

УДК 538.9

В.В. Біланчук¹, Й.Й. Раті¹, І.П. Студеняк¹, Ю. Баніс²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

²Вільнюський університет, Литва, LT-2040, Вільнюс, алея Саулетіко, 9

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ТА КРАЙ ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІВ $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

В роботі наведено результати експериментальних досліджень частотної та температурної поведінки електропровідності суперіонного кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ в частотному діапазоні $1.0 \cdot 10^6$ – $1.2 \cdot 10^9$ Гц та температурному інтервалі 100–300 К. За результатами досліджень спектральних залежностей коефіцієнта поглинання показано, що в інтервалі температур 77–300 К край поглинання має експоненціальну форму, а його температурна поведінка описується правилом Урбаха. Встановлено, що температурні залежності таких параметрів урбахівського краю поглинання як оптична псевдощілина та урбахівська енергія описуються в рамках моделі Ейнштейна.

Ключові слова: суперіонний кристал, електропровідність, край поглинання, правило Урбаха, оптична псевдощілина.

Вступ

Дослідження нових технологічних суперіонних провідників є важливим завданням у час зростаючої необхідності в додаткових джерелах енергії. Суперіонні кристали $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ належать до сполук зі структурою аргіродиту, характеризуються високою іонною провідністю та власною структурною неупорядкованістю [1]. На практиці такі матеріали використовуються для виготовлення акумуляторних батарей, паливних комірок, газових сенсорів та інших електрохімічних пристроїв [2]. Деякі фізичні властивості суперіонних провідників системи $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ вивчалися в роботі [3]. Особливості хімічної взаємодії в системі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ досліджувалися за допомогою рентгеноструктурного, мікроструктурного та денсиметричного аналізів. При заміщенні атомів Ge атомами Si виявлено короткохвильове зміщення спектрів дифузного відбивання в кристалах $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ [3].

Метою роботи є температурні дослідження електропровідності та краю оптичного поглинання, природи електрон-фононої взаємодії, а також вивчення впливу температурного та структурного розупорядкування на процеси оптичного поглинання в суперіонних кристалах $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Експериментальна частина

Кристали $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ вирощувалися методом хімічних транспортних реакцій. Для проведення синтезу розраховані у стехіометричній кількості Cu, Si, S та CuI поміщалися у кварцеві ампули. У ролі транспортуючого агента використовувався CuI. Дослідження комплексної електричної провідності проводилися у діапазоні частот $1.0 \cdot 10^6$ – $1.2 \cdot 10^9$ Гц у температурному інтервалі 100–300 К за допомогою коаксіального імпедансного спектрометра [4]. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання вивчалися в інтервалі температур 77–300 К за допомогою ґраткового монохроматора МДР-3; для низькотемпературних досліджень використовувався кріостат типу “Утрекс” [5].

Результати та обговорення

Слід зазначити, що вимірювання реальної об’ємної електричної провідності обмежувалися низькими частотами (до МГц-діапазону) із-за наявності контактних ефектів. У зв’язку з цим на частотних залежностях електричної провідності σ' спостерігаються внески від проявів об’ємної електричної провідності та контактного ефекту (рис. 1). Встановлено, що з ростом температури величина σ' лінійно збільшується, слідує закону

Арреніуса, що свідчить про термоактиваційну природу електричної провідності.

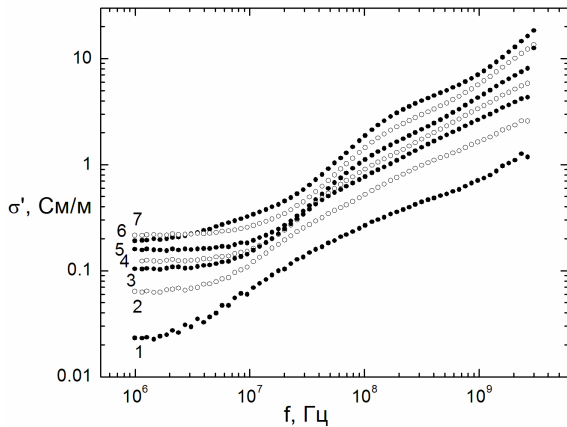


Рис. 1. Частотні залежності дійсної частини електропровідності σ' кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ при різних температурах T , К: 1 – 141, 2 – 164, 3 – 184, 4 – 200, 5 – 222, 6 – 261, 7 – 298.

Ізоабсорбційні дослідження краю оптичного поглинання кристалів $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ показали, що в інтервалі температур 77–300 К не спостерігається ніяких особливостей, що вказує на відсутність фазових переходів у досліджуваному температурному інтервалі. На відміну від $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, у кристалі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, як і в кристалі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, при низьких температурах на краю поглинання екситонні смуги не спостерігаються, а край поглинання (рис. 2) в області прямих оптичних переходів має експонентціальну форму, що описується емпіричним правилом Урбаха [6]:

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

де $E_U = kT/\sigma$ – урбахівська енергія, σ – параметр крутизни краю поглинання, α_0 та E_0 – координати точки збіжності урбахівського “віяла”. Координати точки збіжності урбахівського краю поглинання α_0 та E_0 для кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ наведено в табл. 1.

Оцінка енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$, який бере участь у формуванні краю поглинання, проводилася за допомогою

температурної залежності параметра σ (див. вставку на рис. 2), що характеризує нахил краю поглинання, та за відомою формулою Мара [7]:

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

де $\hbar\omega_p$ – енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує електрон-фононну взаємодію (ЕФВ); σ_0 – параметр, зв’язаний з постійною ЕФВ g співвідношенням $\sigma_0 = 2/3g$. За допомогою (2) також отримано параметр σ_0 , який характеризує величину ЕФВ. Для кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, як і для кристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, значення параметра $\sigma_0 < 1$, що свідчить про сильну ЕФВ. Значення параметрів $\hbar\omega_p$ та σ_0 наведено в табл. 1.

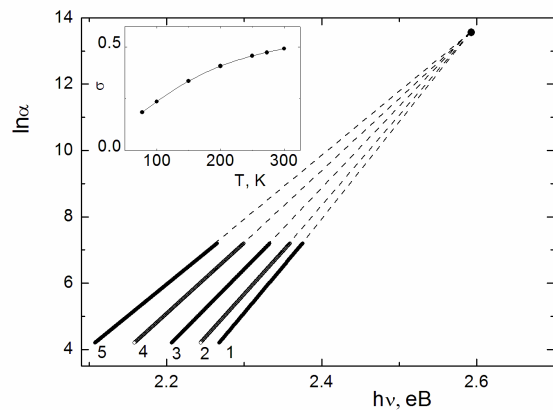


Рис. 2. Спектри краю поглинання кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ при різних температурах T , К: 1 – 77, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250, 5 – 300. На вставці наведено температурну залежність параметра σ .

Поява урбахівських ділянок на довгохвильових “хвостах” краю поглинання в твердих тілах пояснюється проявом ефектів ЕФВ. Для кристалів родини аргіродитів найбільш придатною для пояснення правила Урбаха з позиції ЕФВ виявляється модель Доу-Редфілда [8]. Згідно з моделлю Доу-Редфілда урбахівська форма краю поглинання, виникає внаслідок взаємодії електрона з мікроелектричними полями ЛО-фононів в іонних кристалах та заряджених домішок у напівпровідниках [9].

Таблиця 1

Параметри урбахівського краю поглинання та параметри ЕФВ кристалів $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

Кристал	$\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$
α_0, cm^{-1}	1.1×10^6	7.8×10^5
E_0, eV	2.371	2.593
$\hbar\omega_p, \text{meV}$	28.7	43.1
σ_0	0.81	0.60
θ_E, K	333	511
$(E_U)_0, \text{meV}$	17.8	35.9
$(E_U)_1, \text{meV}$	35.1	75.1
$E_g^*(300\text{K}), \text{eV}$	2.125	2.250
$E_U(300\text{K}), \text{meV}$	35.0	52.0
$E_g^*(0), \text{eV}$	2.247	2.365
S_g^*	8.5	12.3

Для підтвердження застосовності моделі Доу-Редфілда для опису ЕФВ використано підхід, запропонований у [10]. В рамках цього підходу було побудовано графічну залежність між $E_g^*(T)th(\hbar\omega_p/2kT)$ та $[1 - th(\hbar\omega_p/2kT)]$ (рис. 3). Її лінійний характер підтверджує ефективність застосування моделі Доу-Редфілда до опису ЕФВ у кристалі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

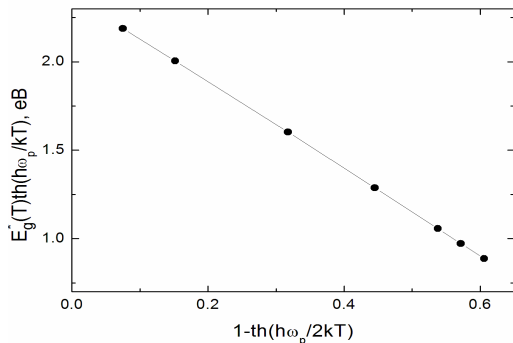


Рис. 3. Залежність між $E_g^*(T)th(\hbar\omega_p/2kT)$ та $[1 - th(\hbar\omega_p/2kT)]$ для кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

За результатами аналізу краю поглинання було отримано температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* та урбахівської енергії E_U (рис. 4), які добре описуються в рамках моделі Ейнштейна за допомогою співвідношень [11, 12]:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (3)$$

$$(E_U) = (E_U)_0 + (E_U)_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (4)$$

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, θ_E – температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невзаємодіючих гармонічних осциляторів. Слід зазначити, що експериментальні залежності E_g^* та E_U добре описуються за допомогою співвідношень (3) та (4) з параметрами підгонки, значення яких наведено в табл. 1. Розраховані за допомогою (3) та (4) температурні залежності E_g^* та E_U наведено на рис. 4 у вигляді суцільної та штрихованої ліній.

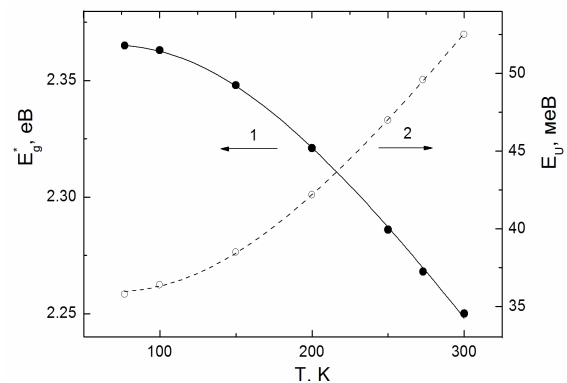


Рис. 4. Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (1) та урбахівської енергії E_U (2) кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

В роботі [13] було показано, що енергетична ширина урбахівського краю поглинання визначається температурним і структурним розупорядкуванням:

$$E_U = k_0(W_T^2 + W_X^2) = (E_U)_T + (E_U)_X, \quad (5)$$

де k_0 – константа, W_T^2 – середньоквадратичне відхилення від електричного потенціалу ідеально впорядкованої структури, викликане температурним розупорядку-

ванням, W_x^2 – середньоквадратичне відхилення, що характеризує структурне розупорядкування. Згідно з роботою [13], температурний $(E_U)_T$ та структурний $(E_U)_X$ внески в E_U є незалежними, еквівалентними та адитивними. Температурне розупорядкування відбувається за рахунок теплових коливань ґратки, що веде до розмиття краю поглинання за рахунок ЕФВ. Структурне розупорядкування за своєю природою може бути власним та індукованим. Вплив обох типів розупорядкування на урбахівську поведінку краю поглинання кристалічних та аморфних напівпровідників теоретично обґрунтовано в роботі [14].

Слід зазначити, що в кристалі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ розмиття краю поглинання визначається не тільки тепловими коливаннями ґратки, але й структурним розупорядкуванням. В роботі [15] було показано, що внесок структурного розупорядкування $(E_U)_X$ в суперіонних провідниках складається з двох частин – внесків статичного $(E_U)_{X,stat}$ та динамічного $(E_U)_{X,dyn}$ структурного розупорядкування. Як і в $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, причиною статичного структурного розупорядкування $(E_U)_{X,stat}$ є висока концентрація неупорядкованих вакансій міді, яка веде до виникнення локальних неоднорідних електричних полів, що, в свою чергу, приводять до додаткового розмиття країв дозволених енергетичних зон.

Причиною виникнення динамічного структурного розупорядкування $(E_U)_{X,dyn}$ в кристалі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, як і у випадку кристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, є наявність мобільних іонів міді, які беруть участь в іонному транспорті і забезпечують високу іонну провідність. Розрахунки показали, що

внесок структурного розупорядкування в урбахівську енергію E_U при $T=300$ К для кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ складає 69%, тоді як для кристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – 51%.

Висновки

В даній роботі вивчено частотну поведінку електричної провідності σ' суперіонного кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ в інтервалі частот $1.0 \cdot 10^6$ – $1.2 \cdot 10^9$ Гц та інтервалі температур 100–300 К. На частотних залежностях електричної провідності виявлено дві дисперсійні області, викликані проявом об'ємної електричної провідності та контактного ефекту. З ростом температури встановлено лінійне збільшення електричної провідності відповідно до закону Арреніуса, що свідчить про її термоактиваційну природу.

Дослідження краю поглинання у кристалі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ показали, що в досліджуваному інтервалі температур 77–300 К край поглинання має експоненціальну форму, а його температурна поведінка описується правилом Урбаха. За температурними залежностями параметру нахилу краю поглинання отримано параметр електрон-фононої взаємодії (ЕФВ), величина ($\sigma_0 < 1$) якого вказує на сильну ЕФВ в досліджуваному кристалі. Показано, що для кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ найбільш придатною для пояснення природи ЕФВ виявляється модель Доу-Редфілда.

Встановлено, що температурні залежності таких параметрів урбахівського краю поглинання як оптична псевдощілина і урбахівська енергія добре описуються в рамках моделі Ейнштейна. Розраховано внески структурного та температурного розупорядкування в урбахівську енергію, які при $T=300$ К складають відповідно 69% та 31%.

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. Студеняк І.П., Краньчец М. Процеси розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. – Ужгород: Говерла, 2007. – 208 с.

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. Orliukas A.F., Kezionis A., Kazakevicius E. Impedance spectroscopy of solid electrolytes in the radio frequency range // *Solid State Ionics* – 2005. – Vol. 176. – P. 2037-2043.
5. 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.
6. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids // *Phys. Rev.* – 1953. – Vol. 92. – P. 1324–1326.
7. Kurik M.V. Urbach rule (Review) // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 1971. – Vol. 8, №1. – P.9-30.
8. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V., Azhnyuk Yu.M., Desnica D.I., Borets O.M., Voroshilov Yu.V. Fundamental optical absorption edge and exciton-phonon interaction in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ superionic ferroelastic // *Mat. Sci. & Engin.* – 1998. – Vol.B52. – P.202-207.
9. Dow J.D., Redfield D. Toward a unified theory of Urbach's rule and exponential absorption edge // *Phys. Rev. B* – 1972. – Vol.5. – P. 594-610.
10. Samuel L., Brada Y., Burger A., Roth M. Urbach rule in mixed single crystals of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ // *Phys. Rev. B* – 1987. – Vol. 36. – P. 1168-1173.
11. 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.
12. 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. – P. 1958–1963.
13. Cody G.D., Tiedje T., Abeles B., Brooks B., Goldstein Y. Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon // *Phys. Rev. Letters* – 1981. – Vol.47. – P. 1480–1483.
14. Grein C.H., John S. Effects of acoustic- and optical-phonon sidebands on the fundamental optical-absorption edge in crystals and disordered semiconductors // *Phys. Rev. B* – 1990. – Vol.41. – P.7641-7646.
15. 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. – P. 807–817.

Стаття надійшла до редакції 19.04.2013

V.V. Bilanchuk¹, Y.Y. Rati¹, I.P. Studenyak¹, J. Banys²

¹Uzhhorod National University, Pidhirna Str. 46, 88000, Uzhhorod

²Vilnius University, Saulėtekio al. 9, LT-2040 Vilnius, Lithuania

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ABSORPTION EDGE IN $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ CRYSTALS

Experimental results of frequency and temperature studies of electrical conductivity in $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ superionic crystal in frequency range of $1.0 \cdot 10^6 - 1.2 \cdot 10^9$ Hz and temperature interval of 100-300 K are discussed. It is shown that in the temperature interval 77–300 K the optical absorption edge has an exponential shape, the temperature behave of which is described by the Urbach rule. It should be noted that the temperature dependences of such parameters of Urbach absorption edge as optical pseudogap and Urbach energy are well described in the framework of the Einstein model.

Keywords: superionic crystal, electrical conductivity, absorption edge, Urbach rule, optical pseudogap.

В.В. Биланчук¹, И.И. Рати¹, И.П. Студеняк¹, Ю. Банис²

¹Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

²Вильнюсский университет, Литва, LT-2040, Вильнюс, аллея Саулетико, 9

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

В работе приведены результаты экспериментальных исследований частотного и температурного поведения электропроводности суперионного кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ в частотном диапазоне $1.0 \cdot 10^6 - 1.2 \cdot 10^9$ Гц и температурном интервале 100-300 К. Результаты исследований спектральных зависимостей коэффициента поглощения показали, что в интервале температур 77-300 К край поглощения имеет экспоненциальную форму, а его температурное поведение описывается правилом Урбаха. Установлено, что температурные зависимости таких параметров урбаховского края поглощения как оптическая псевдощель и урбаховская энергия описываются в рамках модели Эйнштейна.

Ключевые слова: суперионный кристалл, электропроводность, край поглощения, правило Урбаха, оптическая псевдощель.