

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

Кайла Маріанна Іванівна

УДК 535.3; 537.226.4; 621.315.61

СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ
 $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико – математичних наук

Ужгород – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі прикладної фізики та в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла державного вищого навчального закладу “Ужгородський національний університет” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Студеняк Ігор Петрович,
проректор з наукової роботи,
ДВНЗ “Ужгородський національний університет”
МОН України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Ковальчук Олександр Васильович,
завідувач кафедри фізики,
Київський національний
університет технологій та дизайну
МОН України

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Гомоннай Олександр Васильович,
завідувач відділу матеріалів функціональної
електроніки,
Інститут електронної фізики НАН України

Захист відбудеться “17” грудня 2020 р. о 11:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при державному вищому навчальному закладі “Ужгородський національний університет” Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54, ауд. 181.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ “Ужгородський національний університет” (м. Ужгород, вул. Капітульна, 6).

Автореферат розісланий “16” листопада 2020 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



доктор фіз.–мат. наук,
проф. Грабар О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Важливим напрямком розвитку сучасної фізики напівпровідників та матеріалознавства є дослідження матеріалів, які характеризуються аномально високою іонною провідністю. На сьогоднішній день суперіонна провідність виявлена для широкого кола як кристалічних, так і аморфних, як неорганічних, так і органічних речовин. Матеріали з підвищеною іонною провідністю – суперіонні провідники або тверді електроліти – вже знайшли застосування в конденсаторах великої ємності, таймерах, запам'ятовуючих пристроях, селективних датчиках, акумуляторних батареях, паливних елементах, іоноселективних мембранах, перетворювачах інформації. Всі твердотільні електричні та електрохімічні пристрої характеризуються малими розмірами та високою механічною міцністю. В останні роки все більше уваги приділяється одержанню та дослідженню суперіонних провідників не тільки у кристалічній формі, а й у композитному, керамічному та тонкоплівковому вигляді, що викликано у першу чергу їх більшою технологічністю у поєднанні з високими експлуатаційними параметрами.

Перспективними суперіонними матеріалами в цьому плані є сполуки зі структурою аргіродиту, наприклад, $\text{Cu}_6\text{MS}_5\text{I}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$), які є придатними для створення на їх основі електрохімічних сенсорів та твердоелектролітичних джерел енергії. За результатами попередніх досліджень встановлено, що кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ характеризуються не тільки високою іонною провідністю, а й проявляють сегнетоеластичні та нелінійні оптичні властивості. Слід зазначити, що обрані для досліджень матеріали характеризуються власним структурним розупорядкуванням кристалічної ґратки при наявності інших типів розупорядкування. Власна структурна неупорядкованість, викликана наявністю вакансій у катіонній підґратці та їх частковою заселеністю катіонами міді, впливає на фізичні властивості досліджуваних матеріалів.

В останні два десятиліття збільшення числа ефективних іонних провідників в основному забезпечується синтезом нових високопровідних твердих розчинів. Слід зазначити, що аргіродити здатні утворювати тверді розчини завдяки особливостям їх кристалічної структури, що дозволяє цілеспрямовано змінювати їх фізико-хімічні параметри. Саме тому *актуальними* є дослідження впливу катіонного заміщення на фізичні властивості твердих розчинів суперіонних провідників $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, а також вивчення взаємозв'язку їх структурних, електричних та оптичних властивостей.

Крім того, як у *фундаментальному*, так і у *прикладному* аспектах актуальним є вивчення природи фазових переходів, процесів порядок-безпорядок у кристалах твердих розчинів та композитах на їх основі, а також можливих напрямків їх практичного застосування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі прикладної фізики фізичного факультету та в Науково-дослідному інституті фізики та хімії твердого тіла ДВНЗ “Ужгородський національний університет”.

Значну частину результатів отримано в рамках таких держбюджетних тем: “Одержання, дослідження електрохімічних та фізичних властивостей твердих електролітів на основі $\text{Cu}_6\text{MS}_5\text{X}$ (M – P, As; X – Br, I)” (№ держ. реєстрації 0109U000896, 2009-2010 рр.), “Фосфоровмісні суперіонні провідники зі структурою аргіродиту для електрохімічних сенсорів” (№ держ. реєстрації 0109U000896, 2011-2012 рр.), “Нові галогензаміщені суперіонні провідники зі структурою аргіродиту для твердотільної іоніки” (№ держ. реєстрації 0109U000896, 2013-2014 рр.), “Процеси порядок-безпорядок в нових аморфних суперіонних провідниках на основі сполук зі структурою аргіродиту ” (№ держ. реєстрації 0115U001100, 2015-2017 рр.).

Метою роботи було одержання та вивчення фазових переходів у кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, дослідження структурних, електричних та оптичних властивостей кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі, а також вивчення взаємозв'язку між ними.

Для реалізації поставленої мети передбачалося виконання наступних **завдань**:

1. Одержання кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, твердих розчинів на їх основі, приготування композитів, вивчення їх структурних та фізико-хімічних параметрів.
2. Вивчення механізму іонного транспорту, фазових переходів у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та фазової x, T -діаграми у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ шляхом дослідження їх електричних, діелектричних та оптичних властивостей.
3. Дослідження частотної та температурної поведінки електричних та діелектричних властивостей у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та композитах на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.
4. Вивчення особливостей композиційної поведінки фононних спектрів у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.
5. Дослідження природи краю оптичного поглинання, екситон-фононної взаємодії та параметрів урбахівського краю поглинання в кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.
6. Вивчення впливу катіонного заміщення та композиційного розупорядкування на електричні та оптичні властивості кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Об’єкт досліджень – фізичні явища та процеси композиційного розупорядкування у кристалах твердих розчинів та композитах суперіонних сполук зі структурою аргіродиту.

Предмет дослідження – одержання, фазові переходи, структурні, електричні та оптичні властивості кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі.

Методи досліджень. Для досягнення поставленої мети було використано експериментальні методи рентгенодифракційних досліджень, спектроскопії раманівського розсіювання світла та оптичного поглинання, імпедансної спектроскопії. Аналіз отриманих результатів проводився за допомогою прикладного програмного забезпечення та відомих теоретичних підходів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. Встановлено, що в системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів з кубічною структурою ($F\bar{4}3m$), а концентраційна залежність параметра ґратки має нелінійний характер. Виявлено змішаний характер композиційної перебудови фононних спектрів при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ – двомодовий для внутрішніх коливань тетраедричних аніонів $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$ (в інтервалі частот $300\text{--}540\text{ см}^{-1}$ для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ і $270\text{--}500\text{ см}^{-1}$ для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$) та одномодовий для зовнішніх (стосовно виділених структурних груп $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$) коливань з нижчими частотами.

2. Вперше виявлено фазові переходи (ФП) у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: ФП I роду при $T_I=(154\pm 1)\text{ К}$ та ФП II роду при $T_{II}=(272\pm 2)\text{ К}$. Встановлено, що для ФП I роду характерні температурний гістерезис, стрибкоподібна зміна ширини псевдозабороненої зони, аномальна поведінка електричної провідності та діелектричної проникності. В області ФП II роду виявлено зміни енергії активації провідності електричної провідності та характерний злам на температурній залежності ширини псевдозабороненої зони. Визначено температури ФП I та II роду у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, вивчено їх концентраційну поведінку та побудовано фазову x, T -діаграму. Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ відбувається монотонне зростання температур ФП I та II роду з особливістю при $x=0.8$.

3. У кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ виявлено екситонну смугу поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю розмивається при температурі ФП I роду. При $T > T_I$ край поглинання має експоненціальну форму та спостерігається характерне урбахівське “віяло”. У кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ в інтервалі температур $77\text{--}320\text{ К}$ виявлено урбахівську поведінку краю поглинання, яка пояснюється електрон-фононною взаємодією (ЕФВ). При катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ у кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено послаблення ЕФВ, нелінійне зменшення ширини

псевдозабороненої зони та зменшення внеску температурно незалежних типів розупорядкування в урбахівську енергію більш, ніж у 3 рази.

4. За результатами електричних досліджень встановлено два шляхи міграції іонів Cu^+ у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, один з яких відповідає швидкому руху іонів, а інший – повільному. На частотних залежностях електричної провідності композитів на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено дві області дисперсії, обумовлені рухом іонів Cu^+ у міжкристалітній області та в об'ємі кристалітів композиту. Встановлено, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ у композитах на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ призводить до нелінійних змін об'ємної електричної провідності та енергії активації з особливостями при $x=0.8$.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлені високі значення електричної провідності кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі свідчать на можливість їх практичного застосування як матеріалів твердих електролітів для створення нових джерел енергії. Приготування композитів на основі кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ може значно спростити та здешевити технологію виготовлення акумуляторних батарей. Крім того, матеріали на основі кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ можуть бути рекомендовані для використання у ролі мембран купрум-селективних електродів.

Отримані значення електропровідності, діелектричної проникності та ширини псевдозабороненої зони в усьому діапазоні концентрацій для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ дозволять проводити відбір та одержувати матеріали з наперед заданими параметрами для потреб оптоелектроніки та твердотільної іоніки.

Особистий внесок здобувача. Спільно з науковим керівником сформульовано мету дисертаційної роботи, основні завдання та напрямки їх вирішення, а також обговорено всі отримані практичні результати.

Результати, представлені в даній дисертаційній роботі та опубліковані у співавторстві, отримано дисертантом особисто або за її безпосередньої участі. Проф. І.І. Небола надавав допомогу у розрахунках та описі фононних спектрів, доц. О.П. Кохан та ст.н.с. А.І. Погодін – в одержанні кристалів, твердих розчинів та композитів на їх основі. Автор особисто провела всі експериментальні дослідження спектрів оптичного поглинання тонких плівок та впливу на них зовнішніх факторів.

Обробку всіх експериментальних результатів дисертант виконала разом з науковим керівником або самостійно. Автору також належать сформульовані основні принципи та висновки до роботи, що представлені до захисту.

Дисертант є співавтором праць [1-18].

Вимірювання електричних властивостей проводилося у співпраці з працівниками Інституту прикладної електродинаміки та телекомунікацій

Вільнюського університету (Литва), спектрів раманівського розсіювання світла – у співпраці з працівниками Інституту електронної фізики НАН України (Ужгород).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційних досліджень представлено у доповідях на таких міжнародних та всеукраїнських наукових семінарах та конференціях:

- IV Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Запоріжжя, Україна, 2009; Ужгород, Україна, 2018);
- Міжнародній конференції «Кластери та наноструктурні матеріали (СNM-2)» (Ужгород, Україна, 2009);
- 9-му та 10-му міжнародному симпозиумі по системах зі швидким іонним транспортом (Рига, Латвія, 2010; Чорногородка, Росія, 2012);
- V міжнародній конференції з оптоелектронних інформаційних технологій (Вінниця, Україна, 2010);
- Міжнародній конференції з хімії твердого тіла (Прага, Чеська республіка, 2010);
- III та X науково-практичних конференціях “Електроніка та інформаційні технології” (Львів-Чинадієво, Україна, 2018);
- 19-й міжнародній конференції з іоники твердого тіла (Кіото, Японія, 2013);
- V українсько-польсько-литовському семінарі з фізики сегнетоелектриків (Ужгород, Україна, 2018);

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 18 основних робіт: 6 статей у фахових журналах [1-6], патент [7] та 11 тез доповідей [8-18].

Структура та об’єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п’яти розділів, узагальнених висновків та списку використаних джерел (123 назви). Загальний обсяг дисертації 154 сторінок друкованого тексту, що включають 71 рисунок та 8 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** представлено загальну характеристику дисертаційної роботи: обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету та завдання роботи, вказано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, описано особистий внесок здобувача, наведено інформацію про апробацію та публікацію результатів досліджень.

У першому розділі описано загальні характеристики суперіонних провідників, механізми суперіонної провідності, особливості фазових переходів, кристалічну структуру аргіродитів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{As})\text{S}_5\text{I}$, електричні, діелектричні, термодинамічні та оптичні властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, а також напрямки практичного застосування суперіонних провідників.

Другий розділ дисертації присвячено опису процесу синтезу та вирощування кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та приготування композитів на їх основі, методики структурних, електричних та оптичних досліджень (спектроскопії раманівського розсіювання світла та оптичного поглинання), а також результати рентгенодифракційних досліджень твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Вирощування монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ проводилося методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) з використанням у ролі носія попередньо синтезованого CuI . У зв'язку з тим, що сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ мають інконгруентний характер плавлення, сплави системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ було синтезовано методом твердофазних реакцій. Монокристали твердих розчинів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ вирощувалися методом ХТР у поєднанні з синтезом у єдиному технологічному циклі. Композити на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ отримано шляхом змішування мікрокристалічних порошків, середній розмір частинок яких становив 50 мкм, зі спиртовим розчином полівінілацетату у пропорції 90 до 10 мас.%, відповідно. Після змішування зразки пресувалися при 150 МПа та висушувалися при кімнатній температурі протягом 15 годин.

Аналіз дифрактограм зразків системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ вказує на те, що в системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів, які кристалізуються у гранецентрованої кубічній комірниці $F\bar{4}3m$. При цьому концентраційна залежність параметра ґратки для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ має нелінійний характер з позитивним (для $x=0.2\div 0.8$) відхиленням від закону Vegarda, що свідчить про складну структурну перебудову аніонного каркасу, яка викликає відповідні зміни в катіонній підґратці твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Збільшення параметра ґратки у твердих розчинах $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$ при заміні фосфору на арсен у катіонній підґратці пов'язується зі зростанням ковалентно-металевої і зменшенням іонно-ковалентної складової хімічного зв'язку. Крім того, у другому розділі наведено діаграму стану системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ і показано, що вона є політермічним перетином системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuI}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{As}_2\text{S}_5$ і характеризується утворенням необмежених α -твердих розчинів на основі обох сполук (I-ий тип за Розебомом).

У **третьому розділі** основну увагу приділено дослідженню структури та механізму іонного транспорту, природи виявлених ФП, особливості поведінки електричних, діелектричних та оптичних властивостей в області ФП у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, концентраційної поведінки ФП та фазової x, T -діаграми в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

У цьому розділі на основі структурних досліджень шляхом моделювання кристалічної структури, встановлено, що основою аніонного каркасу твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ є тетраедри $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$, які у процесі катіонного заміщення зберігають свою симетричність. Визначено довжини зв'язків $\text{P}(\text{As})\text{--S}$, відстані S--S та об'єми тетраедрів для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, які під час заміщення атомів P атомами As змінюються нелінійно. Аномальний характер концентраційної залежності об'єму тетраедрів $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, який аналогічний до характеру змін параметра ґратки, пояснюється відмінністю значень електронегативностей та іонних радіусів для фосфору та арсену.

Крім того, на основі структурних досліджень пояснено механізм іонного транспорту в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Так, визначальними за іонну провідність є атоми Cu , які знаходяться в позиціях $\text{Cu}1(24g)$ з трикутною координацією атомами $\text{S}1\text{S}2\text{S}1$, що визначає їх рухливість у кристалічній ґратці. Виявлено два шляхи міграції іонів: один – із коротшим часом релаксації, а інший – з довшим. Основний внесок в опір кристалів у низькочастотній області пов'язаний з повільним рухом іонів Cu^+ , а у високочастотній області – зі швидким рухом іонів Cu^+ . Температурні залежності електропровідності є лінійними і описуються законом Арреніуса. Для руху повільних іонів Cu^+ характерна більша енергія активації, а для швидких – менша. Зміну енергії активації за рахунок повільних іонів міді виявлено в області температур 270–290 К, що узгоджується з температурою ФП при T_{II} , який відбувається в $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

Температурні залежності електричної провідності на різних частотах наведено на рис. 1а. В інтервалі температур від 100 до 145 К спостерігається гістерезис, причому він більш виражений для вищих частот. Гістерезис діелектричної проникності також спостерігається в тому ж температурному інтервалі (рис. 1б). Крім того, при температурі $T_1 = (148 \pm 1)$ К в режимі охолодження спостерігається швидке зменшення діелектричної проникності на всіх частотах, тоді як вище від цієї температури значення діелектричної проникності є однаковими при нагріванні та охолодженні зразка. Це дає підстави для висновку, що в досліджуваному кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при $T=T_1$ відбувається ФП I роду.

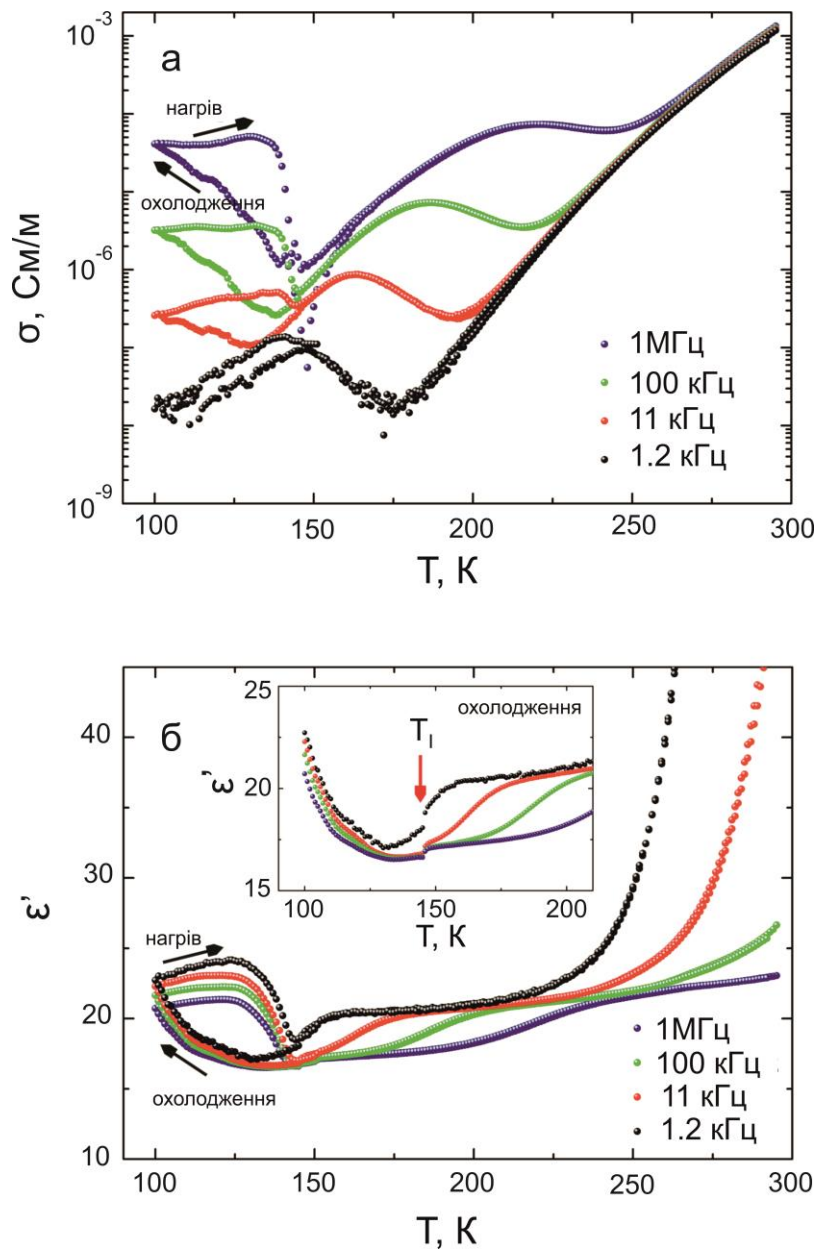


Рис.1. Температурні залежності електричної провідності (а) та діелектричної проникності (б) кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ на різних частотах.

За результатами оптичних, електричних та діелектричних досліджень виявлено ФП у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: ФП I роду при $T_I=(154\pm 1)$ К у режимі нагрівання та ФП II роду при $T_{II}=(272\pm 2)$ К. Встановлено, що для ФП I роду характерний температурний гістерезис (6 К), стрибкоподібна зміна ширини псевдозабороненої зони, а також аномальна поведінка електричної провідності та діелектричної проникності. Для ФП II роду температурний гістерезис не виявлено, тоді як відбувається зміна енергії активації провідності електричної

провідності та зміна нахилу на температурній залежності ширини псевдозабороненої зони.

На основі оптичних досліджень було виявлено ФП у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, визначено температури ФП I та II роду, вивчено концентраційну поведінку ФП та побудовано фазову x, T -діаграму. За результатами досліджень встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ відбувається монотонне зростання температур ФП I та II роду, однак невелика особливість спостерігається для кристала твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$.

Четвертий розділ присвячений вивченню електричних властивостей композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, одержаних шляхом змішування мікрокристалічного порошку з полівінілацетатною емульсією.

У цьому розділі наводяться результати з дослідження електричної провідності композитів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Загальна електрична провідність композитів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ вимірювалася в інтервалі температур 300-400 К та діапазоні частот 10 Гц – 3 ГГц. Виявлено, що загальна електрична провідність композитів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ менша, ніж відповідних кристалів. Так, при 300 К електрична провідність кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ на частоті 10^3 Гц становить $\sigma' = 1.4 \times 10^{-4}$ См/м, тоді як електрична провідність композита на його основі – $\sigma' = 4.5 \times 10^{-5}$ См/м. Встановлено, що при $T = 300$ К в інтервалі частот $10 - 10^6$ Гц має місце слабка дисперсія σ' , яка починає більш помітно проявлятися при частотах, більших за 10^6 Гц. З підвищенням температури область, в якій проявляється дисперсія σ' , починає зміщуватися в область високих частот.

Також у даному розділі наводяться результати дослідження температурної та частотної залежностей електричної провідності та діелектричної проникності композитів на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. На частотних залежностях електричної провідності композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ (для прикладу обрано композит на основі твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$) виявлено дві області дисперсії (рис. 2): 1) низькочастотна ділянка спектрів відповідає процесам, обумовленим рухом іонів Cu^+ у міжзеренній (міжкристалітній) області;

2) високочастотна ділянка спектрів відноситься до релаксації іонів Cu^+ в об'ємі мікрокристалів композита. Зі збільшенням температури обидві ділянки спектрів зміщуються у високочастотну область завдяки термічно активованому механізму вищезгаданих процесів.

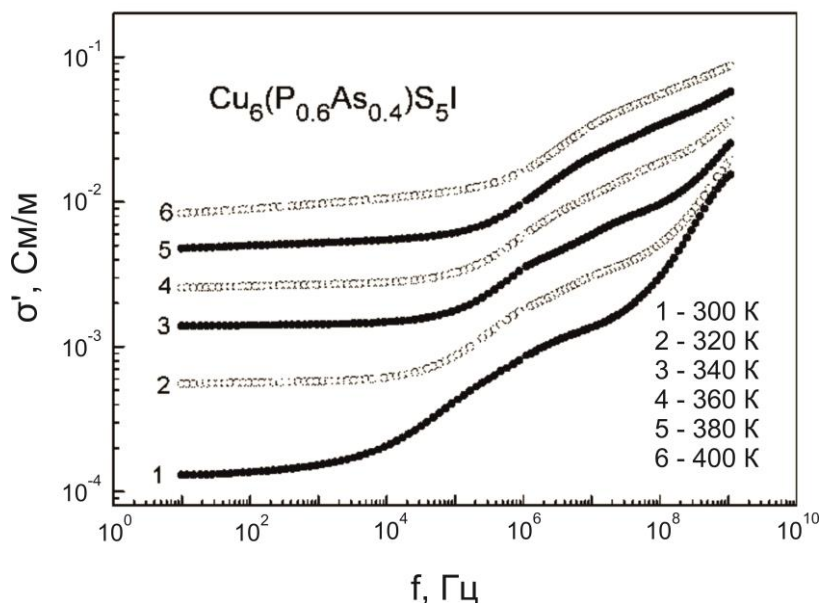


Рис.2. Частотні залежності електричної провідності композиту на основі твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$ при температурах: 300 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4), 380 (5) та 400 K (6).

У цьому ж розділі наводяться результати досліджень температурної та концентраційної поведінки об'ємної та міжкристалітної електричної провідності композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Результати проведених досліджень показали, що об'ємна та міжкристалітна електрична провідність збільшуються в температурному інтервалі 300-400 K відповідно до закону Арреніуса. На концентраційних залежностях композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ спостерігається максимум об'ємної електричної провідності та мінімум енергії активації при $x=0.8$. Крім того, при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ виявлено зменшення міжкристалітної електричної провідності при майже незмінних значеннях енергії активації.

На частотних залежностях діелектричної проникності композитів спостерігаються дві дисперсійні області, які з підвищенням температури зміщуються у високочастотну область. Низькочастотна дисперсія зумовлена стрибковим рухом іонів міді, які забезпечують високу іонну провідність. Високочастотна дисперсія викликана обертанням індукованих диполів, які створюються за допомогою дефектів у катіонній підґратці, що виникають у результаті міграції іонів міді.

Крім того, в цьому розділі наведено результати електрохімічних досліджень. Так, потенціометричні дослідження показали, що для більшості складів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ концентраційна залежність потенціалу має нелінійний характер і рівняння Нернста для двовалентного іона Cu^{2+} не виконується. За

результатами досліджень циклічних вольт-амперних характеристик електродів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ встановлено, що збільшення вмісту фосфору приводить до зростання діапазону електрохімічної стійкості, тоді як при збільшенні вмісту арсену зростають значення дифузійного струму.

У п'ятому розділі розглянуто оптичні властивості та процеси розупорядкування в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. При дослідженні раманівського розсіювання світла встановлено змішаний характер композиційної перебудови фононних спектрів при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Раманівські смуги, що відповідають повносиметричному коливанню симетрії A_1 тетраедричних аніонів $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$ (420 cm^{-1} для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ і близько 385 cm^{-1} для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$), характеризуються двомодовим типом композиційної перебудови. Двомодова поведінка характерна і для малоінтенсивної високочастотної смуги трикратно виродженого коливання тетраедрів PS_4^{3-} (539 cm^{-1}) та AsS_4^{3-} (близько 490 cm^{-1}) та смуги згинувих коливань тетраедрів PS_4^{3-} (308 cm^{-1}) та AsS_4^{3-} (275 cm^{-1}). Водночас низькочастотним смугам у спектрі раманівського розсіювання кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ притаманна одномодова поведінка, що загалом типово для зовнішніх (стосовно виділених структурних груп $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$) коливань. У моделі природних надграток проведено розрахунки дисперсії фононних гілок кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ вздовж ліній $\Gamma - \text{X} - \text{M} - \text{R} - \Gamma - \text{M}$. Проведений порівняльний аналіз засвідчив задовільне узгодження розрахункових і експериментальних значень частот коливних смуг для точки Γ зони Бріллюена.

Також у цьому розділі вивчається температурна поведінка краю оптичного поглинання кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі. При низьких температурах та високих рівнях поглинання в області прямих оптичних переходів у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ виявлено екситонну смугу поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю розмивається при температурі ФП I роду (рис. 3а). У суперіонній фазі при $T > T_1$ на краю поглинання з'являються експоненціальні ділянки, температурно-спектральна поведінка яких описується правилом Урбаха (рис. 3б).

У розділі 5 також наводяться результати дослідження краю поглинання та параметрів екситон-фононної взаємодії (ЕФВ) для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. У кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ в інтервалі температур $77\text{--}320 \text{ K}$ виявлено урбахівську поведінку краю оптичного поглинання, яка пояснюється ЕФВ. Слід зазначити, що ЕФВ у досліджуваних твердих розчинах є слабкою, причому катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ призводить до ще більшого її послаблення.

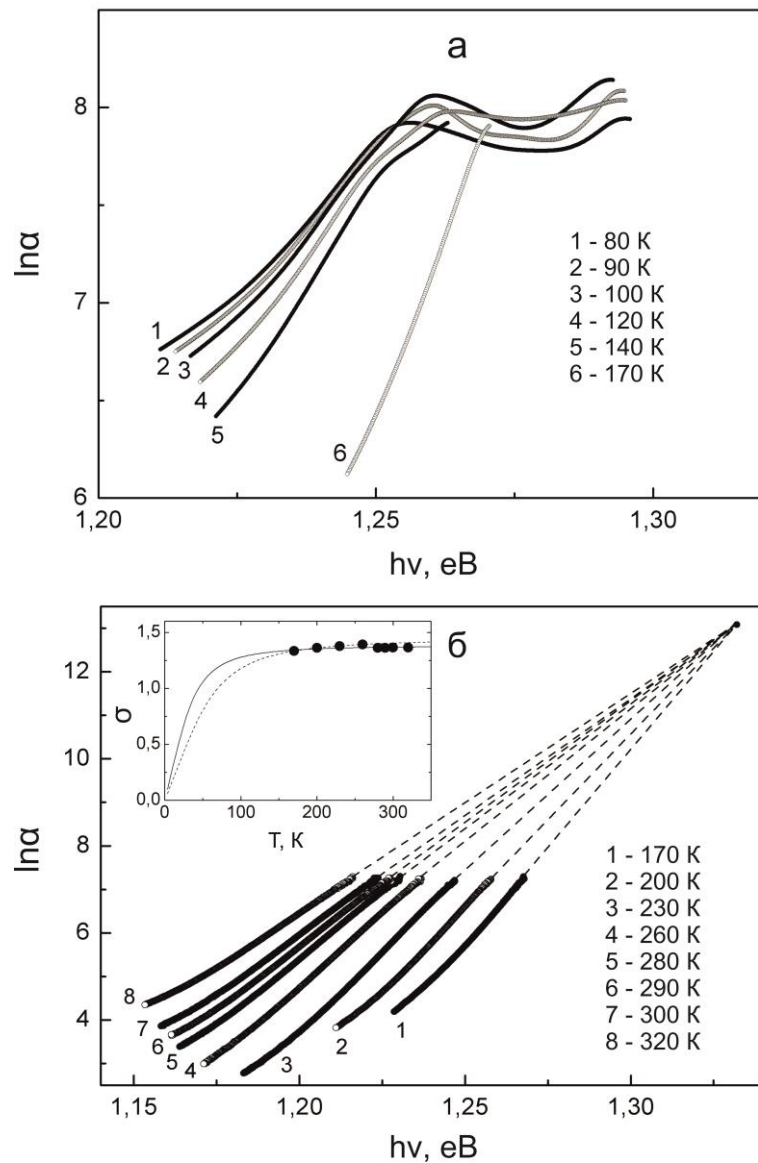


Рис. 3. (а) Спектральні залежності коефіцієнта поглинання для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при різних температурах; (б) Спектри урбахівського краю поглинання для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ при різних температурах. На вставці наведено температурну залежність параметра σ .

При катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено нелінійне зменшення ширини псевдозабороненої зони, тоді як урбахівська енергія має тенденцію до зменшення, хоча її концентраційна поведінка є більш складною через наявність невеликої особливості при $x=0.8$. Концентраційна поведінка урбахівської енергії визначається впливом різних типів розупорядкування. Оцінено внески температурно незалежних (структурного та композиційного) та температурно залежного типів розупорядкування в урбахівську енергію і встановлено, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ веде до зменшення абсолютного значення внеску

температурно незалежних типів розупорядкування в урбахівську енергію більш, ніж у 3 рази.

У цьому ж розділі в рамках теорії функціонала густини в LDA+U-наближенні проведено розрахунки електронної структури, повної та локальних парціальних густин станів, діелектричних та оптичних функцій. Встановлено, що валентний комплекс $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ загальною шириною 15.98 еВ складається з семи окремих підзон, розділених забороненими щілинами. Електронні стани в околі вершини валентної зони мають змішану аніон-катіонну природу з приблизно однаковими внесками $\text{Cu}3d$ -, $\text{S}3p$ - та $\text{I}5p$ -станів. Для нижньої зони провідності характерна гібридизація вільних s -станів арсену з p -станами сірки у співвідношенні $\sim 1:2$. Крім того, у розділі 5 встановлено, що хімічний зв'язок у $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ має змішаний іонно-ковалентний тип. Іонна компонента зумовлена перенесенням зарядової густини від катіонів до аніонів за рахунок різниці їх електронегативностей, ковалентна компонента – перекиванням валентних станів As-S , Cu-S і Cu-I у структурних одиницях відповідно $[\text{AsS}_4]$, $[\text{CuS}_3]$ та $[\text{CuS}_3\text{I}]$. Нарешті, у розділі 5 наведено розраховані спектральні залежності коефіцієнтів поглинання і відбивання для кристала $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. З'ясовано, що максимуми в спектрах оптичних функцій в області до 10 еВ визначаються переходами з верхньої частини валентної зони, сформованої переважно $\text{Cu}3d$ -станами, в нижню незайняту зону провідності, сформовану замішуванням вільних s -, p - і d -станів Cu , As і S .

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Синтезовано та вирощено кристали $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, а також виготовлено композити на їх основі. Встановлено, що в системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів з кубічною структурою ($\text{F}\bar{4}3\text{m}$). Виявлено, що концентраційна залежність параметра ґратки для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ має нелінійний характер з відхиленням від закону Vegarda в області концентрацій $x=0.2\div 0.8$.

2. Вперше за результатами оптичних, електричних та діелектричних досліджень виявлено ФП у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: ФП I роду при $T_{\text{I}}=(154\pm 1)$ К та ФП II роду при $T_{\text{II}}=(272\pm 2)$ К. На основі результатів оптичних досліджень виявлено ФП у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, визначено температури ФП I та II роду, вивчено концентраційну поведінку ФП та побудовано фазову x, T -діаграму. Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ відбувається монотонне зростання температур ФП I та II роду, однак при $x=0.8$ спостерігається невелика особливість на x, T -діаграмі.

3. За результатами електричних досліджень встановлено два шляхи міграції іонів Cu^+ у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: один з них відповідає швидкому руху іонів з енергією активації 0.29 еВ, а інший – повільному руху іонів з вищою енергією активації (0.43 еВ для $T > T_{\text{II}}$ та 0.5 еВ для $T_{\text{I}} < T < T_{\text{II}}$). Основний внесок в опір кристалів, отриманий за рахунок низькочастотної області, пов'язаний з повільним рухом іонів

Cu^+ , а внесок, отриманий за рахунок високочастотної області, – зі швидким рухом іонів Cu^+ .

4. Виявлено, що загальна електрична провідність для композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ менша, ніж для відповідних кристалів. На частотних залежностях електричної провідності композитів виявлено дві області дисперсії: низькочастотна ділянка спектрів відповідає процесам, обумовленим рухом іонів Cu^+ у міжкристалітній області, тоді як високочастотна – рухом іонів Cu^+ в об'ємі кристалітів композита. Встановлено, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в композитах на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ веде до нелінійних змін об'ємної електричної провідності та енергії активації.

5. Встановлено, що зі збільшенням частоти діелектрична проникність композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ зменшується. При цьому на частотних залежностях спостерігаються дві дисперсійні області, які з підвищенням температури зміщуються у високочастотну область. Температурні дослідження діелектричної проникності свідчать про те, що при низьких частотах з підвищенням температури вона нелінійно збільшується, причому зі збільшенням частоти це зростання стає незначним.

6. Досліджено спектри раманівського розсіювання світла та встановлено, що внутрішні коливання тетрадрів PS_4^{3-} (для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ з частотами в інтервалі $300\text{--}540\text{ см}^{-1}$) та AsS_4^{3-} (для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ з частотами в інтервалі $270\text{--}500\text{ см}^{-1}$) характеризуються двомодовим типом композиційної перебудови, а більш низькочастотні зовнішні (стосовно тетрадрів $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$) коливання – одномодовим.

7. При низьких температурах та високих рівнях поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ в області прямих оптичних переходів виявлено екситонну смугу поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю розмивається при температурі ФП I роду ($T=T_I$). При $T>T_I$ край поглинання має експоненціальну форму, яка описується урбахівською закономірністю.

8. У кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ в інтервалі температур $77\text{--}320\text{ К}$ встановлено урбахівську поведінку краю оптичного поглинання, яка пояснюється електрон-фононою взаємодією. При катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено послаблення електрон-фононої взаємодії та нелінійне зменшення ширини псевдозабороненої зони. Урбахівська енергія при збільшенні вмісту атомів As має тенденцію до зменшення з невеликою особливістю при $x=0.8$, причому внесок температурно-незалежних типів розупорядкування в урбахівську енергію зменшується більш, ніж у 3 рази.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Кайла М.І., Особливості структури та краю оптичного поглинання нових суперіонних провідників $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / М.І. Кайла, І.П. Студеняк, В.Ю. Ізай, В.В. Панько,

- О.П. Кохан, Ю.В. Мінець, А. Pfitzner, D. Frank // *Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика* 2009. – №26. – С. 51-58.
2. Studenyak I.P., Isoabsorption and spectrometric studies of optical absorption edge in $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystal / I.P. Studenyak, M.I. Kayla, M. Kranjčec, O.P. Kokhan, Yu.V. Minets // *J. Phys. Chem. Solids* 2011. – Vol.72. – P.1419-1422.
3. Orliukas A.F., Electrical conductivity of superionic composites based on $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions / A.F. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus, M.I. Kayla, M. Kranjčec, I.P. Studenyak // *Solid State Ionics* 2013. – Vol.251. – P.83-86.
4. Studenyak I.P., Influence of cation substitution on phase transition and optical absorption edge in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ mixed crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, M.I. Kayla, V.Yu. Izai, A.F. Orliukas // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2013. – Vol.16, №2. – P.146-151.
5. Šalkus T., Electrical conductivity and dielectric permittivity of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystals / T. Šalkus, A. Kežionis, M. Ivanov, M.I. Kayla, M. Kranjčec, I.P. Studenyak, J. Banys // *Solid State Ionics* 2014. – Vol.262. – P.582-584.
6. Погодін А.І., Особливості кристалічної структури та механізм іонної провідності у твердих розчинах системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ / А.І. Погодін, М.І. Кайла, М.Й. Філеп, О.П. Кохан, І.П. Студеняк // *Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика* 2018. – №44. – С.51-63.
7. Кохан О.П., Спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів купрум йодиду пентатіофосфату-арсенату $\text{Cu}_6(\text{P}_x\text{As}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$ за допомогою хімічних транспортних реакцій: патент України №107079, МПК С30В 11/14 (2006.01) / О.П. Кохан, В.В. Панько, Ю.В. Мінець, М.І. Кайла, І.П. Студеняк // №а201113674; Заявлено 21.11.2011; Опубл. 25.11.2014, Бюл. №22. – 2 с.
8. І.П. Студеняк, М. Кранґєс, М.І. Кайла, В.Ю. Ізай, В.В. Панько, О.П. Кохан, Ю.А. Мінець. Фазові переходи та край поглинання суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. *Тези доповіді IV Української конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-4)*, Запоріжжя, Україна, 15-19 вересня 2009, т.2, с.214-215.
9. I.P. Studenyak, M.I. Kayla, V.Yu. Izai, V.V. Panko, O.P. Kokhan, Yu.V. Minets, A. Pfitzner, D. Frank. Synthesis, growing and some optical properties of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ new superionic conductors. *Materials of Int. Meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM-2)*, Uzhgorod, Ukraine, 27-30 September 2009, p.130.
10. I. Studenyak, M. Kayla, O. Kokhan, A. Pfitzner, A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus. Structural, electrical and optical properties of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic conductors. *Proc. 9th ISSFIT - International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (9th ISSFIT)*, Riga, Latvia, 1-4 June 2010, p.86.
11. A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus, I. Studenyak, M. Kayla, V. Panko, Yu. Minets. Compositional behaviour of electrical properties in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic composites. *Proc. 9th ISSFIT - International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (9th ISSFIT)*, Riga, Latvia, 1-4 June 2010, p.85.

12. І.П. Студеняк, М.І. Кайла, В.Ю. Ізай, Ю.В. Мінець, О.П. Кохан, В.В. Панько. Концентраційні дослідження оптичних параметрів твердих електролітів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. *Тези доповіді V Міжнародної конференції з оптико-електронних інформаційних технологій "PHOTONICS-ODS 2010"*, Вінниця, Україна, 28-30 вересня 2010, с.94.
13. I. Studenyak, M. Kayla, V. Izai, Yu. Minets, A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus. Growth, electrical and optical studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic solid solutions. *Proc. Int. Conf. on Solid State Chemistry*, Prague, Czech Republic, 11-15 September 2010, p.55.
14. М. Кайла, І. Студеняк, Ю. Мінець, О. Кохан, В. Панько. Температурні зміни краю оптичного поглинання в суперіонних твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$. *III наук.-практ. конф. "Електроніка та інформаційні технології"*, Львів-Чинадієво, Україна, 1-4 вересня 2011, с.131.
15. A. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus, M. Kayla, I. Studenyak. Electrical conductivity of superionic composites based on $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. *Proc. 10th Int. Symp. on Systems with Fast Ionic Transport*, Chernogolovka, Russia, 1-4 July 2012, p.89.
16. T. Salkus, A. Kezionis, A.F. Orliukas, M.I. Kayla, M. Kranjčec, I.P. Studenyak. Electrical conductivity and dielectric permittivity of $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystals. *Proc. 19th Int. Conf. on Solid State Ionics*, Kyoto, Japan, 2-7 June 2013, p.101.
17. І.І. Небола, А.Ф. Катанютська, М.І. Кайла, І.П. Студеняк. Model calculations of the phonon dispersion curves for $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ superionic crystal. *Proc. X Int. Scientific and Practical Conf. "Electronics and Information Technologies" (ELIT-2018)*, Lviv-Karpaty village, Ukraine, 30 August – 2 September 2018, p. B63-B65.
18. М. Кайла, В. Ізай, І. Студеняк, М. Кранґєс, А. Орліюкас. Phase x,T -diagram in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. *Proc. V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics*, Uzhhorod, Ukraine, 18-20 September 2018, p. 83.

АНОТАЦІЯ

Кайла М.І. Структура, електричні та оптичні властивості кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2020.

Дисертаційна робота присвячена одержанню та вивченню фазових переходів у кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, дослідженню фізичних властивостей цих матеріалів та композитів на їх основі, а також взаємозв'язку їх структурних, електричних та оптичних властивостей.

Встановлено, що в системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів з кубічною структурою. Виявлено, що концентраційна залежність параметра ґратки для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ має нелінійний характер, причому з позитивним (для $x=0.2\div 0.8$) відхиленням від закону Вегарда.

Вперше за результатами оптичних, електричних та діелектричних досліджень виявлено ФП у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: ФП I роду при $T_I=(154\pm 1)$ К та ФП II роду при $T_{II}=(272\pm 2)$ К. На основі результатів оптичних досліджень визначено температури ФП I та II роду в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, вивчено концентраційну поведінку ФП та побудовано фазову x, T -діаграму. Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ відбувається монотонне зростання температур ФП I та II роду, однак невелика особливість спостерігається для кристала $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$.

За результатами електричних досліджень встановлено два шляхи для міграції іонів Cu^+ у кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Один з них відповідає швидкому іонному руху з енергією активації 0.29 еВ, а інший канал провідності, що визначається повільним рухом іонів, має вищу енергію активації (0.43 еВ для $T > T_{II}$ та 0.5 еВ для $T_I < T < T_{II}$). Виявлено, що електрична провідність композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ менша, ніж відповідних кристалів. На частотних залежностях електричної провідності композитів виявлено дві області дисперсії. Встановлено, що катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в композитах на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ веде до нелінійних змін об'ємної електричної провідності та енергії активації. Встановлено, що зі збільшенням частоти діелектрична проникність композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ зменшується, причому на частотних залежностях спостерігаються дві дисперсійні області, які з підвищенням температури зміщуються у високочастотну область.

Досліджено спектри раманівського розсіювання світла та встановлено змішаний характер композиційної перебудови фононних спектрів при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. При низьких температурах та високих рівнях поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ в області прямих оптичних переходів виявлено екситонну смугу поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю розмивається при температурі ФП I роду. При $T > T_I$ край поглинання має експоненціальну форму та спостерігається характерне урбахівське «віяло». У кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ в інтервалі температур 77–320 К виявлено урбахівську поведінку краю оптичного поглинання, яка пояснюється електрон-фононною взаємодією. При катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено нелінійне зменшення ширини псевдозабороненої зони.

Ключові слова: суперіонні провідники, кристали, тверді розчини, композити, структурні властивості, оптичні властивості, електрична провідність, край поглинання, ширина псевдозабороненої зони, урбахівська енергія, розупорядкування.

АННОТАЦИЯ

Кайла М.И. Структура, электрические и оптические свойства кристаллов $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ и композитов на их основе. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет» Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2020.

Диссертационная работа посвящена получению и изучению фазовых переходов в кристаллах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, исследованию физических свойств этих материалов и композитов на их основе, а также взаимосвязи их структурных, электрических и оптических свойств.

Установлено, что в системе $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ образуется непрерывный ряд твердых растворов с кубической структурой. Обнаружено, что концентрационная зависимость параметра решетки для твердых растворов $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ имеет нелинейный характер, причем с положительным (для $x=0.2\div 0.8$) отклонением от закона Вегарда.

Впервые по результатам оптических, электрических и диэлектрических исследований обнаружены ФП в кристалле $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$: ФП I рода при $T_I=(154\pm 1)$ К и ФП II рода при $T_{II}=(272\pm 2)$ К. На основе результатов оптических исследований определены температуры ФП I и II рода в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, изучено концентрационное поведение ФП та построено фазовую x, T -диаграмму. Установлено, что с увеличением содержания атомов As в кристаллах твердых растворов $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ происходит монотонное увеличение температур ФП I и II рода, однако небольшая особенность наблюдается для кристалла $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$.

По результатам электрических исследований установлены два пути для миграции ионов Cu^+ в кристалле $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Один из них отвечает быстрому ионному транспорту с энергией активации 0.29 эВ, а другой канал проводимости, который определяется медленным движением ионов, имеет более высокую энергию активации (0.43 эВ для $T > T_{II}$ и 0.5 эВ для $T_1 < T < T_{II}$). Обнаружено, что электрическая проводимость композитов на основе твердых растворов $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ меньше, чем соответствующих кристаллов. На частотных зависимостях электрической проводимости композитов обнаружены две области дисперсии. Установлено, что катионное замещение $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в композитах на основе $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ приводит к нелинейным изменениям объемной электрической проводимости и энергии активации. Установлено, что с увеличением частоты диэлектрическая проницаемость композитов на основе твердых растворов $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ уменьшается, причем на частотных зависимостях наблюдаются две дисперсионные области, которые с увеличением температуры сдвигаются в высокочастотную область.

Исследованы спектры рамановского рассеяния света и установлен смешанный характер композиционной перестройки фононных спектров при катионном замещении $P \rightarrow As$ в кристаллах твердых растворов $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$. При низких температурах и высоких уровнях поглощения в кристаллах Cu_6AsS_5I в области прямых оптических переходов выявлено экситонную полосу поглощения, которая с увеличением температуры сдвигается в высокоэнергетическую область, расширяется и полностью размывается при температуре ФП I рода. При $T > T_I$ край поглощения имеет экспоненциальную форму и наблюдается характерный урбаховский «веер». В кристаллах твердых растворов $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ в интервале температур 77–320 К обнаружено урбаховское поведение края оптического поглощения, которое объясняется электрон-фононным взаимодействием. При катионном замещении $P \rightarrow As$ в кристаллах твердых растворов $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ обнаружено нелинейное уменьшение ширины псевдозапрещенной зоны.

Ключевые слова: суперионные проводники, кристаллы, твердые растворы, композиты, структурные свойства, оптические свойства, электрическая проводимость, край поглощения, ширина псевдозапрещенной зоны, урбаховская энергия, разупорядочение.

ABSTRACT

Kayla M.I. Structure, Electrical and Optical Properties of $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ Crystals and Composites on Their Base. – Manuscript.

Thesis for Candidate of Science (Physics and Mathematics) degree, speciality 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics. – Uzhhorod National University, Uzhhorod, 2020.

The thesis is devoted to obtaining and studies of phase transitions (PTs) in $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ crystals, investigations of physical properties of these materials and composites on their basis as well as the relationship between their structural, electrical and optical properties.

$Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ crystals were synthesized and grown as well as $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ -based composites were prepared. A continuous row of solid solutions with cubic structure is shown to be formed in the $Cu_6PS_5I - Cu_6AsS_5I$ system. Compositional dependence of the $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ lattice parameter is found to be nonlinear character with a positive (for $x=0.2 \div 0.8$) deviation from the Vegard law.

For the first time, based on the results of optical, electrical, and dielectric studies, PTs in the Cu_6AsS_5I crystal were found: a first-order PT at $T_I=(154 \pm 1)$ K and a second-order PT at $T_{II}=(272 \pm 2)$ K. From the optical studies, the temperatures of the first-order and the second-order PTs in the $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solution crystals were determined, the compositional behaviour of the PTs was studied, and the (x, T) phase diagram was built. An increasing content of arsenic in the $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ crystals is shown to result in a

monotonous increase in the of first-order and second-order PT temperatures; however, a small feature is observed for $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$ crystal.

Based on electrical studies, two of Cu^+ ion migration in the $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ crystal were established. One of them corresponds to fast ionic motion with an activation energy of 0.29 eV and the other channel of ionic conductivity, which is determined by slow ionic motion, has a higher activation energy (0.43 eV for $T > T_{\text{II}}$ and 0.5 eV for $T_1 < T < T_{\text{II}}$). The main contribution to the crystal resistance due to the low-frequency range is related to the slow Cu^+ ion motion while the contribution due to the high-frequency range is related to the fast Cu^+ motion.

The electrical conductivity of composites based on $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions is shown to be lower than that of the corresponding crystals. Two dispersion regions are found in the frequency dependence of the electrical conductivity of the composites: the lower-frequency region corresponds to the processes related to the motion of Cu^+ ions in the intercrystallite volume while the lower-frequency region corresponds to those due to the motion of Cu^+ ions in the crystallites of the composite. The $\text{P} \rightarrow \text{As}$ cationic substitution in the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ -based composites is shown to result in nonlinear changes in the bulk electrical conductivity and the activation energy.

It is stated that the dielectric permittivity of the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ -based composites decreases with frequency, two dispersion regions being observed in the frequency dependence, which shift towards higher frequencies with temperature. Temperature studies of the dielectric permittivity show that at low frequencies it nonlinearly increases with temperature, this increase becoming insignificant with frequency.

From the studies of Raman spectra, a conclusion is made on a combined character of the compositional transformation of the phonon spectra at $\text{P} \rightarrow \text{As}$ cationic substitution in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions: two-mode type for the internal vibrations of $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$ tetrahedral anions (in the frequency range 300–540 cm^{-1} for $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ and 270–500 cm^{-1} for $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$) and one-mode type for the external (with respect to the pronounced $\text{P}(\text{As})\text{S}_4^{3-}$ structural groups) vibrations at lower frequencies. At low temperatures and high levels of absorption in $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ crystals in the region of direct optical transitions an exciton absorption band is revealed, shifting towards higher energies with temperature, broadening and completely smearing out at the first-order PT temperature ($T = T_1$). At $T > T_1$, the absorption edge has an exponential shape and a typical Urbach “bundle” is observed. In the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions crystals, the Urbach behaviour of the optical absorption edge was revealed in the temperature range 77–320 K, explained by electron-phonon interaction. Weakening of electron-phonon interaction as well as a nonlinear shrinking of the pseudogap is revealed with the $\text{P} \rightarrow \text{As}$ cation substitution in the $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solution crystals. The Urbach energy tends to decrease with As content with a slight anomaly at $x = 0.8$, the contribution of temperature-independent types of disordering to the Urbach energy decreases by factor more than 3.

Keywords: superionic conductors, crystals, solid solutions, composites, structural properties, optical properties, electrical conductivity, absorption edge, energy pseudogap, Urbach energy, disordering.

Підписано до друку 20.06.2020 р. Формат 60x90/16.
Папір офсетний. Друк офсетний. Облік.-вид. арк. 0,9.
Наклад 100. Зам. 3462.

Видано та віддруковано в ТОВ “Поліграфцентр “Ліра”:
88000, м. Ужгород, вул. Митрака, 25

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ЗТ №24 від 7 листопада 2005 року.

