

Спектр поглощения и экситоны в ионном проводнике Ag_2CdI_4

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

Харьковский государственный университет,
61077 Харьков, Украина

* Научный физико-технологический центр Министерства образования и Академии наук Украины,
61145 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 10 июля 2000 г.
В окончательной редакции 16 ноября 2000 г.)

Исследован электронный спектр поглощения тонких пленок Ag_2CdI_4 стехиометрического состава, приготовленный термическим осаждением в вакууме на кварце подложки. Вид спектра чувствителен к способу приготовления (температура подложки, скорость осаждения). При оптимальных условиях приготовления пленки свободны от примеси AgI и CdI_2 , и край собственного поглощения расположен при 3.28 eV. Длинноволновая экситонная A -полоса при 3.31 eV (90 K) связана с возбуждением экситонов в AgI -подрешетке соединения. При исследовании температурного хода спектрального положения и полуширины A -полосы в интервале от 90 до 430 K обнаружено, что при $T \leq 360$ K основной вклад в уширение полосы вносит экситон-фононное взаимодействие, при больших T проявляется вклад, связанный с генерацией дефектов Френкеля с энергией активации $U_F = 0.200 \pm 0.025$ eV.

При низких температурах соединение Ag_2CdI_4 структурно соединению Ag_2HgI_4 [1,2] и формируется в тетрагональную решетку с параметрами $a = 0.635$ nm и $c = 1.270$ nm [3,4]. В отличие от Ag_2HgI_4 , для которого установлено, что переход в суперионное состояние сопровождается резким скачком электропроводности при 50°C и фазовым переходом первого рода с образованием кубической решетки с полностью разупорядоченной катионной подрешеткой, сведения о переходе в суперионную фазу Ag_2CdI_4 противоречивы. Так, по данным [3] плавное повышение ионной проводимости сплавленных образцов Ag_2CdI_4 на три порядка наблюдается в температурном интервале 80–120°C при максимуме $\frac{d[\lg\sigma(T)]}{dT}$ около 115°C и сопровождается появлением гексагональной фазы (β' -фаза) с $a = 0.896$ nm и $c = 1.462$ nm. Однако авторы [3,4] не исключают появления в этом интервале температур новых фаз (β - AgI и CdI_2) за счет частичного разложения соединения. В то же время по данным [5] (тонкие пленки Ag_2CdI_4) переход в суперионную фазу совершается при 80°C и сопровождается изломом на зависимости $\lg[\sigma(T)T]$ от T^{-1} при уменьшении $\frac{d[\lg\sigma(T)]}{dT}$ при $T > 80^\circ\text{C}$.

Для исследования собственного электронного спектра поглощения целесообразно использовать тонкие пленки Ag_2CdI_4 , кристаллическая структура которых изучалась в [5] с помощью рентгеновских дифрактограмм, а в [6,7] — электронографическим методом. Результаты этих исследований также противоречивы. Так, по данным [5] кристаллическая решетка тонких пленок Ag_2CdI_4 не отличается от решетки массивных образцов и при 393 K пленки имеют тетрагональную решетку с вышеуказанными параметрами. Более поздние исследования [6,7] указывают на формирование в пленках гексагональной решетки с $a = 0.548$ nm и $c = 0.753$ nm при 290 K. По этим же данным при 380 K возникает фазовый переход в кубическую решетку с $a = 0.505$ nm.

Электронный спектр поглощения пленок Ag_2CdI_4 изучался в [5,6,8], но данные разных авторов противоречивы. Согласно [5,6], край собственной полосы Ag_2CdI_4 расположен при $\lambda \approx 440$ nm и наиболее длинноволновая полоса при 423 nm приписывается запрещенному переходу $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$ иона Ag^+ в соединении. Напротив, в работе [8] в пленках, приготовленных путем диффузионного синтеза из многослойных структур, состоящих из слоев AgI и CdI_2 , край собственной полосы расположен при 380 nm; при 372 nm наблюдалась узкая экситонная полоса при 80 K. Более длинноволновые полосы в пленках Ag_2CdI_4 стехиометрического состава обнаружены не были.

Противоречивые сведения об электропроводности, структуре и оптических спектрах указывают на необходимость проведения дальнейших исследований соединения Ag_2CdI_4 . В настоящей работе были исследованы оптический спектр тонких пленок Ag_2CdI_4 стехиометрического состава при различных способах их приготовления и температурная зависимость спектрального положения и полуширины длинноволновой экситонной полосы в интервале от 80 до 430 K.

1. Способ приготовления и структура тонких пленок Ag_2CdI_4

Пленки Ag_2CdI_4 толщиной около 100 nm были приготовлены путем вакуумного испарения смеси порошков AgI и CdI_2 заданного молярного состава ($2\text{AgI}:\text{CdI}_2$) на нагретые до 80°C кварцевые подложки. Выбор подложки определялся ее прозрачностью в УФ-области и с учетом спектра поглощения в широком интервале температур (до 160°C). Из фазовой диаграммы [3,4] следует существование чистой фазы Ag_2CdI_4 в узкой области концентраций AgI (0.63–0.67), что определяло выбор состава смеси. Смесь порошков сублимирует при нагревании испарителя без предварительного образования расплава.

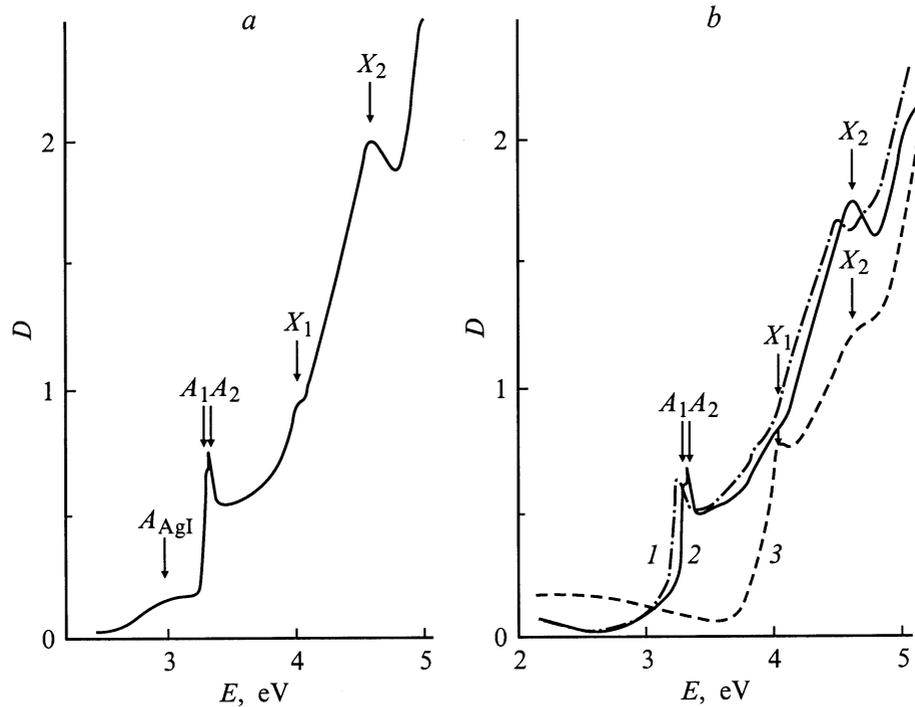


Рис. 1. Спектр поглощения тонких пленок Ag_2CdI_4 с примесью фазы AgI (а) и стехиометрического состава (б). $T = 293$ (1) и 90 К (2). Кривая 3 — спектр поглощения тонкой пленки CdI_2 .

Установлено, что пленки чистой фазы формируются при низких скоростях осаждения пленок ($v \approx 100$ nm/min). Повышение температуры испарителя и скорости осаждения при том же составе смеси приводило к появлению избыточной фазы AgI . Оптимальное значение температуры подложки ($T_s = 80^\circ C$) определяется тем, что при $T \geq 100^\circ C$ в пленках возникает заметное рассеяние, а при $T_s < 80^\circ C$ — уширение экситонных полос.

Фазовый состав пленок после приготовления контролировался по спектрам поглощения и с помощью электронограмм. Появление фазы AgI хорошо прослеживается по появлению в спектре поглощения дополнительной полосы в интервале энергии 2.7–3.2 eV, край которой расположен при 2.8 eV ($\lambda \approx 440$ nm). Эта полоса соответствует размытой электронной полосе β - AgI ($\lambda_{max} \approx 423$ nm). При низких скоростях осаждения эта полоса отсутствует (рис. 1, а, б). Электронограммы пленок, приготовленных при низких скоростях осаждения, подтверждают образование Ag_2CdI_4 тетрагональной структуры (значение межплоскостных расстояний хорошо согласуется с приведенными в [3,5]) и указывают на отсутствие дополнительных фаз AgI и CdI_2 .

2. Спектр поглощения тонких пленок Ag_2CdI_4

Спектр поглощения пленок Ag_2CdI_4 измерялся на спектрофотометре СФ-46 в интервалах энергий 2–6 eV и температур 90–430 К. Собственный электронный спектр

поглощения в целом сходен с ранее полученным спектром пленок Ag_2CdI_4 , приготовленных другим методом [8]. В спектре наблюдается интенсивная экситонная А-полоса при 3.31 eV, примыкающая к краю прямых междузонных переходов. При азотной температуре полоса расщепляется на две (A_0 - и A_1 -полосы, $\Delta E \approx 0.02$ eV), возможно за счет термических напряжений из-за различия коэффициентов линейного расширения пленки и подложки. Спектральное положение А-полосы близко к положению длинноволновых экситонных полос других Ag -содержащих тройных соединений типа $MeAg_4I_5$ ($Me: K, Rb, NH_4$) [9–11], в которых, так же как и в Ag_2CdI_4 , ионы Ag^+ расположены с тетраэдрах I. В связи с этим А-полоса может быть приписана возбуждению экситона в AgI -подрешетке соединения [8]. Упомянутое выше отсутствие полосы при $\lambda = 423$ nm (2.92 eV) свидетельствует о том, что в работах [5,6] исследовались спектры поглощения пленок Ag_2CdI_4 , сильно обогащенных фазой β - AgI . Интенсивность полосы при 2.92 eV в [5,6] близка к интенсивности А-полосы. В связи с этим следует предположить, что обнаруженная гексагональная фаза в работах [6,7] на самом деле соответствует β - AgI , а не Ag_2CdI_4 . На это также указывают совпадение параметров "новой" фазы с параметрами β - AgI и фазовый переход β - AgI в кубическую α -фазу с параметрами решетки $a = 0.505$ nm [6,7].

На фоне резко возрастающего с энергией фотонов непрерывного спектра междузонного поглощения наблюдаются также полосы X_1 (в виде уступа) и X_2 при 4.02

и 4.60 eV (рис. 1, *a, b*). Сравнение со спектром пленки CdI_2 (рис. 1, *b*) близкой толщины показывает, что по своему спектральному положению эти полосы совпадают с X_1 - и X_2 -полосами в CdI_2 , хотя электронографические исследования не обнаруживают в пленках Ag_2CdI_4 избытка фазы CdI_2 . Сохраняется также типичный для CdI_2 резкий подъем поглощения в интервале 4.0–5.2 eV. По-видимому появление X_1 - и X_2 -полос в спектре Ag_2CdI_4 связано с возбуждением экситонов в CdI -подрешетке соединения. Следует отметить, что сложная структура, присущая CdI_2 , частично сохраняется в тетрагональной решетке Ag_2CdI_4 .

3. Температурная зависимость параметров экситонной А-полосы

При повышении температуры экситонная А-полоса уширяется, смещается в низкочастотную область, и расщепление полосы на компоненты исчезает. Для определения температурной зависимости спектрального положения полосы E_m и ее полуширины Γ мы отделяли А-полосу от края междузонного поглощения по методике, изложенной в [12] и учитывающей многократное отражение и интерференцию в пленке. Полоса аппроксимировалась симметричным смешанным контуром, учитывающим гауссову и лоренцеву составляющие. Отделение полосы проводилось по наилучшему согласованию

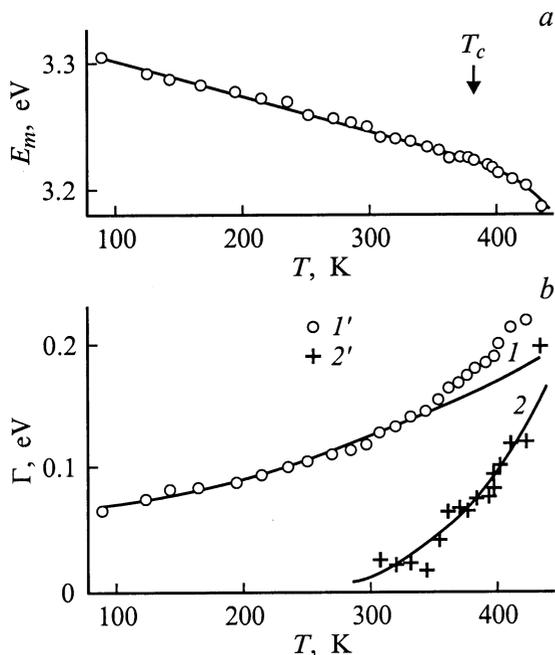


Рис. 2. Температурная зависимость спектрального положения $E_m(T)$ (*a*) и полуширины $\Gamma(T)$ (*b*) длинноволновой А-экситонной полосы в Ag_2CdI_4 . 1 — расчет $\Gamma_{\text{ex-ph}}(T)$ по формуле (2), 1' — экспериментальные значения $\Gamma(T)$, 2 — расчет Γ_F с использованием (3) и значения $U_F = 0.2$ eV, 2' — значения Γ_F , найденные из (4).

ее длинноволнового склона с расчетной зависимостью. Зависимости $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ определялись в интервале T от 90 до 430 К, охватывающем возможные фазовые переходы, указанные в [3–5]. В интервале T от 90 до 380 К А-полоса линейно смещается в сторону низких частот (рис. 2, *a*)

$$E_m(T) = E_m(T_0) + \frac{dE_m}{dT}(T_0)(T - T_0), \quad (1)$$

где $\frac{dE_m}{dT}(T_0) = -2.8 \cdot 10^{-4}$ eV/K, $T_0 = 90$ К. Температурный ход $E_m(T)$ сходен с таковым для других диэлектриков AgI-типа и связан с экситон-фононным взаимодействием. При $T > 380$ К наклон зависимости $E_m(T)$ увеличивается, и в интервале температур 380–430 К $\frac{dE_m}{dT} = -4.8 \cdot 10^{-4}$ eV/K. Возможной причиной изменения наклона является переход Ag_2CdI_4 в гексагональную β' -фазу, на зарождение которой при 115°C указывалось в [3,4]. Однако этот переход не сопровождается скачком $E_m(T)$ в малом интервале температур, характерным для супериоников типа MeAg_4I_5 , что свидетельствует, по-видимому, об отсутствии фазового перехода первого рода.

Полуширина А-полосы растет нелинейно с увеличением T , возрастая от 0.065 (90 К) до 0.28 (434 К) (рис. 2, *b*). В ионных кристаллах, и в частности суперионных проводниках, температурный ход Γ определяется двумя факторами: взаимодействием экситонов с колебаниями кристаллической решетки и рассеянием экситонов на флуктуациях внутренних электрических полей, возникающих за счет генерации дефектов Френкеля [13].

В ионных кристаллах основной вклад в полуширину, связанную с экситон-фононным взаимодействием, вносят продольные оптические фононы. Температурный ход $\Gamma_{\text{ex-ph}}(T)$ хорошо описывается зависимостью [14]

$$\Gamma_{\text{ex-ph}}(T) = \Gamma(0) + An_{\text{ph}}(n_{\text{ph}} + 1), \quad (2)$$

где $\Gamma(0)$ — остаточное уширение, которое определяется внутренними напряжениями в пленке и неконтролируемыми примесями, второе слагаемое в (2) обусловлено рассеянием экситонов на LO-фононах, $n_{\text{ph}} = (\exp \frac{\hbar\omega_{LO}}{kT} - 1)^{-1}$ — функция распределения LO-фононов. При анализе зависимости $\Gamma_{\text{ex-ph}}(T)$ мы использовали величину $\hbar\omega_{LO} = 15.6$ eV, найденную в [15] по фоновым ИК-спектрам связи Ag-I, учитывая принадлежность А-полосы AgI-подрешетке. Зависимость Γ от $n_{\text{ph}}(n_{\text{ph}} + 1)$ имеет линейный вид при $T \leq 355$ К, что свидетельствует о преобладании $\Gamma_{\text{ex-ph}}$ при низких температурах. Обработка зависимости Γ от $n_{\text{ph}}(n_{\text{ph}} + 1)$ в интервале температур 90–355 К методом наименьших квадратов дает $\Gamma(0) = 65.7 \pm 2.0$ meV и $A = 21.9 \pm 0.8$ meV. При $T \geq 355$ К наблюдается отклонение от зависимости (2), возрастающее с ростом T (рис. 2, *b*).

Дополнительный вклад в уширение А-полосы при $T \geq 355$ К мы связываем с генерацией дефектов

Френкеля. Концентрация дефектов Френкеля подчиняется закону Аррениуса

$$n_{\text{ph}} = n_F(\infty) \exp \left[-\frac{U_F}{kT} \right], \quad (3)$$

где U_F — энергия активации дефектов. Очевидно, что вклад в полуширину за счет дефектов Γ_F пропорционален n_F . В предположении независимости двух типов рассеяния экситонов, о чем свидетельствует гауссова форма А-полосы, ее полуширина равна

$$\Gamma = (\Gamma_{\text{ex-ph}}^2 + \Gamma_F^2)^{1/2}. \quad (4)$$

Температурный ход $\Gamma_F(T)$, найденный с помощью формул (4) и (2) из экспериментальных значений Γ , указывает, несмотря на большой разброс точек, на экспоненциальный рост $\Gamma_F(T)$ (рис. 2, б). Обработка $\Gamma_F(T)$ в координатах $\ln \Gamma_F(1/T)$ дает величину $U_F = 0.200 \pm 0.025$ eV. Найденная величина U_F заметно ниже энергии активации электропроводности, определенной в [5] в том же интервале температур ($U_\sigma = 0.42$ eV). Такое различие не удивительно и прослеживается для других суперионных проводников [11,16]. Оно связано с температурной зависимостью подвижности ионов, экспоненциальный рост которой определяется своей энергией активации.

Таким образом, из измерений электронного спектра Ag_2CdI_4 следует, что при различных способах приготовления соединения стехиометрического состава возможно частичное разложение на компоненты AgI и CdI_2 . В связи с этим возникает различное толкование спектра поглощения. По нашим данным, край собственной электронной полосы Ag_2CdI_4 расположен при $\hbar\omega \approx 3.28$ eV и сопровождается появлением длинноволновой экситонной полосы при 3.31 eV.

В отличие от близкого по структуре соединения Ag_2HgI_4 , в котором наблюдается резкий скачок в электропроводности [17] и краевом поглощении [9,18] при 50°C, свидетельствующий о фазовом переходе первого рода, в Ag_2CdI_4 температурный ход σ [3,5] и полуширины экситонной А-полосы имеет более плавный характер. Эти результаты указывают на отсутствие фазового перехода первого рода в интервале температур 90–430 К и несколько коррелируют с данными [3,4], по которым тетрагональная решетка Ag_2CdI_4 сохраняется до 120°C. При $T > 360$ К заметный вклад в уширение А-полосы вносит генерация дефектов Френкеля, приводящая к значительному разупорядочению AgI -подрешетки соединения. Генерация дефектов Френкеля в октаэдрические пустоты и наличие стехиометрических тетраэдрических пустот, по-видимому, способствуют значительному росту электропроводности Ag_2CdI_4 в интервале температур 360–420 К [3] по сравнению с AgI . Некоторая неопределенность относительно фазовых превращений в Ag_2CdI_4 требует дальнейших исследований различных физических свойств соединений при температуре выше комнатной.

Список литературы

- [1] H.G. Le Duc, L.B. Coleman. *Phys. Rev.* **B31**, 2, 933 (1985).
- [2] K.W. Browall, I.S. Kasper, H. Wiedemeir. *J. Sol. State Chem.* **10**, 1, 20 (1974).
- [3] I.W. Brightwell, C.N. Buckley, L.S. Miller, B. Ray. *Phys. Stat. Sol. (a)* **76**, 1, 391 (1983).
- [4] I.W. Brightwell, C.N. Buckley, R.C. Hollyoak, B. Ray. *J. Mater. Sci. Lett.* **3**, 443 (1984).
- [5] R. Sudharsanan, S. Radhakrishna, K. Hariharan. *Solid State Ion.* **9/10**, 1473 (1983).
- [6] И.М. Болеста, И.И. Савицкий, А.В. Фугей, В.И. Ковалиско. *Кристаллография* **36**, 6, 1542 (1991).
- [7] И.М. Болеста, А.В. Фугей. *ФТТ* **34**, 9, 2717 (1992).
- [8] О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, М. Жавлангийн. *УФЖ* **35**, 10, 1502 (1990).
- [9] И.Х. Акопян. *Электрохимия* **26**, 11, 1495 (1990).
- [10] V.K. Miloslavski, O.N. Yunakova, Sung Tsya-Ling. *Funct. Mater.* **1**, 1, 51 (1994).
- [11] В.К. Милославский, Сунь Цзя-Линь. *Функц. матер.* **26**, 4, 438 (1995).
- [12] В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь. *Опт. и спектр.* **78**, 3, 436 (1995).
- [13] И.Х. Акопян, Б.В. Бондарев, Д.И. Громов, А.Б. Куклов, Б.В. Новиков. *ФТТ* **29**, 8, 2263 (1987).
- [14] В.К. Милославский, О.Н. Юнакова. *Опт. и спектр.* **57**, 1, 85 (1984).
- [15] R. Sudharsanan, T. Srinivasan, S. Radhakrishna. *Solid State Ion.* **13**, 4, 277 (1984).
- [16] В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, О.Н. Юнакова. *ФТТ* **40**, 6, 1022 (1998).
- [17] V. Leute, H. Rusche. *J. Phys. Chem. Sol.* **42**, 4, 303 (1981).
- [18] И.Х. Акопян, Д.И. Громов, А.А. Клочихин, Б.В. Новиков, С.Г. Оглоблин. *ФТТ* **30**, 1, 94 (1988).