

ПРИРОДА ЕКСИТОН-ФОНОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ ТА СТАТИЧНОГО СТРУКТУРНОГО РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В КРИСТАЛАХ $Cu_6PS_5Br(I)$

І. П. Студеняк

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

Вивчено механізми екситон-фононої взаємодії, що приводять до експоненціальної форми та урбахівської поведінки краю поглинання в кристалах $Cu_6PS_5Br(I)$. Досліджено вплив процесів розупорядкування на енергетичні положення та ширину краю поглинання.

ВСТУП

Представники родини аргіродитів кристали $Cu_6PS_5Br(I)$ відомі як суперіонні провідники та сегнетоеластики [1,2]. Висока іонна провідність в цих матеріалах забезпечується мобільними іонами Cu^+ та пов'язується з особливостями кристалічної структури, що визначають високу концентрацію неупорядкованих вакансій та міграцію іонів міді [1]. Суперіонний фазовий перехід (ФП) відбувається при $T_s = (166-180)K$ для Cu_6PS_5Br та $T_s = (165-175)K$ для Cu_6PS_5I , а сегнетоеластичний ФП при $T_c = (268 \pm 2)K$ для Cu_6PS_5Br та $T_c = (269 \pm 2)K$ для Cu_6PS_5I [2]. Сегнетоеластичний ФП є фазовим переходом II роду, про що свідчать характерні температурні поведінки питомої теплоємності, діелектричної проникності та пружних властивостей [2-4]. При $T=T_c$ відбувається розбиття кристалу на домени [2]. Слід відзначити, що при $T>T_c$ вони відносяться до кубічної сингонії (просторова група $F\bar{4}3m$), а при $T<T_s$ - до моноклінної (просторова група Cc) [1].

Край поглинання кристалів $Cu_6PS_5Br(I)$ досліджувався в роботах [2,5,6]. При низьких температурах в області прямих переходів спостерігаються екситонні смуги поглинання. З підвищенням температури вони поступово розширюються, повністю розмиваються та зникають при $T>T_s$. Крім того, при $T>T_s$ на краю поглинання з'являються

експоненціальні ділянки, температурна поведінка яких описується емпіричним правилом Урбаха. В даній роботі досліджуються механізми екситон-фононої взаємодії (ЕФВ) та вплив статичного структурного розупорядкування, викликаного різними технологічними умовами отримання кристалів $Cu_6PS_5Br(I)$, на їх край фундаментального поглинання.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали $Cu_6PS_5Br(I)$ були отримані методом хімічних транспортних реакцій [2]. Для досліджень використовувалися зразки, синтезовані при різних технологічних умовах: $Cu_6PS_5Br(I)$ отримані із шихти стехіометричного складу без використання транспортного агента (ТА); $Cu_6PS_5Br(II)$ - із шихти стехіометричного складу із використанням галогена в ролі ТА; $Cu_6PS_5Br(III)$ та $Cu_6PS_5I(III)$ - із шихти стехіометричного складу із використанням $CuBr(I)$ в ролі ТА; $Cu_6PS_5Br(IV)$ та $Cu_6PS_5I(IV)$ - із шихти, що містить надлишок $CuBr(I)+Cu_2S$ у співвідношенні 3:1; $Cu_6PS_5Br(V)$ та $Cu_6PS_5I(V)$ - із шихти, що містить надлишок $CuBr(I)+Cu_2S$ у співвідношенні 1:3; $Cu_6PS_5Br:Mn(VI)$ - із шихти, що містить надлишок $CuBr+Cu_2S$ у співвідношенні 1:3. Дослідження краю поглинання проводилися на зразках, орієнтованих в кубічній фазі з використанням методики та на установці, які описані в [5].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.

Експоненціальну форму та урбахівську поведінку довгохвильового краю поглинання, як правило, пов'язують з проявом ЕФВ [7]. Серед численних теоретичних інтерпретацій механізмів ЕФВ та правила Урбаха найбільш цитованими в літературі є моделі Сумі-Тойозави та Доу-Редфілда [8,9]. Згідно теорії Сумі-Тойозави урбахівська поведінка виникає за рахунок оптичних переходів у стани, в яких рух центра мас екситона зв'язується локальними коливаннями ґратки, причому такий стан отримав назву миттєво захопленого екситона. В рамках теорії Доу-Редфілда розширення смуг екситонного поглинання і, як наслідок, поява урбахівських "хвостів" пов'язується із взаємодією екситона з мікроелектричними полями LO -фононів в іонних кристалах і заряджених домішок в напівпровідниках [9]. Ця модель застосовується для опису процесів поглинання світла в області краю поглинання переважно в кристалах, в яких спостерігаються екситони Ваньє-Мотта. Іонізація екситонів Ваньє-Мотта, які характеризуються малими енергіями зв'язку та великими радіусами, не потребує великих значень внутрішніх полів, що генеруються фононами F_p [9].

Модель Сумі-Тойозави вимагає одночасного виконання таких умов: по-перше, параметр σ_0 , який зв'язаний з постійною ЕФВ g співвідношенням $\sigma_0 = 2/3g$ [8], повинен бути менше одиниці; по-друге, повинно виконуватися співвідношення

$$E_0 = E_g^d(0) - 0.8 \cdot |E_{exc}|, \quad (1)$$

де E_0 - енергетична координата збіжності урбахівського краю поглинання, $E_g^d(0)$ - ширина прямої забороненої зони при $T=0$ К, E_{exc} - енергія зв'язку екситона. Співвідношення (1) вимагає виконання умови $E_0 < E_g^d(0)$. Для кристалів $Cu_6PS_5Br(I)$ модель Сумі-Тойозави не може бути використана, бо обидві умови не виконуються. Відомо, що в кристалах

$Cu_6PS_5Br(I)$ реалізується слабка ЕФВ і параметр $\sigma_0 > 1$ [2]. При перевірці другої умови замість величини $E_g^d(0)$ для кристалу Cu_6PS_5Br використовувалося дуже близьке до нього значення $E_g^d(4.2K) = 2.339$ еВ, розраховане по спектральному положенню екситонної смуги поглинання $E_1(4.2K) = 2.325$ еВ та енергії зв'язку екситона $E_{exc} \approx 14$ меВ [2]. Для кристалу Cu_6PS_5I доводилося проводити оцінку $E_g^d(4.2K)$, оскільки в спектрі крайового поглинання не спостерігаються екситонні смуги, що відповідають збудженим станам з $n \geq 2$ (n -голове квантове число). У зв'язку з цим неможливо одночасно з достатньою точністю визначити E_g^d та E_{exc} [10]. Значення енергії зв'язку екситона можна оцінити за формулою

$$E_{exc} = -\frac{13.6 \cdot \mu}{m_0 \cdot \varepsilon^2}, \quad (2)$$

де μ - зведена маса екситона, а m_0 - маса електрона. Діелектрична проникність середовища ε при $T = 4.2$ К визначалася екстраполяцією температурної залежності $\varepsilon(T)$ до $T = 0$ К. Така екстраполяція виправдана, оскільки при $T < T_S$ спостерігається монотонне зменшення $\varepsilon(T)$ при зменшенні температури. Отримане таким чином значення $\varepsilon \approx 13.2$. Щоб забезпечити надійне виконання умови $E_g^d(4.2K) < E_0$ для кристалів Cu_6PS_5I , при проведенні розрахунків за формулою (2) використовувалося значення $\mu = 0.3 \cdot m_0$, яке перевищує експериментальне значення $\mu = 0.17 \cdot m_0$ для кристалу Cu_6PS_5Br . По енергетичному положенню екситонної смуги поглинання $E_1(4.2K) = 2.178$ еВ та по визначеному за формулою (2) значенню $E_{exc} \approx 23$ меВ вдалося оцінити $E_g^d(4.2K) \approx 2.201$ еВ та довести, що $E_g^d(4.2K) < E_0$.

Для перевірки застосовності моделі Доу-Редфілда до описання ЕФВ в цих

кристалах був використаний підхід, запропонований в роботі [11]. В цьому підході вплив зовнішнього електричного поля F_e , що викликає внутрішній ефект Франца-Келдиша, замінено впливом внутрішнього поля, генерованого фононами F_p . Така заміна приводить до виразу [11]

$$E_g^d(T) \cdot \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right) = E_g^d(0) - E_0 \cdot \left[1 - \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right)\right] \quad (3)$$

Для кристалів $Cu_6PS_5Br(I)$ значення прямої забороненої зони E_g^d визначити по спектрах краю поглинання неможливо по тій причині, що прямі оптичні переходи повністю замасковані урбахівськими "хвостами". У зв'язку з цим доводилося користуватися значеннями оптичної псевдощільності E_g^* (рис.1). Вони визначалися як енергетичне положення краю поглинання при фіксованих значеннях коефіцієнта поглинання ($\alpha^* = 10^3 \text{ см}^{-1}$) та температури T . Лінійна залежність між $E_g^*(T) \cdot \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right)$ та $1 - \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right)$ (рис.2), отримана при заміні $E_g^d(T)$ у формулі (3) на експериментально визначені значення $E_g^*(T)$, підтверджує можливість застосування моделі Доу-Редфілда до описання ЕФВ у цих кристалах. За допомогою (3) були розраховані значення E_0 та $E_g^*(0)$ для параеластичної ($T > T_c$) та сегнетоеластичної ($T < T_c$) фаз. Як і слід було очікувати, значення E_0 виявилися однаковими для обох фаз і з точністю до 2% узгоджуються із значенням, отриманим із аналізу температурної поведінки урбахівського краю поглинання [2]. Слід також відмітити, що лінійна залежність на рис.2 спостерігається як в параеластичній, так і в сегнетоеластичній фазах. Хоча при сегнетоеластичному ФП повинні відбуватися зміни як в електронній, так і фононній підсистемах, однак механізм ЕФВ не змінюється при

ФП із однієї кристалічної модифікації в іншу.

В роботі [12] показано, що такі параметри як ширина оптичної псевдощільності E_g^* та характерна енергія урбахівського хвоста поглинання w (див. рис. 1), відображають вплив різних типів розупорядкування на процеси поглинання в області довгохвильового краю 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 кристалу при відсутності розупорядкування. У загальному випадку W_T^2 є середньоквадратичним відхиленням від електричного потенціалу ідеально впорядкованої структури, викликаним температурним розупорядкуванням. Для кристалів $Cu_6PS_5Br(I)$ в W_T^2 , згідно теорії Доу-Редфілда, найбільший вклад вносять мікроелектричні поля ЛО-фононів, взаємодія яких з екситоном найбільш інтенсивна і зростає із збільшенням температури. Середньоквадратичне відхилення W_S^2 , що характеризує структурне розупорядкування, є суттєвим для таких матеріалів, якими є суперіонні провідники. Відомо, що ці сполуки в суперіонному стані ($T > T_s$) являють собою особливий клас твердих тіл, в яких структурне розупорядкування спостерігається в системі одного типу іонів, в той час як інші зберігають регулярну структуру [13]. Таким чином, флуктуації потенціалу, викликані розупорядкуванням катіонної підгратки внаслідок міграції іонів Cu^+ , повинні впливати на енергетичне положення і форму урбахівського краю поглинання.

Проведені дослідження показали, що крім динамічного структурного розупорядкування на форму і положення краю поглинання впливає також статичне структурне розупорядкування, викликане різницею технологічних умов отримання досліджуваних кристалів. Отримані

значення оптичної псевдощільни E_g^* та характерної енергії w при $T = 303\text{K}$

наводяться в таблиці.

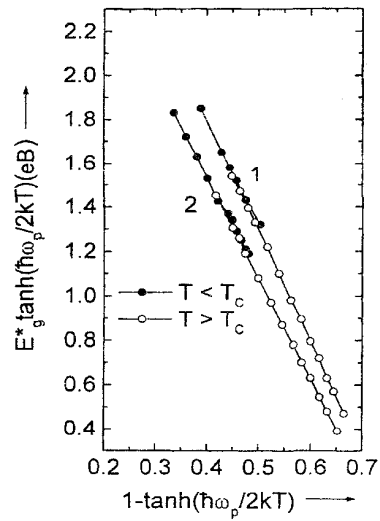
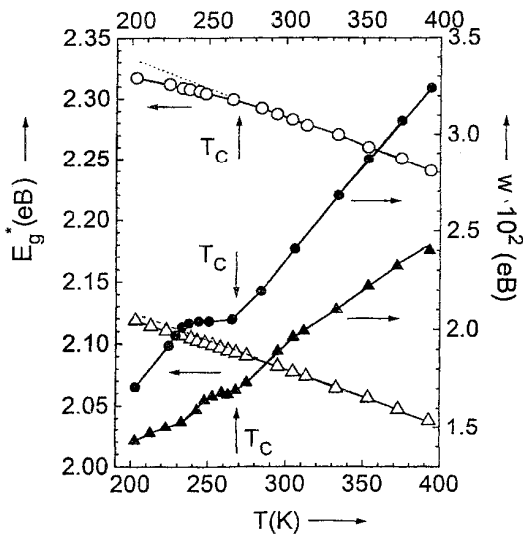


Рис.1. Температурні залежності оптичної псевдощільни E_g^* та характерної енергії w кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (кілця) та $\text{Cu}_6\text{PS}_3\text{I}$ (трикутники).

Рис.2. Залежність між $E_g^*(T) \cdot \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right)$ та $1 - \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right)$ для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (1) та $\text{Cu}_6\text{PS}_3\text{I}$ (2).

Таблиця. Значення оптичної псевдощільни E_g^* та характерної енергії w кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}(I)$, синтезованих при різних технологічних умовах.

Сполука	E_g^* , eV	w , eV
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (I та II)	2.2985	0.0270
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (III)	2.2930	0.0250
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (IV)	2.2837	0.0242
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (V)	2.2820	0.0403
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}:\text{Mn}$ (VI)	2.2680	0.0560
$\text{Cu}_6\text{PS}_3\text{I}$ (III)	2.0870	0.0185
$\text{Cu}_6\text{PS}_3\text{I}$ (IV)	2.0774	0.0195
$\text{Cu}_6\text{PS}_3\text{I}$ (V)	2.0790	0.0210

Виявлено, що при використанні різних ТА спостерігається зміна положення та форми краю поглинання (див. табл.). Розглянемо детально ці зміни на прикладі кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$. Так, кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (I та II), вирощені без ТА або з використанням галогена як ТА, отримуються збідненими по іонах міді, що і визначає їх відносно підвищену структурну розупорядкованість. При переході від кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (I та II) до $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (III) та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (IV) характерна енергія зменшується, що свідчить про зменшення ступеня структурного

розупорядкування. При введенні надлишку міді в $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (V) структурне розупорядкування зростає. В цьому випадку кристал стає надлишковим по іонам міді і вона починає діяти як легуюча домішка. Ще більше структурне розупорядкування спостерігається для цього ж кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (VI), легованого Mn. Таким чином, в крайніх випадках (I) та (V) кристали виявляються структурно розупорядкованими. Однак, існує такий стан (IV), коли кристал є найбільш впорядкованим, що, мабуть, пов'язане з повною заповненістю систем

еквівалентних позицій атомами міді. Нарешті, слід відзначити, що зміна ступеня розупорядкування за рахунок статичного структурного розупорядкування повинна приводити не тільки до зміни E_g^* та w , але й до зміни параметрів збіжності урбахівського краю поглинання, параметрів екситон-фононої взаємодії та значень температур фазових переходів. Подібна ситуація спостерігається і для Cu_6PS_5I (див.табл.), хоча для цього кристалу потрібні додаткові дослідження.

4. ВИСНОВКИ

Урбахівська поведінка краю поглинання кристалів $Cu_6PS_5Br(I)$

1. W.F.Kuhs, R.Nitsche, K.Scheunemann, Acta.Crystallogr. **B34**, 64 (1978).
2. И.П.Студеняк, Д.Ш.Ковач, А.С. Орлюкас, Е.Т. Ковач, Изв.АН сер.физ.**56**, 10, 86 (1992).
3. S.Fiechter, E.Gmelin, Thermochemica Acta **85**, 155 (1985).
4. В.Л.Скрицкий,В.Д.Валявичюс,В.И.Самуленис, И.П.Студеняк, Д.Ш.Ковач, В.В.Панько, ФТТ **31**, 234 (1989).
5. И.П.Студеняк,Д.Ш.Ковач, В.В.Панько, Е.Т. Ковач, А.Н.Борец, ФТТ **26**, 2598 (1984).
6. I.P.Studenyak,М.Kranjcec,Gy.Sh.Kovacs, V.V.Panko, Yu.M.Azhniuk, I.D.Desnica, O.M.Borets, Yu.V.Voroshilov,Mat. Sci. And Engin. **B52**, 202 (1998).

пояснюється ЕФВ. Механізм ЕФВ добре описується відомою моделлю Доу-Редфілда, згідно з якою екситони взаємодіють з мікроелектричними полями LO-фононів. Характерна енергія урбахівського хвоста поглинання w відображає вплив не тільки температурного, але й різних типів структурного розупорядкування: 1) динамічного структурного розупорядкування, викликаного міграцією іонів Cu^+ ; 2) статичного структурного розупорядкування, викликаного різними технологічними умовами отримання кристалів $Cu_6PS_5Br(I)$.

7. M.V.Kurik, Phys. Stat. Sol. (a). **8**, 9 (1971).
8. H.Sumi, Y.Toyozaava, J. Phys. Soc. Japan **31**, 342 (1971).
9. J.D.Dow, D.Redfield, Phys. Rev. **B5**, 594 (1972).
10. Р.П.Сейсян, Спектроскопия диамагнитных экситонов, Наука, Москва, (1984) **250с**.
11. L.Samuel, Y.Brada, A.Burger, M.Roth, Phys. Rev. **36**, 1168, 1174 (1978).
12. G.D.Cody, T.Tiedje, B.Abeles, B.Brooks, Y.Goldstein, Phys. Rev. Letters. **47**, 20, 1480 (1982).
13. Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б.Саломона, Зинатне, Рига, (1982) 315с.

MECHANISM OF EXCITON-PHONON INTERACTION AND STATIC STRUCTURAL DISORDER IN $Cu_6PS_5Br(I)$ CRYSTALS

I.P.Studenyak

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

Urbach behaviour of the absorption edge of $Cu_6PS_5Br(I)$ crystals are explained by exciton-phonon interaction (EPI). The mechanism of EPI is well described in the framework of the Dow-Redfield theory according which excitons are interacted with microelectric fields, generated by LO phonons. The characteristic Urbach's energy w reflect not only the influence of thermal vibrations but also the influence of two sorts of structural disordering: 1) the dynamic structural disordering due to the migration of ions Cu^+ . and 2) the static structural disordering due to differences in the crystals preparation procedure