

ОСОБЛИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ПОВЕДІНКИ КРАЮ ВЛАСНОГО ПОГЛИНАННЯ СУПЕРІОННИХ ПРОВІДНИКІВ Cu_6PS_5Cl

І.П.Студеняк

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Досліджено край власного поглинання кристалів Cu_6PS_5Cl в інтервалі температур 77-303 К. Проаналізовано температурні зміни та механізми процесів поглинання, що приводять до урбахівської поведінки та експоненціальної форми довгохвильового краю поглинання. Вивчено вплив різноманітних факторів розупорядкування на параметри краю поглинання та їх температурну поведінку в області фазових переходів.

ВСТУП

Монокристали Cu_6PS_5Hal ($Hal=Cl, Br, I$) відносяться до сполук із структурою типу аргіродитів [1]. Цей клас матеріалів характеризується високою концентрацією неупорядкованих вакансій для катіонів міді, що визначає їх відносно велику іонну провідність при кімнатній температурі. Так, для Cu_6PS_5Cl загальна провідність досягає $\sigma_t(300\text{ K}) = 4.3 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, причому переважаючою є іонна компонента [1]. Кристали Cu_6PS_5Cl зазнають два фазові переходи (ФП): суперіонний ФП при $T_s = 165\text{ K}$ та сегнетоеластичний ФП при $T_c = 241\text{ K}$ [2]. При кімнатній температурі ($T > T_c$) кристали Cu_6PS_5Hal відносяться до кубічної сингонії (просторова група $F\bar{4}3m$), а при низьких температурах ($T < T_s$) - до моноклінної сингонії (просторова група Cc) [1].

При дослідженні краю власного поглинання кристалів $Cu_6PS_5Br(I)$ при низьких температурах в області прямих оптичних переходів були виявлені екситонні смуги поглинання, які з підвищенням температури розмиваються, а на їх довгохвильових "хвостах" з'являються експоненціальні ділянки, температурна поведінка яких описується правилом Урбаха [3]. Відомості про температурну поведінку краю поглинання, механізми процесів поглинання та вплив різних факторів розупорядкування на урбахівський край поглинання в кристалах Cu_6PS_5Cl в літературі поки що відсутні.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали Cu_6PS_5Cl були вирощені методом хімічних транспортних реакцій із шихти, збагаченої $CuHal + Cu_2S$. Температура гарячого кінця ампули підтримувалася в температурному інтервалі 650-750 °С, а холодного - в інтервалі 550-650 °С. Отримані кристали мали форму плоскопаралельних пластинок ($5 \cdot 5 \cdot 2 \text{ мм}^3$) або деформованих тетраєдрів ($4 \cdot 4 \cdot 4 \text{ мм}^3$).

Температурні дослідження спектральних залежностей коефіцієнта поглинання α проводилися з використанням методики та на установці, які описані в [3]. Відносна похибка $\Delta\alpha/\alpha$ при визначенні коефіцієнта поглинання не перевищувала 10 % при $0.3 < ad < 3.0$ (d - товщина зразка) [4]. Дослідження проводилися на зразках орієнтованих в кубічній фазі, причому світло поширювалося вздовж кристалографічного напрямку [100].

ЕСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження спектрів краю поглинання кристалів Cu_6PS_5Cl проводилися в інтервалі температур 77-303 К. На відміну від кристалів $Cu_6PS_5Br(I)$ в кристалах Cu_6PS_5Cl екситонні смуги на краю поглинання при низьких температурах не спостерігаються. У досліджуваному інтервалі температур при рівнях поглинання $2 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1} < \alpha < 1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ край поглинання має експоненціальну форму (рис.1). При $T < 163\text{ K}$ ($T < T_s$) спостерігається паралельний зсув

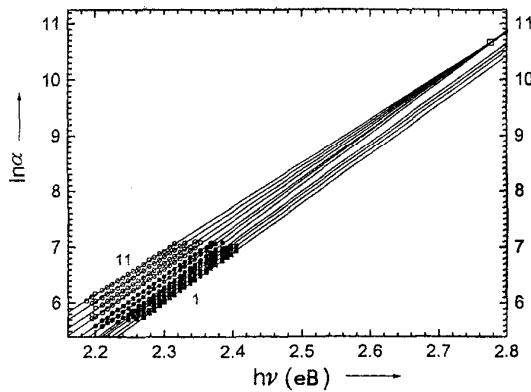


Рис.1. Спектральні залежності логарифму коефіцієнта поглинання кристала Cu_6PS_5Cl при різних температурах: 1 - 77 К, 2 - 123 К, 3 - 143 К, 4 - 163 К, 5 - 185 К, 6 - 205 К, 7 - 223 К, 8 - 243 К, 9 - 263 К, 10 - 283 К, 11 - 303 К.

краю поглинання в довгохвильову область, а при $T > 185$ К ($T > T_s$) температурна поведінка експоненціальних ділянок описується емпіричним правилом Урбаха:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{w(T)}\right], \quad (1)$$

де $w(T) = kT / \sigma(T)$ - характеристична енергія урбахівського "хвоста" поглинання, яка є оберненою величиною до нахилу краю поглинання і характеризує його енергетичну ширину; $\alpha_0, E_0, \sigma(T)$ - емпіричні параметри, що визначаються із експериментальних даних. Експоненціальну форму та урбахівську поведінку довгохвильового краю поглинання, як правило, пов'язують з проявом екситон(електрон)-фононної взаємодії (ЕФВ) [5]. Слід відзначити, що температурна залежність параметра σ для кристалів Cu_6PS_5Cl (рис.2) в параеластичній фазі ($T > T_c$) та частині сегнетоеластичної фази ($T_s < T < T_c$) описується відомим співвідношенням

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

де $\hbar\omega_p$ - енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує ЕФВ; σ_0 - параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ

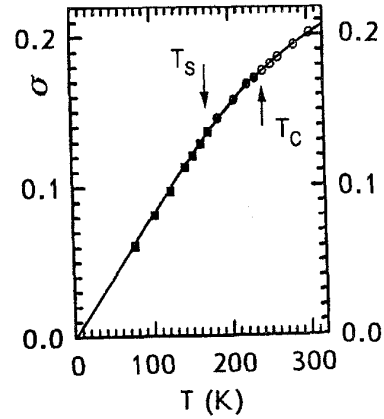


Рис. 2. Температурна залежність параметра σ для кристала Cu_6PS_5Cl . Експериментальні значення параметра $\sigma(T)$ позначені кільцями (світлими і темними) та квадратами, а їх апроксимація за допомогою формули (2) - суцільною лінією.

g співвідношенням $\sigma_0 = 2/3g$ [5]. Для обох фаз отримані значення $\hbar\omega_p$ та σ_0 , які приведені в таблиці. Видно, що при переході із однієї фази в іншу параметри ЕФВ не зазнають значних змін. В кристалах Cu_6PS_5Cl , на відміну від $Cu_6PS_5Br(I)$, $\sigma_0 < 1$, що свідчить про сильну ЕФВ [6].

В роботі [7] було показано, що зміна ЕФВ в околі ФП може приводити до аномальної температурної поведінки параметрів α_0, E_0 та $\sigma(T)$, яка в свою чергу визначає зміну ширини забороненої зони при ФП. Оскільки із отриманих спектрів краю поглинання (див.рис.1) ширину прямої забороненої зони E_g^d визначити неможливо по тій причині, що можливі прямі оптичні переходи повністю замасковані урбахівськими "хвостами", доводилося користуватися значеннями оптичної псевдощільності E_g^* . Вона визначалася як енергетичне положення краю поглинання при фіксованих значеннях коефіцієнта поглинання ($\alpha^* = 10^3 \text{ cm}^{-1}$) та температури T :

$$E_g^*(T) = E_0 - \frac{kT}{\sigma(T)} \cdot \ln\left(\frac{\alpha_0}{\alpha^*}\right). \quad (3)$$

Хоча значення E_g^* дуже близьке до

E_g^d [8], але воно відноситься тільки до емпіричних параметрів урбахівського краю поглинання і не відповідає істинному значенню ширини прямої забороненої зони E_g^d . Температурні залежності оптичної псевдощільності E_g^* та характерної енергії w наведено на рис.3. При $T < T_s$ $E_g^*(T)$ нелінійно зменшується з підвищенням температури, а w практично не змінюється. Відсутність стрибкоподібної зміни $E_g^*(T)$ в околі ФП при $T = T_s$, який по даним роботи [2] є ФП I роду, може бути обумовлена слідуєчими причинами: по-перше, оскільки E_g^* не є істинною шириною прямої забороненої зони E_g^d , то внаслідок цього, згідно роботи [9], стрибок є настільки малим, що не може бути зафіксованим на ізоабсорбційній кривій (див. рис.3); по-друге, близькостю ФП I роду до II роду; по-третє, розмитістю ФП, в тому числі і за рахунок, як це буде показано нижче, структурного розупорядкування [10]. При $T_s < T < T_c$ і $T > T_c$ спостерігається близьке до лінійного зменшення E_g^* та збільшення w з підвищенням температури. В околі сегнетоеластичного ФП спостерігається характерний для ФП II роду злом на залежності $E_g^*(T)$ та невелика зміна характерної енергії w (рис.3).

Обидва параметри E_g^* та w , згідно роботи [11], відображають вплив різних типів розупорядкування на довгохвильовий край власного поглинання:

$$E_g^*(T) = E_{g,0} - k_g(W_T^2 + W_S^2), \quad (4)$$

$$w = k_0(W_T^2 + W_S^2), \quad (5)$$

де k_0 і k_g -константи, $E_{g,0}$ - ширина забороненої зони ідеального кристала при відсутності розупорядкування.

У загальному випадку W_T^2 є середньоквадратичним відхиленням від електричного потенціалу ідеально впорядкованої структури, викликаним температурним розупорядкуванням. Середньоквадратичне відхилення W_S^2 , що характеризує структурне розупорядкування,

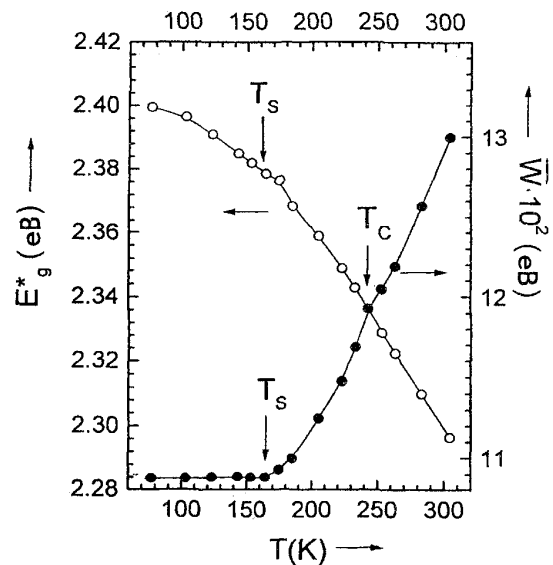


Рис.3. Температурні залежності оптичної псевдощільності E_g^* та характерної енергії w кристала Cu_6PS_5Cl .

є суттєвим для таких матеріалів, якими є суперіонні провідники. Відомо, що ці сполуки в суперіонному стані ($T > T_s$) представляють собою особливий клас твердих тіл, в яких структурне розупорядкування спостерігається в системі одного типу іонів, в той час як інші зберігають регулярну структуру [12]. Таким чином, флуктуації потенціалу, викликані розупорядкуванням катіонної підґратки внаслідок міграції іонів Cu^+ , повинні впливати на енергетичне положення і форму урбахівського краю поглинання.

Спробуємо оцінити вплив різних типів розупорядкування на край поглинання кристалів Cu_6PS_5Cl . В роботі [13] показано, що для більшості напівпровідників, для яких спостерігається урбахівська поведінка краю поглинання, має місце лінійна залежність між E_g^* та w , тобто ширина оптичної псевдощільності зменшується при збільшенні енергетичної ширини краю поглинання внаслідок зростання температурного та структурного розупорядкування. У зв'язку з цим достатньо провести оцінку для однієї із згаданих величин, наприклад, $w(T)$. В роботі [14] показано, що енергетична ширина урбахівського краю погли-

нання в моделі Ейнштейна може бути записана як

$$w(T) = w_0 + w_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (6)$$

де w_0 та w_1 деякі постійні величини в межах однієї фази, θ_E - температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті (енергії) фононних збуджень системи не-взаємодіючих гармонічних осциляторів ($\theta_E = \hbar \omega_p / k$). Температура Ейнштейна, згідно роботи [13], зв'язана із температурою Дебая як $\theta_E \approx \frac{3}{4} \theta_D$. Значення температур Ейнштейна θ_E та параметрів w_0 і w_1 , отриманих при описі експериментальної залежності $w(T)$ співвідношенням (6), для різних температурних інтервалів приведені в таблиці 1.

Табл. 1. Параметри урбахівського краю поглинання α_0 та E_0 , параметри ЕФВ $\hbar \omega_p$ та σ_0 , а також параметри w_0 , w_1 та θ_E , які отримані при описі експериментальних результатів співвідношеннями (1), (2), (6).

Температурний інтервал	$T < T_c$	$T > T_c$
$\alpha_0 (\text{см}^{-1})$	$(4.26 \pm 0.40) \cdot 10^4$	
$E_0 (\text{eV})$	2.776 ± 0.005	
$\hbar \omega_p (\text{eV})$	0.058	0.057
σ_0	0.28	0.27
$\theta_E (\text{K})$	673	662
$w_0 (\text{meV})$	104.8	105.5
$w_1 (\text{meV})$	200	191.8

Розділяючи вклади температурного та структурного розупорядкувань, співвідношення (5) можна записати як

$$w(X, T) = w(X) + w(T), \quad (7)$$

де $w(X)$ представляє статичне структурне розупорядкування, яке є температурно-незалежним, а $w(T)$ - температурне розупорядкування, яке зростає з підвищенням температури. Слід відмітити, що вклад в $w(T)$ вносять як теплові коливання ґратки, так і динамічне структурне розупорядкування $(W_S^2)_{dyn}$, що виникає при переході в суперіонний стан. Незмінність $w(T)$ при $T < T_s$ (рис.3), що відповідає паралельному зсуву краю поглинання, свідчить про те, що статичне структурне розупорядкування $(W_S^2)_{stat}$, яке не залежить від температури, при низьких температурах набагато більше за температурне W_T^2 . При $T > T_s$, як показали розрахунки, з підвищенням температури збільшується вклад температурного розупорядкування від 4% при 173 К до 19% при 303 К при домінуючій ролі статичного структурного розупорядкування.

ВИСНОВКИ

Дослідження краю поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ показали, що на відміну від кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(I)$, екситонне поглинання при низьких температурах не спостерігається, а у всій області досліджуваних температур край поглинання має експоненціальну форму. Більше того, при $T < 163$ К спостерігається паралельний зсув краю поглинання в довгохвильову область, а при $T > 185$ К - урбахівська поведінка краю поглинання, яка пов'язується з проявом ЕФВ. Форма урбахівського краю поглинання визначається як температурним, так і структурним розупорядкуванням.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. W.F.Kuhs, R.Nitsche, K.Scheunemann, Acta Crystallogr. B34, 1, 64 (1978).
2. S.Fiechter, E.Gmelin, Thermochemica Acta. 85, 155 (1985).
3. И.П.Студеняк, Д.Ш.Ковач, А.С.Орлюкас, Е.Т.Ковач, Изв.АН: сер.физ. 56, 10, 86(1992).
4. F.Oswald, Optic. 16, 527 (1959).
5. M.V.Kurik, Phys. Stat. Sol. (a). 8, 9 (1971).
6. H.Sumii, A.Sumii, J. Phys. Soc. Japan. 56, 2211 (1987).
7. В.И.Заметин, М.А.Якубовский, Л.М.Рабкин, ФТТ. 21, 2, 491 (1979).
8. N.F.Mott, E.A.Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, (1979) 282p.
9. В.И.Заметин, ФТТ. 28, 7, 2167 (1986).
10. Б.Н.Ролов, В.Е.Юркевич, Физика размытых фазовых переходов, Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, (1983) 319с.
11. G.D.Cody, T.Tiedje, V.Abeles, V.Brooks, Y.Goldstein, Phys. Rev. Letters. 47, 20, 1480 (1982).
12. Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б.Саломона, Зинатне, Рига, (1982) 315с.
13. S.R.Johnson, T.Tiedje, J.Appl.Phys. 78, 5609 (1995).
14. Z.Yang, K.P.Homewood, M.S.Finney, M.A.Harry, K.J.Reeson, J.Appl.Phys. 78, 1958 (1995).

SPECIFIC FEATURES OF TEMPERATURE BEHAVIOUR OF ABSORPTION EDGE IN Cu_6PS_5Cl FAST ION CONDUCTORS

I.P.Studenyak

Uzhgorod State University, 294000, Uzhgorod, Voloshin st., 54

The absorption edge of monocrystalline Cu_6PS_5Cl was studied in the 77-303 K temperature range. The temperature evolution of the absorption edge and absorption processes resulting in exponential absorption edge and Urbach tails were analyzed. Various types of disordering, affecting Urbach edge parameters and their temperature dependence in the phase transitions range, were studied.