

Спектр поглощения и экситоны в тонких пленках твердого электролита $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$

© В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, О.Н. Юнакова

Харьковский государственный университет,
310077 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 11 июня 1997 г.)

Исследован спектр поглощения тонких синтезированных на кристаллических подложках NaCl пленок суперионного проводника $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$. Показано, что электронные и экситонные возбуждения в интервале 3–6 eV связаны с оптическими переходами в CuHal-подрешетке соединения, а край фундаментальной полосы определяется оптическими переходами в Cu(II)Hal-подрешетке. Установлено, что большая ширина запрещенной зоны соединения ($E_g = 3.86$ eV) по сравнению с E_g в CuCl и CuI определяется меньшим числом ионов Cu во второй координационной сфере. В температурной зависимости спектрального положения и полуширины низкочастотной экситонной полосы обнаружены особенности, связанные с фазовыми переходами $\gamma \rightarrow \beta$ ($T_{c1} = 170$ K) и $\beta \rightarrow \alpha$ ($T_{c2} = 220$ K) и с разупорядочением катионной подрешетки соединения при переходе в суперионное состояние.

Суперионный проводник $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ кристаллизуется в решетку, изоструктурную RbAg_4I_5 , имеет четыре молекулы в элементарной ячейке с периодом 10.03 \AA [1]; 16 ионов Cu^+ распределены по 56 тетраэдрическим пустотам и являются основными носителями тока в ионной проводимости. Рекордно высокая ионная проводимость твердого электролита при комнатной температуре ($\sigma \approx 0.45 \text{ \Omega}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) стимулировала ряд работ по изучению электропроводности и других физических свойств соединения в широком температурном интервале [2–6]. Установлено, в частности, существование двух фазовых переходов $\gamma \rightarrow \beta$ ($T_{c1} = 170$ K) и $\beta \rightarrow \alpha$ ($T_{c2} = 220$ K), сходных с таковыми в RbAg_4I_5 , причем первый из них соответствует переходу из диэлектрической в суперионную фазу. Фазовые переходы проявляются в изломе температурных зависимостей электропроводности [1,3], аномалиях теплоемкости [6], в температурной зависимости интегральной интенсивности люминесценции [7]. Электрический спектр поглощения $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$, насколько нам известно, не изучался. В то же время в работах [8,9], проведенных на сходных соединениях, установлено, что переход в суперионное состояние сопровождается значительным изменением характеристик низкочастотных экситонных полос, вызванным фазовыми переходами и рассеянием экситонов на созданных дефектами Френкеля флуктуациях внутреннего электрического поля.

Целью настоящей работы является изучение спектра поглощения тонких пленок $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ в области фундаментальной полосы и температурном интервале, включающем фазовые переходы. Большой интерес представляет изучение влияния фазовых переходов на основные характеристики (спектральное положение, полуширину и др.) экситонных полос соединения.

1. Эксперимент

Для приготовления тонких пленок соединения использовалась исходная смесь химически чистых порошков RbI, CuI и CuCl в заданном стехиометрическом составе.

Соединение синтезировалось путем сплавления компонент смеси в вакууме. Тонкие пленки были приготовлены путем термического вакуумного осаждения сплава на подогретые до 100°C кристаллические подложки NaCl. Выбор подложек и их температуры определялся возможностью приготовления структурно совершенных пленок (эпитаксиальное наращивание), а также возможностью изучения спектров поглощения в УФ-области. Контроль структурного совершенства пленок проводился непосредственно по спектрам поглощения пленок при азотной температуре. Отклонение от стехиометрического состава или приготовление пленок путем испарения смеси порошков приводят к размытым спектрам поглощения. В то же время в спектрах поглощения пленок, приготовленных испарением сплава на NaCl-подложки, наблюдаются сравнительно узкие экситонные полосы. Измерения спектров пропускания пленок проводилось в интервале 3–6 eV и температурном интервале 90–293 K в вакуумном оптическом криостате, сочлененным со спектрофотометром СФ-46. Толщина пленок определялась методом Толанского (пленка, осажденная на стеклянную подложку).

Для определения параметров экситонных полос использовалась компьютерная обработка спектров поглощения с учетом френелевских потерь на границах пленка–воздух и пленка–подложка и интерференции света в пленке. Детали обработки спектра изложены в [10]. Экситонная полоса аппроксимировалась симметричным смешанным гауссовым и лоренцовым контуром.

2. Результаты измерений и их обсуждение

На низкочастотном крае собственной полосы поглощения (рис. 1, а) отчетливо выделяется экситонная полоса с максимумом при 3.785 eV. Далее на фоне междузонного поглощения, возрастающего с ростом энергии фотонов, наблюдается ряд ступенек, спектральное положение ко-

Положение ступенек (в eV) в спектрах поглощения пленок

Соединение	E_{A_1}	$E_{A'_1}$	E_{B_1}	$E_{B'_1}$	E_{B_2}	$E_{B'_2}$	E_{C_1}	E_{C_2}
$\text{RbAg}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$	3.735	3.795	4.05	4.24	4.36	4.52	5.04	5.72
RbAg_4I_5	3.345		3.74		4.1		4.5	
CuI	3.056 ($Z_{1,2}$)		3.709 (Z_3)					
CuCl	3.23 (Z_3)		3.29 ($Z_{1,2}$)					

торых приведено в таблице. В интервале 5–6 eV наблюдаются широкие S -полосы при 5.0 и 5.9 eV, соответствующие, по-видимому, междузонным переходам между центрами валентных зон и зоны проводимости.

Для интерпретации спектра поглощения $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ в измеренном интервале 3–6 eV целесообразно сравнить спектр соединения со спектрам близких бинарных соединений CuCl и CuI и спектром поглощения изоструктурного соединения RbAg_4I_5 [11] (рис. 1, *b*). Бинарные соединения CuCl и CuI формируются в решетку типа сфалерита с тетраэдрической связью между ионами Cu^+ и Hal^- . Междузонное поглощение в соединениях в интервале 3–6 eV соответствует переходам между валентной зоной, сформированной $3d$ -состояниями Cu и $4p(5p)$ -состояниями Cl(I) , и $4s(\text{Cu})$ -зоной проводимости [12]. На краю поглощения наблюдаются экситонные полосы $Z_{1,2}$ и Z_3 , свидетельствующие о спин-орбитальном расщеплении валентной зоны. Спектр междузонного поглощения в $\text{CuI}(\text{CuCl})$ имеет максимум при 4.8 eV (6.3 eV), соответствующий переходам $\Lambda_3 - \Lambda_1$ между центрами зон; между экситонными полосами и указанными максимумами никаких особенностей в спектре CuCl и CuI не наблюдается.

Поскольку в $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ ионы Cu^+ также расположены в тетраэдрах, состоящих из ионов Cl^- и I^- [1], мы предполагаем, что спектр поглощения в этом соединении в интервале 3.5–6 eV также соответствует экситонным возбуждениям в CuHal -подрешетке и междузонным переходам между валентной зоной, сформированной $3d$ -состояниями Cu и $4p(5p)$ -состояниями Cl(I) , и $4s(\text{Cu})$ -зоной проводимости. Но в отличие от CuI и CuCl спектр поглощения $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ имеет более сложную структуру и низкочастотная A_1 -полоса смещена на 0.6 eV в сторону высоких частот относительно среднего положения экситонных полос в CuI и CuCl .

В то же время структура спектра соединения сходна по многим чертам со структурой спектра поглощения RbAg_4I_5 (рис. 1, *b*). В тройном соединении, так же как и в $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$, наблюдается ряд полос на фоне междузонного поглощения, т.е. спектр RbAg_4I_5 более сложен, чем спектр близкого соединения $\gamma\text{-AgI}$ [13], и низкочастотная экситонная полоса в RbAg_4I_5 при 3.4 eV смещена относительно таковой в $\gamma\text{-AgI}$ (2.92 eV) на 0.42 eV в сторону высоких частот.

Сходство спектров двух соединений определяется сходством их кристаллических решеток. Из данных [1] следует, что 16 ионов Cu неравномерно распределены по тетраэдрическим пустотам и разбиваются на три группы:

Cu(II) , Cu(III) и Cu(C) . В группах II и III содержится 8.14 и 7.06 ионов на 24 места, в группе C — 1.06 иона на 8 мест. Аналогичные группы существуют в $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, где содержатся 9.38, 5.5 и 0.88 ионов Ag в группах Ag(II) , Ag(III) и Ag(C) соответственно. В бинарных соединениях CuCl и CuI ионами Cu занята половина тетраэдрических пустот, т.е. число ионов Cu во второй координационной сфере равно $M = 12$. Наличием различных групп в CuHal - и AgI -подрешетках суперионных проводников, по-видимому, можно объяснить более сложный характер электронного спектра этих соединений. Сдвиг экситонных A_1 -полос в сторону высоких частот по отношению к полосам в CuCl , CuI и $\gamma\text{-AgI}$ свидетельствует о сокращении ширины разрешенных v - и c -зон, примыкающих к запрещенному промежутку. Сокращение ширины зон, по-видимому, связано с меньшим числом M во второй координационной сфере в $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ и RbAg_4I_5 .

Для оценки суммарной ширины разрешенных зон, примыкающих к запрещенному промежутку, следует знать ширину запрещенной зоны E_g и энергию оптического перехода между центрами зон E_0 , так как

$$\Delta E = \Delta E_v + \Delta E_c = 2(E_0 - E_g). \quad (1)$$

Для определения E_g в $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ мы отделили A_1 -полосу от края междузонного поглощения. Оценка по точке перегиба $D(E)$ дает $E_g = 3.86 \pm 0.02$ eV. Для CuCl и CuI $E_g = 3.40$ и 3.11 eV соответственно [12]. Поскольку в группах II и III каждый ион Cu окружен двумя ионами Cl и I [1], найденное значение E_g сопоставим со средним значением $\bar{E}_g = 3.25$ eV для гипотетического твердого раствора $\text{Cu(II)}_{0.5}$ (твердые растворы CuCl и CuI отсутствуют), для этого же соединения $\bar{E}_0 = 0.5(6.3 + 4.8)$ eV = 5.55 eV. Если предположить равенство E_0 для $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ и $\text{Cu(II)}_{0.5}$, то на основании (1) $\Delta E_1 = 3.38$ eV и $\Delta E_2 = 4.1$ eV соответственно.

В приближении метода сильной связи суммарная ширина разрешенных зон пропорциональна сумме резонансных интегралов J_c и J_v , построенных на волновых функциях соседних эквивалентных ионов для состояний в зоне проводимости и валентной зоне, и координационному числу M . При равенстве J_c и J_v для двух соединений

$$(\Delta E_1 / \Delta E_2) = (M_1 / M_2). \quad (2)$$

Используя найденные значения ΔE и координационное число $M_2 = 12$ для $\text{Cu(II)}_{0.5}$, находим $M_1 = 8.8$.

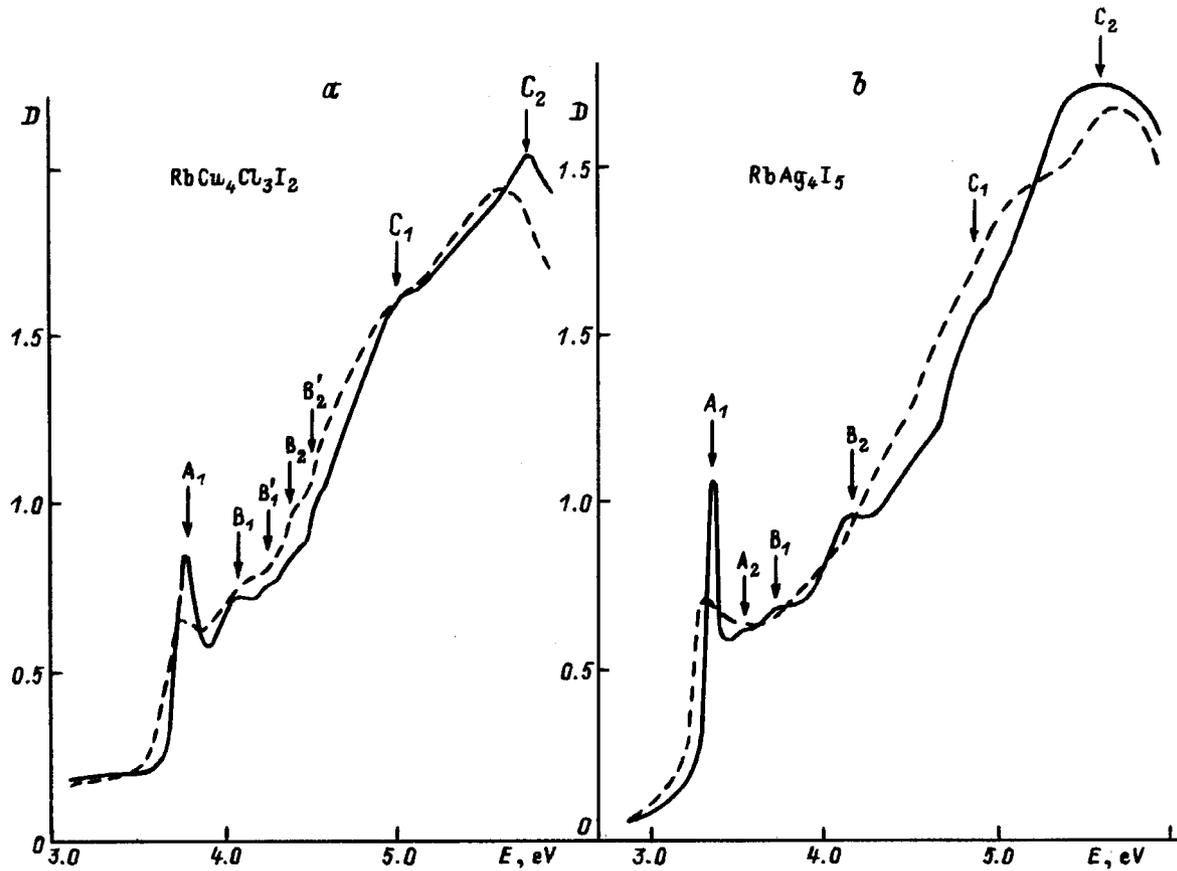


Рис. 1. Спектр поглощения тонких пленок $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ (a) и RbAg_4I_5 (b) при $T = 90$ (сплошная кривая) и 290 К (штриховая кривая).

Эта величина выше $M_1 = 8.14$, определенной по рентгеноструктурным данным [1] для группы Cu(II) . Однако если учесть ошибку в определении последней величины (0.48 [1]), ошибки в определении ΔE по спектроскопической оценке E_g и E_0 , а также возможное различие в величинах M_1 для диэлектрической (γ) и суперионной (α) фаз, то можно считать, что между значениями M_1 , найденными двумя способами, имеется удовлетворительное согласие. Близкие между собой значения M_1 (9.2 и 9.4) были получены также для RbAg_4I_5 [14]. Из приведенных оценок ΔE_1 и M_1 можно сделать следующие выводы: 1) увеличение E_g в исследуемом соединении по сравнению с E_g в CuCl и CuI объясняется меньшим значением координационного числа M ; 2) край поглощения в $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ соответствует электронным и экситонным возбуждениям в подрешетке, содержащей ионы Cu(II) ; 3) сходная оценка M_1 проведена для подрешетки, содержащей ионы Cu(III) . Учитывая энергетический интервал между A_1 - и B_1 -экситонными полосами (0.29 eV), находим, что B_1 -полоса примыкает к краю междузонных переходов, расположенных при 4.15 eV. Отсюда $\Delta E_1 = 2.8$ eV, и на основании (2) $M_1 = 7.3$, что близко к $M_1 = 7.06$ по [1].

Интерпретация более высокочастотных особенностей в спектре $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ затруднительна. Следует отметить

большее число особенностей в спектре этого соединения, чем в RbAg_4I_5 . Возможной причиной этого является пониженная симметрия тетраэдров в группах Cu(II) и Cu(III) (тетраэдры $(\text{CuCl}_2\text{I}_2)^{3-}$), приводящая к дополнительному расщеплению состояний в валентной зоне.

Для исследования температурной зависимости параметров низкочастотной A_1 -полосы нами более тщательно измерялся спектр поглощения в районе 3.5 – 4.0 eV в 21 температурной точке в интервале температур 90 – 290 К. В результате компьютерной обработки спектров $D(E)$ были определены спектральное положение E_m и полуширина Γ полосы, а также ее сила осциллятора и доля гауссовой составляющей в общем контуре. Измерения при азотной температуре (рис. 1, a) показали, что A_1 -полоса неэлементарна и состоит из двух перекрывающихся полос: полосы при 3.795 eV и более слабой при 3.735 eV. Однако при повышении температуры полосы не разрешаются, в связи с чем A_1 -полоса аппроксимировалась одним симметричным контуром. Из результатов обработки следует (рис. 2, a), что в интервале температур 90 – 170 К наблюдается низкочастотный сдвиг полосы, величина $dE_m/dT = 2.5 \cdot 10^{-4}$ eV/K типична по порядку для многих сходных соединений и определяется экситон-фононным взаимодействием. В районе фазового $\gamma \rightarrow \beta$ -перехода ($T_{c1} = 170$ К) в небольшом температур-

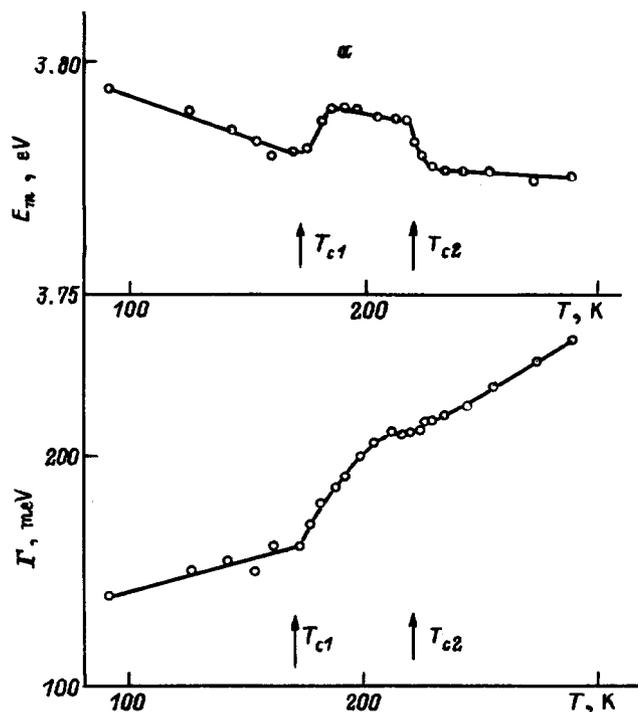


Рис. 2. Температурная зависимость спектрального положения E_m (а) и полуширины Γ (б) A_1 -экситонной полосы в $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$.

ном интервале около 15 К наблюдается высокочастотный сдвиг A_1 -полосы на 14 meV. Аналогичный сдвиг в районе $\gamma \rightarrow \beta$ -перехода наблюдался в RbAg_4I_5 (8 meV [11], 15 meV [9]) и KAg_4I_5 (14 meV [14]). Как показано в [11,14], сдвиг A_1 -полосы связан с увеличением объема при фазовом переходе первого рода. Очевидно, что и для $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ сдвиг является свидетельством фазового перехода первого рода при 170 К, сопровождающегося расширением объема в β -фазе. В районе $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода ($T_{c2} = 220$ К), напротив, наблюдается сдвиг полосы на 12 meV в сторону низких частот. В интервале температур 230–290 К сдвиг экситонной полосы незначителен.

Фазовые переходы определяют также сложную зависимость $\Gamma(T)$ A_1 -полосы. В температурном интервале 90–170 К (γ -фаза) полуширина растет по линейному закону с $d\Gamma/dT = 2.2 \cdot 10^{-4}$ eV/K. В районе температур 170–200 К наблюдается резкий рост Γ от 160 до 200 meV ($d\Gamma/dT = 1.33 \cdot 10^{-3}$ eV/K). Увеличение Γ при переходе в β -фазу, по-видимому, связано с генерацией большого числа дефектов Френкеля, сопровождающейся разупорядочением катионной Cu-подрешетки. Разупорядочение решетки, как показано в [15], приводит к флуктуациям внутреннего электрического поля и дополнительному рассеянию экситонов на флуктуациях поля. Расширение решетки при $\gamma \rightarrow \beta$ -переходе, по-видимому, способствует генерации френкелевских дефектов, так как при этом возрастает вероятность прохождения ионов Cu через грани тетраэдров. В интервале температур 200–230 К величина $d\Gamma/dT$ уменьшается, что коррелирует с низкочастотным сдвигом E_m при T_{c2} и, по-видимому, связано

с уменьшением объема при $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе первого рода. Однако для установления связи этого сдвига с изменением объема требуются дополнительные дилатометрические данные.

При $T > T_{c2}$ (α -фаза) полуширина растет по приблизительно линейному закону, но величина $d\Gamma/dT = 6 \cdot 10^{-4}$ eV/K существенно больше, чем в районе γ -фазы. Рост Γ в районе α -фазы мы связываем с температурной генерацией дефектов Френкеля, т.е. кроме фоновой составляющей в зависимости $\Gamma(T)$ вносит вклад компонента $\Gamma_F(T)$, определяемая рассеянием экситонов на кулоновских флуктуациях. Экситонная полоса в районе α -фазы имеет гауссову форму, поэтому полная полуширина в этом интервале температур $\Gamma = (\Gamma_{\text{ph}}^2 + \Gamma_F^2)^{1/2}$, где Γ_{ph} — вклад в полуширину за счет экситон-фононного взаимодействия. Концентрация дефектов Френкеля подчиняется закону Аррениуса

$$n_F = N \exp(-U_F/kT). \quad (3)$$

Предполагая линейную зависимость Γ_{ph} во всем интервале температур с $d\Gamma_{\text{ph}}/dT = 2.5 \cdot 10^{-4}$ eV/K и пропорциональность Γ_F концентрации дефектов n_F , можно, выделяя Γ_F из полной полуширины, определить по (3) энергию активации U_F дефектов Френкеля в α -фазе. Обработка зависимости $\ln \Gamma_F(T^{-1})$ дает $U_F = 0.065$ eV.

Следует заметить, что между температурными зависимостями полуширины $\Gamma(T)$ и удельной проводимости $\sigma(T)$ имеется некоторая корреляция. В районе $T \approx T_{c1}$ также наблюдается скачок $\sigma(T)$, в районе β -фазы электропроводность растет по экспоненциальному закону с энергией активации $U = 0.18$ eV, в районе α -фазы величина U снижается до 0.15 eV [1]. Однако имеется существенное различие между зависимостями $\Gamma(T)$ и $\sigma(T)$. С одной стороны, это различие определяется вкладом в $\Gamma(T)$ уширения за счет экситон-фононного взаимодействия и неоднородного уширения. С другой стороны, энергия активации электропроводности имеет дополнительное слагаемое, определяющее активационный рост подвижности ионов Cu. По-видимому, последним можно объяснить меньшее значение U_F по сравнению с величиной U , найденной из зависимости $\sigma(T)$ в районе α -фазы.

В заключение отметим, что проведенный анализ спектров поглощения тонких пленок $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ показывает, что край фундаментальной полосы соответствует электронным и экситонным возбуждениям в Cu(II)NaI -подрешетке этого соединения. Меньшим числом ионов Cu во второй координационной сфере объясняется увеличение запрещенного промежутка в этом соединении по сравнению с таковым в CuCl и CuI . В температурной зависимости спектрального положения и полуширины низкочастотной экситонной полосы обнаружены особенности, связанные с фазовыми переходами первого рода ($\gamma \rightarrow \beta$ - и $\beta \rightarrow \alpha$ -переходы) и с разупорядочением катионной подрешетки соединения при переходе из диэлектрической в суперионную фазу.

Список литературы

- [1] S. Geller, J.R. Akridge, S.A. Wilber. Phys. Rev. **B19**, 10, 5396 (1979).
- [2] Е.С. Нимон, А.Л. Львов и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **20**, 4, 670 (1984).
- [3] Zong-yuan Zhao, Li-guan Chen et al. Acta Phys. Sin., **33**, 11, 1556 (1984).
- [4] H. Looser, D. Brinkmann. Sol. Stat. Ion. **17**, 4, 277 (1985).
- [5] Ф.М. Мустафаев, А.С. Аббасов, И.Я. Алиев. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **25**, 11, 1820 (1989).
- [6] T. Atake, H. Kawaji et al. Sol. Stat. Ion., 53–56, Pt. 2c, 1260 (1992).
- [7] М.М. Афанасьев, Г.Б. Венус, О.Г. Громов и др. ФТТ **26**, 10, 2956 (1984).
- [8] И.Х. Акопян, Д.Н. Громов и др. ФТТ **26**, 9, 2628 (1984).
- [9] И.Х. Акопян. Электрохимия **26**, 11, 1495 (1990).
- [10] В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь. Опт. и спектр. **78**, 3, 436 (1995).
- [11] V.K. Miloslavsky, O.N. Yunakova, Sun Tsya-Lin. Funct. Mater. **1**, 1, 51 (1994).
- [12] A. Goldmann. Phys. Stat. Sol. (b) **81**, 1, 9 (1977).
- [13] Р. Галбадрах, В.К. Милославский. УФЖ **39**, 2, 167 (1994).
- [14] В.К. Милославский, Сунь Цзя-Линь. Функц. матер. **2**, 4, 438 (1995).
- [15] И.Х. Акопян, В.Н. Бондарев, Д.Н. Громов, А.Б. Куклов, Б.В. Новиков. ФТТ **29**, 8, 2263 (1987).