм одно от другого. В них впрессовывали материал зондовых электродов. Длина сплава $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ в ячейках составляла ~ 33 – 35 мм, слоев Ag_3SBr ~ 3 мм. Высота слоя Ag_3SBr в зондовых контактах ~ 2 мм. Толщина серебра в токовых и зондовых электродах ~ 1 мм. Ячейки включали в электрическую цепь последовательно. Величина тока в цепи $5 \cdot 10^{-8}$ А. Входное сопротивление вольтметра более 10^{10} Ω.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена исследованная нами T - x -диаграмма разреза. Согласно полученным данным, на основе высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ (черта над символом соединения означает твердый раствор на его основе) формируется широкая область твердых растворов. Максимальная растворимость достигается при 712 К и составляет ~ 69 mol.% Ag_8SnS_6 . При этой температуре состав $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{Br}$ находится в пределах $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$, т.е. не является соединением. $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ образуется при 712 К по перитектической реакции расплава с $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$. Формульный состав тетраэдрического соединения определен построением Таммана. Необходимым условием образования $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ является давление газовой фазы в закрытом контейнере $P \geq 10^5$ Па. Нижняя граница температурного интервала существования соединения стехиометрического состава при введении в шихту серы и SnBr_2 в указанных количествах составляет 600 ± 20 К. Косвенным подтверждением правильности такой оценки является склон-

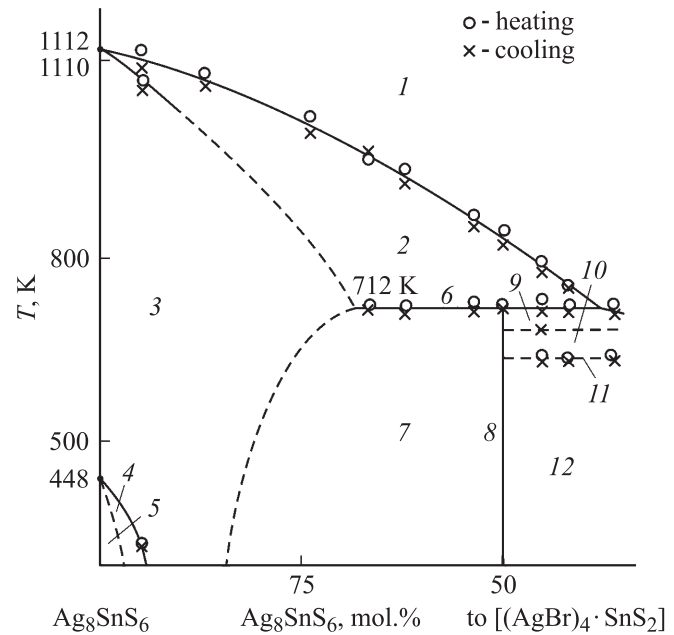


Рис. 1. Политермический разрез Ag_8SnS_6 - $[(\text{AgBr})_4 \cdot \text{SnS}_2]$ в области 35–100 mol.% Ag_8SnS_6 . 1 — L ; 2 — $L + \alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$; 3 — $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$; 4 — $(\alpha + \beta)\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$; 5 — $\beta\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$; 6 — $L + \alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6 \rightarrow \text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$; 7 — $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6 + \text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$; 8 — $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$; 9 — $L + \text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$; 10 — $L + \text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$; 11 — $L + \text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{AgBr}$; 12 — $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{AgBr}$.

ность материала к спеканию выше 600 К. Ниже 570 К порошкообразные сплавы не спекаются.

Результаты РФ-, РС-, ДТА и МК-анализов согласуются между собой в отношении образования нового тетраэдрического соединения $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$. Кристаллическая структура $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ принадлежит к собственному структурному типу, родственному $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$: пространственная группа $Pnma$, $a = 6.67050(10)$, $b = 7.82095(9)$, $c = 23.1404(3)$ Å, $Z = 4$. Соединение $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{Br}$ в системе не образуется.

Сопоставление результатов наших исследований с работами [6,11] показывает, что устойчивое состояние соединений $\text{Ag}_6\text{XS}_4\text{Z}_2$ в структуре P - T - x -пространств осуществляется при давлениях $P \geq 10^5$ Па.

Исследованию электропроводности сплава $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ предшествовал его двукратный цикл нагрев-охлаждение в интервале температур 300–380 К в течение 5 h. В результате термической обработки устранялись дефекты, вызванные пластической деформацией прессования. Ограничение нагрева температурой 380 К обусловлено началом выше 400 К процесса электролиза сплава. В последующих циклах нагрев-охлаждение отношение $[(\varphi - \varphi_2) \pm \varepsilon_{1-2}] / l_{1-2}$ сохраняется практически постоянным для каждой ячейки при конкретной температуре ($\varphi_1 - \varphi_2$, ε_{1-2} и l_{1-2} — разность потенциалов, электродвижущая сила поляризации и расстояние между двумя произвольно выбранными зондами соответствен-

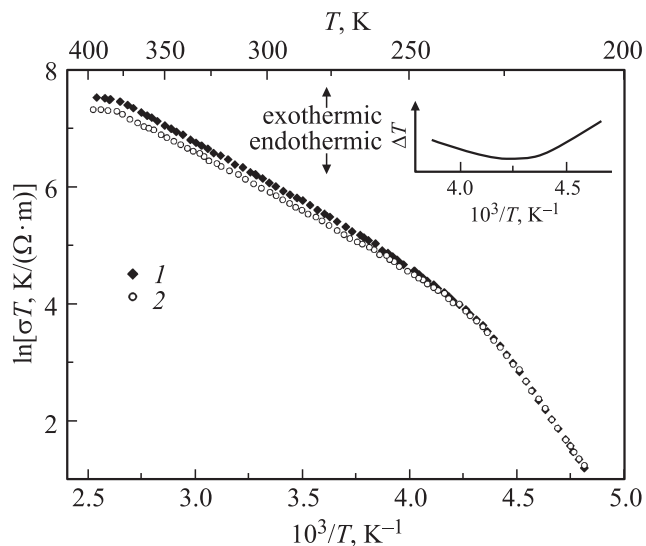


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности соединения $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$. 1 — полная электропроводность, 2 — ионная составляющая электропроводности. На вставке — фрагмент дифференциальной термограммы нагрева сплава.

но). Различия в значениях указанного соотношения не превышают 2–3% и имеют флуктуационный характер. При соблюдении таких условий сопротивлением зондовых контактов в последующих расчетах пренебрегали.

Удельную электропроводность сплавов σ рассчитывали по закону Ома для неоднородного участка цепи. При этом исходили из экспериментальных значений величины тока в цепи, разности потенциалов, величины и знака эдс поляризации как функции температуры для трех расстояний между зондами ячеек.

Температурная зависимость полной электропроводности и ее ионной составляющей для $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ характеризуется изломом при 235 К (рис. 2). Для выяснения его природы проведен ДТА сплава при нагреве от азотных температур. Термограмма, часть которой приведена на вставке к рис. 2, также обнаруживает размытый в шкале температур излом с минимумом при 235 К. Изменение кристаллической структуры сплава сопровождается незначительным тепловым эффектом. Подобные процессы характерны для соединения $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ в окрестности 270 К и описаны в работе [2]. Совпадения температур изломов на кривых электропроводности и ДТА сплава указывают на внутризеренный процесс переноса вещества и заряда. В работе [12] показано, что в высокотемпературных суперионных фазах поликристаллических халькогенидов меди с размерами зерен $\geq 50 \mu\text{m}$ ионная проводимость обусловлена в основном диффузией по внутризеренным каналам. В нашем случае указанный характер диффузии катионов серебра сохраняется преобладающим в зернах размером до $5 \mu\text{m}$.

Температурные зависимости полной и ионной проводимостей сплава выше 235 К имеют вид расходящихся

кривых. Более высокий прирост σ обнаруживает сплав ячейки типа *a*. Это обусловлено возрастающим вкладом в полную электропроводность электронной составляющей. Отношение электропроводности ячеек *b* и *a* при 300 и 380 К оценены значениями чисел переноса 0.85 и 0.79 соответственно. В отдельном эксперименте в интервале температур 210–380 К нами исследована электропроводность ячейки *c* типа $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{Ag}_3\text{SBr}/\text{сплав}/\text{Ag}_3\text{SBr}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{Ag}$ с зондами $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{Ag}_3\text{SBr}/\text{сплав}$. Проводимости ячеек *b* и *c* совпадают. Таким образом, электронной составляющей проводимости соединения Ag_3SBr в интервале температур 210–380 К, как и для соединения Ag_3SI , можно пренебречь [13]. В интервале 250–380 К экспериментальные точки для удельной ионной компоненты проводимости соединения образуют прямую линию (рис. 2). Уравнение температурной зависимости проводимости имеет вид $\sigma T = (3.15 \pm 0.05)10^5 \exp[-(0.175 \pm 0.005) \text{eV}/kT] \text{K}/(\Omega \cdot \text{m})$. Удельная электропроводность при 300 К составляет $\sigma_{\text{ion}} \approx 1.21 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. Ниже 235 К соединению свойственна вполне ионная проводимость. Температурная зависимость электропроводности описывается уравнением $\sigma T = (1.35 \pm 0.05)10^{11} \exp[-(0.44 \pm 0.03) \text{eV}/kT] \text{K}/(\Omega \cdot \text{m})$. Высокая удельная проводимость и низкая энергия активации носителей тока $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ выше 235 К позволяют отнести соединение к классу суперионных проводников.

4. Заключение

Установлено существование в системе Ag-Sn-S-Br соединения $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$, обладающего суперионными свойствами. Соединение выделяется из расплава при 712 К по перитектической реакции жидкости с $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$. Условием выделения кристаллов стехиометрического состава является давление газовой фазы в закрытом контейнере $P \geq 10^5 \text{Pa}$. Кристаллическая структура соединения изменяется при 235 К. Твердофазный синтез соединения осуществлен из смеси $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 + \text{SnS}_2 + 4\text{AgBr}$ в предварительно вакуумированном до $\sim 1 \text{Pa}$ кварцевом контейнере при 700 К с последующей закалкой на воздухе. Диссоциация сплава подавлялась дополнительным введением в шихту серы и SnBr_2 в количестве 12 и 14 mg/cm^3 свободного объема ампулы соответственно. Измерение электропроводности соединения проведено на постоянном токе на спрессованном порошкообразном материале с размерами частиц $\sim 5 \mu\text{m}$. Ниже 235 К сплаву свойственна чисто ионная электропроводность. Уравнение температурной зависимости электропроводности имеет вид $\sigma T = (1.35 \pm 0.05)10^{11} \times \exp[-(0.44 \pm 0.03) \text{eV}/kT] \text{K}/(\Omega \cdot \text{m})$. Выше 235 К наряду с ионной установлена электронная составляющая проводимости. Ионная проводимость в интервале температур 250–380 К описывается уравнением $\sigma T =$

$= (3.15 \pm 0.05) 10^5 \exp[-(0.175 \pm 0.005) \text{ eV/kT}] \text{ K}/(\Omega \cdot \text{m})$.
Числа переноса при 300 и 380 К равны 0.85 и 0.79 соответственно. Массо- и электроперенос в $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ осуществляется по внутризерненным каналам. Соединение $\text{Ag}_7\text{SnS}_5\text{Br}$ в системе не образуется.

Список литературы

- [1] A. Nagel, K.-J. Range. *Z. Naturforsch* **33b**, 1461 (1978).
- [2] M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes. *Solid State Ionics* **23**, 21 (1987).
- [3] В.И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолиздат, М. (1957). 568 с.
- [4] A. Zerouale, B. Cros, B. Deroide, M. Ribes. *Solid State Ionics* **28–30**, 1317 (1988).
- [5] R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes. *Solid State Ionics* **143**, 445 (2001).
- [6] M. Wagener. Synthese, charakterisierung und strukturechemische aspekte von kupfer- und silberchalkogenohalogeniden sowie von halogeno- und oxochalkogenaten (IV). Ph.D. Thesis. University of Siegen (2005). 290 p.
- [7] T. Takahashi. *J. Appl. Electrochem.* **3**, 79 (1973).
- [8] А. Вест. Химия твердого тела. Теория и приложения. Мир, М. (1988). Ч. 2. С 33.
- [9] Stoe WinX^{POW}. Version 2.21. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (2007).
- [10] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows (Version 2.3). Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin (1999).
- [11] M. Wagener, H.-J. Deiseroth, C. Reiner. *Z. für Kristallographie* **221**, 533 (2006).
- [12] В.Я. Горбунов. Автореф. канд. дис. Свердловск (1986). 20 с.
- [13] Ю.Г. Власов, Ю.Е. Ермоленко, Б.А. Николаев. *Электрохимия* **17**, 1448 (1981).