

УДК 538.958; 535.372

© 1990

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА RbAg_4I_5 В ОБЛАСТИ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

В. Н. Андреев, А. А. Гурьянов, П. М. Клинггер, Ф. А. Чудновский

Исследована температурная зависимость формы и крутизны края собственного поглощения, а также ширины запрещенной зоны суперионного проводника RbAg_4I_5 в интервале температур 80—350 К. В зависимости $E_g(T)$ отмечены скачки при фазовых переходах 208 К (0.009 эВ) и 121 К (0.013 эВ). Для 300 К измерена спектральная зависимость эффекта Фарадея, рассчитана дисперсия для видимой области спектра, получены значения статической диэлектрической проницаемости и ширины запрещенной зоны. Наличие «хвоста» на краю поглощения RbAg_4I_5 связывается с разупорядоченной катионной подрешеткой серебра.

RbAg_4I_5 — типичный представитель твердых электролитов, характеризующийся структурным разупорядочением подрешетки Ag^+ и высокой ионной проводимостью (~ 0.25 Сим/см при 300 К). Он может находиться в одной из трех фаз: α -фазе при $T > 208$ К, β -фазе при $208 \text{ К} > T > 121$ К, γ -фазе при $T < 121$ К [1]. Фазовые переходы при 208 и 121 К характеризуются скачкообразным изменением электропроводности [2, 3], пиками на температурной зависимости теплоемкости и температурным гистерезисом (1 и 4 К соответственно) [2, 4]. Проводимость в RbAg_4I_5 изучена довольно тщательно, хотя данные несколько расходятся. В [3] зависимость проводимости σ от температуры для поликристаллического материала получена в виде $\sigma T = 4.74 \cdot 10^3 \exp(-0.104/kT)$. Электронная проводимость RbAg_4I_5 составляет 10^{-10} — 10^{-11} Сим/см [2].

Оптическое поглощение в RbAg_4I_5 систематически не изучалось. В этой области насчитывается около десятка работ. Обычно оптические свойства RbAg_4I_5 рассматривались в связи с конкретными задачами, как например, с окраской кристаллов иодом [5], стабильностью материала [6], изучением люминесценции [7]. В работе [5] был измерен и коэффициент преломления по углу Брюстера для двух длин волн в видимой области спектра: 0.63 мкм (1.96) и 0.44 мкм (2.14). Было отмечено также, что при уменьшении температуры край поглощения смещается в коротковолновую область.

В работе [8] описаны спектры поглощения тонких (0.15—0.43 мкм) пленок RbAg_4I_5 и найдено значение ширины запрещенной зоны — 3.39 эВ.

В более ранней работе [9] было найдено значение $E_g \approx 3.3$ эВ и определен температурный коэффициент ширины запрещенной зоны ($-5.2 \cdot 10^{-4}$ при $T < 121$ К и $-10.3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К при $T > 121$ К). Величина запрещенной зоны определялась как энергия, при которой изменение поглощения было максимальным.

В настоящей работе исследована температурная зависимость формы и крутизны края собственного поглощения в RbAg_4I_5 и рассчитана температурная зависимость ширины запрещенной зоны в интервале температур 80—350 К. Из измеренной при 300 К спектральной зависимости эффекта Фарадея получены значения статической диэлектрической проницаемости, ширины запрещенной зоны и дисперсии в видимой области спектра.

Монокристаллы RbAg_4I_5 были выращены изотермическим методом из раствора RbI и AgI в ацетоне и имели величину ионной проводимости 0.3 Сим/см [10]. Образцы вырезались в виде плоскопараллельных пластинок и сошлифовывались до необходимой толщины. Измерения эффекта Фарадея проводились на образцах толщиной 3.0 и 3.7 мм , а измерения края собственного поглощения — на серии из 5 образцов толщиной от 0.03 до 2.4 мм .

2. Эксперимент

Измерения спектров пропускания проводились на спектрофотометре «SPECORD UV-VIS» в диапазоне длин волн 0.377 — 0.665 мкм по однолучевой схеме. Для повышения чувствительности прибора в опорный пучок вставлялись ослабляющие сетки. Образцы помещались в держатель, который закреплялся в специально сконструированном криостате. Поскольку в β - и γ -фазах RbAg_4I_5 имеет место малоугловое рассеяние света на доменах [11, 12], то образец помещался непосредственно перед приемником излучения.

Температура образца измерялась термопарой медь—константан, которая находилась в контакте с поверхностью кристалла. С помощью приставки-нагревателя, закрепленной непосредственно на сосуде Дьюара, температура азотного потока стабилизировалась с точностью 0.1 К в диапазоне 80 — 350 К . Набор образцов указанных выше пластин позволял проводить измерения коэффициента поглощения в диапазоне 1 — 5000 см^{-1} . Измеренный спектральный диапазон составил около 0.2 эВ в α -фазе, около 0.15 эВ в β -фазе и около 0.06 эВ в γ -фазе. Измерения спектральной зависимости эффекта Фарадея проводились по мостовой схеме. В качестве поляризатора использовалась призма Глана, в качестве анализатора — призма Волластона. Величина угла поворота плоскости поляризации света в магнитном поле отсчитывалась по лимбу поляризатора в момент полной компенсации сигнала с точностью 0.5 град. Образец закреплялся между полюсами электромагнита (величина поля 4 кЭ) так, чтобы на него попадал луч, проходящий через канал в магните. В качестве источника света использовались лазеры ЛГ-38 (0.63 мкм) и ЛГ-106 (0.53 и 0.48 мкм), а также лампа накаливания (8 В , 20 Вт) с набором интерференционных фильтров для видимой области спектра. Выбранная мостовая схема измерений позволяла компенсировать пумы, связанные с флуктуациями источника.

3. Обработка результатов измерений

Коэффициент поглощения вычислялся по измеренным значениям коэффициента пропускания T и толщины образца d . Отражение света от граней образца учитывалось по формуле $R=(n-1)/(n+1)$ исходя из соотношения $n \gg k$ (k — мнимая часть комплексного показателя преломления) даже вблизи края. Была использована зависимость коэффициента преломления от длины волны, рассчитанная из спектральной зависимости эффекта Фарадея. Вычисление коэффициента поглощения проводилось с учетом многократного отражения света от граней образца исходя из формулы

$$T = (1 - R^2 e^{-\alpha d}) / (1 - R^2 e^{-2\alpha d}), \quad (1)$$

откуда

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

Далее вклад в оптическую плотность поглощения света отделялся от вклада рассеяния на неоднородностях, возникающих при механической обработке образцов. Предполагалось, что в общем случае зависимость

вызываемого рассеянием коэффициента экстинкции зависит от длины волны по эмпирической формуле $\alpha_p = a + b/\lambda^4$ [13] (здесь член b/λ^4 обычно называется рэлеевским рассеянием на флуктуациях плотности и анизотропии). Поэтому для выделения рассеяния полученный экспериментально спектр аппроксимировался функцией вида $\alpha_p = a + b/\lambda^4$.

Выбор участка аппроксимации и вычисление коэффициентов a и b проводились методом наименьших квадратов. После аппроксимации линейный (в координатах λ^{-4}) участок, соответствующий рэлеевскому рассеянию, экстраполировался в коротковолновую область и значения $\alpha_p \sim 1/\lambda^4$ на этом участке вычитались из экспериментальных значений $\alpha_{\text{эсп}}$. Получившаяся зависимость определяется только поглощением света в результате межзонных переходов.

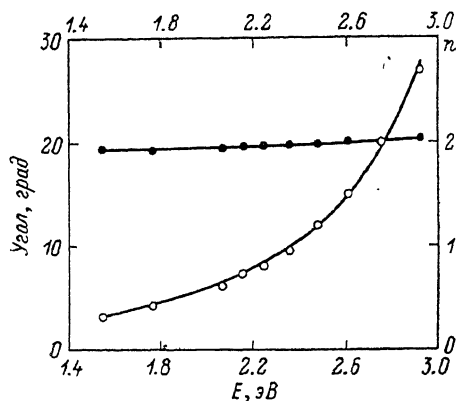


Рис. 1.

a — зависимость угла поворота плоскости поляризации света в магнитном поле (эффект Фарадея) в RbAg_4I_5 (300 К, $H=4$ кЭ, $d=3$ мм). Точки — эксперимент, линия — аппроксимация по формуле (3); b — дисперсия показателя преломления RbAg_4I_5 (300 К).

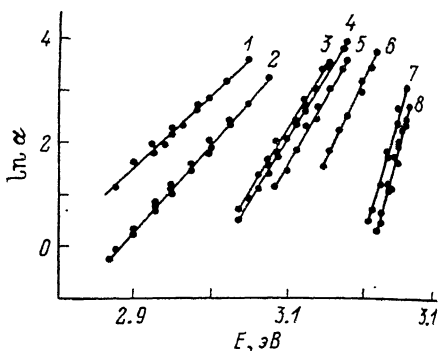


Рис. 2. Спектральная зависимость края поглощения RbAg_4I_5 при $T=328$ (1), 295 (2), 216 (3), 204 (4), 193 (5), 139 (6), 116 (7), 98 К (8).

Точки — эксперимент, линия — аппроксимация по формуле (4).

Экспериментальная спектральная зависимость магнитного вращения плоскости поляризации аппроксимировалась функцией вида

$$\theta = A \frac{[1/x_- + 1/x_+ - 2/x_0]}{[\epsilon_0 + (2x_0 - x_+ - x_-)]^{1/2}}, \quad (3)$$

описывающей вклад межзонных переходов в эффект Фарадея [14], где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость; $x_0 \sim \sqrt{2m^*E_g}$, $x_{\pm} \sim \sqrt{2m^*(E_g \pm \hbar\omega)}$ — частотно-независимые коэффициенты, связанные с особенностями электронного спектра веществ.

4. Результаты

На рис. 1, a показаны полученная экспериментально спектральная зависимость эффекта Фарадея при комнатной температуре и ее аппроксимация по формуле (3), а на рис. 1, b — рассчитанная из (3) дисперсия и ее аппроксимация прямой в диапазоне 1.5—3.0 эВ. Значения показателя преломления для длин волн 0.44 и 0.63 мкм и ширина запрещенной зоны E_g удовлетворительно совпадают с данными работ [5, 8, 9]. Это позволило использовать их при расчете края поглощения.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения в полулогарифмическом масштабе, рассчитанные по описанной выше методике. Видно, что для всех температур, при которых проводились измерения, как в α -фазе, так и β - и γ -фазах RbAg_4I_5 они хорошо аппроксимируются прямыми. Видно также, что с уменьшением температуры крутизна края увеличивается и он сдвигается в коротковолновую

область. Коэффициент поглощения на измеренных в каждой фазе спектральных интервалах изменяется примерно на 3 порядка.

Аппроксимация зависимостей (рис. 2) экспоненциальной функцией приводит к следующей формуле:

$$\alpha = \alpha_m \exp [-(E_g - h\omega)/\bar{W}], \quad (4)$$

где α_m — предэкспоненциальный множитель; \bar{W} — параметр, изменяющийся с температурой и не зависящий от частоты. Соотношение (4) представляет собой хорошо известную формулу, получившую название закона Урбаха. Оно было установлено впервые эмпирическим путем в работе [15] и неоднократно наблюдалось в разных материалах и условиях эксперимента [16]. Основной параметр закона Урбаха \bar{W} , вообще говоря, практически не зависит от температуры T при низких $T \ll T_0$ ($\bar{W}(T) \simeq \bar{W}(0) \equiv W_0 (\neq 0)$), но практически линейно растет с ростом T при высоких $T > T_0$. Однако граничная температура T_0 различна для различных материалов, как и значение \bar{W}_0 . Так, согласно [17], в легированных материалах \bar{W}_0 растет с ростом концентрации примеси и этого следует ожидать и для T_0 . В достаточно совершенных кристаллах T_0 скорее определяется характерной частотой фононов (дебаевской частотой и т. п.). В дефектных материалах рост \bar{W} с ростом T может определяться не только ростом равновесного числа фононов (как это имеет место в совершенном кристалле), но и ростом числа структурных дефектов. В целом наличие «хвоста» края поглощения, описываемого законом Урбаха, характерно даже для некоторых достаточно совершенных кристаллов, но главным образом для аморфных и стеклообразных полупроводников, а также неупорядоченных кристаллических материалов, имеющих дефектную структуру. По-видимому, именно этот последний случай имеет место в RbAg_4I_5 . Действительно, согласно [1, 8] в α -фазе ($T > 209$ К) кристаллическая решетка RbAg_4I_5 — кубическая, элементарная ячейка — содержит 4 формульные единицы (40 ионов). Для 16 ионов серебра имеется 56 позиций (3 набора — 8-кратный и два 24-кратных). Поэтому практически при любом распределении ионов серебра α -фаза неупорядочена. β -Фаза является ромбоэдрической и получается из α -фазы в результате одноосного сжатия вдоль одной из четырех пространственных диагоналей куба, что должно приводить при переходе $\alpha \rightarrow \beta$ к двойникованию и образованию доменной структуры, которая и наблюдалась в [11]. В β -фазе для ионов серебра имеется уже 10 наборов неэквивалентных позиций и она также является неупорядоченной, хотя и отличается от α -фазы «тенденцией к меньшему разупорядочению» [18]. Поскольку при переходе $\beta \rightarrow \gamma$ суперионная проводимость исчезает, можно было бы предположить, что в γ -фазе структура материала упорядочивается. Однако подтвердить это из исследований структуры не удалось. Более того, в [18] высказано мнение, что и при 90 К γ -фаза не может быть названа упорядоченной. Данные, подтверждающие это предположение, содержатся также в [19, 20]. Вместе с тем очевидно, что неупорядоченность γ -фазы значительно меньше, чем в суперионных фазах.

В связи с изложенным можно предположить, что наблюдаемый урбаховский хвост поглощения в RbAg_4I_5 связан не только с вкладом фононов (как это было бы в достаточно совершенном кристалле), но и с разупорядоченностью катионной подрешетки серебра, которая усиливается с ростом T . Следствием этого и может быть наблюдаемое изменение формы и крутизны края поглощения с ростом температуры.

Параметр в [2], характеризующий «неупорядоченность» \bar{W} или обратный ему параметр G ($G=1/\bar{W}$), — наклон края поглощения в полулוגарифмическом масштабе. На рис. 3 показана зависимость $G(1/T)$, полученная из аппроксимации края поглощения по правилу Урбаха (4). Характер изменения (G уменьшается, \bar{W} увеличивается) при переходе $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ соответствует данным по изменению структуры (она становится более разупорядоченной).

Однако изменение наклона края поглощения посит не скачкообразный (при структурных фазовых переходах), а непрерывный характер, за исключением двух температурных интервалов: $122 \text{ K} < T < 160 \text{ K}$ и $T < 106 \text{ K}$. Различна и скорость изменения наклона края поглощения: в γ -фазе она больше, в α - и β -фазах скорости меньше и практически одинаковы. Если наблюдаемый экспоненциальный подрешеткой серебра, то полученная температурная зависимость $G(T)$ означает, что начиная с γ -фазы при повышении температуры процесс нарастания беспорядка в системе является практически непрерывным в температурном интервале 106–350 К, прерываясь между 122 и 160 К. Такое утверждение, однако, нуждается в экспериментальном подтверждении, исходя из измерений структуры и энергии активации ионной проводимости. Возможно также, что

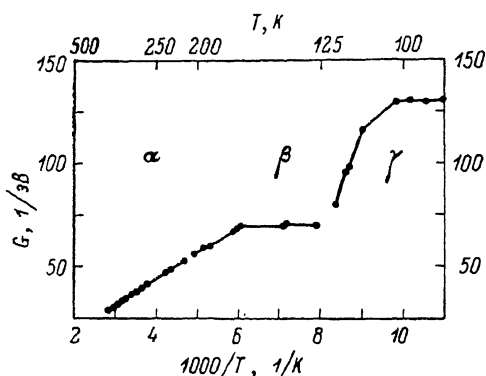


Рис. 3. Зависимость крутизны края поглощения RbAg_4I_5 от температуры.

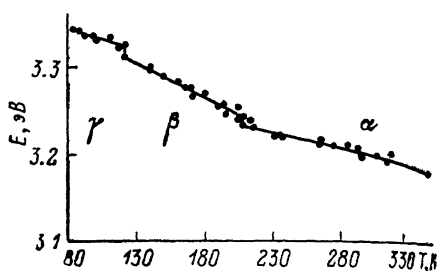


Рис. 4. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны RbAg_4I_5 , рассчитанная по уровню $\alpha=10^5 \text{ см}^{-1}$.

к наблюдаемой температурной зависимости края поглощения имеет отношение и доменная структура, которая имеет место в β - и γ -фазах. Ее размер увеличивается при уменьшении температуры и может удваиваться при переходе $\beta \rightarrow \gamma$. Более того, имеется температурный интервал между переходом $\gamma \rightarrow \beta$ и 140 К, где изменений доменной структуры почти не происходит. Изменение с температурой доменной структуры было отмечено также в [21] по появлению в β -фазе флуктуаций интенсивности света, рассеянного монокристаллом RbAg_4I_5 под углом 90° к направлению падения. Указанные особенности температурного изменения доменной структуры коррелируют с наблюдаемыми особенностями температурного изменения наклона края поглощения.

На рис. 4 показана температурная зависимость ширины запрещенной зоны E_g . Следует отметить, что из-за отсутствия резкого края вопрос об экспериментальном определении ширины запрещенной зоны в неупорядоченном материале усложняется. Как правило, определение E_g носит условный характер. Так, в [8] E_g вычислялась как сумма энергии ионизации экситона и энергии первого экситонного пика, а в [9] за E_g принималась энергия фотона, при которой зависимость поглощения от энергии имеет максимальную крутизну. Иногда для неупорядоченных материалов используется аппроксимация края поглощения при $h\omega > E_g$ формулой $\alpha \sim (h\omega - E_g)^2$ с экстраполяцией ее при $h\omega \rightarrow E_g$ [17]. Нами за ширину запрещенной зоны принималось значение энергии, при котором $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$. Полученное таким образом значение E_g совпало с величиной ширины запрещенной зоны, рассчитанной из спектральной зависимости эффекта Фарадея. Рассчитанная температурная зависимость E_g и ее аппроксимация в α -, β - и γ -фазах прямыми $E_g = E_{g0} - aT$ показана на рис. 4. При обоих фазовых переходах обнаруживаются скачки ширины запрещенной зоны: 0.013 эВ при переходе $\beta \rightarrow \gamma$ и 0.009 эВ при переходе $\alpha \rightarrow \beta$ с ошибкой не более 30%. Существование скачков в зависимости $E_g(T)$ может

служить отражением того, что оба перехода являются переходами первого рода.

В заключение авторы выражают благодарность И. А. Меркулову за обсуждение результатов и В. Г. Гоффману за предоставление образцов.

Список литературы

- [1] Geller S. // Science. 1967. V. 157. P. 310.
- [2] Укше Е. А., Букуя Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.
- [3] Owens B. B., Argue G. R. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 898.
- [4] Андреев В. Н., Гоффман В. Г., Гурьянов А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 3. С. 61.
- [5] Андреев В. Н., Гоффман В. Г. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 3480.
- [6] Chandra S., Monabeu V. K. // Appl. Phys. 1975. V. 8. P. 576.
- [7] Афанасьев М. М., Гоффман В. Г., Компан М. Е. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 5. С. 1540.
- [8] Radhakrishna S., Hariharan K., Jagadeesh M. S. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 7. P. 4883.
- [9] Bauer R. S., Huberman V. A. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 3344.
- [10] Тиликс Ю. Е., Гоффман В. Г., Луговойской В. К., Укше Е. А. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 922.
- [11] Андреев В. Н., Гоффман В. Г., Гурьянов А. А., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2636.
- [12] Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973.
- [13] Поль Р. В. Оптика и атомная физика. М.: Наука, 1966.
- [14] Аронов А. Г., Иоселевич А. С. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 3480.
- [15] Urbah F. // Phys. Rev. 1953. V. 92. P. 1324.
- [16] Kurik M. V. // Phys. St. Sol. Ser. A. 1971. V. 8. P. 9.
- [17] Бонч-Бруевич В. Л. // УФН. 1983. Т. 140. № 4. С. 583—637.
- [18] Geller S. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 10. P. 4345.
- [19] Johnston W. V., Wickersich H., Lindberg G. W. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 9. P. 3739—3747.
- [20] Pasternak M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 1. P. 82—87.
- [21] Andreev V. N., Shudnovskii F. A., Guruyanov A. A. // Intern. Simp. on Systems with the Fast Ionis Transport. Bratislava, 1985. P. 153—154.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
10 января 1990 г.