

Экситонный спектр поглощения тонких пленок суперионного проводника CuPb_3Br_7

О.Н. Юнакова¹, Н.Н. Юнаков¹, Е.Н. Коваленко², В.В. Коваленко¹

¹Харьковский национальный университет им. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина

E-mail: yunakova@inbox.ru

nnyunakov@ukr.net

²Харьковский национальный университет радиоэлектроники, пр. Науки, 14, г. Харьков, 61166, Украина

E-mail: kovalenko.elena@bk.ru

Статья поступила в редакцию 21 марта 2016 г., после переработки 7 апреля 2016 г.,
опубликована онлайн 25 июля 2016 г.

Исследован спектр поглощения тонких пленок CuPb_3Br_7 в области спектра 2–6 эВ и температурном интервале 90–500 К. Показано, что экситонный спектр соединения связан с переходами в ионе свинца. В температурной зависимости спектрального положения и полуширины низкочастотной экситонной полосы обнаружены особенности, связанные с фазовыми переходами $\gamma \rightarrow \beta$ ($T_{c1} = 159$ К) и $\beta \rightarrow \alpha$ ($T_{c2} = 434$ К) и разупорядочением катионной подрешетки соединения при переходе в суперионное состояние.

Досліджено спектр поглинання тонких плівок CuPb_3Br_7 в області спектра 2–6 еВ і температурному інтервалі 90–500 К. Показано, що екситонний спектр сполуки пов'язаний з переходами в іоні свинцю. В температурній залежності спектрального положення і напівширини низькочастотної екситонної смуги виявлені особливості, які пов'язані з фазовими переходами $\gamma \rightarrow \beta$ ($T_{c1} = 159$ К) і $\beta \rightarrow \alpha$ ($T_{c2} = 434$ К) і розупорядкуванням катіонної підґратки сполуки при переході в суперіонний стан.

PACS: **78.20.-e** Оптические свойства массивных материалов и тонких пленок;

78.40.-q Спектры поглощения и отражения; видимые и ультрафиолетовые.

Ключевые слова: тонкие пленки, спектры поглощения, экситоны, суперионный проводник.

Из исследования фазовой диаграммы системы $\text{CuBr}-\text{PbBr}_2$ методом дифференциального термического анализа (ДТА) следует образование только одного соединения — CuPb_3Br_7 [1], имеющего относительно высокую ионную проводимость при температуре выше 433 К ($0,03 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $T = 473$ К) и низкую энергию активации проводимости 0,44 эВ в низкопроводящей ($T < 433$ К) и 0,34 эВ в суперионной ($T > 433$ К) фазах [1,2]. В работах [1,2] показано, что носителями заряда в CuPb_3Br_7 являются ионы меди.

Однако ряд авторов исследовал также соединения другого молярного состава, синтезированные на основе CuBr и PbBr_2 [3,4]. Так, в [3] изучалась кристаллическая структура и проводимость Cu_2PbBr_4 , в [4] — CuPbBr_3 . Было установлено, что проводимость и энергия активации проводимости (0,27 эВ) в обоих соединениях одного порядка [3,4].

Из исследований кристаллической структуры CuPb_3Br_7 [5] было установлено существование трех

модификаций соединения: при температурах ниже 156 К — $\gamma\text{-CuPb}_3\text{Br}_7$, кристаллизующийся в триклинную структуру (пр. гр. $P1$) с параметрами решетки $a = 7,841 \text{ \AA}$, $b = 23,671 \text{ \AA}$, $c = 13,77 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,04^\circ$, $\beta = 90,28^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, $z = 8$; в интервале температур 156–433 К — $\beta\text{-CuPb}_3\text{Br}_7$ орторомбической структуры (пр.гр. $Pnma$) с параметрами решетки $a = 7,9 \text{ \AA}$, $b = 23,805 \text{ \AA}$, $c = 6,934 \text{ \AA}$, $z = 4$; при температурах выше 433 К — высокопроводящая фаза $\alpha\text{-CuPb}_3\text{Br}_7$. Наличие фазовых переходов в CuPb_3Br_7 при $T_{c1} = 156$ К и $T_{c2} = 433$ К подтверждается в [5] также термоаналитическими исследованиями.

Спектр поглощения CuPb_3Br_7 , насколько нам известно, не изучался. В то же время известно, что экситонный спектр чувствителен к фазовым переходам в соединениях. Так, в медьсодержащих суперионных проводниках $\text{MCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) [6,7] и суперионных проводниках MAg_4I_5 ($M = \text{Rb}, \text{K}$) [8] установлено, что переход в суперионное состояние сопровождается значительным

изменением параметров длинноволновых экситонных полос, вызванным фазовыми переходами и рассеянием экситонов на созданных дефектами Френкеля флуктуациях внутреннего электрического поля. Представляет интерес исследование электронного спектра поглощения CuPb_3Br_7 и влияния фазовых переходов на экситонный спектр соединения.

В настоящей работе исследуется спектр поглощения тонких пленок CuPb_3Br_7 в интервале энергий 2–6 эВ и интервале температур 90–500 К, включающем температуры фазовых переходов.

Эксперимент

Тонкие пленки CuPb_3Br_7 приготавливались путем испарения расплава смеси чистых порошков CuBr и PbBr_2 стехиометрического молярного состава на нагретые до 373 К кварцевые подложки с последующим их отжигом в течение часа при той же температуре. Такой метод применялся ранее для получения тонких пленок суперионных проводников $\text{M}\text{Cu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) [6,7] и $\text{M}\text{Ag}_4\text{I}_5$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{K}$) [8] и основывался на том, что, как правило, температура плавления комплексных соединений существенно ниже температур плавления исходных бинарных соединений, что позволяет получать монофазные пленки комплексных соединений без примеси исходных компонентов.

Фазовый состав пленок контролировался по спектрам поглощения, измеренным при $T = 90$ К. Такой контроль возможен благодаря различию спектрального положения длинноволновых экситонных полос в CuPb_3Br_7 (3,905 эВ), PbBr_2 (3,98 эВ [9]) и CuBr (2,99 эВ [10]). Следует отметить, что при испарении смеси порошков молярного состава Cu_2PbBr_4 и CuPbBr_3 в спектре поглощения тонкой пленки, кроме полос, присутствующих в CuPb_3Br_7 , появлялась в области прозрачности дополнительная полоса при 2,99 эВ, по спектральному положению соответствующая CuBr , что указывает на кристаллизацию соединения CuPb_3Br_7 и выделение избыточного CuBr в пленке. Следовательно, в системе $\text{CuBr}-\text{PbBr}_2$ образуется только одно тройное соединение — CuPb_3Br_7 .

Спектры поглощения пленок толщиной 70–90 нм измерялись в спектральном интервале 2–6 эВ при температурах 90 и 290 К на спектрофотометре СФ-46. В области длинноволновой экситонной полосы (2,8–4,2 эВ) спектр поглощения измерялся в интервале температур 90–500 К.

Параметры длинноволновой полосы (положение E_m , полуширина Γ и $\epsilon_{2m} = \epsilon_2(E_m)$ — значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме полосы) определялись по методике, описанной в [11], путем аппроксимации полосы одноосцилляторным симметричным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцова и гауссова контуров. Параметры

экситонной полосы подбирались такими, чтобы на длинноволновом склоне полосы расчетный и экспериментальный контуры согласовывались наилучшим образом.

Спектр поглощения тонких пленок CuPb_3Br_7

В спектре поглощения тонкой пленки CuPb_3Br_7 при $T = 90$ К наблюдаются длинноволновая полоса A при 3,905 эВ и более коротковолновые полосы C_1 при 4,7 эВ, C_2 при 4,88 эВ, C_3 при 5,17 эВ и полоса D при 5,53 эВ (рис. 1). С ростом температуры полосы сдвигаются в длинноволновую область спектра (рис. 1), уширяются и ослабляются за счет экситон-фононного взаимодействия, что свидетельствует об их экситонном происхождении.

После отделения полосы A симметричным одноосцилляторным контуром по точке перегиба края собственной полосы поглощения было определено значение ширины запрещенной зоны $E_g = 4,105$ эВ и энергия связи экситона $R_{ex} = E_g - E_A = 0,2$ эВ в CuPb_3Br_7 .

Для интерпретации спектра поглощения тонких пленок CuPb_3Br_7 сравним его со спектрами исходных соединений CuBr и PbBr_2 . В спектре поглощения CuBr при 80 К наблюдаются экситонные полосы $z_{1,2}$ при 2,99 эВ и z_3 при 3,13 эВ [10], в спектре PbBr_2 (78 К) — экситонные полосы A (3,98 эВ), C_1 (4,85 эВ), C_2 (5,7 эВ), C_3 (6,3 эВ) и D (10,12 эВ) [9]. Длинноволновая экситонная полоса в спектре CuPb_3Br_7 по спектральному положению ближе к длинноволновой полосе A в PbBr_2 , чем к полосе $z_{1,2}$ в CuBr , что указывает на локализацию экситонных возбуждений в подрешетке, содержащей ионы свинца. Кроме того, по структуре спектр поглощения тонких пленок CuPb_3Br_7 подобен спектру PbBr_2 и спектрам примесных полос Pb^{2+} в щелочногалогенидных кристаллах MHal : Pb^{2+} ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [12], и, по-видимому, как и спектры PbBr_2 и MHal : Pb^{2+} , обусловлен электронными переходами в ионе свинца. Известно, что экситоны в PbBr_2 носят катионный характер

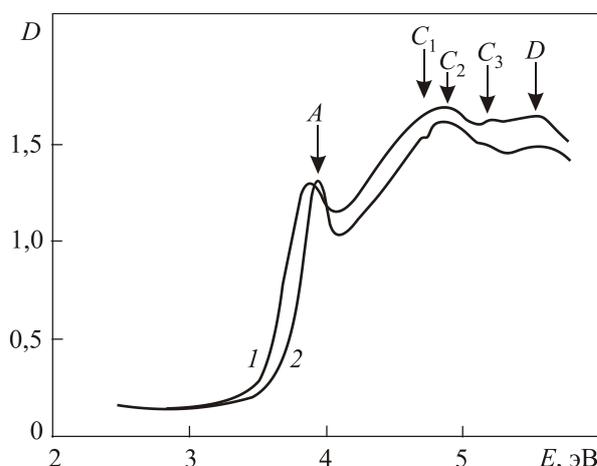


Рис. 1. Спектр поглощения тонкой пленки CuPb_3Br_7 ($t = 70$ нм) $T = 290$ К (1) и 90 К (2).

и в модели катионного экситона длинноволновая экситонная полоса в PbBr_2 генетически связана с переходом $6s \rightarrow 6p$ в ионе свинца [13,14].

Край поглощения в CuPb_3Br_7 немного сдвинут в длинноволновую область спектра по отношению к PbBr_2 , что указывает на меньшую ионность соединения. PbBr_2 кристаллизуется в орторомбическую решетку, в которой каждый ион Pb^{2+} окружен 9 ионами Br^- . В CuPb_3Br_7 ионы свинца расположены внутри тригональной призмы, в вершинах которой расположены ионы Br^- . Число ионов Br^- в первой координационной сфере равно 8 [3], что и обуславливает меньшую ионность CuPb_3Br_7 по сравнению с PbBr_2 и, соответственно, более длинноволновый край поглощения.

Следовательно, экситонный спектр тонких пленок CuPb_3Br_7 связан с электронными переходами в ионе свинца, а длинноволновый сдвиг края поглощения относительно PbBr_2 обусловлен меньшим числом ионов Br^- в первой координационной сфере.

Температурная зависимость параметров длинноволновой экситонной полосы A

В интервале температур 90–159 К с ростом температуры полоса A линейно смещается в низкочастотную область спектра с $dE_m/dT = -(2,95 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$ эВ/К (рис. 2(а)). При $T_{c1} = 159$ К наблюдается излом в зависимости $E_m(T)$, указывающий на фазовый переход 2-го рода при T_{c1} . В интервале 159–434 К полоса A смещается линейно с $dE_m/dT = -(4,94 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$ эВ/К, далее в узком температурном интервале 434–453 К в зависимости $E_m(T)$ наблюдается скачок в низкочастотную область спектра, свидетельствующий о фазовом переходе 1-го рода, и в интервале 453–495 К — линейный сдвиг с $dE_m/dT = -(2,74 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Полученные значения dE_m/dT по порядку величины характерны для ионных кристаллов и определяются экситон-фононным взаимодействием.

Таким образом, в температурной зависимости $E_m(T)$ проявляются оба фазовых перехода, о которых сообщалось в [5]. Полученное нами более высокое значение $T_{c1} = 159$ К относительно приведенного в [5] $T_{c1} = 156$ К и затянутый фазовый переход в суперионное состояние при $T_{c2} = 434$ К, по-видимому, обусловлены термоионностью пленки.

В температурной зависимости полуширины $\Gamma(T)$ экситонной полосы A (рис. 2(б)) также наблюдаются особенности при тех же температурах $T_{c1} = 159$ К и $T_{c2} = 434$ К. До температуры 159 К $\Gamma(T)$ растет линейно, при $T_{c1} = 159$ К наблюдается излом в зависимости $\Gamma(T)$, что характерно для фазовых переходов 2-го рода, в интервале 159–434 К наблюдается нелинейный рост $\Gamma(T)$, в узком интервале 434–453 К — скачкообразный рост $\Gamma(T)$, указывающий на фазовый переход 1-го рода

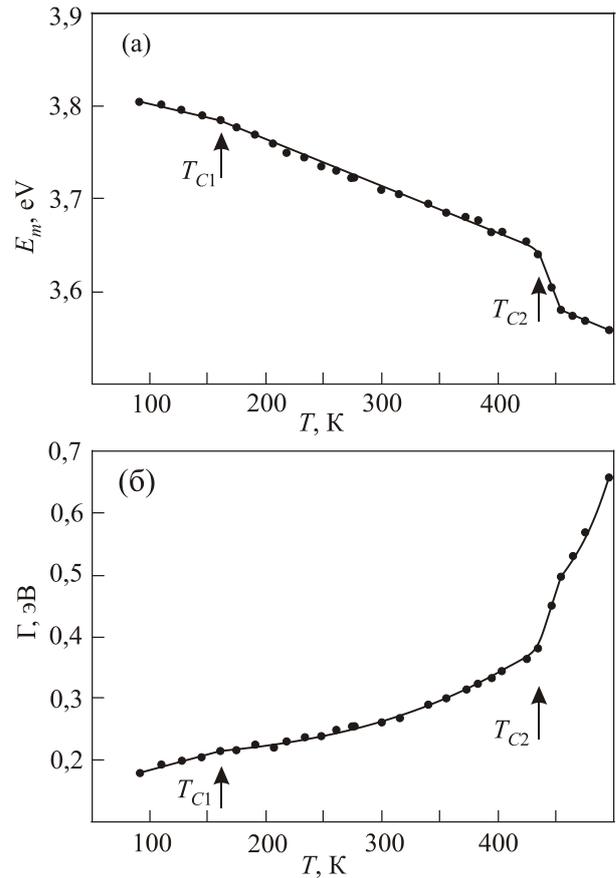


Рис. 2. Температурная зависимость спектрального положения $E_m(T)$ (а) и полуширины $\Gamma(T)$ (б) длинноволновой экситонной полосы A в тонкой пленке CuPb_3Br_7 . На рис. 2(б) точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет по формулам (1) (90–159 К) и (3),(4) (159–434 К).

в суперионную фазу, и в суперионной фазе $\Gamma(T)$ продолжает расти.

Вдали от температур фазовых переходов температурные зависимости $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ определяются экситон-фононным взаимодействием. Как уже отмечалось выше, в интервале температур 90–159 К температурная зависимость $\Gamma(T)$ линейная:

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + (d\Gamma/dT)T, \quad (1)$$

где $\Gamma(0) = (0,246 \pm 0,008)$ эВ — остаточное уширение за счет дефектов решетки, $d\Gamma/dT = (4,18 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

Нелинейный ход $\Gamma(T)$ в интервале 159–434 К аппроксимируется следующим образом. В ионных кристаллах преобладает взаимодействие экситонов с продольными оптическими фононами (LO). Уширение экситонной полосы за счет экситон-фононного взаимодействия $\Gamma_{\text{ex-ph}}(T)$ для экситонов различной размерности d ($d = 1, 2, 3$) по теории [15] определяется как

$$\Gamma_{\text{ex-ph}}(T) \approx \left[\frac{\pi D^2}{\gamma(d/2)(2\pi B)^{d/2}} \right]^{2/4-d}, \quad (2)$$

где $\gamma(d/2)$ — гамма-функция, зависящая от d , B — ширина экситонной зоны и $D^2 = 0,5 C^2 \hbar\omega_{LO} \text{cth}(\hbar\omega_{LO}/2kT)$, $C^2/2$ — энергия релаксации решетки при возбуждении экситона, $\hbar\omega_{LO} = 24,1$ мэВ — энергия LO фононов в CuPb_3Br_7 . Неизвестное значение $\hbar\omega_{LO}$ в CuPb_3Br_7 мы оценили путем линейной интерполяции по величинам $\hbar\omega_{LO} = 24,8$ мэВ в PbBr_2 и $\hbar\omega_{LO} = 22$ мэВ в CuBr [16]. Значения $\hbar\omega_{LO}$ в PbBr_2 было найдено по известным частотам асимметричных колебаний молекул PbBr_2 [17].

При расчете общей полуширины экситонной полосы $\Gamma(T)$ необходимо учесть также вклад в нее остаточного уширения $\Gamma(0)$ за счет дефектов решетки. Так как форма экситонной полосы A при низких температурах близка к гауссовой, а при высоких — полностью гауссова, то с учетом остаточного уширения полную полуширину $\Gamma(T)$ можно представить как

$$\Gamma(T) = [\Gamma^2(0) + \Gamma_{\text{ex-ph}}^2(T)]^{1/2}, \quad (3)$$

где $\Gamma_{\text{ex-ph}}(T)$ определяется формулой (2) с неизвестным множителем Q , не зависящим от T . Обработка экспериментальной зависимости $\Gamma(T)$ с помощью формулы (2) для разных d дает наилучшее согласие расчета с экспериментом при $d = 3$. В этом случае

$$\Gamma_{\text{ex-ph}}(T) = Q \text{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/2kT) \quad (4)$$

и зависимость $\Gamma(T)$ в координатах Γ^2 от $\text{cth}^4(\hbar\omega_{LO}/2kT)$ линейная. Обработка этой зависимости методом наименьших квадратов дает значения $\Gamma(0) = (0,31 \pm 0,002)$ эВ, и $Q = (3,54 \pm 0,002) \cdot 10^{-2}$ эВ. Рассчитанная по формулам (3), (4) температурная зависимость $\Gamma(T)$ с найденными значениями $\Gamma(0)$ и Q хорошо согласуется с экспериментальной в интервале температур 159–434 К (рис. 2(б)). Из анализа температурной зависимости $\Gamma(T)$ в этом температурном интервале следует трехмерный характер экситонов в CuPb_3Br_7 .

Переход в суперионное состояние при $T_{c2} = 434$ К сопровождается резким ростом полуширины экситонной полосы в интервале 434–453 К с последующим ее ростом в суперионной фазе. Резкий рост Γ при переходе в суперионную α -фазу, по-видимому, связан с генерацией большого числа дефектов Френкеля, сопровождающейся разупорядочением катионной Cu подрешетки, что приводит к флуктуациям внутреннего электрического поля и дополнительному рассеянию экситонов на флуктуациях поля [18,19]. Дальнейший рост Γ в суперионной фазе мы также связываем с температурной генерацией дефектов Френкеля. В этом случае кроме фононной составляющей в зависимости $\Gamma(T)$

нужно учесть вклад компоненты Γ_F , определяемой рассеянием экситонов на кулоновских флуктуациях. В α -фазе экситонная полоса имеет гауссову форму, поэтому полная полуширина в интервале температур 453–495 К $\Gamma = [\Gamma^2(T) + \Gamma_F^2(T)]^{1/2}$, где $\Gamma(T)$ — вклад в полуширину за счет экситон-фононного взаимодействия. Концентрация дефектов Френкеля подчиняется закону Аррениуса

$$n_F = N \exp(-U_F/kT), \quad (5)$$

где U_F — энергия активации дефектов Френкеля.

Предполагая, что $\Gamma(T)$ в α -фазе описывается той же зависимостью, что и в орторомбической фазе, мы считали $\Gamma(T)$ по формулам (3),(4) и выделили Γ_F из полной полуширины. Очевидно, вклад в полуширину за счет дефектов $\Gamma_F(T)$ пропорционален концентрации дефектов Френкеля. Зависимость $\Gamma_F(T)$ в координатах $\ln \Gamma_F$ от $1/T$ линейная. Обработка этой зависимости методом наименьших квадратов дает значение $U_F = (0,112 \pm 0,005)$ эВ. Найденная величина U_F заметно меньше энергии активации проводимости (0,34 эВ), найденной в [1,2]. Такое различие наблюдалось и в других суперионных проводниках [6,20] и связано, по-видимому, с тем, что энергия активации проводимости имеет дополнительное слагаемое, связанное с температурной зависимостью подвижности ионов Cu , рост которой определяется своей энергией активации.

Заключение

Исследован спектр поглощения тонких пленок CuPb_3Br_7 в области спектра 2–6 эВ и температурном интервале 90–500 К. Установлена локализация экситонных возбуждений в подрешетке, содержащей ионы свинца. Экситонный спектр тонких пленок CuPb_3Br_7 близок к спектру PbBr_2 и, как и спектр PbBr_2 , связан с электронными переходами в ионе свинца. Более длинноволновый край поглощения в CuPb_3Br_7 относительно PbBr_2 обусловлен меньшей ионностью соединения из-за меньшего числа ионов Br^- в первой координационной сфере.

В температурной зависимости спектрального положения и полуширины длинноволновой экситонной полосы обнаружены особенности, связанные с фазовыми переходами: излом при $T_{c1} = 159$ К и скачок при $T_{c2} = 434$ К, что указывает на фазовый переход 2-го рода при $T_{c1} = 159$ К ($\gamma \rightarrow \beta$) и фазовый переход в суперионное состояние 1-го рода при $T_{c2} = 434$ К ($\beta \rightarrow \alpha$).

Из анализа температурной зависимости $\Gamma(T)$ в орторомбической фазе установлен 3D характер экситонных возбуждений в CuPb_3Br_7 . Обнаружено, что при $T < 434$ К основной вклад в уширение экситонной полосы вносит экситон-фононное взаимодействие, при $T > 434$ К проявляется вклад, связанный с генерацией дефектов Френкеля с энергией активации $U_F = (0,112 \pm 0,005)$ эВ.

1. T. Takanashi, O. Yamamoto, and H. Takanashi, *J. Solid State Chem.* **21**, 37 (1977).
2. B.K. Verma, O.P. Srivastama, and H.B. Lal, *Phys. State Solid* **64**, 467 (1981).
3. T.A. Kuku, A.R. Akande, P.O. Erharhine, G. Chiodelli, and O. Adiguzel, *Solid State Ion.* **44**, 99 (1990).
4. T.A. Kuku, E.R. Chioba, and G. Chiodelli, *O. Solid State Ion.* **34**, 141 (1989).
5. T. Oldag and H. Keller, *Z. Kristallogr.* **220**, 152 (2005).
6. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФТТ*, **40**, 1022 (1998).
7. E.N. Kovalenko, V.K. Miloslavsky, and O.N. Yunakova, *Func. Mater* **6**, 96 (1999).
8. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Опт. и спектр*, **99**, 987 (2005).
9. А.Ф. Мальшева, В.Г. Плеханов, *Опт. и спектр*. **34**, 527 (1973).
10. Л.Д. Бедикян, В.К. Милославский, Л.А. Агеев, *Опт. и спектр*. **49**, 310 (1980).
11. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Опт. и спектр*. **104**, 631 (2008).
12. S. Radhakrishna and K.P. Pande, *Phys. Rev. B* **7**, 424 (1972).
13. J. Kanbe, H. Onuki, and R. Onaka, *J. Phys. Soc. Jpn* **43**, 1280 (1977).
14. R. Kink, T. Avarmaa, V. Kisand, A. Lohmust, I. Kink, and I. Martinson, *J. Phys. C* **10**, 693 (1998).
15. M. Schreiber and Y. Toyasawa, *J. Phys. Soc. Jpn* **51**, 1528 (1982).
16. B. Prevot, C. Carabatos, C.C. Schwab, B. Hennion, and F. Moussa, *Solid State Commun.* **13**, 1725 (1973).
17. К.С. Краснов, *Молекулярные постоянные неорганических соединений*, Химия, Ленинград (1979).
18. И.Х. Акопян, Б.В. Бондарев, Д.Н. Громов, А.Б. Куклов, Б.В. Новиков, *ФТТ*, **29**, 2263(1987).
19. И.Х. Акопян, *Электрохимия*, **26**, 1495 (1990).
20. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *ФТТ*. **43**, 1037 (2001).

The exciton absorption spectrum of thin films of superionic conductor CuPb_3Br_7

O.N. Yunakova, N.N. Yunakov, E.N. Kovalenko, and V.V. Kovalenko

The absorption spectrum of CuPb_3Br_7 thin films was studied in the spectral range 2–6 eV within the temperature interval 90–500 K. The relationship of the exciton spectrum with transitions in the lead ion was established. The features associated with phase transitions $\gamma \rightarrow \beta$ ($T_{c1} = 159$ K) and $\beta \rightarrow \alpha$ ($T_{c2} = 434$ K) and with the disordering in the cation sublattice connected with the transition to the superionic state were found in the temperature dependence of the spectral position and half-width of the low-frequency exciton band.

PACS: **78.20.-e** Optical properties of bulk materials and thin films;

78.40.-q Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet.

Keywords: thin films, absorption spectra, excitones, superionic conductor.