

УДК 546.571+546.18+546.15+548.5

Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с., **Погодін А.І.**, к.х.н., с.н.с., **Малаховська Т.О.**, к.х.н., с.н.с.,
Кохан О.П., к.х.н., доц., **Кайла М.І.**, к.фіз-мат.н., пров. фах.,
Скубенич К.В., к.фіз-мат.н., с.н.с., **Росоха І.В.**, асп.

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО Ag_7PS_6

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;
e-mail: mykhaylo.filep@uzhnu.edu.ua

Пошук та дослідження нових матеріалів придатних для використання у новітніх твердотільних батареях є актуальним напрямком сучасної іоніки твердого тіла. Серед потенційних матеріалів варто згадати сполуки сімейства аргіродитів. Особливістю даних фаз є наявність розупорядкованої катіонної підрешітки, що забезпечує значну катіонну провідність у твердому стані. Дана робота представляє результати досліджень електричної провідності монокристалічного зразку нтм- Ag_7PS_6 . Монокристал Ag_7PS_6 вирощено методом спрямованої кристалізації з розплаву. Ідентифікацію кристалу здійснено методом РФА. Встановлено, що одержаний зразок Ag_7PS_6 кристалізується у низькотемпературній модифікації у примітивній кубічній комірці. На орієнтованій та спеціально підготовленій кристалічній пластинці нтм- Ag_7PS_6 (з використанням золотих контактів) здійснено вимірювання частотної ($1 \times 10^1 - 3 \times 10^5$ Гц) та температурної (25–100°C) залежності загальної електричної провідності. Загальна провідність монокристалів Ag_7PS_6 становить 6.51×10^{-7} См/см ($t = 25^\circ\text{C}$). За результатами температурних досліджень залежності загальної провідності встановлено термоактиваційний характер провідності.

Ключові слова: аргіродити; монокристали; фазовий аналіз; електрична провідність.

На сьогоднішній день значна увага приділяється розвитку нових та безпечних акумуляторів. Одним з напрямків підвищення безпеки акумуляторів є використання суперіонних матеріалів, для заміни легкозаймистого рідкого електроліту, та створення повністю твердотільних акумуляторів (all-solid-state batteries) [1-3]. Твердотільні електроліти підвищують безпечність батарей та є альтернативою сучасним рідким електролітам. Використання полікристалічних, керамічних або композитних матеріалів дозволяє також спростити конструкцію батарей [1,4].

Аргіродити проявляють широкий спектр властивостей: термоелектричні [5,6], фотовольтаїчні [6] та суперіонні [8-10], серед яких найбільш дослідженими є Cu^+ , Ag^+ , Li^+ - вмісні аргіродити [8-11]. Однак варто зазначити, що на сьогодні основним напрямком дослідження аргіродитів є їх використання у якості твердотільних електролітів. Це пов'язано із значною розупорядкованістю катіонної підрешітки,

що зумовлена наявністю великої кількості еквівалентних кристалографічних позицій Me^+ [11-13]. Це обумовлює відмінні іон-провідні властивості аргіродитів.

Тернарна сполука Ag_7PS_6 володіє конгруентним характером плавлення (802°C) [14,15], а при 271°C зазнає структурного фазового перетворення: нтм P2₁3 ($a = 10.36 \div 10.42$ Å) \leftrightarrow втм F-43m ($a = 10.485$ Å) [14,15].

У даній роботі представлені результати дослідження електричних властивостей монокристалічного зразку нтм- Ag_7PS_6 .

Експериментальна частина

Монокристал Ag_7PS_6 вирощено методом спрямованої кристалізації з розплаву у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах згідно методики детально описаної у [15]. Ріст монокристалів здійснювали з попередньо синтезованого полікристалічного сплаву Ag_7PS_6 . В результаті одержано монокристал Ag_7PS_6 довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм. Одержаний

монокристалічний зразок ідентифікували методом РФА (РФА, ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni -фільтр, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, інтервал кутів $2\theta = 10-90^\circ$, експозиція 0.5 с та 1 с).

Результати

Результати досліджень одержаного зразку Ag_7PS_6 методом РФА (Рис.1), вказують на узгодження експериментальної та розрахованої за літературними даними [16] дифрактограм Ag_7PS_6 . Це підтверджує, що вирощений монокристал Ag_7PS_6

кристалізується у низькотемпературній кубічній модифікації (ПГ $\text{P}2_13$) з параметрами комірки $a = 10.392 \text{ \AA}$) та не містить сторонніх домішок (Рис.1).

З одержаного монокристалу було виготовлено монокристалічну пластинку (площею $\sim 0.8 \text{ cm}^2$). Монокристалічність та орієнтацію пластини Ag_7PS_6 підтверджували методом РФА (Рис.2). На одержаній дифрактограмі спостерігається лише один дифракційний пік, що відповідає кристалграфічній площині (432). Таким чином встановлено, що підготовлена пластинка є монокристалічною.

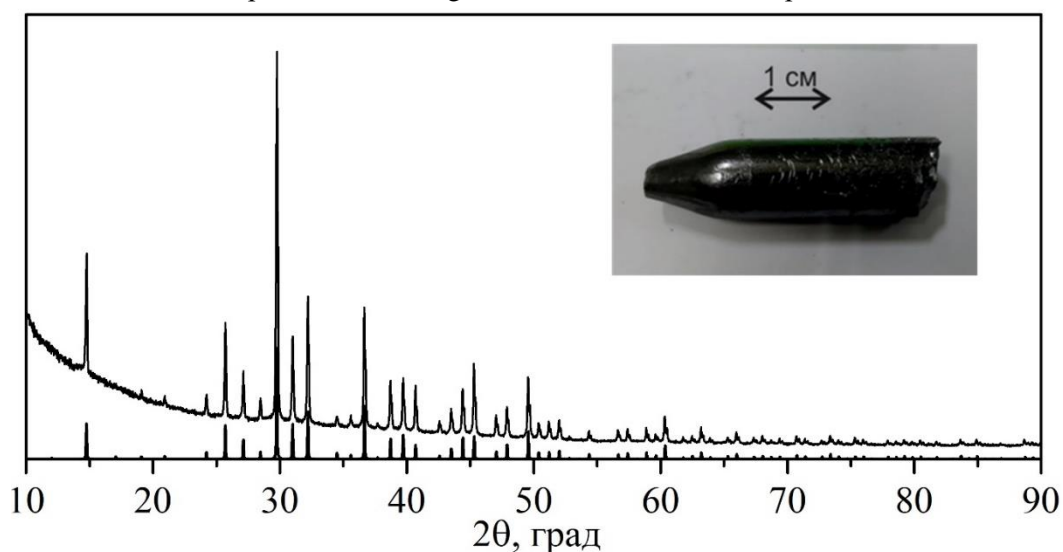


Рис. 1. Порівняння дифрактограми синтезованого та розрахованої та літературними даними [16] Ag_7PS_6 , на вставці зображено загальний вигляд монокристалу Ag_7PS_6 .

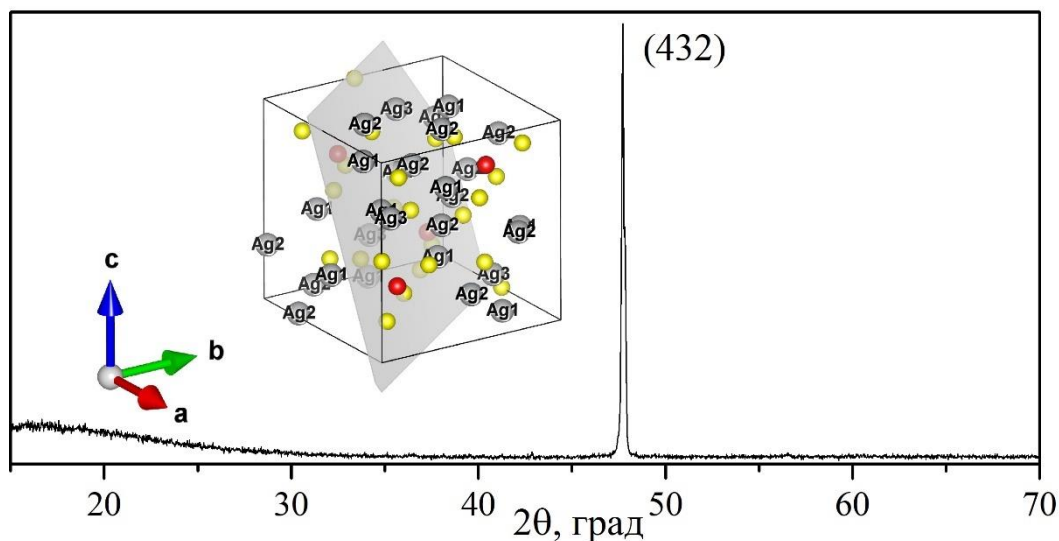


Рис. 2. Дифрактограма поверхні монокристалічної пластини Ag_7PS_6 , на вставці зображено елементарну комірку Ag_7PS_6 із зображенням площини (432).

Шляхом шліфування та полірування монокристалічну пластину Ag_7PS_6 , було підготовлено для нанесення золотих контактів.

Дослідження електричних параметрів монокристалу Ag_7PS_6 проводили методом імпедансної спектроскопії [17] у частотному (1×10^1 – 3×10^5 Гц) та температурному (25–100°C) діапазонах з використанням високоточного LCR метра AT 2818.

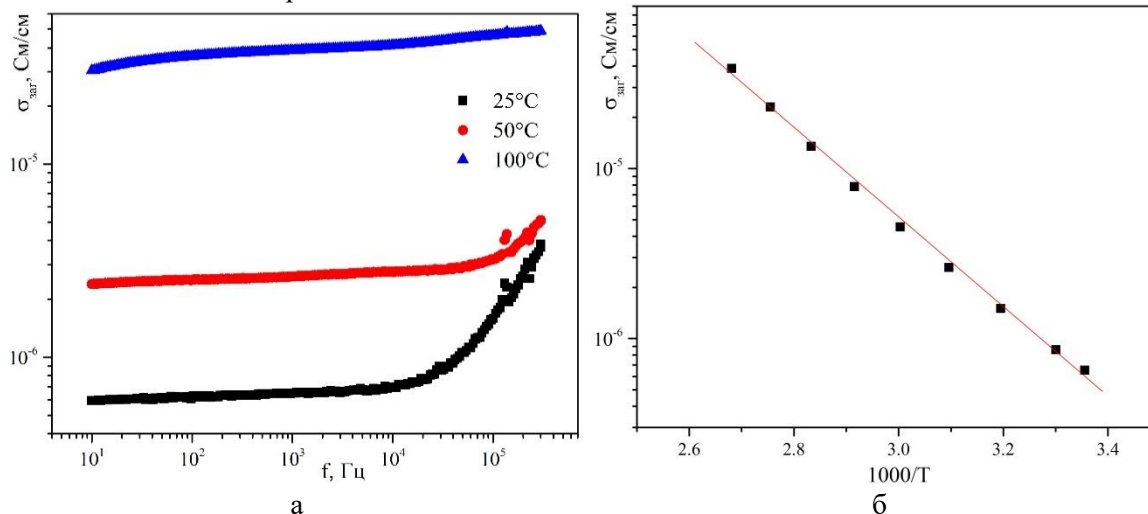


Рис.3. Частотні (а) та температурні (б) залежності загальної електропровідності монокристалічного Ag_7PS_6 .

Загальна провідність монокристалів Ag_7PS_6 становить 6.51×10^{-7} См/см при 25°C. Підвищення температури (100°C) приводить до зростання електричної провідності до значень 3.87×10^{-5} См/см.

Для детального дослідження температурної залежності загальної електропровідності проаналізовано залежність $\ln \sigma$ від T у арреніусовських координатах. Одержані результати підтверджують термоактиваційний характер провідності у монокристалічного Ag_7PS_6 . Визначена енергія активації становить 1.046 еВ.

Висновки

Методом спрямованої кристалізації з розплаву вирошено монокристал Ag_7PS_6 . На орієнтованій та спеціально підготовленій кристалічній пластинці Ag_7PS_6 здійснено вимірювання частотної та температурної залежності загальної електричної провідності. Загальна провідність монокристалів Ag_7PS_6 становить 6.51×10^{-7}

Одержані частотні залежності загальної електропровідності для монокристалів Ag_7PS_6 характеризуються зростанням електропровідності із зростанням частоти (Рис.3 а), що є характерним для іонних провідників.

Встановлено, що температурні залежності загальної провідності носять лінійний характер (Рис.3 б).

См/см ($t = 25^\circ\text{C}$), а енергія активації становить 1.046 еВ.

Дослідження здійснені в рамках науково-дослідного проекту, що фінансуються в межах фонду державного бюджету ДР №0122U000934.

Список використаних джерел

1. Wu F., Maier J., Yu Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49, 1569–1614. Doi: 10.1039/c7cs00863e.
2. Kim M.-J., Choi I.-H., Jo S.C., Kim B.G., Ha Y.-C., Lee S.-M., Kang S., Baeg K.-J., Park J.-W. A Novel Strategy to Overcome the Hurdle for Commercial All-Solid-State Batteries via Low-Cost Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes. *Small Methods.* 2021, 5(11), 2100793. Doi: 10.1002/smt.202100793
3. Wang L., Li J., Lu G., Li W., Tao Q., Shi C., Jin H., Chen G., Wang S. Fundamentals of Electrolytes for Solid-State Batteries: Challenges and Perspectives. *Front. Mater.* 2020, 7, 111. Doi: 10.3389/fmats.2020.00111.
4. Chen J., Wu J., Wang X., Zhou A., Yang Z. Research Progress and Application Prospect of Solid-

state Electrolytes in Commercial Lithium-ion. Power Batteries. *Energy Storage Materials*. 2020, 35, 70–87. Doi: 10.1016/j.ensm.2020.11.017.

5. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Mater. Today*. 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.

6. Філеп М.Й., Погодін А.І., Лучинець М.М., Когутич А.А., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Сабов М.Ю., Студеняк І.П. Термоелектричні параметри монокристалів зі структурою аргіродиту в системах $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{-Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{-Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Фізика*. 2020, 47, 44–54. Doi: 10.24144/2415-8038.2020.47.44-54.

7. Boon-on P., Aragaw B.A., Lee C.Y., Shi J.B., Lee M.W. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Adv*. 2018, 69, 39470–39476. Doi: 10.1039/C8RA08734B.

8. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll, B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$ and the $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}$, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.

9. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R., Stoneman M.R. Electrical properties of the $\text{Ag}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2004, 65, 1011–1014. Doi: 10.1016/j.jpcs.2003.10.060.

10. Deiseroth H.-J., Kong S.-T., Eckert H., Vannahme J., Reiner C., Zaiss T., Schlosser M. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008, 47(4), 755–758. Doi: 10.1002/anie.200703900.

11. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220, 281–294. Doi: 10.1524/zkri.220.2.281.59142.

12. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.

13. Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K., Nickel V., Kong S. - T., Reiner C. Li_7PS_6 and $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I): possible three-dimensional diffusion pathways for lithium ions and temperature dependence of the ionic conductivity by impedance measurements. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011, 637, 1287–1294. Doi: 10.1002/zaac.201100158.

14. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *J. Alloys Compd.* 1992, 189(2), 209–215. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-1.

15. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю. Вирощування монокристалів Ag_7PS_6 методом спрямованої кристалізації. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. 2022, 1(47), 28–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28-32.

16. Toffoli P., Khodadad P. Sur les composés Ag_7PS_6 et Ag_7PSe_6 . *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C*. 1978, 286, 349–351.

17. Huggins R.A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. *Ionics*. 2002, 8, 300–313. Doi: 10.1007/BF02376083.

Стаття надійшла до редакції: 07.06.2023.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SINGLE CRYSTALLINE Ag_7PS_6

Filep M.J., Pogodin A.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Kayla M.I., Skubenykh K.V., Rosokha I.V.

*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,
e-mail: mykhaylo.filep@uzhnu.edu.ua*

The search and study of new materials suitable for use in the newest solid-state batteries is an important direction of modern solid-state ionics. Among the potential materials, it is worth mentioning compounds of the argyrodite family. The characteristic feature of these phases is the presence of a disordered cationic sublattice, which provides significant cationic conductivity in the solid state. This work presents the results of studies of the electrical conductivity of a single crystalline sample of $\text{I}^{\text{tm}}\text{-Ag}_7\text{PS}_6$. The single crystal of Ag_7PS_6 was grown by the method of directional crystallization from the melt. The crystal was identified by means of XRD method. It was found that the grown Ag_7PS_6 sample crystallizes in a low-temperature modification in a primitive cubic cell. The frequency ($1 \times 10^1\text{--}3 \times 10^5$ Hz) and temperature (25–100°C) dependence of the total electrical conductivity was measured on an oriented and specially prepared $\text{I}^{\text{tm}}\text{-Ag}_7\text{PS}_6$ single crystalline plate (using gold contacts). The total

conductivity of Ag_7PS_6 single crystals is 6.51×10^{-7} S/cm ($t = 25^\circ\text{C}$). According to the results of temperature studies of the dependence of the total conductivity, the thermal activation nature of the conductivity was established.

Keywords: argyrodites; single crystals; phase analysis; electrical conductivity.

References

1. Wu F., Maier J., Yu Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49, 1569–1614. Doi: 10.1039/c7cs00863e.
2. Kim M.-J., Choi I.-H., Jo S.C., Kim B.G., Ha Y.-C., Lee S.-M., Kang S., Baeg K.-J., Park J.-W. A Novel Strategy to Overcome the Hurdle for Commercial All-Solid-State Batteries via Low-Cost Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes. *Small Methods.* 2021, 5(11), 2100793. Doi: 10.1002/smt.202100793
3. Wang L., Li J., Lu G., Li W., Tao Q., Shi C., Jin H., Chen G., Wang S. Fundamentals of Electrolytes for Solid-State Batteries: Challenges and Perspectives. *Front. Mater.* 2020, 7, 111. Doi: 10.3389/fmats.2020.00111.
4. Chen J., Wu J., Wang X., Zhou A., Yang Z. Research Progress and Application Prospect of Solid-state Electrolytes in Commercial Lithium-ion. Power Batteries. *Energy Storage Materials.* 2020, 35, 70–87. Doi: 10.1016/j.ensm.2020.11.017.
5. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Mater. Today.* 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
6. Filep M.I., Pogodin A.I., Luchynets M.M., Kohutych A.A., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Sabov M.Iu., Studeniak I.P. Termoelektrychni parametry monokrystaliv zi strukturoiu arhirodytu v systemakh Cu_7PS_6 – $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ta Cu_7PS_6 – $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Fizyka.* 2020, 47, 44–54. Doi: 10.24144/2415-8038.2020.47.44-54 (in Ukr.).
7. Boon-on P., Aragaw B.A., Lee C.Y., Shi J.B., Lee M.W. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Adv.* 2018, 69, 39470–39476. Doi: 10.1039/C8RA08734B.
8. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll, B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$ and the $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
9. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R., Stoneman M.R. Electrical properties of the $\text{Ag}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004, 65, 1011–1014. Doi: 10.1016/j.jpcs.2003.10.060.
10. Deiseroth H.-J., Kong S.-T., Eckert H., Vannahme J., Reiner C., Zaiss T., Schlosser M. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008, 47(4), 755–758. Doi: 10.1002/anie.200703900.
11. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220, 281–294. Doi: 10.1524/zkri.220.2.281.59142.
12. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
13. Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K., Nickel V., Kong S. - T., Reiner C. Li_7PS_6 and $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}: \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): possible three-dimensional diffusion pathways for lithium ions and temperature dependence of the ionic conductivity by impedance measurements. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011, 637, 1287–1294. Doi: 10.1002/zaac.201100158.
14. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *J. Alloys Compd.* 1992, 189(2), 209–215. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-I.
15. Pogodin A.I., Filep M.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Chundak S.Iu. Vyroshchuvannia monokrystaliv Ag_7PS_6 metodom spriamovanoi krystalizatsii. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia.* 2022, 1(47), 28–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28-32 (in Ukr.).
16. Toffoli P., Khodadad P. Sur les composés Ag_7PS_6 et Ag_7PSe_6 . *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C.* 1978, 286, 349–351.
17. Huggins R.A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. *Ionics.* 2002, 8, 300–313. Doi: 10.1007/BF02376083.