

# ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА КРАЮ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ НОВИХ СУПЕРІОННИХ ПРОВІДНИКІВ $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

М.І. Кайла<sup>1</sup>, І.П. Студеняк<sup>1</sup>, В.Ю. Ізай<sup>1</sup>, В.В. Панько<sup>1</sup>,  
О.П. Кохан<sup>1</sup>, Ю.В. Мінець<sup>1</sup>, А. Пфітцнер<sup>2</sup>, Д. Франк<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

<sup>2</sup>Регенсбурзький університет, Німеччина, Д-93040, Регенсбург, вул. Університетська, 31

Методом хімічних транспортних реакцій вирошено монокристали  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ . Проведено рентгеноструктурні дослідження та розглянуто особливості їх структури. Вперше встановлено наявність двох низькотемпературних фазових переходів – I роду при  $T_I=153\pm 1$  К та II роду в області температур 260-280 К. При низьких температурах та високих рівнях поглинання в області прямих оптичних переходів виявлено екситонну смугу поглинання, а при  $T>T_I$  край поглинання має експоненціальну форму та спостерігається характерне урбахівське “віяло”. Проведено аналіз впливу катіонного заміщення  $\text{P}\rightarrow\text{As}$  на параметри урбахівського краю поглинання, параметри екситон-фононної взаємодії та температури фазових переходів в кристалах  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

## ВСТУП

Кристали  $\text{Cu}_6\text{BS}_5\text{I}$  ( $\text{B} = \text{P}, \text{As}$ ) належать до сполук зі структурою аргіродита [1, 2]. При кімнатній температурі вони відносяться до кубічної сингонії (просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $Z=4$ ). Найбільш важливою характеристикою фосфорвмісних аргіродитів типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  є висока іонна провідність при кімнатній температурі. Виникнення іонної провідності в цих матеріалах пояснюється, по-перше, наявністю іонів  $\text{Cu}^+$ , що мають велику рухливість, по-друге, особливостями кристалічної структури, яка забезпечує високу концентрацію неупорядкованих вакансій і, відповідно, міграцію іонів міді [1, 3, 4]. При низьких температурах в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  реалізуються два фазових переходи (ФП): 1) структурний ФП II роду, що супроводжується зміною симетрії  $F\bar{4}3m \rightarrow F\bar{4}3c$ , відбувається при  $T_{II}=(269\pm 2)$  К; 2) суперіонний та сегнетоеластичний ФП I роду, що супроводжується зміною симетрії  $F\bar{4}3c \rightarrow Cc$ , відбувається при  $T_I=(144\pm 1)$  [5-7].

При дослідженні краю оптичного поглинання кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  встановлено, що при  $T=5-300$  К і  $\alpha < 150$   $\text{cm}^{-1}$

він формується непрямыми електрон-фононними переходами [5, 8]. На температурних залежностях ширини непрямої забороненої зони  $E_g^i$  в області низьких температур ( $T < T_I$ ) виявлено її аномальну поведінку, для якої  $dE_g^i/dT > 0$ , в області ФП I роду спостерігається стрибкоподібна зміна  $E_g^i$ , а при збільшенні температури ( $T > T_{II}$ ) відбувається лінійне її зменшення із характерним зломом в області ФП II роду. При високих рівнях поглинання в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  ( $150$   $\text{cm}^{-1} < \alpha < 2000$   $\text{cm}^{-1}$ ) виявлено існування зв'язаних та вільних екситонів при температурах нижче ФП I роду, які з ростом температури зазнають суттєвих змін [5, 8]. При переході в суперіонний стан відбувається не тільки зміна екситонної структури, але й поява експоненціальних ділянок на довгохвильовому краю поглинання. При  $T > T_I$  температурна поведінка експоненціальних ділянок краю поглинання описується емпіричним правилом Урбаха [9, 10].

Тоді як фізичні властивості суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  вивчені достатньо детально, дослідження кристалів  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  тільки розпочинаються. У зв'язку з цим метою даної роботи є розробка

технології одержання, вивчення особливостей структури та краю оптичного поглинання нових суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ .

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для синтезу  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  використовували особливо чисті  $\text{Cu}$ ,  $\text{S}$  та попередньо синтезовані  $\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{CuI}$ . Кристали  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  були отримані методом хімічних транспортних реакцій.  $\text{CuI}$  у кількості 20 мг на  $1 \text{ см}^3$  вільного об'єму ампули використовувався у ролі транспортного агента. Температури зон випаровування та кристалізації склали відповідно  $600\text{--}650^\circ\text{C}$  та  $570\text{--}630^\circ\text{C}$ . Одержані таким чином монокристали мали вигляд плоско-паралельних пластинок та деформованих тетраедрів чорного кольору розмірами  $5 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$  (рис. 1).



Рис. 1. Кристали суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ .

За результатами рентгеноструктурних досліджень, проведених на дифрактометрі ДРОН-3 (звичайний  $\theta\text{-}2\theta$  метод сканування, кут Брегга  $2\theta \approx 10\text{--}60^\circ$ , випромінювання  $\text{CuK}\alpha$ , відфільтроване нікелем), отримана дифрактограма кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  (рис. 2), яка проіндексована у гранецентрованій кубічній комірі  $F\bar{4}3m$ , число формульних

одиниць на комірку  $Z = 4$ . Крім того, були проведені розрахунки параметра кубічної ґратки та густини кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ , які складають відповідно  $a = 9.907 \text{ \AA}$  та  $\rho_{\text{рент}} = 5.078 \text{ г/см}^3$ .

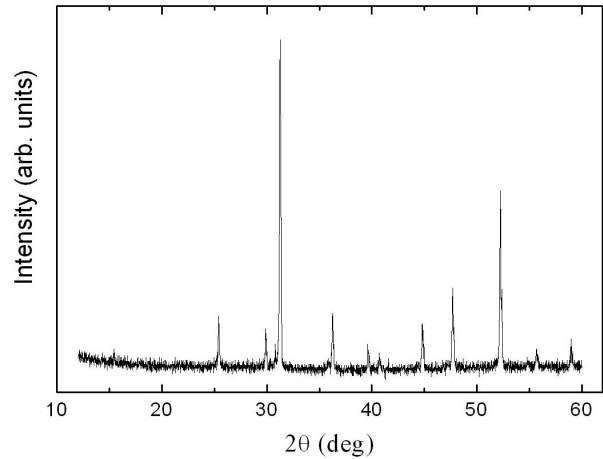


Рис. 2. Дифрактограма кристала суперіонного провідника  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ .

Ізоабсорбційні та спектральні дослідження краю поглинання проводилися в інтервалі температур  $77\text{--}320 \text{ K}$  за допомогою ґраткового монохроматора МДР-3. Для низькотемпературних досліджень використовувався кріостат типу “Утрекс”, точність стабілізації та вимірювання температури складала  $\pm 0.5 \text{ K}$ . Значення коефіцієнта поглинання  $\alpha$  розраховувалися на основі експериментальних значень коефіцієнта пропускання  $T$  та відбивної здатності  $r$  за відомою формулою

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-r)^2 + \sqrt{(1-r)^4 + 4T^2 r^2}}{2T} \right], \quad (1)$$

де  $d$  – товщина зразка. Відносна похибка у визначенні коефіцієнта поглинання  $\Delta\alpha/\alpha$  не перевищувала 10% при  $0.3 \leq \alpha d \leq 3$  [11].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Розглянемо структуру кристала суперіонного провідника  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ . Відомо, що структура аргіродитів може бути описана в рамках трьох підходів,

причому у кожному з них окремо розглядається як мобільна катіонна підгратка А, так і жорсткі катіонна підгратка В та аніонна підгратка [2]. Найкращий результат при описанні структури аргіродитів досягнуто в роботі [2], в якій використовується модель сполучених гранями поліедрів Франка-Каспера з координаційним числом 16, які ще носять назву поліедрів Фріауфа. Знаходячись навколо позицій 4c/4d, згадані поліедри простягаються аніонами на позиції 16e та 4a. Чотири поліедри Фріауфа розміщені навколо позиції катіона В, формуючи тетрадричну пустоту з центром при 4b. Слід зазначити, що поліедр Фріауфа може бути представлений тригональними біпірамідами, які складають найменшу частину жорсткої підгратки, необхідну для аналізу розподілу мобільних катіонів А в аргіродитах. Лнійно-, три- та чотири-координовані позиції атомів міді можуть належати одній із згаданих вище біпірамід (рис. 3). Основні результати рентгеноструктурних досліджень та розрахунків, проведених в роботі [2] на основі запропонованого підходу, наведені в таблицях 1 і 2.

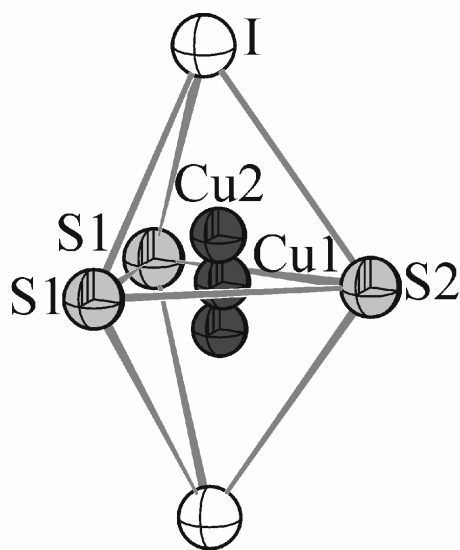


Рис. 3. Зображення мобільної катіонної підгратки для кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ : тригонально-координований атом міді Cu1 знаходиться на позиції 24g, тетрагонально-координовані атоми міді Cu2 знаходяться на позиціях 48h [2].

Таблиця 1

Атомні координати  $x, y, z$  та параметри еквівалентного зміщення  $U_{\text{eq}}$  для кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Атом	Позиція	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
Cu1	24g	-0.0242(2)	0.25	$y$	0.056(8)
Cu2	48h	-0.0192(9)	0.200(2)	$y$	0.028 (2)
S1	16e	0.3733(1)	$x$	$x$	0.0115(1)
S2	4d	0.75	$x$	$x$	0.0175(2)
I	4a	0	$x$	$x$	0.0178(1)
As	4b	0	0.5	$x$	0.0076(1)

Таблиця 2

Інтератомні відстані (в  $\text{\AA}$ ) та значення кутів (в градусах) для кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Cu1-Cu1	3.161(2)	S1-Cu1-S1	98.27(7)
Cu1-Cu2	0.70(2)	S1-Cu1-S2	130.87(4)
Cu1-S1	2.283(1)		
Cu1-S2	2.236(2)		
Cu2-Cu2	1.40(2)	S1-Cu2-S1	94.2(4)
Cu2-S1	2.36(1)	S1-Cu2-S2	119.9(7)
Cu2-S2	2.39(1)	S1-Cu2-I	104.7(5)
Cu2-I	2.81(2)	S2-Cu2-I	110.9(5)
As-S1	2.1723(5)	S1-As-S1	109.47(2)

Проведені ізоабсорбційні дослідження дозволили вперше виявити ФП в кристали  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  (рис. 4). На температурній залежності енергетичного положення краю оптичного поглинання  $E_g^\alpha$  спостерігається декілька ділянок: в інтервалі температур 77–149 К  $E_g^\alpha$  плавно зростає; в інтервалі температур 149–157 К спостерігається стрибкоподібна зміна  $E_g^\alpha$ , причому  $E_g^\alpha/dT > 0$ ; при  $T > 157$  К спостерігається

нелінійне зменшення  $E_g^\alpha$ , причому в інтервалі температур 260–280 К має місце слабка зміна нахилу залежності  $E_g^\alpha(T)$ . Таким чином, вперше виявлені в кристалах  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  стрибкоподібна аномалія  $E_g^\alpha$  при  $T_I = 153 \pm 1$  К (в режимі нагріву) та температурний гістерезис (6 К) є характерними для ФП I роду, тоді як особливість в області температур 260–280 К – для ФП II роду.

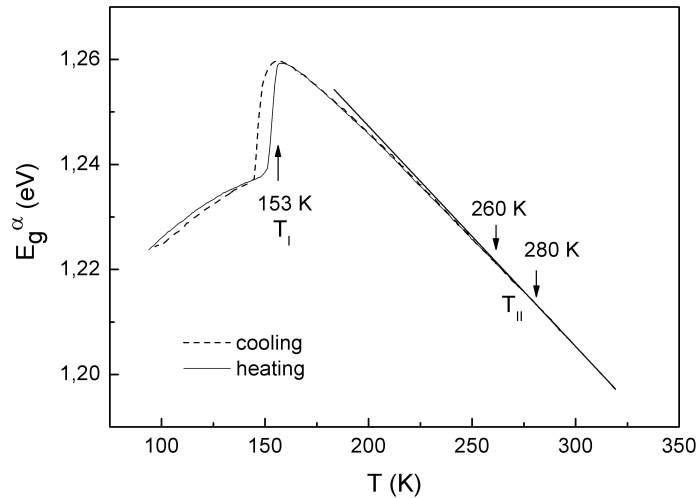


Рис. 4. Температурні залежності  $E_g^\alpha$  ( $\alpha=250 \text{ см}^{-1}$ ) для кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ , отриманих в режимах нагрівання та охолодження.

При низьких температурах та високих рівнях поглинання в області прямих оптичних переходів виявлено смугу поглинання, яка при 80 К знаходиться при 1.2562 еВ (рис. 5). З підвищенням температури смуга зміщується у високоенергетичну область і розши-

рюється, при 140 К спостерігається у вигляді плеча і повністю розвивається при температурі ФП I роду. За спектральним положенням, формою та температурною поведінкою смугу поглинання, по аналогії з кристалом  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , можна віднести до прояву прямих дозволених екситонів.

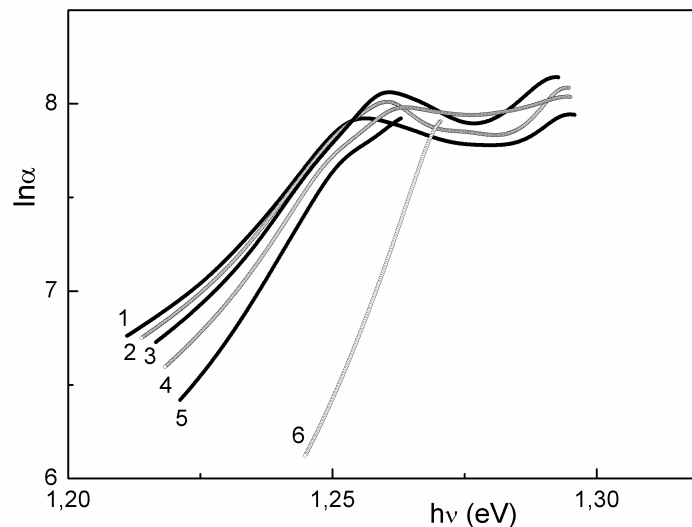


Рис. 5. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання для кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  при різних температурах  $T$ , К: 1 – 80, 2 – 90, 3 – 100, 4 – 120, 5 – 140, 6 – 170.

При  $T > T_I$  на краю поглинання з'являються експоненціальні ділянки (рис. 6), температурно-спектральна поведінка яких описується правилом Урбаха [12]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right], \quad (2)$$

де  $\sigma = kT / E_U$  – параметр крутизни краю поглинання,  $E_U$  – урбахівська енергія або енергетична ширина урбахівського краю поглинання,  $\alpha_0$  та  $E_0$  – координати точки збіжності урбахівського “віяла”. При структурному ФП II роду ( $T = T_{II}$ ) координати точки збіжності урбахівського “віяла” не змінюються і приймають значення  $\alpha_0$  та  $E_0$ , які наведено в табл. 3. За результатами аналізу краю поглинання

встановлено, що температурна залежність параметра крутизни краю поглинання  $\sigma$  добре описується за допомогою формули Мара [13]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p}\right) \cdot th\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right), \quad (3)$$

де  $\hbar\omega_p$  – енергія ефективного фонона в одноциляторній моделі, що описує екситон-фононну взаємодію (ЕФВ);  $\sigma_0$  – параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ  $g$  співвідношенням  $\sigma_0 = 2/3g$  (параметри  $\hbar\omega_p$  та  $\sigma_0$  наведено в табл. 3). Для кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ , як і для кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , значення параметра  $\sigma_0 > 1$ , що свідчить про слабу ЕФВ [13, 14]. При структурному ФП II роду ( $T = T_{II}$ ) спостерігаються зміни параметрів ЕФВ  $\sigma_0$  та  $\hbar\omega_p$  (табл. 3).

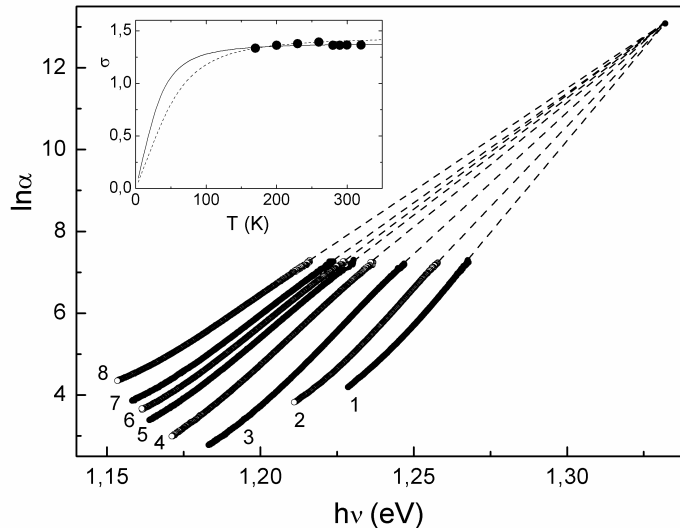


Рис. 6. Спектри урбахівського краю поглинання для кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  при різних температурах  $T$ , К: 1 – 170, 2 – 200, 3 – 230, 4 – 260, 5 – 280, 6 – 290, 7 – 300, 8 – 320. На вставці наведена температурна залежність параметра  $\sigma$ .

На рис. 7 наведено температурні залежності ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  та урбахівської енергії  $E_U$ , які добре описується в рамках моделі Ейнштейна за допомогою співвідношень [15, 16]:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[ \frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (4)$$

$$E_U(T) = (E_U)_0 + (E_U)_1 \left[ \frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (5)$$

де  $E_g^*(0)$  та  $S_g^*$  – відповідно ширина оптичної псевдощілини при 0 К та безрозмірна константа;  $(E_U)_0$  та  $(E_U)_1$  – постійні величини,  $\theta_E$  – температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невазємодіючих осциляторів. Отримані при описі залежностей  $E_g^*(T)$  та  $E_U(T)$  параметри  $E_g^*(0)$ ,  $S_g^*$ ,  $(E_U)_0$ ,  $(E_U)_1$  та  $\theta_E$  для кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  наведено в табл. 3.

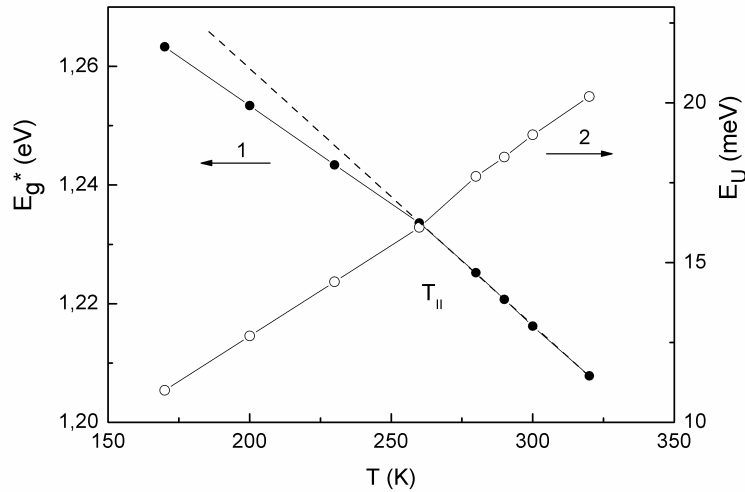


Рис. 7. Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  (1) та урбахівської енергії  $E_U$  (2) для кристала  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ .

Порівняльний аналіз температурної поведінки урбахівського краю поглинання в кристалах  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  показав, що заміна  $\text{P} \rightarrow \text{As}$  приводить до: 1) зміщення ФП I роду в область вищих температур на 9 K та звуження температурного інтервалу, в якому він реалізується; 2) зменшення ширини оптичної псевдощілини на  $\sim 0.87$  eV та урбахівської енергії на  $\sim 5$  meV;

3) послаблення ЕФВ та зменшення більш, ніж у 2 рази енергії ефективного фонона; 4) зменшення абсолютного значення внеску статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію більш, ніж у 3 рази; 5) зменшення відносного значення внеску статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію з 41% до 15%.

Таблиця 3

**Параметри урбахівського краю поглинання, параметри ЕФВ та температури ФП для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$**

Кристал	$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$		$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	
	$T < T_{II}$	$T > T_{II}$	$T < T_{II}$	$T > T_{II}$
$E_g^*$ (300K), eV	-	2.0893	-	1.2162
$E_U$ (300K), meV	-	23.7	-	19.0
$\alpha_0$ , $\text{cm}^{-1}$	$4.7 \times 10^5$		$4.8 \times 10^5$	
$E_0$ , eV	2.234		1.332	
$\sigma_0$	1.18	1.16	1.44	1.38
$\hbar\omega_p$ , meV	25.7	22.1	14.4	8.5
$\theta_E$ , K	298	257	167	98
$(E_U)_0$ , meV	10.8	9.6	5.1	2.9
$(E_U)_1$ , meV	21.9	19.1	10.0	6.2
$E_g^*$ (0), eV	2.166	2.170	1.298	1.328
$S_g^*$	5.06	4.98	4.03	5.06
$T_I$ , K	$144 \pm 1$		$153 \pm 1$	
$\Delta T_I$ , K	11		8	
$T_{II}$ , K	$269 \pm 2$		260-280	

## ВИСНОВКИ

Монокристали  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  вирощено методом хімічних транспортних реакцій. Проведено рентгеноструктурні дослідження, визначено параметр кубічної ґратки та густину кристала. Описано особливості структури за допомогою поліедрів Фріауфа. За результатами ізоабсорбційних досліджень краю поглинання вперше виявлено наявність двох низькотемпературних фазових переходів – I роду при  $T_1=153\pm 1$  К та II роду в області температур 260-280 К. При низьких температурах та високих рівнях поглинання в області прямих оптичних переходів виявлено екситонну смугу поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю

розвивається при температурі фазового переходу I роду. При  $T > T_1$  край поглинання має експоненціальну форму та спостерігається характерне урбахівське “віяло”. Встановлено, що температурні залежності ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  та урбахівської енергії  $E_U$  добре описуються в рамках моделі Ейнштейна. В області фазового переходу II роду виявлено зміни ширини оптичної псевдощілини, урбахівської енергії та параметрів екситон-фононої взаємодії. Проведено аналіз впливу катіонного заміщення  $\text{P} \rightarrow \text{As}$  на параметри урбахівського краю поглинання, параметри екситон-фононої взаємодії та температури фазових переходів в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ .

## Література

1. Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures // *Mat. Res. Bull.* – 1979. - Vol.14, №2. - P. 241-248.
2. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.* – 2005. – Vol.220. – P. 281-294.
3. Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal=Cl,Br,I) // *Mat. Res. Bull.* – 1976. - Vol.11, №9. - P. 1115-1124.
4. Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. The crystal structure of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , a new superionic conductor // *Acta Cryst.* – 1978. - Vol.B34, №1. - P. 64-70.
5. Студеняк І.П., Вайткус Р.А., Дьордй В.С., Кеженіс А.П., Микученіс А.П., Панько В.В., Ковач Д.Ш., Стефанович В.А., Орлюкас А.С., Борец А.Н., Сливка В.Ю. Фазовые переходы в монокристаллах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  // *ФТТ.* – 1986. – Т.28. – №8. – С. 2555-2557.
6. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Kranjcec M., Desnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. Raman scattering studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal=Cl,Br,I) fast-ion conductors // *Solid State Ionics.* – 1997. – Vol.95. – P. 221-225.
7. Gagor A., Pietraszko A., Kaynts D. Diffusion paths formation for  $\text{Cu}^+$  ions in superionic  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  single crystals studied in terms of structural phase transition // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178. – P. 3366-3375.
8. Студеняк І.П., Краньчец М. Ефекти розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. – Ужгород: Говерла, 2007. – 220 с.
9. Studenyak I.P., Kranjcec M., Kovacs Gy.S., Panko V.V., Desnica I.D., Slivka A.G., Guranich P.P. The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X=Cl, Br, I) crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1999. – Vol.60. – №12. – P. 1897–1904.

10. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kurik M.V. Urbach rule and disordering processes in  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$  superionic conductors // J. Phys. Chem. Solids. – 2006. – Vol.67. – №4. – P. 807-817.
11. Oswald F. Zur meßgenauigkeit bei der bestimmung der absorptionskonstanten von halbleitern im infraroten spektralbereich // Optik. – 1959. – Vol.16, №9. - P. 527-537.
12. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids // Phys. Rev. – 1953. – Vol.92. – P. 1324-1326.
13. Sumi H., Sumi A. The Urbach-Martienssen rule revisited // J. Phys. Soc. Japan. – 1987. – Vol. 56. – №6. – P. 2211-2220.
14. Kurik M.V. Urbach rule (Review) // Phys. Stat. Sol. (a). – 1971. - Vol. 8, №1. - P. 9-30.
15. 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.
16. Yang Z., Homewood K.P., Finney M.S., Harry M.A., Reeson K.J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting  $\text{FeSi}_2$  // J. Appl. Phys. – 1995. –Vol.78. – №3. – P. 1958-1963.

## PECULIARITIES OF STRUCTURE AND OPTICAL ABSORPTION EDGE IN NEW $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ SUPERIONIC CONDUCTORS

**M.I. Kayla<sup>1</sup>, I.P. Studenyak<sup>1</sup>, V.Yu. Izai<sup>1</sup>, V.V. Panko<sup>1</sup>,  
O.P. Kokhan<sup>1</sup>, Yu.V. Minets<sup>1</sup>, A. Pfitzner<sup>2</sup>, D. Frank<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, Pidhirna Str. 46, 88000 Uzhhorod

<sup>2</sup>Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg, Germany

$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  single crystals were grown using chemical vapour transport method. The X-ray investigations are performed as well as structure peculiarities are studied. At first the two low-temperature phase transitions are observed – first-order at  $T_1=153\pm 1$  K and second-order in 260-280 K temperature interval. At low temperatures and high absorption levels in the range of direct optical transitions the excitonic absorption band was found out as well as at  $T>T_1$  the absorption edge has exponential form and characteristic Urbach bundle is observed. The analysis of influence of the cationic P→As substitution on parameters of Urbach absorption edge, parameters of exciton-phonon interaction and phase transitions temperatures are carried out for  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  and  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  crystals.



## **ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И КРАЯ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НОВЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$**

**М.И. Кайла<sup>1</sup>, И.П. Студеняк<sup>1</sup>, В.Ю. Изай<sup>1</sup>, В.В. Панько<sup>1</sup>,  
А.П. Кохан<sup>1</sup>, Ю.В. Минец<sup>1</sup>, А. Пфитцнер<sup>2</sup>, Д. Франк<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

<sup>2</sup>Регенсбургский университет, Германия, D-93040, Регенсбург, ул. Университетская, 31

Методом химических транспортных реакций выращены монокристаллы  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ . Проведены рентгеноструктурные исследования и рассмотрены особенности их структуры. Впервые установлено наличие двух низкотемпературных фазовых переходов – I рода при  $T_1=153\pm 1$  К и II рода в области температур 260-280 К. При низких температурах и высоких уровнях поглощения в области прямых оптических переходов обнаружено экситонную полосу поглощения, а при  $T > T_1$  край поглощения имеет экспоненциальную форму и наблюдается характерный урбаховский “веер”. Проведен анализ влияния катионного замещения  $\text{P} \rightarrow \text{As}$  на параметры урбаховского края поглощения, параметры экситон-фононного взаимодействия и температуры фазовых переходов в кристаллах  $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$  и  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .