

ОСОБЛИВОСТІ ЗМІН ПАРАМЕТРІВ СТРУКТУРИ НАПІВПРОВІДНИКА Ag_3AsS_3

Гололобов Ю.П., доктор фізико-математичних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна, gololo@ukr.net, orcid.org/0000-0003-3360-6669

Боровий М.О., доктор фізико-математичних наук, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна, borovoy@univ.kiev.ua, orcid.org/0000-0002-2435-2620

Ніколаєнко А.В., кандидат фізико-математичних наук, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна, alina.salnik@gmail.com, orcid.org/0000-0002-8744-8232

THE FEATURES OF STRUCTURE PARAMETERS CHANGES Ag_3AsS_3 SEMICONDUCTOR

Gololobov Yu.P., doctor of sciences, professor, National Transport University, Kyiv, Ukraine, gololo@ukr.net, orcid.org/0000-0003-3360-6669

Borovoy N.A., doctor of sciences, Taras Shevchenko Kyiv National University, Kyiv, Ukraine, borovoy@univ.kiev.ua, orcid.org/0000-0002-2435-2620

Nikolaenko A.V., Ph.D., Taras Shevchenko Kyiv National University, Kyiv, Ukraine, alina.salnik@gmail.com, orcid.org/0000-0002-8744-8232

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКА Ag_3AsS_3

Гололобов Ю.П., доктор физико-математических наук, Национальный транспортный университет, Киев, Украина, gololo@ukr.net, orcid.org/0000-0003-3360-6669

Боровой Н.А., доктор физико-математических наук, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина, borovoy@univ.kiev.ua, orcid.org/0000-0002-2435-2620

Николаенко А.В., кандидат физико-математических наук, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина, alina.salnik@gmail.com, orcid.org/0000-0002-8744-8232

Постановка проблеми.

Кристали халькогенідної сполуки напівпровідника прустита (Ag_3AsS_3) є перспективними матеріалом для застосування у приладах акустoeлектроніки, нелінійної оптики та інфрачервоного приладобудування. При кімнатній температурі прустит належить до нецентросиметричного класу тригональної сингонії (просторова група C_{3v}^6), гексогональна елементарна комірка характеризується двома параметрами a та c . Необхідно відзначити, що наявні у літературі результати дослідження температурних залежностей параметрів елементарної комірки пруститу $a(T)$ і $c(T)$ навіть за відсутності оптичного опромінення є доволі суперечливими, оскільки рентгено- та нейтронографічні вимірювання виконувалися з недостатньо високою точністю (абсолютна похибка складала 0,01–0,02 Å) [1, 2]. Тому при плануванні експериментального дослідження було необхідно забезпечити суттєво вищу точність визначення параметрів a та c , ніж у вказаних роботах.

Для підвищення точності вимірювань параметрів елементарної комірки a та c було використано поліхроматичне первинне рентгенівське випромінювання, що дозволяло реєструвати неспотворений монохроматором $K\alpha_{1,2}$ -дублет (випромінювання рентгенівської трубки БСВ-29 Fe). Зразками були монокристали пруститу, в яких кристалографічні площини (001) та (100) виведено на фізичну поверхню. Для отримання залежності $c(T)$ реєструвався рефлекс 006, а для визначення $a(T)$ – рефлекс 900. Сканування здійснювалося з кроком $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$, час накопичення імпульсів у точці 3 с. На рис. 1 представлено типові дифрактограми рефлексів 006 та 900.

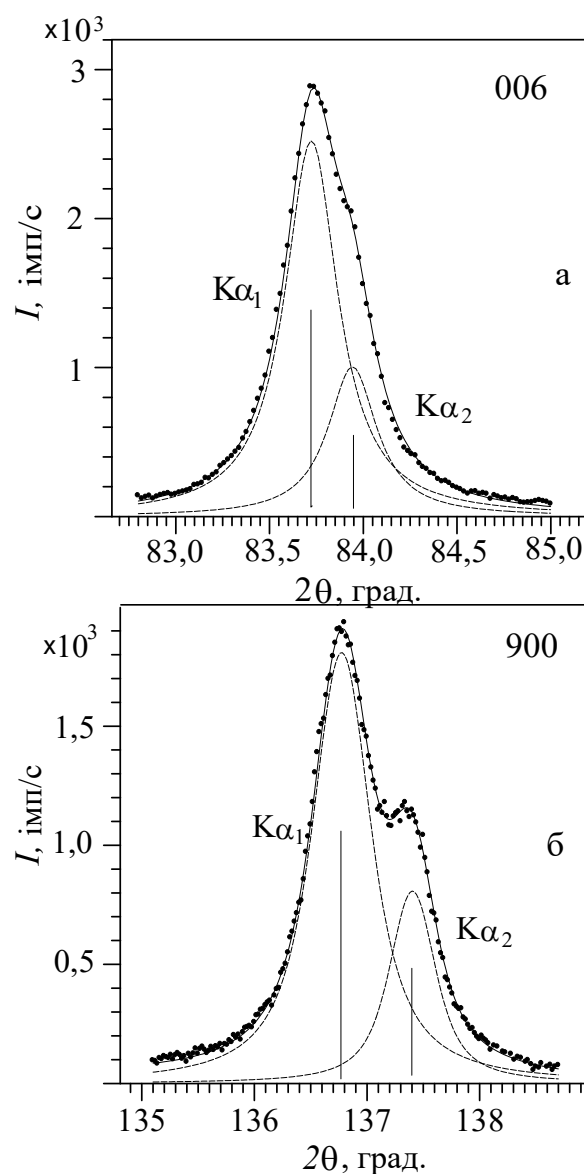


Рисунок 1 – Рентгенівські максимуми 006 (а) та 900 (б) при кімнатній температурі.

Штрихові лінії – апроксимуючі функції Фойгта.

Figure 1 – The X-rayed maximums 006 (a) and 900 (б) at room temperature.

Stroke lines are approximating Foigt functions.

У подальшому виконувався поділ $K\alpha_{1,2}$ -дублету на $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ на компоненти, які апроксимувалися псевдофункціями Фойгта. Завдяки цьому окремо визначалося кутове положення максимумів $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ ліній, по кожному з яких обчислювалися відповідні значення міжплощинних відстаней $d_{(006)}$ та $d_{(900)}$. Для рефлексів 006 та 900 згідно з квадратичною формою гексагональної сингонії параметри елементарної комірки визначалися наступним чином: $a = (2/\sqrt{3})d_{(900)}H$ та $c = d_{(006)}L$, де $H = 9$, $L = 6$. Абсолютні похибки визначення параметрів елементарної комірки дорівнюють $\Delta a = (2/\sqrt{3})d_{(900)}H \text{ctg}\theta_{(900)}\Delta\theta$ та $\Delta c = d_{(006)}L \text{ctg}\theta_{(006)}\Delta\theta$. При $\Delta\theta = 0,01^\circ$ вони складають $\Delta a = 0,0008 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0,0017 \text{ \AA}$. Враховуючи похибку поділу $K\alpha_{1,2}$ -дублету, можна визначити $\Delta a \approx 0,001 \text{ \AA}$, $\Delta c \approx 0,002 \text{ \AA}$.

Зйомка дифрактограм виконувалася при охолодженні та подальшому відігріванні зразків в інтервалі температур $T = 120 \text{ K} - 300 \text{ K}$. Крок по температурі був змінним залежно від температурного діапазону і складав від 2 K до 10 K. При кожній температурі зразок витримувався 2-3 хвилини і потім протягом 7-10 хвилин відбувалося сканування кутового діапазону. Температура зразка

підтримувалася з точністю до 0,5 К з використанням терморегулятора ВРТ-2 і вимірювалася медь-константановою термопарою. Оптичне опромінювання зразків в процесі охолодження і нагрівання виконувалось за допомогою лазера MGL 500 мВт ($\lambda = 532$ нм), потужність випромінювання на зразку складала 40 мВ.

На рис. 2 наведено отримані температурні залежності параметру a елементарної комірки при охолодженні зразків Ag_3AsS_3 (a – за відсутності лазерного опромінення, \bar{b} – за умови лазерного опромінення). Суцільними лініями представлено залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_a = (\partial a / \partial T) / a$, які визначалися чисельним диференціюванням попередньо згладжених залежностей $a(T)$. Як видно, залежності $a(T)$ близькі до лінійних, а значення параметру a при опроміненні та без нього практично збігаються. Водночас, на обох графіках в області температур $T = 180\text{--}220$ К спостерігається слабка зміна кута нахилу залежності $a(T)$, так що при $T > 220$ К кут нахилу виявляється дещо меншим, ніж при $T < 180$ К. Таке зменшення кута відображується зміною коефіцієнта α_a , який в області температур $T > 220$ К складає $(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а при $T < 180$ К досягає $(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Відзначимо, що залежності $a(T)$, які були отримані в умовах охолодження та нагрівання, практично збігаються.

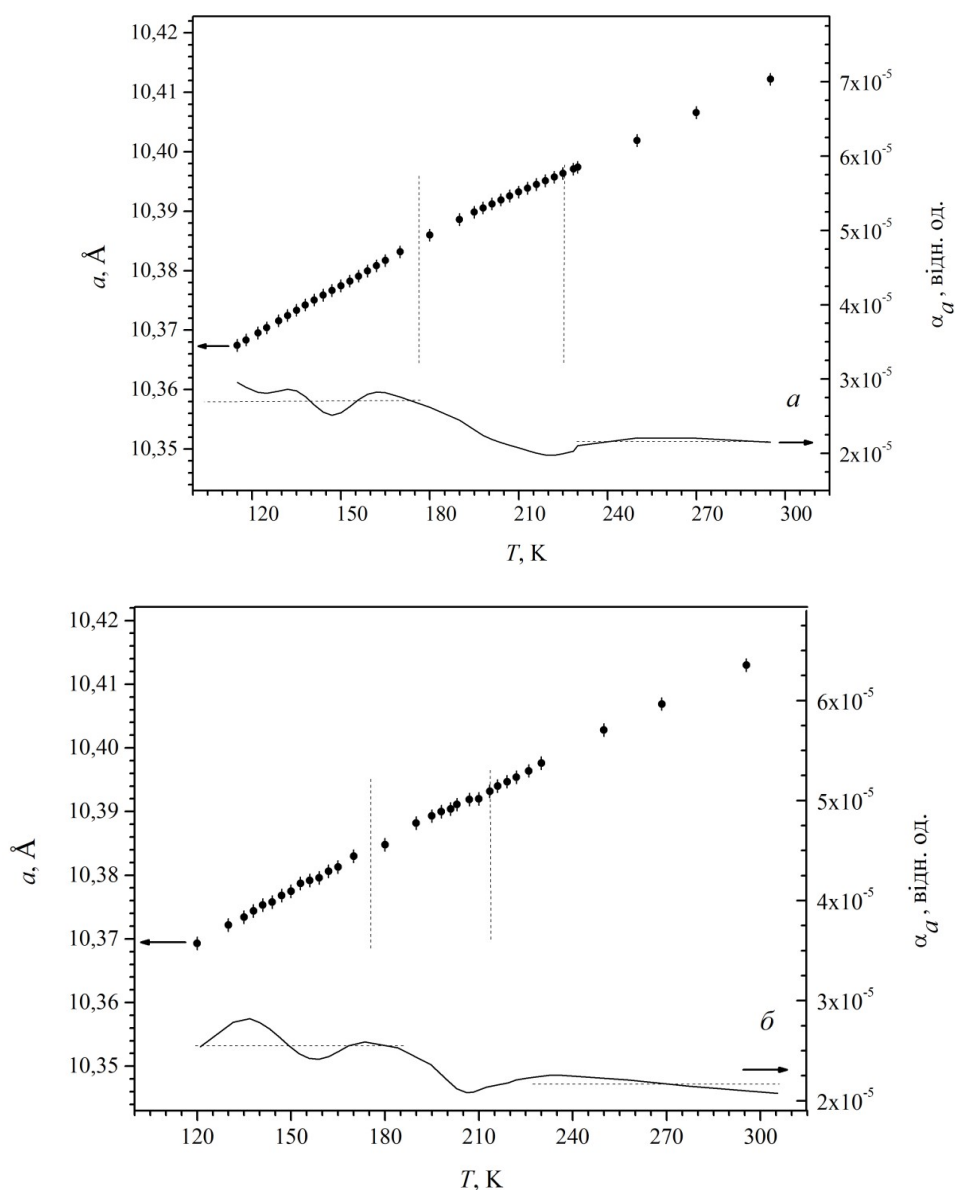


Рисунок 2 – Температурні залежності параметру $a(T)$ елементарної комірки пруститу:
 a – без опромінення; \bar{b} – при лазерному опроміненні.

Figure 2 – The temperature dependences of $a(T)$ proustite elementary cell parameter:
 a – without an irradiation; \bar{b} – with the laser irradiation.

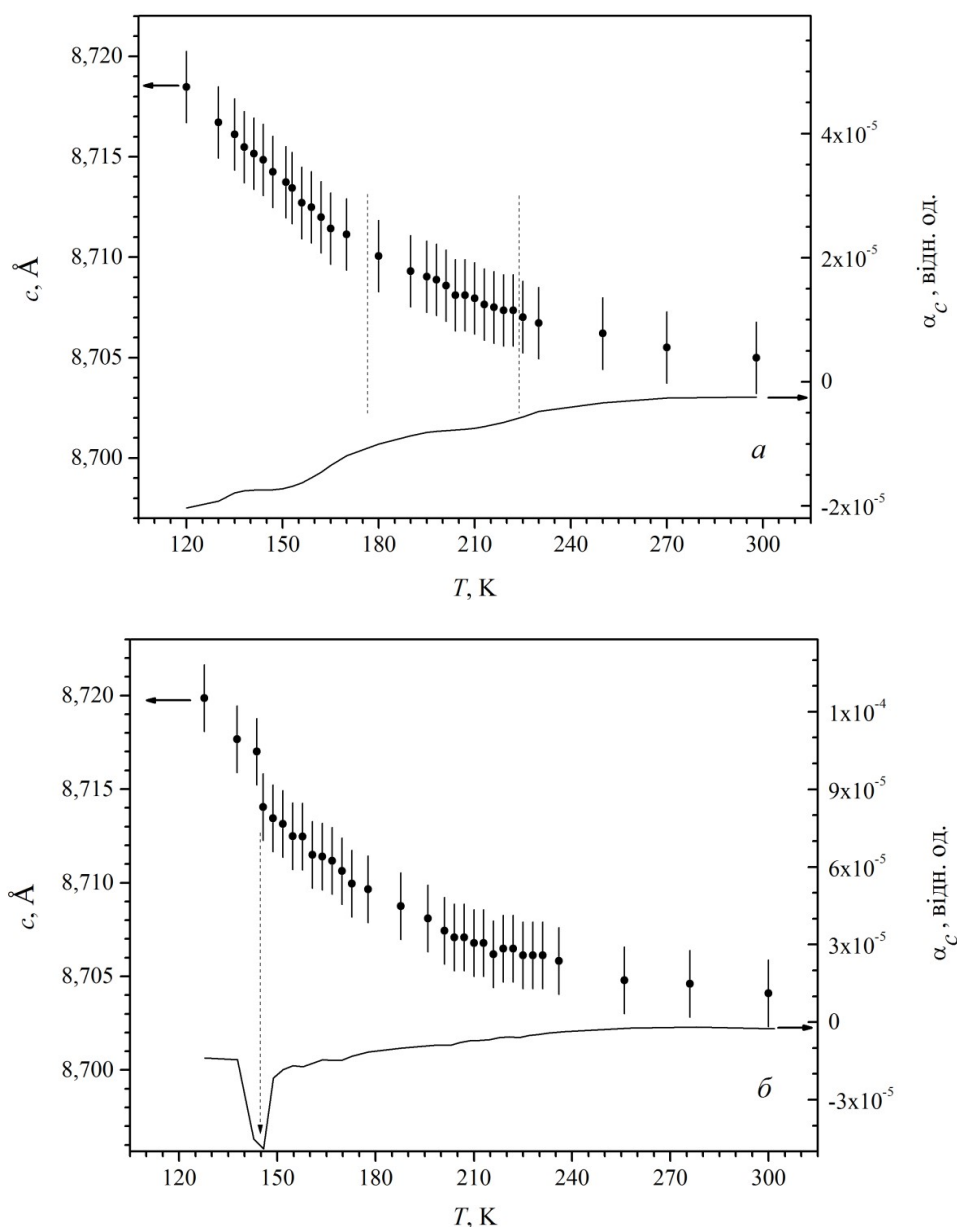


Рисунок 3 – Температурні залежності параметру $c(T)$ елементарної комірки пруститу:
 a – без опромінення; b – при лазерному опроміненні.

Figure 3 – The temperature dependences of $c(T)$ proustite elementary cell parameter:
 a – without an irradiation; b – with the laser irradiation.

На рис. 3 наведено аналогічні залежності $c(T)$, отримані у режимі охолодження як без оптичного опромінення, так і при лазерному опроміненні зразків Ag_3AsS_3 . Перш за все, розглянемо результати, отримані при охолодженні у темновому режимі (рис. 3а). Можна виділити три області температур з різним характером залежностей $c(T)$. У першому діапазоні $T > 220$ К параметр c досить слабо зростає при зменшенні температури і, відповідно, лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_c = (\partial c / \partial T) / c$ є малим за модулем та від'ємним $\alpha_c = -(4 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В інтервалі температур $150 \text{ K} < T < 220 \text{ K}$ параметр c зростає за модулем вже помітно, так що коефіцієнт α_c змінюється від $\alpha_c = -(4 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T = 220 \text{ K}$ до $\alpha_c = -(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при $T = 150 \text{ K}$. Нарешті, у діапазоні $120 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ параметр c зростає за модулем практично лінійно. Таким чином, дослідження температурних залежностей $a(T)$ та $c(T)$ у темновому режимі показало, що для Ag_3AsS_3 в області температур $150 \text{ K} < T < 220 \text{ K}$ реалізується певний «перехідний стан» кристалу, у якому при охолодженні відбувається мале зростання коефіцієнта α_a та помітне зростання за модулем від'ємного коефіцієнта α_c .

Розглянемо результати, отримані за умови лазерного опромінення. При охолодженні у діапазоні температур $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ (рис. 3б) залежність $c(T)$ практично збігається з такою, що

зареєстрована у темрявому режимі. Але у вузькому інтервалі температур $T_{к1} = (144 - 146)$ К спостерігається зростання параметру c стрибком на величину $\Delta c \approx 0,003$ Å, що відображується «V»-подібною аномалією на залежності $\alpha_c(T)$. Важливо, що при нагріванні зразка, попередньо охолодженого до температури $T=120$ К, спостерігається стрибкоподібне зменшення параметру c приблизно на таку ж величину $\Delta c \approx 0,003$ Å в околі температур $T_{к2} = (146-148)$ К, тобто має місце гістерезис $\Delta T \approx 2$ К у температурному положенні цієї аномалії. (рис. 4). При наступному циклі «охолодження-нагрівання» в умовах лазерного опромінення описані зміни параметру c повторюються.

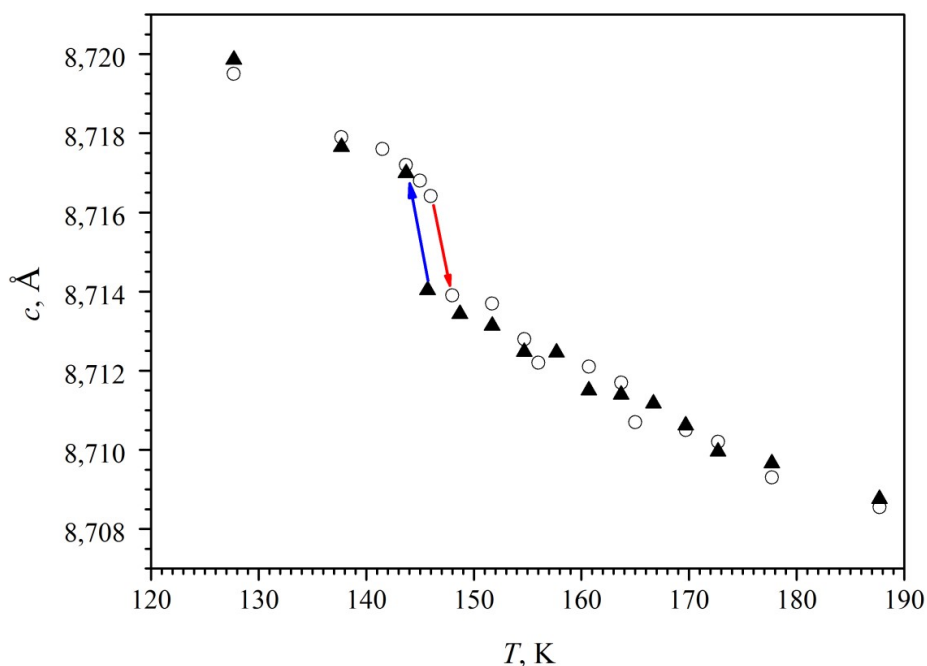


Рисунок 4 – Залежності $c(T)$ кристалів пруститу за умови лазерного опромінення:

▲ – охолодження, ○ – нагрівання.

Figure 4 – The dependences of $c(T)$ proustite crystals with the laser irradiation:

▲ – cooling, ○ – heating.

Таким чином, охолодження зразків пруститу в умовах лазерного опромінення призводить до стрибкоподібної зміни параметру c елементарної комірки кристалів пруститу при $T_{к1} = (144 - 146)$ К, причому така стрибкоподібність є зворотною за температурою. Слід зазначити, що раніше за умови оптичного опромінення зразків пруститу в околі температури $T \approx 150$ К іншими авторами спостерігалися аномалії електропровідності [3], ширини забороненої зони [4], частоти лінії спектра КРС [5] та частотних залежностей акустичних фонових [6]. Отже, зміни вказаних фізичних параметрів при температурі $T \approx 150$ К супроводжуються і певною структурною перебудовою кристалів Ag_3AsS_3 .

Розглянемо можливі механізми ефекту стрибкоподібної зміни параметру елементарної комірки c кристалів Ag_3AsS_3 при лазерному опроміненні. Перш за все, відзначимо, що структурний каркас пруститу утворюють системи право- та лівогвинтових спіралей $(\text{AgS})_\infty$, розорієнтовані між собою на кут 2° [7-10]. На кожну з таких спіралей у межах елементарної комірки припадає 18 октаедричних порожнин (ОП), які статистично заповнюються катіонами срібла Ag^+ . Оскільки на елементарну комірку припадає 18 катіонів Ag^+ , то при $T \rightarrow 0$ у кожній з право- та лівогвинтових спіралях вони заповнюють половину ОП (рис. 5). При зростанні температури відбувається активна міграція катіонів Ag^+ у вакантні ОП. Такі процеси можуть бути достатньо інтенсивним, оскільки за кімнатної температури потенціальні бар'єри при переході іонів срібла між ОП складають тільки $U_{\text{Ag}} = 0,5$ eV – $0,8$ eV [10]. Завдяки цій особливості кристалічної структури прустит має досить високу іонну провідність, яка при кімнатній температурі складає 10^{-3} См/м [11].

У роботі [12] було встановлено, що характер терморозупорядкування право- та лівогвинтових спіралей Ag_3AsS_3 дещо різний. А саме, у процесі нагрівання, починаючи з температури $T \approx 150$ К, відбувається терморозупорядкування переважно правогвинтових спіралей, що відображується

аномальною поведінкою температурних залежностей відносної інтенсивності $I(T)$ ряду структурних максимумів (для них при $T > 150$ К зростання температури супроводжується збільшенням відносної інтенсивності). Дослідження впливу оптичного опромінювання на відносну інтенсивність структурних максимумів пруститу показало, що для деяких рефлексів за умови освітлення зразків аномальна залежність $I(T)$, характерна для темрявого режиму при нагріванні від $T \geq 150$ К вже не спостерігається. Було зроблено висновок, що така поведінка залежностей $I(T)$ зумовлена переважним розупорядкуванням під дією світла саме лівогвинтових спіралей, а температура $T \approx 150$ К при нагріванні відповідає початку активного розупорядкування обох підґраток срібла – як тієї, що пов’язана з право-гвинтовими спіралями $(\text{AgS})_\infty$, так і тієї, що відповідає лівогвинтовим спіралям.

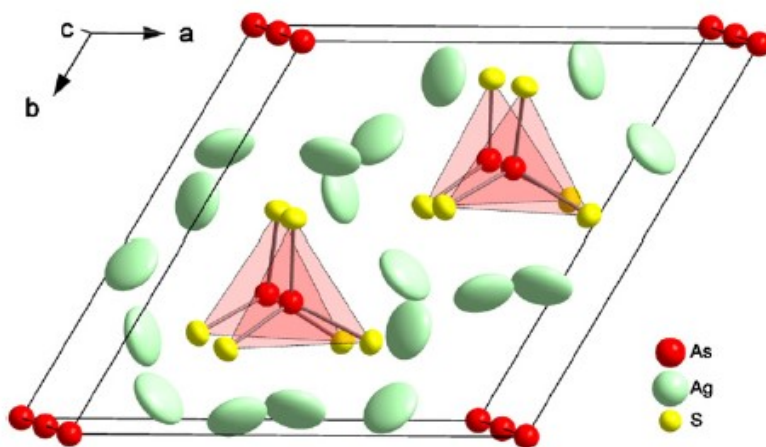


Рисунок 5 – Право- і лівогвинтові спіралі $(\text{AgS})_\infty$ та підґратка катіонів Ag^+ в елементарній комірці пруститу [10].
Figure 5 – Right- and left spirals $(\text{AgS})_\infty$ also sublattice of Ag^+ cations in the elementary cell of proustite [10].

Можна припустити, що стрибкоподібна зміна параметру c за умови лазерного опромінення супроводжується стрибком величини потенціального бар’єру U_{Ag} для катіонів Ag^+ при температурах T_{K1} та T_{K2} . Такий стрибок значень U_{Ag} не спостерігається у темрявому режимі, тобто переважне розупорядкування право-гвинтових спіралей при $T \geq 150$ К, встановлене у роботі [12], визначається тільки відмінністю температурних залежностей $U_{\text{Ag}}(T)$ для право- та лівогвинтових спіралей. Стрибкоподібне зменшення величини U_{Ag} за температури T_{K2} при нагріві спричинятиме активну теплову дифузію Ag^+ у обох спіралях. При охолодженні зразків за температури T_{K1} навпаки, відбувається стрибкоподібне зростання U_{Ag} і у подальшому при $T < T_{\text{K1}}$ стан підґраток Ag^+ у право- та лівогвинтових спіралях «заморожується». Таким чином, відмінність процесів розупорядкування підґраток Ag^+ у темрявому режимі та за умови лазерного опромінення може бути зумовлена різним характером теплових залежностей $U_{\text{Ag}}(T)$: при опроміненні вони змінюються стрибком в околі T_{K1} , а без опромінення ці функції для право- та лівогвинтових спіралей не мають стрибків, хоча і відмінні між собою. Отже, стрибкоподібна зміна параметру c при температурах T_{K1} та T_{K2} дозволяє пояснити різний характер терморозупорядкування катіонних підґраток Ag^+ у право- та лівогвинтових спіралях $(\text{AgS})_\infty$ за умови, що стрибкова зміна параметру c супроводжується стрибком величини U_{Ag} .

Відзначимо, що стрибкоподібна зміна параметру c при T_{K1} може відображувати фазовий перехід (ФП) першого роду у кристалі пруститу при цій температурі, особливо прийнявши до уваги аномалії ряду фізичних параметрів в околі температури 150 К, що спостерігалися у роботах [14-16]. На користь цього свідчить і гістерезис $\Delta T \approx 2$ К у температурному положенні стрибка параметру c при наступному нагріванні. Однак для висновку про існування ФП I роду необхідне дослідження симетрії пруститу в околі температури T_{K1} , а також його термодинамічних характеристик, наприклад, теплоємності. Це питання потребує подальшого дослідження.

Висновки.

У роботі експериментально визначено температурні залежності параметрів a та c елементарної комірки кристалів пруститу Ag_3AsS_3 , а також лінійні коефіцієнти теплового розширення у температурному діапазоні $T=120-300$ К як у темрявому режимі, так і при інтенсивному лазерному опроміненні. Виявлено, що за умови лазерного опромінення при температурі $T \approx 150$ К відбувається стрибкоподібна зміна параметру величину $\Delta c \approx 0,003 \text{ \AA}$ – зростання при охолодженні та зменшення при нагріванні. Стрибок значень параметру елементарної комірки відображує зміну характеру процесів розупорядкування підґратки катіонів Ag^+ при переході від темрявого режиму до інтенсивного лазерного опромінення, оскільки при цьому стрибком змінюються величини потенціального бар'єру переходу іонів срібла між октаедричними порожнинами.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Абдикамалов Б.А. Исследование низкотемпературного структурного превращения в кристаллах прустита / Б.А. Абдикамалов, В.И. Иванов, В.Ш. Шехтман, И.М. Шмытько // Физика твердого тела. – 1978. – Т. 20, № 10. – С.2963–2968.
2. Schonau K. High-temperature phase transitions, dielectric relaxation, and ionic mobility of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrrargyrite, Ag_3SbS_3 / K. Shonau, S. Redfern // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 92, No 12. – P. 7415–7424.
3. Горин Ю.Ф., Бабушкин А.Н., Злоказов В.Б., Кобелев Л.Я. Анизотропия электропроводности прустита при низких температурах.// ФТТ. – 1983. Т.25, № 11. – С.3473–3475.
4. Абгарян Г.А., Мелконян Р.А. Особенности температурной зависимости края поглощения в кристаллах пираргирита.// Український фізичний журнал. – 1984. Т.29, № 4. – С.603–604.
5. Ребане Л.А. Изучение симметрии кристаллической решетки прустита методом комбинационного рассеяния света // Л.А. Ребане, К.Э. Халлер / Физика твердого тела. – 1983. – Т. 24, № 8. – С. 2351–2360.
6. Смоленский Г.А. Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна в прустите // Г.А. Смоленский, И.Г. Синий, С.Д. Прохорова, А.А. Годовиков, Р. Лайхо, Т. Левола, Е. Караемяки / Физика твердого тела. – 1981. – Т. 23, №7. – С. 2017 – 2027.
7. Harker D. The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrrargyrite, Ag_3SbS_3 / D. Harker // The Journal of Chemical Physics. – 1936. – V. 4, No 6. – P. 381–390.
8. Engel P. Die Verfeinerung der Kristallstruktur von Proustite, Ag_3AsS_3 , und Pyrrargyrit, Ag_3SbS_3 . / P. Engel, W. Nowacki // Neues Jahrbuch für Mineralog. Monatsh. – 1966. – No 6. – P.181–184.
9. Holovey M.I. Preparation and some properties of synthetic proustite single crystals / M.I. Holovey, I.D. Olexeyuk, M.I. Gurzan // Kristall and Technik – 1991. – V. 6, No 5. – P. 631–637.
10. Gagor A. Silver transfer in proustite Ag_3AsS_3 at high temperatures: Conductivity and single-crystal X-ray studies / A. Gagor, A. Pawowski and A. Pietraszko // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – P. 451–456.
11. Крушельницкая Т.Д. О микроскопическом механизме низкотемпературных фазовых переходов в прустите и пираргирите / Т. Д. Крушельницкая// Физика твердого тела. – 1980. – Т. 22, № 4. – С. 1046–1051.
12. Боровой Н.А. Терморазупорядочение катионной подрешетки прустита / Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов, И.Н. Саливов // Физика низких температур. – 1999. – Т.25, № 7. – С. 731–736.
13. Гололобов Ю.П. Індуковане світлом розупорядкування катіонної підґратки пруститу / Ю.П. Гололобов // Український фізичний журнал. – 1999. – Т. 44, № 8. – С. 1007–1010.
14. Гололобов Ю.П. О фотоиндуцированном фазовом переходе в кристаллах Ag_3AsS_3 / Ю.П. Гололобов // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 4. – С. 702–704.
15. Schonau K. A., Derfern S. A. T. High-temperature phase transitions, dielectric relaxation, and ionic mobility of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrrargyrite, Ag_3SbS_3 // Journal of Applied Physics – 2002. – V. 92, № 12, P.7415-7424.
16. Laufek F. The role of silver in the crystal structure of pyrrargyrite: single crystal X-ray diffraction study / F. Laufek, J. Sejkora, M.Dusek // Journal of Geosciences. – 2010. – V. 55. – P. 161–167.

REFERENCES

1. Abdikamalov B. A. Research of the low temperature structural converting into the proustite crystals // Phys. Solid State 20(10), p. 2963–2968 (1978). (Rus).

2. Schonau K. High-temperature phase transitions, dielectric relaxation, and ionic mobility of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrargyrite, Ag_3SbS_3 / K. Shonau, S. Redfern // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 92, No 12. – P. 7415–7424.
3. Gorin Yu.F., Babushkin A.N., Zlokazov V.B. . Anisotropy of proustite conductivity at low temperatures. // *Phys. Solid State* 25(11), p. 3473–3475 (1983). (Rus).
4. Abgaryan G.A., Melkonyan R.A. // *Ukrainian Journal of Physics* Features of temperature dependence of edge of absorption are in the crystals of pyrargyrite. 29(4), p. 603–604 (1984) (Rus).
5. Rebane L.A., Haller K.E. Study of proustite crystalline grate symmetry by the light combination dispersion method. // *Phys. Solid State* 24(8), p. 2351–2360 (1983). (Rus).
6. Smolenskiy G.A., Siniy I.G., Prohorova S.D., Kuzminov E.G., Godovikov A.V. Brillouin scattering in proustite // *Phys. Solid State* 23(7), p. 2017 – 2027 (1981). (Rus).
7. Harker D. The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 , and pypargyrite, Ag_3SbS_3 / D. Harker // *The Journal of Chemical Physics*. – 1936. – V. 4, No 6. – P. 381–390.
8. Engel P. Die Verfeinerung der Kristallstruktur von Proustit, Ag_3AsS_3 , und Pyrargyrit, Ag_3SbS_3 ./ P. Engel, W. Nowacki // *Neues Jahrbuch für Mineralog. Monatsh.* – 1966. – No 6. – P.181–184.
9. Holovey M.I. Preparation and some properties of synthetic proustite single crystals / M.I. Holovey, I.D. Olexeyuk, M.I. Gurzan // *Kristall and Technol* – 1991. – V. 6, No 5. – P. 631–637.
10. Gabor A. Silver transfer in proustite Ag_3AsS_3 at high temperatures: Conductivity and single-crystal X-ray studies / A. Gabor, A. Pawowski and A. Pietraszko // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – P. 451–456.
11. Krushelnyskaya T.D. About the microscopic mechanism of the low temperature phase transitions in proustite and pyrargyrite. // *Phys. Solid State* 22(4), p. 1046–1051 (1980). (Rus).
12. N.A. Borovoy, Yu.P. Gololobov and I.N. Salivonov, Termorearrangement of cation sublattice in proustite // *Low Temp. Phys.* 25, p. 546–549 (1999). (Rus)
13. Gololobov Yu.P. Deserializing of cationic sublattice of proustite induced by light // *Ukrainian Journal of Physics* 44(8), p.1007–1010 (1999). (Rus).
14. Gololobov Yu.P. About photostimulated phase transition in Ag_3AsS_3 crystal // *Phys. Solid State* 41(4), p. 702–704 (1999). (Rus).
15. Schonau K. A., Derfern S. A. T. High-temperature phase transitions, dielectric relaxa-tion, and ionic mobility of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrargyrite, Ag_3SbS_3 // *Journal of Applied Physics* – 2002. – V. 92, № 12, P.7415-7424.
16. Laufek F. The role of silver in the crystal structure of pyrargyrite: single crystal X-ray diffraction study / F. Laufek, J. Sejkora, M.Dusek // *Journal of Geosciences*. – 2010. – V. 55. – P. 161–167.

РЕФЕРАТ

Гололобов Ю.П. Особливості змін параметрів структури напівпровідника Ag_3AsS_3 / Ю.П. Гололобов, М.О. Боровий, А.В. Ніколаєнко // *Вісник Національного транспортного університету. Серія «Технічні науки». Науково-технічний збірник*. – К. : НТУ, 2020. – Вип. 1 (46).

Досліджено вплив температури та оптичного опромінення на параметри елементарної комірки та лінійні коефіцієнти теплового розширення кристалів Ag_3AsS_3 .

Об'єкт дослідження – монокристали халькогенідної сполуки-напівпровідника пруститу (Ag_3AsS_3).

Мета роботи – визначення особливостей зміни параметрів елементарної комірки кристалів пруститу Ag_3AsS_3 в інтервалі температур $T = 120\text{--}300\text{ K}$ при наявності оптичного опромінення.

Метод дослідження – метод рентгеноструктурного аналізу, дослідження рентгенівських дифрактограм монокристалів пруститу в інтервалі температур $T = 120\text{--}300\text{ K}$ як при лазерному опроміненні, так і у темрявому режимі.

Експериментально визначено температурні залежності параметрів a та c елементарної комірки кристалів пруститу Ag_3AsS_3 , а також лінійні коефіцієнти теплового розширення у температурному діапазоні $T = 120\text{--}300\text{ K}$ як у темрявому режимі, так і при інтенсивному лазерному опроміненні. Виявлено, що за умови лазерного опромінення при температурі $T \approx 150\text{ K}$ відбувається стрибкоподібна зміна параметру величину $\Delta c \approx 0,003\text{ \AA}$ – зростання при охолодженні та зменшення при нагріванні. Стрибок значення параметру елементарної комірки відображує зміну характеру процесів розупорядкування катіонів Ag^+ при переході від темрявого режиму до інтенсивного лазерного опромінення, оскільки при цьому стрибком змінюється величина потенціального бар'єру переходу іонів срібла між октаедричними порожнинами.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ПАРАМЕТРИ ЕЛЕМЕНТАРНОЇ КОМІРКИ, ПРУСТИТ, ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД.

ABSTRACT

Gololobov Yu.P., Borovoy N.A., Nikolaenko A.V. The features of structure parameters changes Ag_3AsS_3 semiconductor. Visnyk National Transport University. Series «Technical sciences». Scientific and Technical Collection. – Kyiv: National Transport University, 2020. – Issue 1 (46).

Influence of temperature and optical irradiation is investigated on the parameters of elementary cell and linear coefficients of thermal expansion of Ag_3AsS_3 proustite crystals.

Object of the study – single-crystals of compounds – semiconductor Ag_3AsS_3 .

Purpose of the study – to determine an elementary cell parameters change features of Ag_3AsS_3 crystals in the interval of temperatures of $T = 120\text{--}300\text{ K}$ with presence of optical irradiation.

Method of the study – X-rays metod.

Temperature dependences of the elementary cell parameters and also linear coefficients of thermal expansion of crystals of proustite Ag_3AsS_3 are investigated in the temperature range of $T = 120\text{--}300\text{ K}$ both in the darken mode and with an intensive laser irradiation. It is discovered, that there is a change of the parameter $\Delta c \approx 0,003\text{ \AA}$ as a height at cooling and reduction at heating at the temperature of $T \approx 150\text{ K}$ on condition of laser irradiation. The jump of values of parameter of elementary cell represents the change of character of processes of deserializing of cations of Ag^+ in transition from the darken mode to the intensive laser irradiation, because the size of silver ions transition potential barrier between octahedral cavities change as a jump.

KEY WORDS: CRYSTALLINE STRUCTURE, PHASE TRANSITION, PARAMETERS OF ELEMENTARY CELL, PROUSTITE.

РЕФЕРАТ

Гололобов Ю.П. Особенности изменений параметров структуры полупроводника Ag_3AsS_3 / Ю.П. Гололобов, Н.А. Боровой, А.В. Николаенко // Вестник Национального транспортного университета. Серия «Технические науки». Научно-технический сборник. – К.: НТУ, 2020. – Вып. 1 (46).

Исследовано влияние температуры и оптического облучения на параметры элементарной ячейки и линейные коэффициенты теплового расширения кристаллов Ag_3AsS_3 .

Объект исследования – монокристаллы халькогенидного соединения-полупроводника прустита (Ag_3AsS_3).

Цель работы – определение особенностей изменения параметров элементарной ячейки кристаллов пруститу Ag_3AsS_3 в интервале температур $T = 120\text{--}300\text{ K}$ при наличии оптического облучения.

Метод исследования – метод рентгеноструктурного анализа, исследования рентгеновских дифрактограмм монокристаллов пруститу в интервале температур $T = 120\text{--}300\text{ K}$ как при лазерном облучении, так и в темновом режиме.

Экспериментально определены температурные зависимости параметров a и c элементарной ячейки кристаллов пруститу Ag_3AsS_3 , а также линейные коэффициенты теплового расширения в температурном диапазоне $T = 120\text{--}300\text{ K}$ как в темновом режиме, так и при интенсивном лазерном облучении. Выявлено, что при условии лазерного облучения при температуре $T \approx 150\text{ K}$ происходит скачкообразное изменение параметру величину $\Delta c \approx 0,003\text{ \AA}$ – рост при охлаждении и уменьшение при нагревании. Скачок величины параметра элементарной ячейки отображает изменение характера процессов разупорядочения катионов Ag^+ при переходе от темнового режима к интенсивному лазерному облучению, поскольку при этом прыжком изменяется величина потенциального барьера перехода ионов серебра между октаэдрическими пустотами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ, ПРУСТИТ.

АВТОРИ:

Боровий Микола Олександрович, доктор фізико-математичних наук, професор, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, завідувач кафедри загальної фізики, e-mail: borovoy@univ.kiev.ua, тел. +380445262288, Україна, 03680, м. Київ, просп. Акад. Глушкова 2, корпус №1, к. 225, orcid.org/0000-0002-2435-2620.

Гололобов Юрій Павлович, доктор фізико-математичних наук, професор, Національний транспортний університет, професор кафедри, e-mail: «Yuriy Gololobov» <gololo@ukr.net>, тел. +380442846709, Україна, 01103, м. Київ, вул. М. Бойчука, 42, к. 406, orcid.org/0000-0003-3360-6669.

Ніколаєнко А.В., Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри загальної фізики, e-mail: alina.salnik@gmail.com, тел. +380969512897, Україна, 03680, м. Київ, просп. Акад. Глушкова 2, корпус №1, к. 225, orcid.org/0000-0002-8744-8232.

AUTHORS:

Borovoy Mikola O., doctor of sciences, professor, Kyiv Taras Shevchenko National University, head department of general physics, e-mail: borovoy@univ.kiev.ua, tel. +380445262288, Ukraine, 03680, Kyiv, Acad. Glushkova Prosp.2, build. 1, of. 225, orcid.org/0000-0002-2435-2620.

Gololobov Yuri P., doctor of sciences, professor, National Transport University, professor of department, Kyiv, e-mail: «Yuriy Gololobov» <gololo@ukr.net>, tel. +380442846709, Ukraine, 01103, Kyiv, M. Boychuk str., 42, of. 406, orcid.org/0000-0003-3360-6669.

Nikolaenko Alina V., Ph. D., Taras Shevchenko Kyiv National University, researcher, department of general physics, e-mail: alina.salnik@gmail.com, tel. +380969512897, Ukraine, 03680, Kyiv, Acad. Glushkova Prosp.2, build. 1, of. 225, orcid.org/0000-0002-8744-8232.

АВТОРЫ:

Боровой Николай Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, заведующий кафедры общей физики, e-mail: borovoy@univ.kiev.ua, тел. +380445262288, Украина, 03680, г. Киев, просп. Акад. Глушкова 2, корпус №1, к. 225, orcid.org/0000-0002-2435-2620.

Гололобов Юрий Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, Национальный транспортный университет, профессор кафедры, e-mail: «Yuriy Gololobov» <gololo@ukr.net>, тел. +380442846709, Украина, 01103, г. Киев, ул. М. Бойчука, 42, к. 406, orcid.org/0000-0003-3360-6669.

Николаенко Алина Владимировна, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, научный сотрудник кафедры общей физики, кандидат физико-математических наук, mail: alina.salnik@gmail.com, тел. +380969512897, Украина, 03680, г. Киев, просп. Акад. Глушкова 2, корпус №1, к. 225, orcid.org/0000-0002-8744-8232.

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Гуляев В.І., доктор технічних наук, професор, Національний транспортний університет, завідувач кафедри математики, Київ, Україна.

Ільїн П.П., кандидат фізико-математичних наук, доцент, Національний університет біоресурсів і природокористування України, доцент кафедри фізики, Київ, Україна.

REVIEWER:

Gulyayev V.I., Engineering (Dr.), professor, National Transport University, head department of mathematics, Kyiv, Ukraine.

Ilin P.P., Ph. D., associate professor, National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, associate professor department of physics, Kyiv, Ukraine.