

Влияние примеси меди на спектр поглощения тонких пленок суперионных проводников $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$)

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

Харьковский национальный университет,
61077 Харьков, Украина

* Харьковский национальный университет радиоэлектроники,
61166 Харьков, Украина

E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua,
Olga.N.Yunakova@univer.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 29 марта 2005 г.)

Исследован спектр поглощения тонких пленок твердых электролитов $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$) с примесью меди ($0 \leq x \leq 0.15$) в области спектра 2–6 eV при 90 и 290 К. Установлено, что критическая концентрация примеси Cu $x_{\text{crit}} = 0.05$: при $x \leq 0.05$ образуются твердые растворы $M\text{Ag}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ и пленки устойчивы по структуре спектра. При $x > 0.05$ в пленках выделяются отдельные фазы — $M\text{Ag}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$, $M_2\text{AgI}_3$.

PACS: 78.40.Na, 73.90.+f

Соединения $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$) относятся к классическим твердым электролитам с высокой ионной проводимостью при комнатной температуре. Поиск более дешевых электролитов стимулировал работы по получению и исследованию медьсодержащих твердых электролитов с кристаллической структурой типа RbAg_4I_5 . В системе $(\text{RbI})_{1-x}(\text{CuI})_x$ соединение RbCu_4I_5 не образуется, при $x = 0.66$ кристаллизуется соединение RbCu_2I_3 , при $x = 0.4$ $\text{Rb}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ [1]. В системе $(\text{KI})_{1-x}(\text{CuI})_x$ установлено одно соединение KCu_4I_5 , $x = 0.8$, устойчивое в интервале температур 257°–332°С [1]. В этом интервале температур KCu_4I_5 обладает высокой ионной проводимостью $\sigma = 0.5\text{--}1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [2], при комнатной температуре проводимость KCu_4I_5 существенно ниже $\sigma \sim 1.5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [3,4].

Влияние примеси меди на электропроводность RbAg_4I_5 в массивных образцах исследовалось в [5], в тонких пленках — в [6]. Согласно [5,6], при малых концентрациях меди ($x < 0.3$) образуются твердые растворы $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$. В [5] отмечается стабильность твердых растворов при $x < 0.3$ и их высокая проводимость, близкая к проводимости RbAg_4I_5 . В [6], напротив, проводимость тонких пленок $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ близка к σ RbAg_4I_5 только при $x < 0.04$, с ростом x проводимость уменьшается от $0.31 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x = 0.04$) до $0.13 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x = 0.3$). В [6] измерялся также спектр поглощения тонких пленок $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ в области прозрачности и края собственной полосы поглощения при комнатной температуре, авторы отмечают сходство спектров $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ и RbAg_4I_5 . УФ спектры поглощения тонких пленок $M\text{Ag}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$) не исследовались.

В то же время в [7,8] установлено, что введение примесей редкоземельных металлов (Sm, Yb) в AgI -подрешетку RbAg_4I_5 приводит к существенному изменению фундаментального спектра поглощения и

появлению дополнительных полос поглощения в области прозрачности соединения. Учитывая локализацию экситонных и электронных возбуждений в AgI -подрешетке соединений [9,10], следует ожидать, что примесь ионов Cu также окажет влияние на спектр поглощения $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$). Получение тонких пленок твердых электролитов $M\text{Ag}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ и исследование их спектров представляет интерес не только в связи с их возможным применением, но также для изучения влияния примесей на экситонные состояния соединений.

В настоящей работе исследуются влияние малых концентраций меди ($0 < x \leq 0.15$) на электронный спектр поглощения и стабильность тонких пленок $M\text{Ag}_4\text{I}_5$.

1. Эксперимент

Тонкие пленки $M\text{Ag}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ ($0 \leq x \leq 0.15$) приготавливались путем испарения в вакууме смеси чистых порошков MI ($M = \text{K}, \text{Rb}$), AgI и CuI заданного молярного состава на кварцевые подложки. Для получения соединений $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ состав смеси $(MI)_{1-x}(\text{AgI})_x$ брался с небольшим избытком AgI ($x = 0.83$), так как при испарении стехиометрического состава $x = 0.8$ в спектрах поглощения $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ появляется интенсивная полоса поглощения при 4.4 eV, соответствующая экситонному поглощению в $M_2\text{AgI}_3$ [11]. Такое же соотношение MI и $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ выдерживалось и при приготовлении тонких пленок $M\text{Ag}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$. Смесь порошков предварительно расплавлялась под экраном в вакууме и с большой скоростью $v \approx 300 \text{ \AA}/\text{s}$ испарялась на подложку.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 2–6 eV при 90 и 290 К. Толщина пленок определялась методом линий равного хроматического порядка.

2. Спектры поглощения тонких пленок $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_x\text{I}_5$

Спектры поглощения тонких пленок $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_x\text{I}_5$ ($0 \leq x \leq 0.15$) подобны по структуре спектра и близки по положению основных полос поглощения (рис. 1). В спектре поглощения пленок RbAg_4I_5 ($x = 0$) наблюдается интенсивная длинноволновая A_1 -полоса при 3.345 eV ($T = 90$ K), после отделения A_1 -полосы на длинноволновом склоне B_1 -полосы наблюдается уступ при 3.45 eV — A_2 -полоса, B_1 - и B_2 -полосы расположены при 3.74 и 4.1 eV. В более коротковолновой области спектра наблюдаются особенности при 4.4 (A_1^{II} -полоса), 5.06 (B^{II} -полоса) и 5.55 eV (C -полоса). При $x \geq 0.1$ в спектрах поглощения появляется дополнительная полоса поглощения при 2.84 eV ($Z_{1,2}$ -полоса), а A_1 -полоса расщепляется на полосы A_1' и A_1'' при 3.345 и 3.51 eV

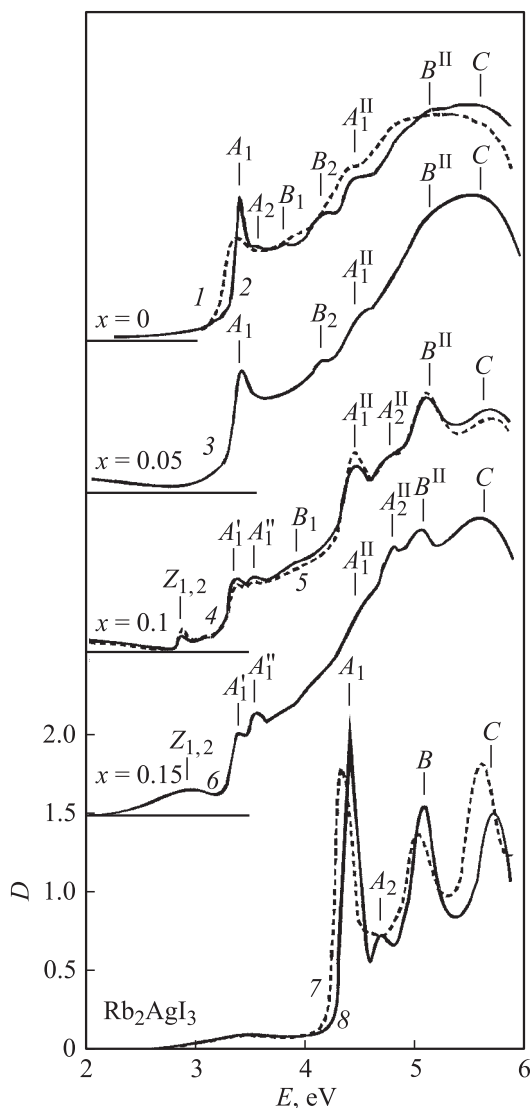


Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_x\text{I}_5$: 1 — $x = 0$ (290 K), 2 — 0 (90 K), 3 — 0.05 (90 K), 4 — 0.1 (90 K), 5 — 0.1 (90 K) через 24 часа, 6 — $x = 0.15$ (90 K); Rb_2AgI_3 : 7 — 290, 8 — 90 K.

соответственно. Более подробно на изменениях в спектре тонких пленок $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_x\text{I}_5$ $x \geq 0.1$ остановимся далее.

Для анализа наблюдаемых спектров целесообразно сравнить их со спектрами всех соединений, которые могут кристаллизоваться при испарении смеси $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_x\text{I}_5$. Согласно фазовой диаграмме [1], в системе $(\text{RbI})_{1-x}(\text{AgI})_x$ кроме соединения RbAg_4I_5 ($x = 0.8$) кристаллизуется соединение Rb_2AgI_3 ($x = 0.33$). В спектре поглощения тонких пленок Rb_2AgI_3 (рис. 1) наблюдаются интенсивная полоса A_1 при 4.38 eV ($T = 90$ K), более слабая полоса A_2 при 4.66 eV, интенсивные полосы B и C при 5.06 и 5.69 eV. По-видимому, слабые особенности при 4.4 и 5.06 eV в спектре поглощения тонких пленок RbAg_4I_5 связаны с примесью в них фазы Rb_2AgI_3 . Подробно спектры поглощения тонких пленок RbAg_4I_5 обсуждались в [9], Rb_2AgI_3 — в [11]. Было установлено, что электронные и экситонные возбуждения в обоих соединениях локализованы в AgI подрешетке, в Rb_2AgI_3 — в цепочках из тетраэдров AgI_4 , ориентированных вдоль оси \mathbf{b} [11]. Сложный характер спектра RbAg_4I_5 обусловлен сложным строением кристаллической решетки соединения. В RbAg_4I_5 16 ионов серебра неравномерно распределены по 56 тетраэдрическим пустотам и разбиваются на три группы $\text{Ag}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{III})$ и $\text{Ag}(\text{C})$ по классификации Геллера [12,13]. В группах (II) и (III) содержатся 9.38 и 5.5 ионов Ag на 24 места, в группе (C) — 0.88 иона на 8 мест [13]. В [9] показано, что наиболее длинноволновая и интенсивная полоса A_1 связана с возбуждением экситонов в подрешетке, содержащей ионы $\text{Ag}(\text{II})$, полосы B — $\text{Ag}(\text{III})$.

Введение малой концентрации меди $x \leq 0.05$ не приводит к заметным изменениям в спектре поглощения. В спектре пленки $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_x\text{I}_5$ ($x = 0.05$) (рис. 1) наблюдаются те же полосы поглощения, что и в RbAg_4I_5 , но полуширина полосы A_1 увеличивается с $\Gamma = 10$ meV при $x = 0$ до $\Gamma = 15$ meV при $x = 0.05$ и далее с ростом x не меняется. Дальнейшее увеличение концентрации Cu приводит к существенным изменениям в спектре $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_x\text{I}_5$ — расщеплению полосы A_1 на полосы A_1' и A_1'' , появлению дополнительной полосы $Z_{1,2}$ в области прозрачности при 2.84 eV, увеличению интенсивности коротковолновых полос поглощения при 4.4, 4.66 и 5.06 eV. Увеличение интенсивности коротковолновых полос поглощения свидетельствует об увеличении в пленке примеси фазы Rb_2AgI_3 . Полоса $Z_{1,2}$ при 2.84 eV по своему положению совпадает с полосой $Z_{1,2}$ в твердых растворах $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ ($0.1 < x < 0.4$). В указанном интервале x твердые растворы имеют решетку типа сфалерита [14]. С ростом температуры полоса $Z_{1,2}$ ослабляется, уширяется и сдвигается в длинноволновую область спектра, что указывает на ее экситонное происхождение. Мы связываем ее с экситонным поглощением в фазе $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$. С ростом x интенсивность полосы $Z_{1,2}$ и коротковолновых полос A_1^{II} , A_2^{II} , B^{II} и C увеличивается, т.е. введение Cu способствует образованию твердых растворов $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ и фазы

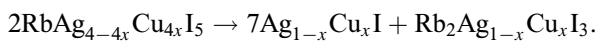
Rb_2AgI_3 , что коррелирует с результатами работы [6]: с ростом x ($x > 0.04$) проводимость тонких пленок $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ уменьшается, по-видимому, из-за увеличения в пленках доли непроводящих фаз $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ и Rb_2AgI_3 . При $x \leq 0.04$ проводимость тонких пленок такая же, как и RbAg_4I_5 [6], что также согласуется с нашими результатами — при $x \leq 0.05$ спектр поглощения тонкой пленки $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ такой же, как и RbAg_4I_5 . В [6] также наблюдалась полоса при 430 nm, соответствующая экситонному поглощению $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$, которую авторы ошибочно приписывают запрещенному внутреннему переходу в свободном Ag^+ .

Незначительная часть меди, по-видимому, растворяется в $\text{Ag}(\text{II})$ подрешетке RbAg_4I_5 . Поскольку полоса A_1 соответствует возбуждению экситонов в $\text{Ag}(\text{II})$ подрешетке [9], а наиболее существенные изменения при $x \geq 0.1$ наблюдаются в районе полосы A_1 (полоса A_1 расщепляется на полосы A'_1 и A''_1), мы предполагаем, что ионы меди замещают ионы Ag в $\text{Ag}(\text{II})$ подрешетке, чему способствует близость ионных радиусов $r_{\text{Cu}} = 1.01 \text{ \AA}$ (по другим данным, $r_{\text{Cu}} = 0.8 \text{ \AA}$) и серебра $r_{\text{Ag}} = 1.13 \text{ \AA}$ ($r_{\text{Rb}} = 1.49 \text{ \AA}$) [15]. Для катионных мест $\text{Ag}(\text{II})$ все четыре грани иодного тетраэдра обращены к ионам Ag^+ [13] и внедрение в решетку иона Cu^+ меньшего радиуса вызывает сжатие в окрестности Cu^+ . По-видимому, возникающие при этом локальные напряжения в решетке приводят к снятию вырождения верхней валентной зоны и расщеплению ее на две подзоны. Переходу из этих подзон в зону проводимости и соответствуют полосы A'_1 и A''_1 .

Следует отметить, что в спектрах поглощения тонких пленок $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ не проявляются полосы, соответствующие поглощению в RbCu_2I_3 (4.02, 4.18, 4.29 и 4.6 eV [16]), и $\text{Rb}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ (4.35, 4.6 и 4.81 eV [17]), по-видимому, эти соединения не образуются при испарении смеси порошков молярного состава $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$.

Таким образом, твердые растворы $\text{RbAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$ образуются при $x \leq 0.05$, при $x > 0.05$ в тонких пленках кристаллизуются три фазы: RbAg_4I_5 с малой примесью меди, $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ и Rb_2AgI_3 . С ростом x положение и полуширина экситонных полос A'_1 и A''_1 , присущих фазе $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Cu}^+$, не меняются, что подтверждает принадлежность их фазе $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Cu}^+$, а не твердым растворам.

Внедрение ионов меди в решетку RbAg_4I_5 при $x > 0.05$ делает это соединение нестабильным. С течением времени $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Cu}^+$ распадается, на что указывает ослабление полос A'_1 и A''_1 в спектре (кривая 5 на рис. 1). При этом интенсивность полосы $Z_{1,2}$ и коротковолновых полос A''_1 , A''_2 и B'' увеличивается. Рост интенсивности полосы $Z_{1,2}$ указывает на увеличение в пленках доли твердых растворов $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$, а полос A''_1 , A''_2 и B'' — Rb_2AgI_3 . По-видимому, распад происходит по схеме



Твердые растворы $\text{Rb}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}_3$ не исследовались. Нам неизвестно, как влияет примесь Cu на положение

основных полос поглощения в Rb_2AgI_3 . Предполагаем, что при малых концентрациях Cu ($x < 0.15$) положения основных полос поглощения в $\text{Rb}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}_3$ и Rb_2AgI_3 близки.

3. Спектры поглощения тонких пленок $\text{KAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$

Соединения KAg_4I_5 и RbAg_4I_5 — изоструктурные, с близкими параметрами решетки в фазе α : $a = 11.13$ и 11.24 \AA соответственно [18]. Спектры поглощения обоих соединений подобны по структуре спектра и близки по положению основных полос поглощения. В спектре поглощения тонких пленок KAg_4I_5 (рис. 2) наблюдается длинноволновая экситонная A_1 -полоса при 3.32 eV, A_2

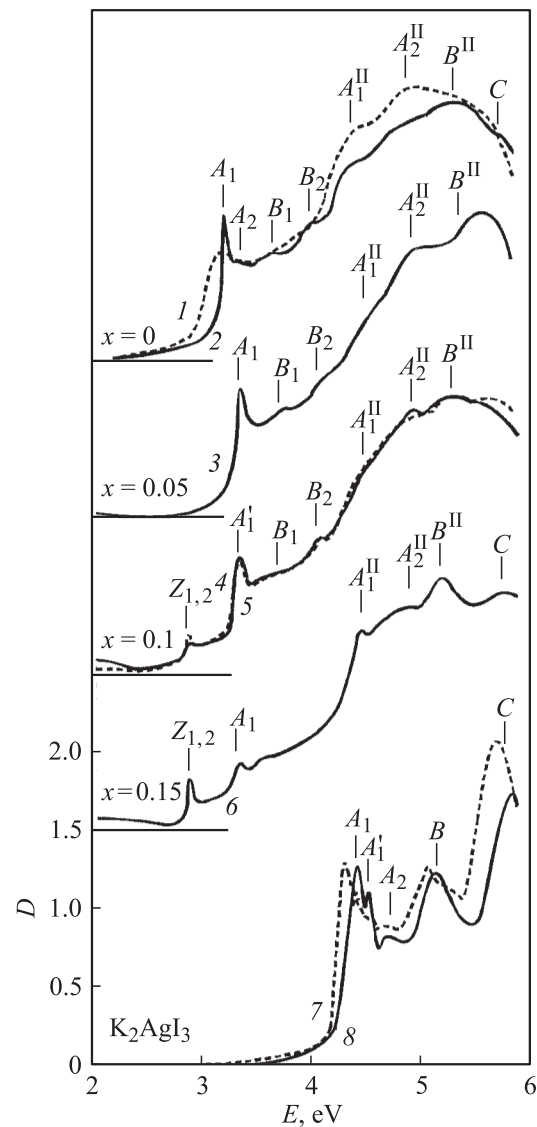


Рис. 2. Спектры поглощения тонких пленок $\text{KAg}_{4-4x}\text{Cu}_{4x}\text{I}_5$: 1 — $x = 0$ (290 K), 2 — 0 (90 K), 3 — 0.05 (90 K), 4 — 0.1 (90 K), 5 — 0.1 (90 K) через 24 часа, 6 — $x = 0.15$ (90 K); K_2AgI_3 : 7 — 290, 8 — 90 K.

при 3.44 eV, B_1 при 3.74 eV и B_2 при 4.13 eV. В коротковолновой области спектра наблюдаются полосы при 4.44, 4.7 и 5.1 eV, по положению совпадающие с полосами A_1 (4.43 eV), A_2 (4.69 eV) и B (5.17 eV) в K_2AgI_3 (рис. 2), которые мы связываем с примесью в пленке фазы K_2AgI_3 .

Малые концентрации примеси Cu ($x \leq 0.05$) не вызывают заметных изменений в спектре поглощения KAg_4I_5 и не сказываются на стабильности соединения. Тонкие пленки KAg_4I_5 и пленки с примесью меди $x \leq 0.05$ стабильны во времени. Увеличение примеси Cu приводит к сильному ослаблению длинноволновой полосы A_1 и появлению дополнительного поглощения при 2.84 eV, которое мы, как и в случае тонких пленок $RbAg_{4-4x}Cu_{4x}I_5$, связываем с образованием твердых растворов $Ag_{1-x}Cu_xI$. С ростом x полоса A_1 сильно ослабляется, интенсивность полос $Z_{1,2}$, A_1^{II} , A_2^{II} и B увеличивается, что указывает на распад $KAg_{4-4x}Cu_{4x}I_5$ на $Ag_{1-x}Cu_xI$ и K_2AgI_3 . Распад даже номинально чистых пленок KAg_4I_5 на AgI и K_2AgI_3 был обнаружен в [19]. В наших измерениях спектров чистых пленок KAg_4I_5 после их хранения в течение месяца признаков распада не обнаружено.

Как уже отмечалось выше, в системе $(KI)_{1-x}(CuI)_x$ при $x = 0.8$ кристаллизуется соединение KCu_4I_5 , устойчивое в интервале температур 257–332°C [1] и структурное KAg_4I_5 [3]. По-видимому, в процессе испарения смеси порошков заданного молярного состава образуются твердые растворы $KAg_{4-4x}Cu_{4x}I_5$, которые по мере охлаждения пленки из-за неустойчивости KCu_4I_5 при $T < 257^\circ C$ распадаются на твердые растворы $Ag_{1-x}Cu_xI$ и соединение K_2AgI_3 . При быстром охлаждении пленки фаза $KAg_{4-4x}Cu_{4x}I_5$ частично сохраняется, в спектре поглощения она проявляется полосами поглощения A_1 и B (рис. 2). Однако при $x \geq 0.1$ фаза $KAg_{4-4x}Cu_{4x}I_5$ неустойчива и со временем распадается на $Ag_{1-x}Cu_xI$ и K_2AgI_3 (или $K_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$), о чем свидетельствует рост интенсивности полосы $Z_{1,2}$ ($Ag_{1-x}Cu_xI$) и полос A_1^{II} , A_2^{II} и C (K_2AgI_3) со временем (рис. 2).

4. Заключение

Таким образом, при концентрации меди $x \leq 0.05$ спектры поглощения тонких пленок $MAg_{4-4x}Cu_{4x}I_5$ такие же, как MAg_4I_5 ($M = K, Rb$), при $x > 0.05$ существенно отличаются. Отличие в спектрах обусловлено появлением в пленках фаз $Ag_{1-x}Cu_xI$ и M_2AgI_3 . Увеличение в пленках $MAg_{4-4x}Cu_{4x}I_5$ с ростом x непроводящих фаз $Ag_{1-x}Cu_xI$ и M_2AgI_3 , по-видимому, и обусловило уменьшение их проводимости, выявленное в работе [6].

Тонкие пленки $MAg_{4-4x}Cu_{4x}I_5$ стабильны в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.05$. По-видимому, в этом интервале концентраций образуются твердые растворы. При $x > 0.05$ фаза $MAg_{4-4x}Cu_{4x}I_5$ в тонких пленках неустойчива и со временем распадается на $Ag_{1-x}Cu_xI$ и M_2AgI_3 .

Список литературы

- [1] J.N. Bradley, P.D. Greene. Trans. Farad. Soc. **63**, 530, part 2, 424 (1967).
- [2] F. Bonino, M. Lazzari. J. Power Sour. **1**, 1, 103 (1976).
- [3] T. Matsui, J. Wagner, Jr. Bruce. J. Electrochem Soc. **124**, 6, 937 (1977).
- [4] R.S. Bhuniya, R.S. Eswara, G. Samanta. J. Phys. D: Appl. Phys. **19**, 10, 1947 (1986).
- [5] В.Н. Загороднев, Н.В. Личкова, Е.Б. Якимов. Электрохимия **18**, 12, 1650 (1982).
- [6] К. Hariharan. J. Solid State Chem. **34**, 3, 335 (1980).
- [7] А.Л. Деспотули, Л.А. Деспотули. ФТТ **39**, 9, 1544 (1997).
- [8] А.Л. Деспотули, Л.А. Матвеева. ФТТ **41**, 2, 218 (1999).
- [9] В.К. Милославский, Сунь Цзя-Линь, О.Н. Юнакова. Функцион. мат. **1**, 1, 51 (1994).
- [10] В.К. Милославский, Сунь Цзя-Линь. Функцион. мат. **2**, 4, 438 (1995).
- [11] В.К. Милославский, Сунь Цзя-Линь, О.Н. Юнакова. УФЖ **41**, 4, 471 (1996).
- [12] S. Geller. Science **157**, 58 (1967).
- [13] S. Geller. Phys. Rev. B **14**, 10, 58 (1976).
- [14] О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Х. Нойман. ФТТ **29**, 1, 44 (1987).
- [15] И.Т. Горонковский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. Краткий справочник по химии. Наук. думка, Киев (1987).
- [16] В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь. Оптика и спектроскопия **78**, 3, 436 (1995).
- [17] О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко. Функцион. мат. **7**, 3, 402 (2000).
- [18] B.V. Owens, G.R. Argue. Science **157**, 308 (1967).
- [19] P. Галбадрах, В.К. Милославский. УФЖ **39**, 2, 167 (1994).