

УДК 538.9

А.В. Бендак, О.О. Ямковий, В.В. Біланчук, І.П. Студеняк
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Народна, 3

ОСОБЛИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В КРИСТАЛАХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$

В роботі наведено результати експериментальних досліджень спектральних залежностей коефіцієнта поглинання в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$. Вивчено концентраційну поведінку урбахівського краю поглинання та його основних параметрів. При катіонному заміщенні $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ в кристалах $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено нелінійне збільшення ширини оптичної псевдощілини. Визначено внески температурного, структурного та композиційного розупорядкування в урбахівську енергію.

Ключові слова: тверді розчини, край поглинання, оптична псевдощілина, урбахівська енергія

Вступ

Кристали твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ належать до сполук зі структурою аргіродита, характеризуються високою іонною провідністю та власною структурною неупорядкованістю [1]. Вони можуть бути використані для виготовлення акумуляторних батарей, паливних комірок, газових сенсорів та інших електронічних пристроїв [2].

Метою даної роботи є дослідження краю оптичного поглинання та вивчення впливу композиційного розупорядкування на процеси оптичного поглинання в суперіонних кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Експериментальна частина

Кристали твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ вирощувалися методом хімічних транспортних реакцій [3]. Для проведення синтезу розраховані у стехіометричній кількості Cu , Ge , Si , S та CuI поміщалися у кварцеві ампули. У ролі транспортуючого агента використовувався CuI . Спектральні залежності коефіцієнта поглинання вивчалися в інтервалі температур 77-300 К за допомогою ґраткового монохроматора МДР-3; для низькотемпературних досліджень використовувався криостат типу "Утрекс" [4].

Результати та обговорення

За результатами спектральних досліджень встановлено, що край поглинання в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ має експоненціальну урбахівську форму [5], тоді як температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* та урбахівської енергії E_U описуються в рамках моделі Ейнштейна [6,7]. Спектри краю поглинання кристалів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ при $T=300$ К наведено на рис. 1. Концентраційні дослідження показали, що збільшення вмісту атомів Si в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ веде до нелінійного збільшення E_g^* (рис. 2). Урбахівська енергія E_U при катіонному заміщенні $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.2$ різко зростає (більш ніж у 5 разів), при $x=0.6$ досягає максимального значення, а в інтервалі концентрацій $0.8 \leq x \leq 1$ зменшується більше ніж у 3 рази. Значне зростання урбахівської енергії E_U в твердих розчинах $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ викликано наявністю суттєвого композиційного розупорядкування кристалічної ґратки.

Відомо, що концентраційна залежність ширини забороненої зони достатньо точно описується за допомогою співвідношення [8]:

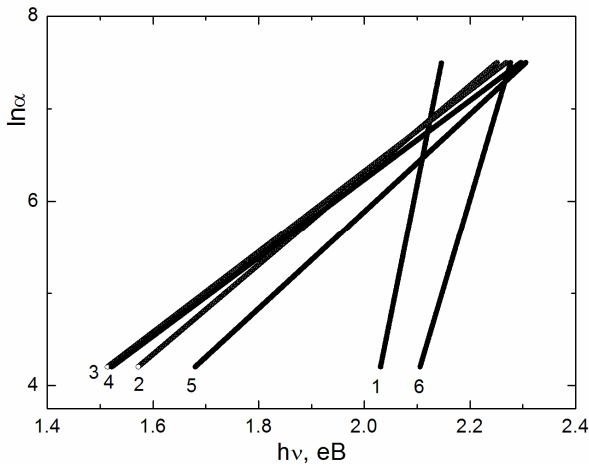


Рис.1. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ при $T=300$ К та різних значеннях x : 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.4; 4 – 0.6; 5 – 0.8; 6 – 1.0.

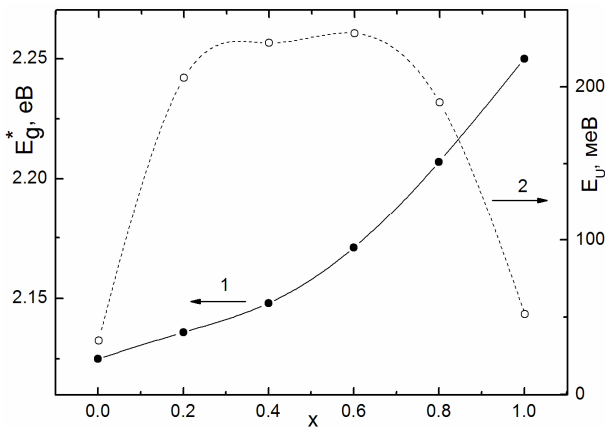


Рис.2. Концентраційні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (1) та урбахівської енергії E_U (2) для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$.

$$E_g(x) = E_g(0) + [E_g(1) - E_g(0)]x - cx(1-x). \quad (1)$$

Найкращий результат при описі експериментальної залежності $E_g^*(x)$ за допомогою співвідношення (1) отримано з використанням таких параметрів: $E_g^*(0)=2.125$ еВ, $E_g^*(1)=2.250$ еВ, $c = 0.11$ еВ. Додатне значення c для кристалів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ вказує на згин “вниз” на залежності $E_g^*(x)$. У роботі [8] було показано, що згин на залежності $E_g^*(x)$ може бути обумовлений такими факторами як деформація енергетичних зон внаслідок зміни параметрів кристалічної ґратки твердих розчинів,

зміна електронегативності, а також структурні зміни, що відбуваються при зміні довжин хімічних зв’язків.

Слід зазначити, що урбахівська енергія E_U характеризує ступінь розмиття краю поглинання за рахунок впливу різних типів розупорядкування кристалічної ґратки (рис.2). В кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$, крім температурного розупорядкування (за рахунок теплових коливань ґратки) та структурного (статичного та динамічного) розупорядкування, характерного для кристалів $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, з’являється ще й композиційне розупорядкування. У роботі [9] показано, що перераховані типи розупорядкування визначають форму урбахівського краю поглинання, тобто урбахівська енергія E_U описується за допомогою співвідношення:

$$E_U = (E_U)_T + (E_U)_X + (E_U)_C, \quad (2)$$

де $(E_U)_T$, $(E_U)_X$ та $(E_U)_C$ – відповідно внески температурного, структурного та композиційного розупорядкування в E_U . Температурне розупорядкування відбувається за рахунок теплових коливань ґратки, що веде до розмиття краю поглинання за рахунок електрон-фононної взаємодії. Структурне розупорядкування за своєю природою може бути власним (викликаним внутрішніми дефектами структури, наприклад, вакансіями [10]) та індукованим (викликаним такими зовнішніми чинниками, як відхилення від стехіометрії [11], легування [12], іонна імплантація [13] і т.д.).

У формулі (2) враховано еквівалентність, незалежність та адитивність різних типів розупорядкування, що впливають на край поглинання. Відомо, що структурне розупорядкування в суперіонних провідниках може бути представлене у вигляді суми внесків статичного структурного $(E_U)_{X,stat}$ та динамічного структурного $(E_U)_{X,dyn}$ розупорядкування. Розрахунки показали, що внесок статичного структурного розупорядку-

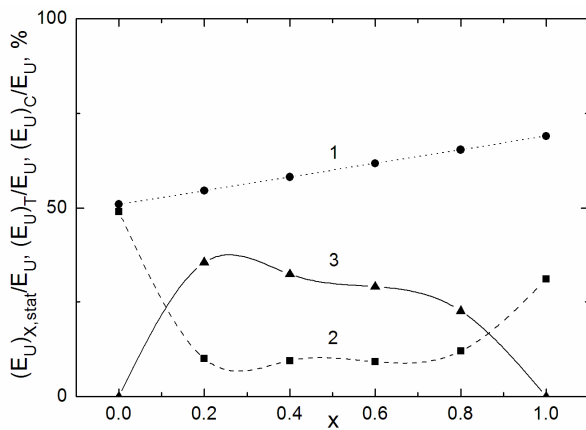


Рис.3. Концентраційні залежності відносних внесків статичного структурного розупорядкування (1), температурно залежних типів розупорядкування (2) та композиційного розупорядкування (3) в урбахівську енергію E_U при $T=300$ К для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$.

вання в урбахівську енергію E_U при $T=300$ К для кристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ складає 51%, тоді як для $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – 69%. Використовуючи процедуру, описану в [14], було оцінено відносний внесок різних типів розупорядкування в урбахівську енергію (рис. 3). Встановлено, що в кристалах $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ катіонне заміщення $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ приводить до лінійного збільшення

відносного внеску статичного структурного розупорядкування $(E_U)_{X,stat}/E_U$, нелінійного зменшення зі згином “вниз” внеску температурно залежних типів розупорядкування $(E_U)_T/E_U$, та нелінійного збільшення зі згином “вгору” внеску композиційного розупорядкування $(E_U)_C/E_U$ в E_U .

Висновки

Вивчено концентраційну поведінку урбахівського краю поглинання в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$. При катіонному заміщенні $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ виявлено нелінійне збільшення ширини оптичної псевдощілини. Встановлено, що концентраційна залежність урбахівської енергії в кристалах $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ демонструє типову для твердих розчинів поведінку і визначається ефектами температурного, структурного та композиційного розупорядкування. Визначено внески температурного, структурного та композиційного розупорядкування в урбахівську енергію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures // *Mater. Res. Bull.* – 1979. – Vol. 14. – P. 241–248.
2. Dziaugys A., Banys J., Kezionis A., Samulionis V., Studenyak I. Conductivity investigations of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ family fast-ion conductors // *Solid State Ionics.* – 2008. – Vol. 179. – P. 168–171.
3. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Hrechyn M.I., Panko V.V. Crystal growth and phase interaction studies in $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ superionic system // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – Vol. 306. – P. 326–329.
4. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V., Desnica D.I., Slivka A.G., Guranich P.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 // *J. Phys. Chem. Solids* – 1999. – Vol. 60. – P. 1897–1904.
5. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids // *Phys. Rev.* – 1953. – Vol. 92. – P. 1324–1326.
6. Beaudoin M., DeVries A.J.G., Johnson S.R., Laman H., Tiedje T. Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol.70. – P.3540-3542.
7. Yang Z., Homewood K.P., Finney M.S., Harry M.A., Reeson K.J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting FeSi_2 // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol.78, №3. – P.1958–1963.

8. Tinoco T., Quintero M., Rincon C. Variation of the energy gap with composition in $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ chalcopyrite-structure alloys // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol.44, №4. – P. 1613-1615.
9. Skumanich A., Frova A., Amer N.M. Urbach tail and gap states in hydrogenated a-SiC and a-SiGe alloys // *Solid State Commun.* – 1985. – Vol.54, №7. – P. 597–601.
10. Desnica D.I., Kranjcec M., Celustka B. Optical absorption edge and Urbach's rule in mixed single crystals of $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})_2\text{Se}_3$ in the indium rich region // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1991. – Vol.52, №8. – P.915–920.
11. Shioda T., Chichibu S., Nakanishi H., Kariya T. Influence of nonstoichiometry on the Urbach's tails of absorption spectra for CuInSe_2 single crystals // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol.80, №2. – P.1106–1111.
12. Johnson S.R., Tiedje T. Temperature dependence of the Urbach edge in GaAs // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol.78, №9. – P.5609–5613.
13. Zammit U., Madhusoodanan K.N., Scudieri F., Mercuri F., Wendler E., Wesch W. Optical-absorption study of structural relaxation of ion-implanted a-Si // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol.49, №3. – P.2163–2166.
14. Studenyak I.P., Kranjcec M., Kovacs Gy.Sh., Desnica I.D., Panko V.V., Slivka V.Yu. 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 // *Journal of Materials Research.* – 2001. – Vol.16, №6. – P.1600–1608.

Стаття надійшла до редакції 28.06.2014

A.V. Bendak, O.O. Yamkovy, V.V. Bilanchuk, I.P. Studenyak
Uzhhorod National University, Narodna Sq. 3, 88000 Uzhhorod

PECULIARITIES OF COMPOSITIONAL DISORDERING IN $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ SOLID SOLUTION CRYSTALS

Experimental results of spectral dependences of absorption coefficient in $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solution crystals are discussed. The compositional behavior of the Urbach absorption edge and their main parameters is studied. At cation $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ substitution the nonlinear increase of optical pseudogap in $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ crystals is observed. The contributions of temperature, structural and compositional disordering in Urbach energy are determined.

Key words: solid solution, absorption edge, optical pseudogap, Urbach energy

A.V. Бендак, А.А. Ямковий, В.В. Биланчук, И.П. Студеняк
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, пл. Народная, 3

ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$

В работе приведены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей коэффициента поглощения в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$. Изучено концентрационное поведение урбаховского края поглощения и его основных параметров. При катионном замещении $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ обнаружено нелинейное увеличение ширины оптической псевдощели в кристаллах $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$. Определены вклады температурного, структурного и композиционного разупорядочений в урбаховскую энергию.

Ключевые слова: твердые растворы, край поглощения, оптическая псевдощель, урбаховская энергия