

УДК 538.9

В.Ю. Ізай¹, І.П. Студеняк¹, М. Ворохта², В. Матолін²,
П. Куш³, А. Плещенік³, М. Загоран³, Т. Роч³, Я. Грегуш³

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

²Карловий Університет, Чеська Республіка, 18000, Прага, В Голешовічках, 2

³Університет ім. Коменського, Словачія, 84248, Братислава, Млинська долина

ВПЛИВ ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ НА ОПТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ТОНКИХ ПЛІВОК $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Проведено іонну імплантацію сіркою та фосфором тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, а також їх структурні дослідження методами скануючої електронної мікроскопії та енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії. Досліджено спектри пропускання тонких плівок, а також вивчено вплив іонної імплантації на спектри та параметри експоненціального краю поглинання. Вивчено дисперсію показників заломлення імплантованих плівок та проведено її опис за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення. Отримано та проаналізовано залежності ширини оптичної псевдощілини, урбахівської енергії та показників заломлення в імплантованих плівках від величини флуенса.

Ключові слова: тонкі плівки, іонна імплантація, спектри пропускання, оптична псевдощілина, урбахівська енергія, показник заломлення.

Вступ

Суперіонні провідники $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ належать до широкого класу сполук зі структурою аргіродиту [1]. Завдяки високій іонній електропровідності вони є перспективними матеріалами для створення твердоелектролітичних джерел енергії, електрохімічних та оптичних сенсорів [2, 3]. При кімнатній температурі вони належать до кубічної сингонії $F\bar{4}3m$. З пониженням температури в них відбуваються два фазових переходи (ФП), один з яких при $T_{II}=(269\pm 2)$ К є структурним ФП II роду (супроводжується зміною симетрії $F\bar{4}3m \rightarrow F\bar{4}3c$), а другий при $T_I=(144\pm 1)$ К є одночасно суперіонним та сегнетоеластичним ФП I роду (супроводжується зміною симетрії $F\bar{4}3c \rightarrow Cc$) [3, 4]. Структурні, електричні, акустичні, калориметричні та оптичні властивості монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ вивчено досить детально [2-6], тоді як дослідження умов одержання та властивостей тонких плівок на їх основі тільки розпочинаються.

Слід зазначити, що тонкі плівки на основі суперіонних провідників можуть знайти широке застосування при розробці

суперконденсаторів нового покоління. Вони у порівнянні з конденсаторами традиційних типів характеризуються малими розмірами, високою ємністю, радіаційною та температурною стійкістю [7]. Перераховані переваги роблять цей тип конденсаторів надзвичайно актуальним при розробці та створенні автономних нано- та мікросистем, а також потужних джерел енергії.

Метою даної роботи є дослідження спектрів оптичного пропускання та дисперсії показників заломлення імплантованих тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, вивчення впливу іонної імплантації сіркою та фосфором на такі оптичні параметри як ширина оптичної псевдощілини, урбахівська енергія та показник заломлення.

Експериментальна частина

Тонкі плівки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ наносилися на підкладку із кварцового скла за допомогою неактивного радіочастотного магнетронного напилення; швидкість нанесення плівок складала 3 нм/хв. Напилення проводилося при кімнатній температурі в атмосфері Ar.

Структурні дослідження, проведені для свіжонапиленних плівок з використанням скануючого електронного мікроскопа (Hitachi S-4300), вказали на формування однорідної двовимірної структури. Однорідність хімічного складу плівок підтверджена за допомогою методики енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, яка дозволяє визначати хімічний склад у різних точках поверхні плівки.

Для імплантації використовувалася установка з магнітною сепарацією та регулюючою прискорюючою напругою від 25 кВ до 180 кВ. Кут падіння складав 10° , а енергія іонів – 150 кеВ. Імплантація тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ проводилася з використанням іонів S^+ та P^+ .

З використанням еліпсометра ЛЕФ-3М ($\lambda=632.8$ нм) було визначено показник заломлення та товщину свіжонапиленої плівки, які складають, відповідно 2.460 та 512 нм. Спектри оптичного пропускання досліджувалися при кімнатній температурі за допомогою ґраткового монохроматора МДР-3. На їх основі були одержані спектральні залежності коефіцієнта поглинання та дисперсійні залежності показника заломлення для неімплантованої та імплантованих тонких плівок.

Результати та обговорення

Інтерференційні спектри пропускання імплантованих при різних значеннях флуенса тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ наведено на рис. 1. У випадку імплантації іонами сірки спостерігається короткохвильове зміщення високоенергетичної частини спектрів пропускання, тоді як у випадку імплантації іонами фосфора – короткохвильове зміщення при початкових значеннях флуенса, яке при збільшенні флуенса змінюється на довгохвильове.

На рис. 2 наведено спектральні залежності краю оптичного поглинання імплантованих при різних значеннях флуенса тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ в області експоненціальної поведінки. За допомогою цих залежностей були визначені такі параметри урбахівського краю поглинання як ширина оптичної псевдощілини E_g^* (E_g^* – енергетичне положення краю оптичного поглинання при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання $\alpha=10^3$ cm^{-1}) та урбахівська енергія E_U (E_U – величина обернена до нахилу краю оптичного поглинання $E_U^{-1} = \Delta(\ln \alpha) / \Delta(h\nu)$).

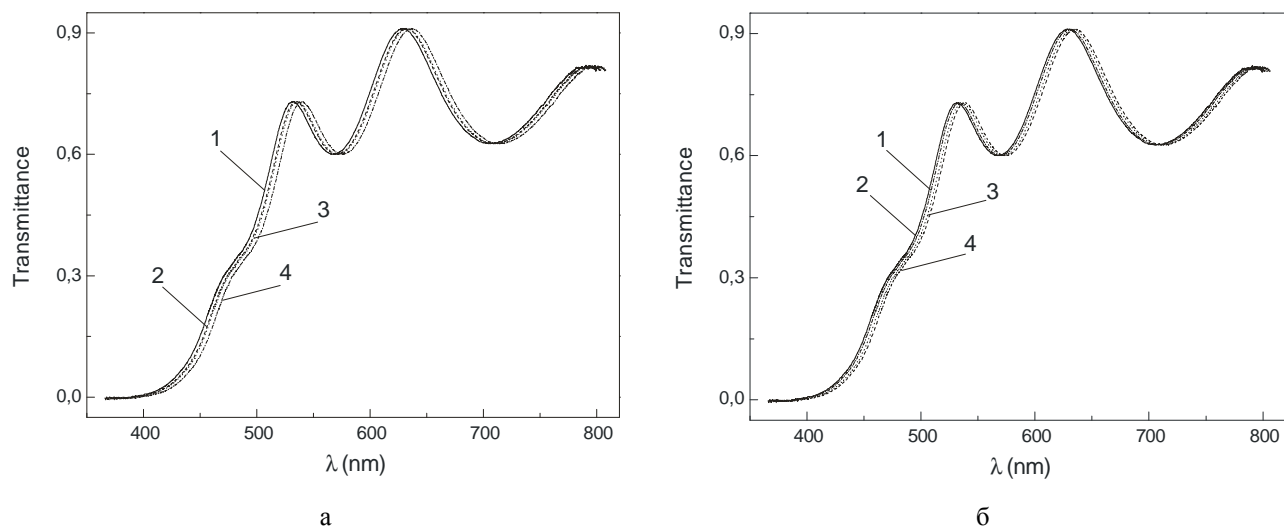


Рис. 1. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання неімплантованих тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1), а також імплантованих сіркою (а) і фосфором (б) при різних значеннях флуенса (іонів/ cm^2): 2 – 1×10^{11} , 3 – 1×10^{13} , 4 – 1×10^{15} .

За результатами експериментальних досліджень встановлено (рис. 3), що імплантатія тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ іонами сірки приводить до нелінійного зі згином

“вгору” збільшення E_g^* на 0.073 еВ, тоді як імплантатія іонами фосфора викликає на початковому етапі (при значенні флуенса

1×10^{11} іонів/см²) зростання E_g^* на 0.036 eV, а потім – її нелінійне зменшення зі згином “вниз” на 0.133 eV (при значенні флуенса 1×10^{15} іонів/см²). Слід зазначити, що величина E_g^* імпантованих кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ майже не змінюється в залежності від величина флуенса [8, 9].

Крім того, внаслідок іонної імпантациї тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ фосфором виявлено (рис. 3) нелінійне зростання E_U на 20.3 meV, тоді як імпантация іонами сірки приводить до зростання E_U на 7.3 meV (при значенні флуенса 1×10^{11} іонів/см²), а потім – до зменшення на 12.3 meV (при значенні флуенса 1×10^{15} іонів/см²). Таким чином, при імпантациї

іонами фосфора має місце структурне розупорядкування в тонких плівках, а при імпантациї іонами сірки спочатку відбувається структурне розупорядкування (при значенні флуенса 1×10^{11} іонів/см²), яке при збільшенні величини флуенса змінюється процесами упорядкування.

Нагадаємо, що в імпантованих сіркою монокристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ урбахівська енергія E_U нелінійно зменшується (на 12%), тоді як при імпантациї фосфором при збільшенні флуенса незначно зростає по відношенню до неімпантованого кристала (на 4-5%), а потім зменшується (на 6%) [8, 9].

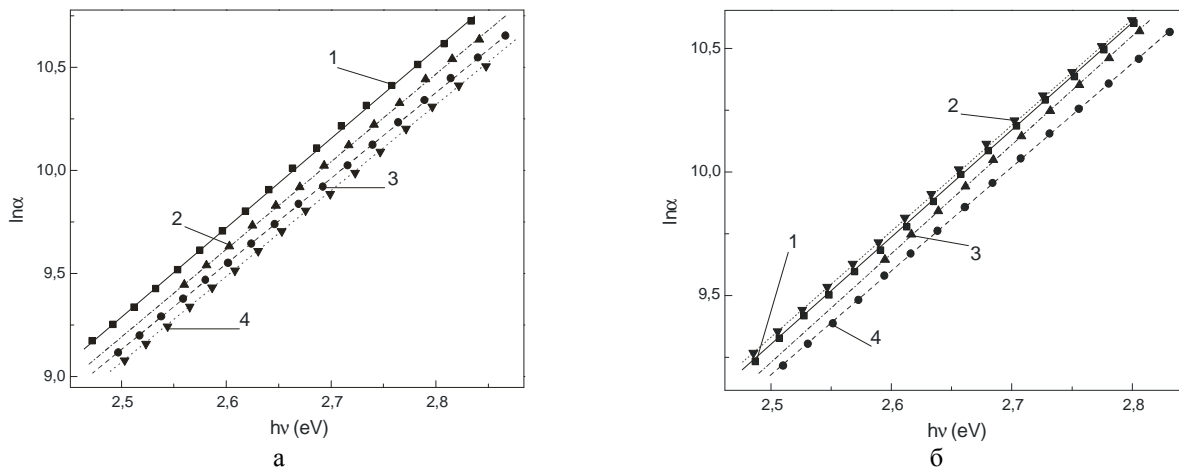


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання неімпантованих тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1), а також імпантованих сіркою (а) та фосфором (б) при різних значеннях флуенса (іонів/см²): 2 – 1×10^{11} , 3 – 1×10^{13} , 4 – 1×10^{15} .

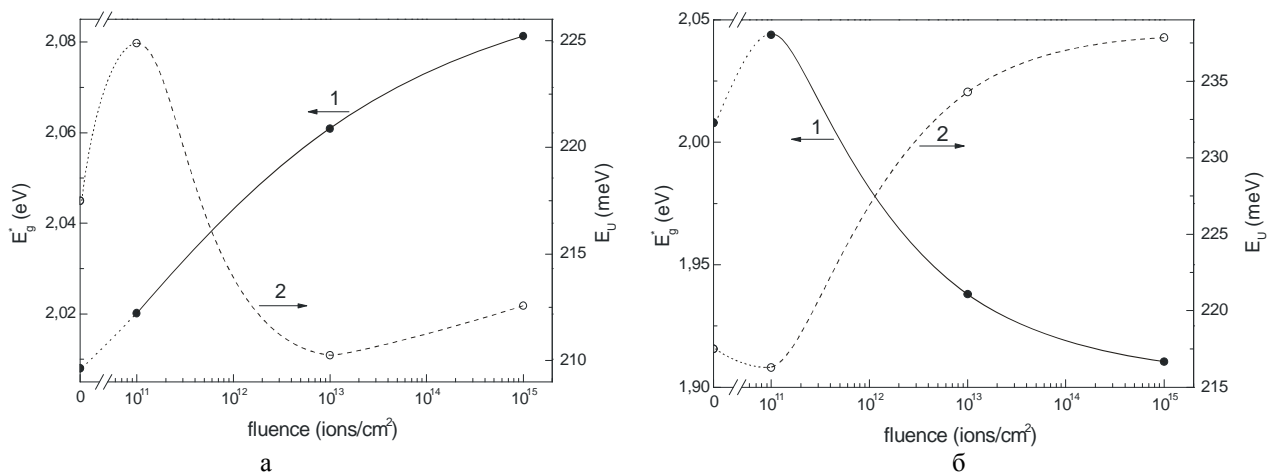


Рис. 3. Залежності оптичної псевдощілини E_g^* (1) та урбахівської енергії E_U (2) від величини флуенса для імпантованих сіркою (а) та фосфором (б) тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

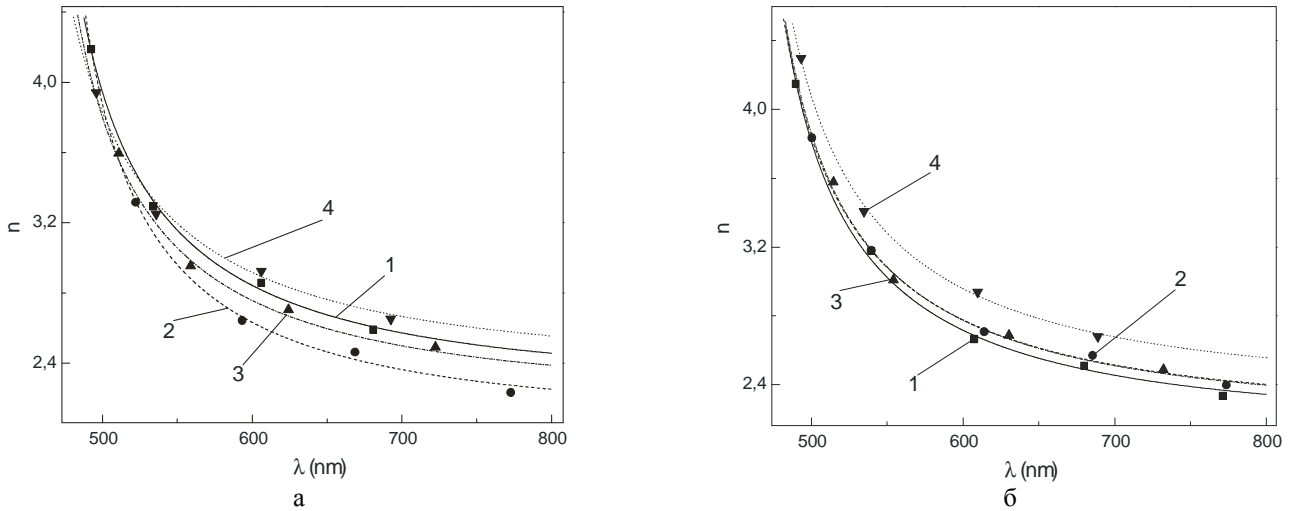


Рис. 4. Дисперсійні залежності показника заломлення неімплантованих тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1), а також імплантованих сіркою (а) і фосфором (б) при різних значеннях флуенса (іонів/см²): 2 – 1×10^{11} , 3 – 1×10^{13} , 4 – 1×10^{15} .

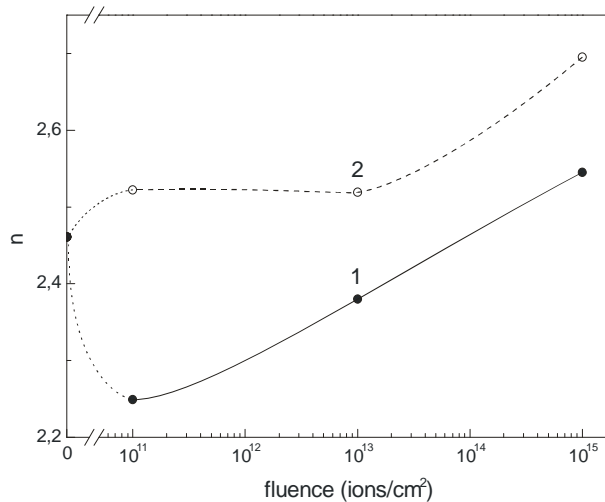


Рис. 5. Залежності показника заломлення від величини флуенса при фіксованому значенні довжини хвилі $\lambda=632.8$ нм для імплантованих сіркою (1) та фосфором (2) тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

На рис. 4 наведено дисперсійні залежності показника заломлення неімплантованих тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, а також імплантованих сіркою і фосфором при різних значеннях флуенса. Для опису спостережуваної дисперсії було використано оптико-рефрактометричне співвідношення [10]:

$$\frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu) + 2}{n^2(h\nu) - 1} = \left(\frac{\eta_s}{2}\right)^s \left(1 + \frac{E_g^*}{E_{pv}}\right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s}\right)^s, \quad (1)$$

де $s=2$ для середньої та $s=3$ для високоенергетичної частин області прозорості, η_s та E_s - підгоночні параметри. Енергія плазмових коливань валентних електронів визначалася як [10]

$$E_{pv} = 28.82 \sqrt{\frac{n_v \rho}{\mu}} \quad (\text{eV}), \quad (2)$$

де n_v - число валентних електронів на формульну одиницю. Отримані з використанням формули (1) дисперсійні криві наведено на рис. 4.

Крім того, встановлено, що зі збільшенням величини флуенса показник заломлення нелінійно збільшується (рис. 5), причому при імплантації фосфором цей ефект більш помітний (у порівнянні з неімплантованою плівкою при значенні флуенса 1×10^{15} іонів/см² показник заломлення збільшується на 9.5%). При

іонній імплантації сіркою спочатку показник заломлення зменшується на 8.6% (при значенні флуенса 1×10^{11} іонів/см²), а потім зростає на 13.2% (при значенні флуенса 1×10^{15} іонів/см²).

Висновки

Тонкі плівки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ були нанесені на підкладку із кварцового скла за допомогою неактивного радіочастотного магнетронного напылення. Структурні дослідження, проведені з використанням скануючої електронної мікроскопії та енерго-дисперсійної рентгенівської

спектроскопії, вказали на формування однорідної двовимірної структури.

Проведено іонну імплантацію сіркою та фосфором тонких плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, а також виконано їх структурні дослідження. Вивчено спектри пропускання тонких плівок та їх зміни внаслідок іонної імплантації. Досліджено вплив іонної імплантації на параметри краю поглинання в області його експоненціальної поведінки. Отримано та проаналізовано залежності ширини оптичної псевдощілини, урбахівської енергії та показників заломлення в імплантованих тонких плівках від величини флуенса. Досліджено дисперсію показників заломлення імплантованих тонких плівок та проведено їх опис за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal=Cl,Br,I) // *Mat. Res. Bull.* – 1976. – Vol.11, №9. – P. 1115-1124.
2. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kurik M.V. Urbach rule and disordering processes in $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$ superionic conductors // *J. Phys. Chem. Solids* – 2006. – Vol.67, №4. – P. 807-817.
3. Студеняк І.П., Краньчеч М. Процеси розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. – Ужгород: Говерла, 2007. – 208 с.
4. Gagor A., Pietraszko A., Kaynts D. Diffusion paths formation for Cu^+ ions in superionic $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystals studied in terms of structural phase transition // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178. – P. 3366-3375.
5. Fiechter S., Gmelin E. Thermochemical data of argyrodite-type ionic conductors: $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal= Cl, Br, I) // *Thermochimica Acta.* – 1985. – Vol. 85. – P.155-158.
6. Samulionis V., Banys J., Vysochanskii Y., Studenyak I. Investigation of ultrasonic and acoustoelectric properties of ferroelectric-semiconductor crystals // *Ferroelectrics.* – 2006. – Vol.336. – P. 29-38.
7. Despotuli A.L., Andreeva A.V., Rambabu B. Nanoionics of advanced superionic conductors // *Ionics.* – 2005. – Vol.11. – P. 306-314.
8. Studenyak I.P., Izai V.Yu., Stefanovich V.O., Panko V.V., Kúš P., Plecenik A. On the Urbach rule in sulphur-implanted $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ superionic conductors // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2010. – Vol.71. – P. 988-992.
9. Studenyak I.P., Izai V.Yu., Stephanovich V.O., Panko V.V., Kúš P., Plecenik A. Luminescence and optical absorption studies of sulphur-implanted $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = I, Br) superionic conductors // *Phys. Stat. Sol. (c).* – 2011. – Vol.8, №9. – P. 2721-2724.
10. Борец А.Н. Об оптико-рефрактометрической закономерности для неметаллических изотропных веществ // *Укр. физ. журн.* – 1983. – Т.28, № 9. – С. 1346-1350.

V.Yu. Izai¹, I.P. Studenyak¹, M. Vorohta², V. Matolin²,
P. Kúš³, A. Plecenik³, M. Zahoran³, T. Roch³, J. Greguš³

¹Uzhhorod National University, Pidhirna Str., 46, 88000, Uzhhorod

²Charles University, 2 V Holesovickach, 18000, Prague, the Czech Republic

³Comenius University, Mlynska dolina, 84248, Bratislava, Slovakia

INFLUENCE OF ION IMPLANTATION ON OPTICAL PARAMETERS OF $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ THIN FILMS

The ion implantation of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ thin films by sulphur and phosphorous is carried out as well as the structural studies by methods of scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy are performed. Transmission spectra of thin films and influence of ion implantation on spectra and parameters of exponential absorption edge are investigated. Refractive indices dispersion of implanted thin films is studied as well as its description by optical-refractometric relation is carried out. Dependences of the optical pseudogap, Urbach energy and refractive indices in implanted films on fluence values are investigated and analyzed.

Key words: thin films, ion implantation, transmission spectra, optical pseudogap, Urbach energy, refractive index.

В.Ю. Изай¹, И.П. Студеняк¹, М. Ворохта², В. Матолин²,
П. Куш³, А. Плеченик³, М. Загоран³, Т. Роч³, Я. Грегуш³

¹Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

²Карлов Университет, Чешская Республика, 18000, Прага, В Голешовичках, 2

³Университет им. Коменского, Словакия, 84248, Братислава, Млинская долина

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Проведено ионную имплантацию серой и фосфором тонких пленок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, а также их структурные исследования методами сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследованы спектры пропускания тонких пленок, а также изучено влияние ионной имплантации на спектры и параметры экспоненциального края поглощения. Изучено дисперсию показателей преломления имплантированных пленок и проведено ее описание с помощью оптико-рефрактометрического соотношения. Получены и проанализированы зависимости ширины оптической псевдощели, урбаховской энергии и показателей преломления в имплантированных пленках от величины флуенса.

Ключевые слова: тонкие пленки, ионная имплантация, спектры пропускания, оптическая псевдощель, урбаховская энергия, показатель преломления.