

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА,
ЕЛЕКТРОТЕХНІКА

ФЕЕ :: 2017

**МАТЕРІАЛИ
та програма**

НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ

(Суми, 17–21 квітня 2017 року)



Суми
Сумський державний університет
2017

Іонна Ag^+ електропровідність та термодинамічні властивості магнітного напівпровідника AgFeTe_2

Мороз М.В.¹, доцент; Прохоренко М.В.², доцент;
Рудик Б.П.¹, завідувач навчальними лабораторіями;
Нечипорук Б.Д.³, доцент; Соляк Л.В.¹, старший викладач

¹ Національний університет водного господарства та
природокористування, м. Рівне

² Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів

³ Рівненський державний гуманітарний університет, м. Рівне

Система Ag-Fe-Te характеризується потрійною фазою AgFeTe_2 , що належить класу срібловмісних халькогенідних магнітних напівпровідників [1]. Температура конгруентного плавлення AgFeTe_2 становить 953 К. Сполука кристалізується в структурному типі халькопіриту: $a = 7.14 \text{ \AA}$, $c = 9.90 \text{ \AA}$ та зазнає поліморфного перетворення при 423 К. Перехід низькотемпературної (НТ) модифікації у високотемпературну (ВТ) супроводжується зростанням енергії активації електронної провідності більше ніж в 2 рази: 0.28 еВ та 0.58 еВ відповідно [2]. Для високотемпературної модифікації характерним є тригональне впорядкування кристалічної ґратки вище 720 К [3].

В роботі наводяться результати досліджень іонної Ag^+ електропровідності на постійному струмі, а також термодинамічні властивостей НТ та ВТ модифікацій сплаву AgFeTe_2 з використанням методу ЕРС. Залежності $\sigma(T)_{\text{Ag}^+}$ отримано двозондовим методом в комірках типу: $\text{C|Ag|скло Ag}_2\text{GeS}_3|\text{сплав AgFeTe}_2|\text{скло Ag}_2\text{GeS}_3|\text{Ag|C}$ із зондами $\text{сплав AgFeTe}_2|\text{скло Ag}_2\text{GeS}_3|\text{Ag|C}$ вмонтованих у фторопластовій основі діаметром 2 мм при струмі 1 мкА. Скло Ag_2GeS_3 – селективна (Ag^+) провідна мембрана. Вимірювання $\sigma(T)_{\text{Ag}^+}$ проведено в температурних інтервалах 360–400 К та 435–465 К. Термодинамічні властивості AgFeTe_2 розраховані на основі температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок типу: $\text{C|Ag|скло Ag}_2\text{GeS}_3|\text{сплав FeTe}_2, \text{AgFeTe}_2|\text{C}$ в інтервалах 330–390 К та 435–490 К [4].

Із розрахунків отримано: а) питому електропровідність $\sigma_{360 \text{ К}} = 5.43 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$, $\sigma_{440 \text{ К}} = 16.0 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$; б) енергію

активації носіїв заряду (Ag^+) $\Delta E_{\text{HT}} = 0.12$ еВ, $\Delta E_{\text{BT}} = 0.54$ еВ; в) рівняння температурних залежностей енергій Гіббса утворення із елементів НТ та ВТ модифікацій тетрарної фази, $\Delta_r G$ в кДж/моль: $\Delta_r G_{\text{HT}} = (-89.41 \pm 0.03) - (-14.70 \pm 0.08) \cdot 10^{-3} T$, $\Delta_r G_{\text{BT}} = (-85.20 \pm 0.13) - (-4.48 \pm 0.27) \cdot 10^{-3} T$. Розраховані в наближенні $\Delta C_p = \text{const}$ значення стандартних термодинамічних функцій н.м. та в.м. тетрарної фази становлять: $\Delta G_{298} = (-85.03 \pm 0.04)$ кДж/моль, $\Delta G_{298} = (-83.91 \pm 0.21)$ кДж/моль; $\Delta H_{298} = (-89.41 \pm 0.03)$ кДж/моль, $\Delta H_{298} = (-85.20 \pm 0.13)$ кДж/моль; $\Delta_r S_{298} = (-14.70 \pm 0.08)$ Дж/(моль·К), $\Delta_r S_{298} = (-4.48 \pm 0.27)$ Дж/(моль·К) відповідно.

Висновки:

1) значення термодинамічних функцій обох структурних модифікацій AgFeTe_2 мало відрізняються;

2) незвичне з огляду на 1) перевищення ΔE_{BT} значення ΔE_{HT} в ~ 4.6 рази пояснюється пониженням температури перебудови тетрагональної ґратки вище 423 К у тригональну ґратку в умовах потенціалформуєчого процесу, і як наслідок – зменшення ефективного перерізу транспортних каналів. Додаткова потенціальна енергія для перебудови отримана: зміщенням катіонів срібла з лівого електроду гальванічного елемента в правий по причині відмінностей в значеннях хімічного потенціалу; перебігом неконтрольованої хімічної реакції в електрохімічній комірці; у вигляді метастабільного стану ґратки AgFeTe_2 вище 423 К [3];

3) за параметрами питомої провідності та енергії активації носіїв заряду сполука AgFeTe_2 належить до класу суперіонних матеріалів.

1. M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, *Mater. Res. Bul.* **34**, 2263 (1999).
2. Я.А. Угай, *Введение в химию полупроводников* (М.: Высшая школа: 1965).
3. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник, под ред. А.В. Новоселова. (М.: Наука: 1978).
4. М.В. Moroz, М.В. Prokhorenko, Р. Yu. Demchenko, О. V. Reshetnyak, *J. Chem. Thermodyn.* **106**, 228 (2017).