

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

**Бендак Андрій Васильович**



УДК 535.3; 537.226.4; 621.315.61

ОДЕРЖАННЯ, СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ АРГІРОДИТІВ  
 $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ),  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  ТА  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико – математичних наук

Ужгород – 2019

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  
**Юхимчук Володимир Олександрович,**  
завідувач відділу оптики і спектроскопії  
напівпровідникових і діелектричних матеріалів,  
Інститут фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

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

Захист відбудеться “6” червня 2019 р. о 10:00 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 “\_\_\_\_” травня 2019 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



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

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Останнім часом велика увага приділяється виготовленню та дослідженню композитних, керамічних та тонкоплівкових матеріалів на основі суперіонних провідників. Особливий інтерес до розробки нових суперіонних провідників у тонкоплівковому вигляді викликаний можливістю створення малогабаритних та ефективних джерел енергії, які забезпечили б довгострокову та безперебійну роботу портативної електронної техніки. На сьогодні роботи по одержанню та дослідженню тонких плівок на основі суперіонних провідників зі структурою аргіродиту взагалі ще тільки розпочинаються, хоча розробка на їх основі нових джерел енергії з високими експлуатаційними характеристиками є надзвичайно важливим і актуальним завданням. Попередні дослідження вказали на можливість отримання суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) у тонкоплівковому вигляді. У зв'язку з цим надзвичайно актуальним було продовження розпочатих досліджень та їх розширення з метою розробки технології одержання тонких плівок, вивчення їх фізичних параметрів. З точки зору фізики твердого тіла при таких дослідженнях очікувалося на появу нових цікавих результатів. Це стосується не тільки такої важливої фундаментальної проблеми як вивчення особливостей переходу від кристалічного впорядкованого до аморфного неупорядкованого стану в суперіонних провідниках, а й такої прикладної проблеми як встановлення технологічних режимів напилення тонких плівок та вивчення впливу зовнішніх чинників на їх структурні, електричні, механічні та оптичні властивості.

Не менш важливою фундаментальною проблемою є вивчення природи процесів структурного розупорядкування у тонкоплівкових суперіонних матеріалах. Збільшення внеску статичного структурного розупорядкування в тонких плівках може бути викликане відсутністю далекого порядку в розташуванні атомів та розривом хімічних зв'язків, меншою щільністю атомної структурної упаковки внаслідок наявності пор, переходом від тривимірної об'ємної структури до двовимірної планарної структури. У суперіонних тонких плівках на основі аргіродитів може додаватися статичне структурне розупорядкування, викликане насамперед структурними неоднорідностями внаслідок високої концентрації розупорядкованих вакансій міді та дефектів, та динамічне розупорядкування, яке є результатом мобільності іонів міді, що відповідають за іонну провідність.

Саме тому актуальним як у *фундаментальному*, так і у *прикладному* аспектах є одержання нових суперіонних провідників на основі сполук зі структурою аргіродиту в тонкоплівковому вигляді, оптимізація технології їх нанесення, детальне дослідження взаємозв'язку їх структурних, електричних, механічних та оптичних властивостей, вивчення процесів порядок-безпорядок при переході від макрометричних тривимірних кристалічних до нанометричних двовимірних аморфних суперіонних провідників, у тому числі при дії на них таких зовнішніх факторів як температура, відхилення від стехіометрії та різні типи опромінення, а також розробка фундаментальних основ створення новітніх високоефективних джерел енергії та напрямків їх практичного застосування.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі прикладної фізики фізичного факультету ДВНЗ "Ужгородський національний університет" у рамках таких держбюджетних тем: "Процеси порядок-безпорядок в нових аморфних суперіонних провідниках на основі сполук зі структурою аргіродиту" (№ держ. реєстрації 0115U001100), "Вплив катіонного заміщення та процеси розупорядкування в нових кристалічних, композитних та аморфних суперіонних провідниках" (№ держ. реєстрації 0116U004787).

**Метою роботи** було одержання тонких плівок на основі суперіонних сполук зі структурою аргіродиту, дослідження взаємозв'язку їх структурних, електричних, механічних та оптичних властивостей, впливу на них зовнішніх чинників.

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

1. Одержання тонких плівок на основі сполук зі структурою аргіродиту  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ),  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  за допомогою магнетронного розпилення та технології HiTUS (методики високоефективного розпилення мішені), вивчення впливу режимів напilenня на їх структурні та фізико-хімічні параметри.
2. Дослідження впливу процесів розупорядкування, викликаних відхиленням від стехіометричності хімічного складу плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , на їх електричні, механічні та оптичні властивості.
3. Вивчення впливу аніонного та катіонного заміщення на структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ,  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .
4. Дослідження впливу індукованого структурного розупорядкування на оптичні властивості тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ),  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , викликаного дією зовнішніх чинників.

**Об'єкт досліджень** – фізичні явища та процеси структурного розупорядкування в тонких плівках на основі суперіонних сполук зі структурою аргіродиту.

**Предмет дослідження** – одержання, структурні, електричні, механічні та оптичні властивості тонких плівок на основі суперіонних сполук зі структурою аргіродиту.

**Методи досліджень.** Для досягнення поставленої мети було використано експериментальні методи рентгенодифракційних досліджень, сканувальної електронної мікроскопії (SEM), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС), атомної силової мікроскопії (АСМ); еліпсометрії, спектроскопії раманівського розсіювання світла та оптичного поглинання. Аналіз отриманих результатів проводився за допомогою прикладного програмного забезпечення та відомих теоретичних підходів.

**Наукова новизна** отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. Виявлено урбахівську форму краю оптичного поглинання в тонких плівках на основі сполук зі структурою аргіродиту, одержаних методом магнетронного

розпилення мішені. У порівнянні з кристалічними аргіродитами в усіх досліджуваних тонких плівках на їх основі електрична провідність та ширина псевдозабороненої зони зменшуються, електрон-фононна взаємодія зростає, показник заломлення та урбахівська енергія збільшуються, причому збільшення останньої веде до зростання структурного розупорядкування. Встановлено, що отримані магнетронним розпиленням тонкі плівки більш близькі до стехіометричного складу, ніж тонкі плівки, одержані за технологією HiTUS.

2. Встановлено взаємозв'язок структурних, електричних, механічних та оптичних властивостей тонких плівок на основі суперіонних сполук зі структурою аргіродиту. Виявлено, що зі збільшенням вмісту міді в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  електрична провідність та показник заломлення нелінійно зростають, тоді як твердість, ширина псевдозабороненої зони та урбахівська енергія нелінійно зменшуються. Зменшення урбахівської енергії свідчить про процеси упорядкування структури, які відбуваються при збільшенні вмісту міді в плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

3. Встановлено значне (у 4–6 разів) збільшення ширин смуг у спектрах раманівського розсіювання тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  у порівнянні з монокристалом  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , що свідчить про аморфну структуру отриманих плівок, у яких за рахунок ближнього порядку зберігаються структурні групи  $\text{PS}_4$ , структура яких, однак, помітно спотворюється.

4. Встановлено, що зі збільшенням тривалості опромінення рентгенівським випромінюванням в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$  відбувається зменшення ширини псевдозабороненої зони, збільшення урбахівської енергії та показника заломлення. Аналогічні зміни оптичних параметрів виявлено в тонкій плівці  $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$ , опроміненій електронами з енергією 7 MeV. У тонкій плівці  $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ , попри збільшення урбахівської енергії зі збільшенням тривалості опромінення рентгенівським випромінюванням, спостерігається збільшення ширини псевдозабороненої зони та зменшення показника заломлення. Розмиття краю поглинання та збільшення урбахівської енергії свідчать про зростання структурного розупорядкування внаслідок опромінення електронами чи рентгенівським випромінюванням.

**Практичне значення одержаних результатів.** Виявлені високі значення електричної провідності тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ,  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  вказують на можливість їх практичного застосування у ролі функціональних елементів для твердоелектролітичних джерел енергії.

Встановлена за результатами висока чутливість тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ,  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  до рентгенівського випромінювання може стати основою для створення сенсорів для реєстрації рентгенівського випромінювання.

**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 його безпосередньої участі.

Пр.н.с. Ю.М. Ажнюк надавав допомогу у вимірюванні спектрів раманівського розсіювання світла, доц. В.С. Біланич – у дослідженнях механічних властивостей плівок, доц. П.П. Гуранич – у дослідженнях електричних властивостей плівок. Автор особисто провів усі експериментальні дослідження спектрів оптичного поглинання тонких плівок та впливу на них зовнішніх факторів.

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

Тонкі плівки отримано у співпраці з науковими працівниками кафедри експериментальної фізики університету ім. Коменського (Братіслава, Словаччина), вимірювання спектрів раманівського розсіювання проводилися в Інституті електронної фізики НАН України (Ужгород).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційних досліджень були представлені у доповідях на наступних міжнародних та всеукраїнських наукових семінарах та конференціях:

- VII україно-польській науково-практичній конференції «Електроніка та інформаційні технології» (Львів-Чинадієво, Україна, 2015);
- XXII Міжнародній школі-семінарі, присвяченій Галині Пучковській, «Спектроскопія молекул і кристалів» (Чинадієво, Україна, 2015);
- Міжнародній конференції з напівпровідникових наноструктур для оптоелектроніки та біосенсорики (Жешув, Польща, 2016);
- 8-му міжнародному семінарі «Релаксаційні, нелінійні та акустооптичні процеси і матеріали» (Луцьк, Україна, 2016);
- Міжнародній науково-практичній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (Львів, Україна, 2016);
- XVI міжнародній конференції «Фізика та технологія тонких плівок та наносистем» (Івано-Франківськ, Україна, 2017);
- 8-ій міжнародній конференції з аморфних та наноструктурних халькогенідів (Сіная, Румунія, 2017);
- VIII Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Ужгород, Україна, 2018);
- Міжнародній конференції «Кластери та наноструктурні матеріали (CNM-5'2018)» (Ужгород, Україна, 2018).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 26 основних робіт: 14 статей у фахових журналах [1-14], 3 патенти [15-17] та 9 тез доповідей [18-26].

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, узагальнених висновків та списку використаних джерел (122 назви). Загальний обсяг дисертації 162 сторінки друкованого тексту, включаючи 91 рисунок та 15 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

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

У **першому розділі** наведено загальні відомості про суперіонні провідники, розглянуто кристалічну структуру, фазові переходи, електричні та оптичні властивості суперіонних провідників типу  $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) і твердих розчинів на їх основі, а також фізичні властивості суперіонних кристалів  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

**Другий розділ** дисертації присвячено опису методик одержання тонких плівок на основі суперіонних сполук зі структурою аргіродиту, методик структурних (дифракція рентгенівських променів, скануюча електронна мікроскопія, атомна силова мікроскопія), електричних, механічних та оптичних досліджень (спектроскопія раманівського розсіювання та оптичного поглинання, еліпсометрія), а також методики дослідження впливу зовнішніх чинників на оптичні властивості тонких плівок. Особливу увагу звернуто на методики синтезу сполук на основі аргіродиту, способи виготовлення мішеней для їх розпилення, а також такі методики одержання тонких плівок як nereактивне радіочастотне магнетронне розпилення мішені та технологія HiTUS (методика високоефективного розпилення мішені). Показано, що тонкі плівки на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  з різним вмістом міді було отримано способом одночасного розпилення двох мішеней, в одній з яких знаходилася чиста мідь, а в іншій – сполука  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . За допомогою рухомої підкладки було одержано тонкі плівки з різним вмістом хімічних елементів.

У **третьому розділі** основну увагу приділено дослідженню структурних, електричних, механічних та оптичних властивостей тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , вивченню температурної поведінки краю оптичного поглинання і дисперсії показників заломлення, а також концентраційних змін оптичних параметрів.

У цьому розділі наведено результати експериментальних досліджень тонких плівок на основі сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , одержаних методом nereактивного радіочастотного магнетронного розпилення. Способом одночасного розпилення двох мішеней, одна з яких містила  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , а інша –  $\text{Cu}$ , було отримано 22 тонкі плівки зі зміною складу, визначеного за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, від  $\text{Cu}_{5.4}\text{P}_{1.9}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.7}$  до  $\text{Cu}_{9.3}\text{P}_{0.5}\text{S}_{2.6}\text{I}_{0.6}$ . Плівки виявились однорідними та гомогенними, однак при високому вмісті міді з'являються неоднорідності на поверхні, ймовірно, обумовлені надлишком міді.

За результатами електричних досліджень виявлено, що зі збільшенням концентрації міді в інтервалі 41–58 ат.% в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  електрична провідність повільно зростає (у міру заповнення вакантних позицій), а при концентраціях більших за 60 ат.% спостерігається її різке зростання внаслідок формування суцільних провідних каналів міді у структурі тонкої плівки (рис. 1а).

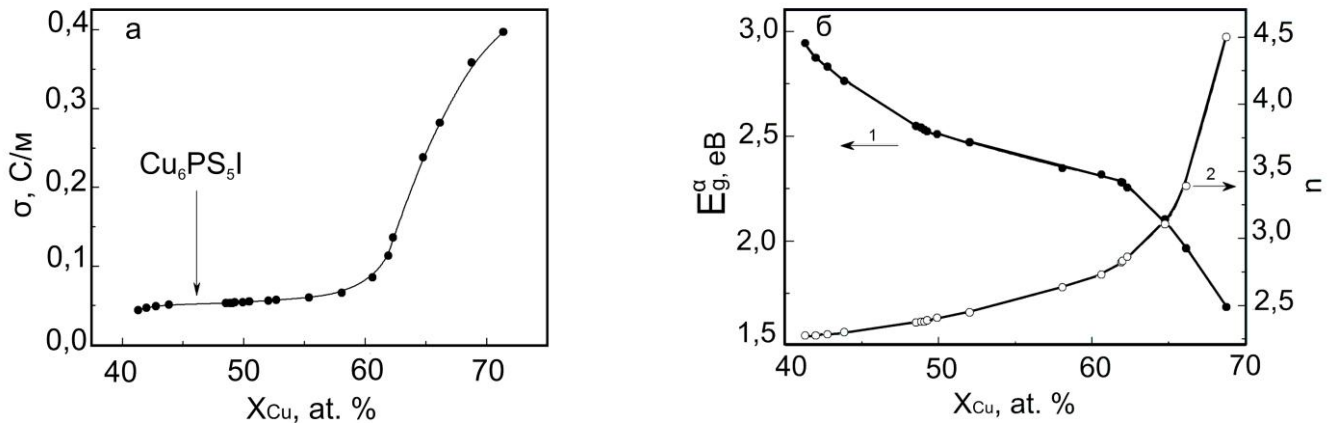


Рис. 1. а) Залежність електропровідності тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  від вмісту міді; б) Залежності ширини псевдозабороненої зони  $E_g^\alpha$  (1) та показника заломлення  $n$  (2) при  $\lambda=1$  мкм від вмісту міді в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

Температурні дослідження показали, що залежність електричної провідності від температури в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  описується законом Арреніуса, що, у свою чергу, свідчить про її термоактиваційний характер. Отримане значення енергії активації (0.22 eV) виявилося рівним значенню, характерному для монокристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . Вольт-амперні характеристики є майже лінійними з невеликим гістерезисом, що свідчить про значну електронну складову електричної провідності у тонких плівках.

Також у даному розділі наведено результати механічних досліджень. Вони показали, що нанотвердість тонкої плівки на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  є меншою у порівнянні з монокристалом  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . Так, для тонкої плівки на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  вона становить 1.36 ГПа, тоді як для монокристала – 4.35 ГПа, що свідчить про розупорядкованість структури аморфної тонкої плівки. При цьому модуль Юнга для тонкої плівки становить 45.4 ГПа, тоді як для монокристала – 79.6 ГПа. При збільшенні вмісту міді в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  твердість зменшується, що викликано процесами розупорядкування і є ознакою утворення в тонкій плівці кластерних структур міді.

Крім того, у даному розділі наведено результати досліджень оптичних властивостей. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання та дисперсійні залежності показника заломлення було розраховано на основі спектрів оптичного пропускання тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  в інтервалі температур 77–300 К. Температурні зміни оптичного пропускання виявилися однаковими для тонких плівок різного хімічного складу. Зі збільшенням вмісту міді виявлено довгохвильове зміщення краю поглинання. Ширина псевдозабороненої зони при збільшенні вмісту міді нелінійно зменшується від 2.943 eV (для  $\text{Cu}_{5.4}\text{P}_{1.9}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.7}$ ) до 1.684 eV (для  $\text{Cu}_{8.9}\text{P}_{0.6}\text{S}_{2.9}\text{I}_{0.6}$ ), урбахівська енергія зменшується від 344 меВ до 180 меВ, показник заломлення збільшується від 2.275 до 4.500, відповідно (рис.1б).

За результатами дослідження раманівського розсіювання світла виявлено значне збільшення ширин смуг у спектрах тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  у порівнянні з монокристалом  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (рис. 2). Так, півширина найбільш інтенсивної



високочастотної смуги, яка відповідає симетричним коливанням тетраедрів  $\text{PS}_4$ , зростає у 4–6 разів (до  $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$ ), а ширина смуги з максимумом близько  $300\text{ см}^{-1}$ , що є результатом суперпозиції вироджених смуг  $E$  та  $F_2$ , збільшується до  $80\text{--}90\text{ см}^{-1}$ . Виявлене збільшення ширини свідчить про аморфну структуру отриманих плівок, у яких за рахунок ближнього порядку зберігаються структурні групи  $\text{PS}_4$ , структура яких, однак, помітно спотворюється.

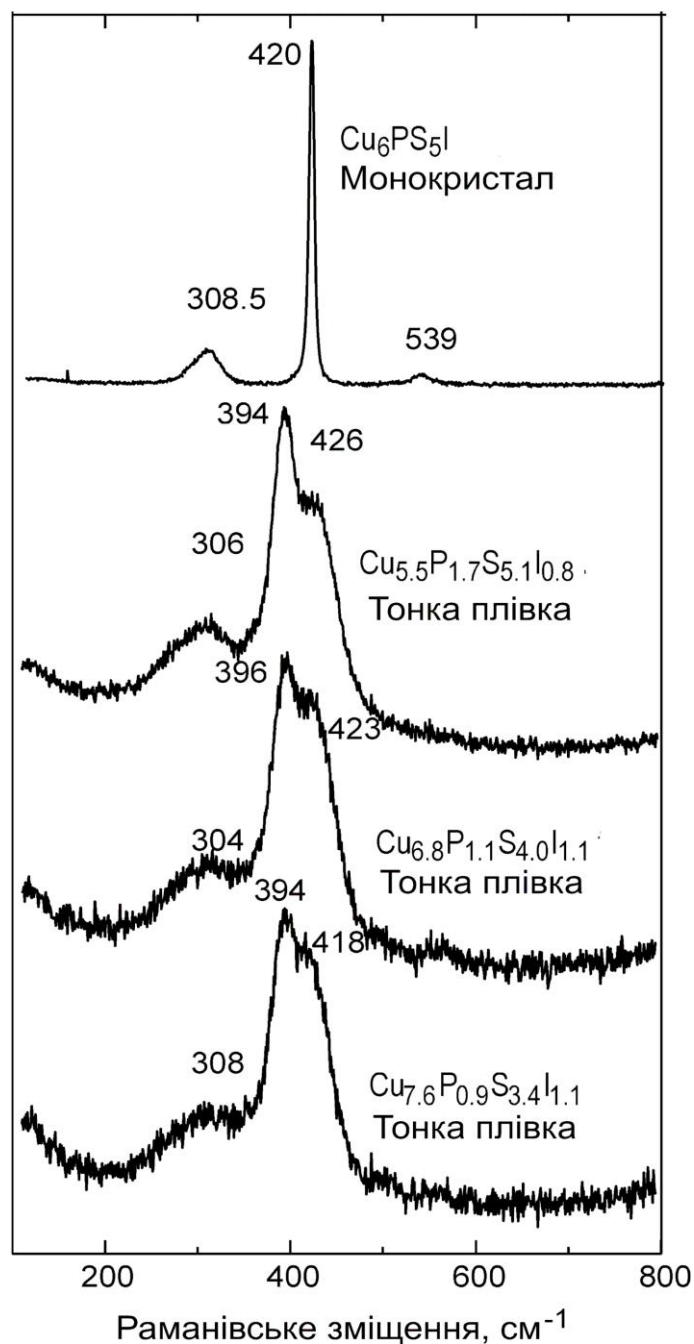


Рис.2. Раманівські спектри кристала та тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

**Четвертий розділ** присвячений вивченню впливу аніонного та катіонного заміщення на структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ,  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

У цьому розділі наводяться результати досліджень тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , отриманих за технологією HiTUS. Тонкі плівки хімічного складу  $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$  виявились аморфними з кристалічними включеннями. За допомогою методики СЕМ виявлено, що тонка плівка  $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$  являє собою псевдорегулярну систему щільно розташованих субмікрометрових стовпчиків з характерним латеральним розміром близько 100 нм (рис.3а). Ця система нагадує "ліс", корені "дерев" якого сильно чіпляються до поверхні підкладки, а їх "крони" формують нерівну "горбисту" поверхню плівки. Електрична провідність тонкої плівки  $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$ , визначена чотирьохелектродним методом при температурі  $T=300$  К, становить  $4.0 \times 10^{-4}$  С/м, тоді як для монокристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  –  $1.2 \times 10^{-3}$  С/м. За допомогою спектральної еліпсометрії одержано дисперсійні залежності показника заломлення  $n$  та коефіцієнта екстинкції  $k$  у спектральному діапазоні 0.35–1.0 мкм. Встановлено, що показник заломлення для тонкої плівки  $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$  на довжині хвилі 1 мкм становить 2.362, тоді як для монокристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  – 2.582.

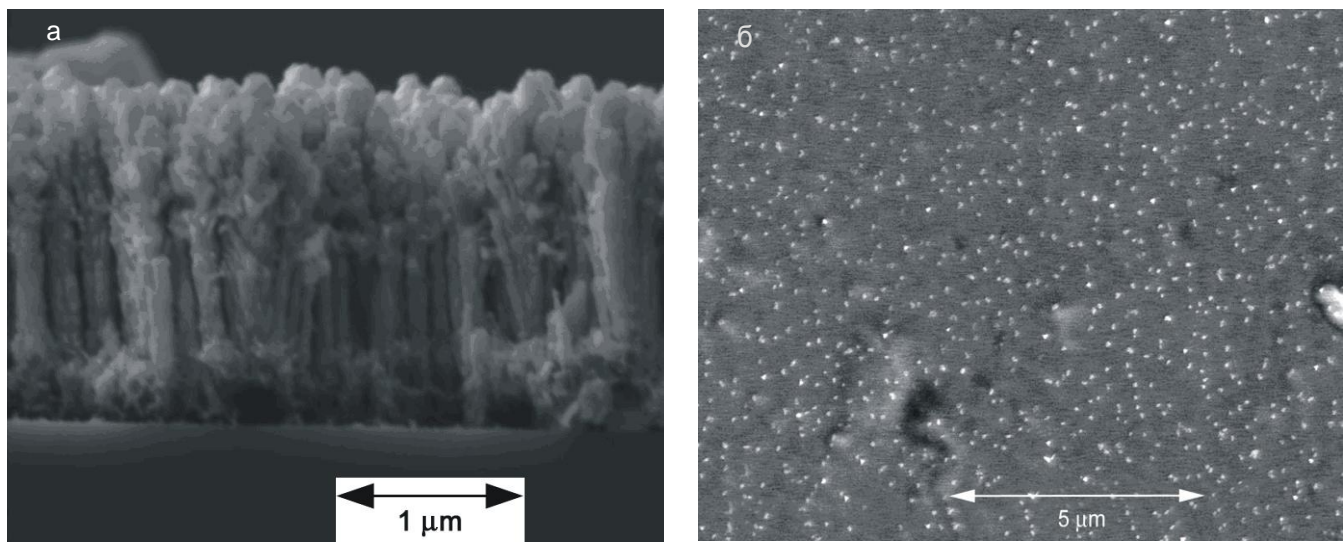


Рис. 3. СЕМ-зображення тонких плівок  $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$  (а) та  $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$  (б).

Також у даному розділі наводяться результати досліджень тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ , отриманих методом нереактивного радіочастотного магнетронного розпилення (рис.3б). Рентгеноструктурні дослідження показали, що плівка є аморфною, а її хімічний склад, визначений за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, відповідає хімічній формулі  $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ . Електрична провідність при температурі  $T=295$  К та частоті 1 МГц становить 0.39 С/м, тоді як монокристала  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  вона дорівнює 5.6 С/м на частоті 1 кГц. Спектри оптичного пропускання тонкої плівки  $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$  досліджувалися в інтервалі температур 77–300 К. Виявлено довгохвильове зміщення спектрів пропускання з підвищенням температури, а край поглинання в області експоненціальної поведінки має урбахівську форму. Урбахівська поведінка краю поглинання пояснюється сильною електрон-фононою взаємодією, а високе значення урбахівської енергії, яке перевищує це значення у кристалі  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  більш ніж у 6 разів, пов'язане зі зростанням внеску статичного структурного розупорядкування. Відносне значення

внеску статичного структурного розупорядкування зростає від 82% у монокристалі до 89% в тонкій плівці. Зі збільшенням температури виявлено нелінійне збільшення показника заломлення в тонкій плівці  $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ .

Крім того, в даному розділі досліджуються тонкі плівки на основі  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , які було отримано як за допомогою неактивного радіочастотного магнетронного розпилення, так і технології HiTUS. Структурні дослідження, проведені для обох плівок, підтвердили формування квазідвовимірної гомогенної аморфної структури. Отримана магнетронним розпиленням тонка плівка  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$  виявилася ближчою до стехіометричного складу, ніж тонка плівка  $\text{Cu}_{5.9}\text{Ge}_{2.6}\text{S}_{5.3}\text{I}_{0.2}$ , одержана за технологією HiTUS. Порівняльний аналіз показав, що значення ширини псевдозабороненої зони  $E_g^\alpha$  ( $\alpha=5\times 10^4 \text{ см}^{-1}$ ) для тонкої плівки  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$  (2.426 eV) близьке до значення для тонкої плівки  $\text{Cu}_{5.9}\text{Ge}_{2.6}\text{S}_{5.3}\text{I}_{0.2}$  (2.435 eV).

Порівняльний аналіз оптичних властивостей тонкої плівки  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$  та монокристала  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  вказав на суттєве розмиття урбахівського краю поглинання в тонкій плівці, значне збільшення урбахівської енергії  $E_U$  (більш, ніж у чотири рази), посилення ЕФВ (зменшення параметра  $\sigma_0$  більш, ніж у три рази) та збільшення енергії ефективного фонона  $\hbar\omega_p$  також збільшення відносного внеску статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію  $E_U$  від 50.9% до 80.7%.

Нарешті, у цьому розділі наводяться результати дослідження впливу температурного відпалу на оптичні властивості тонкої плівки  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ . Встановлено, що відпал призводить до значного послаблення ЕФВ (зростання параметра  $\sigma_0$ ) та зменшення значення енергії ефективного фонона  $\hbar\omega_p$ , причому як для свіжонапиленої, так і відпаленої тонкої плівки  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$  урбахівський край поглинання формується сильною ЕФВ. Крім того, внаслідок відпалу відбувається зменшення ширини псевдозабороненої зони та збільшення показника заломлення. Виявлене у результаті відпалу зменшення урбахівської енергії пояснюється процесами упорядкування у відпаленій тонкій плівці. Таким чином, відпал веде до потемніння тонкої плівки, її упорядкування та ущільнення.

**У п'ятому розділі** розглянуто вплив структурного розупорядкування в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ),  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , викликаного дією зовнішніх чинників, на їх оптичні властивості, а також напрямки їх практичного застосування.

У цьому розділі досліджується вплив відпалу на оптичні властивості тонкої плівки  $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$ . Виявлено, що відпал призводить до розмиття краю оптичного поглинання, зменшення ширини псевдозабороненої зони  $E_g^*$ , збільшення урбахівської енергії  $E_U$  на 31%, збільшення показника заломлення, посилення ЕФВ (параметр  $\sigma_0$  зменшується) та збільшення енергії ефективного фонона  $\hbar\omega_p$ . У результаті відпалу відносний внесок статичного структурного розупорядкування в  $E_U$  зростає на 88.6%.

Також у цьому розділі вивчається вплив рентгенівського опромінення на оптичні властивості тонких плівок  $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$ ,  $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$  та  $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ .

Виявлено, що в опроміненіх тонких плівках спостерігається експоненціальна залежність краю поглинання, який при збільшенні часу опромінення зміщується у довгохвильову область (рис. 4а). Зі збільшенням часу опромінення виявлено зменшення ширини псевдозабороненої зони  $E_g^\alpha$  та збільшення урбахівської енергії  $E_U$  і показника заломлення. Збільшення урбахівської енергії свідчить про зростання структурного розупорядкування внаслідок опромінення (рис. 4б).

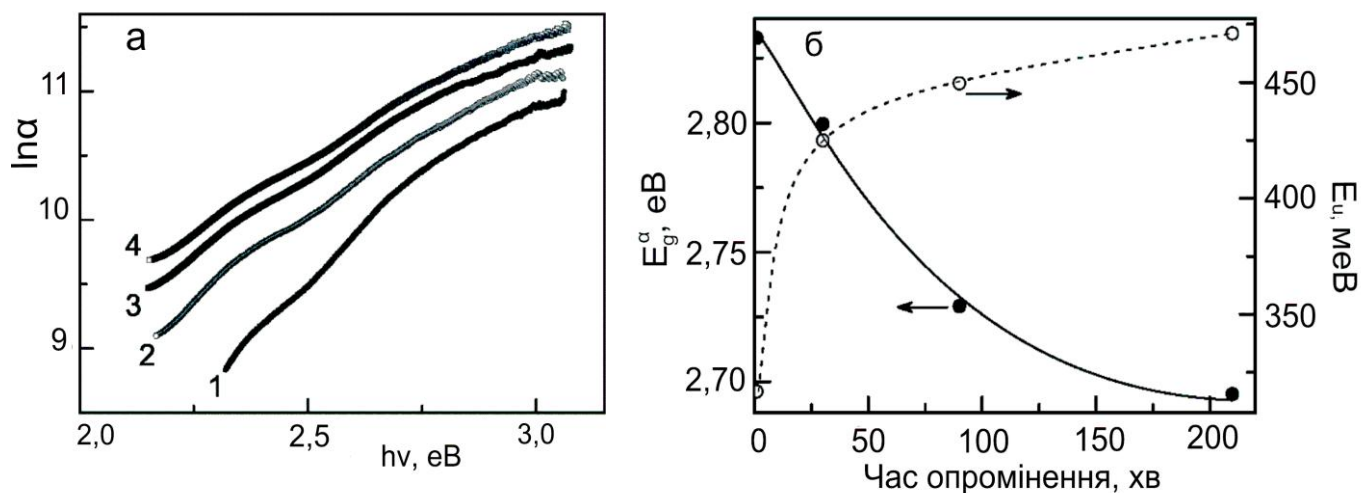


Рис. 4. а) Спектри краю поглинання неопроміненої (1) та опроміненої рентгенівським випромінюванням тонкої плівки  $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$  при різних часах опромінення: 30 (2), 90 (3) та 210 (4) хв; б) Залежності ширини псевдозабороненої зони  $E_g^\alpha$  ( $\alpha=10^4 \text{ см}^{-1}$ ) та урбахівської енергії  $E_U$  від часу рентгенівського опромінення для тонкої плівки  $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$ .

Слід зазначити, що при опроміненні електронами тонкої плівки  $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$  при збільшенні флуенсу також спостерігається зміщення краю оптичного поглинання у низькоенергетичну область, зменшення ширини псевдозабороненої зони  $E_g^\alpha$ , а також збільшення урбахівської енергії  $E_U$  і показника заломлення (рис. 5). Як і у випадку рентгенівського опромінення, виявлено збільшення урбахівської енергії та зростання структурного розупорядкування внаслідок електронного опромінення. Опромінення тонкої плівки  $\text{Cu}_{6.5}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$  лазерним випромінюванням не викликає помітних змін її оптичних параметрів.

У розділі 5 також наводяться результати досліджень впливу рентгенівського випромінювання на оптичні властивості тонкої плівки на основі  $\text{Cu}_6\text{PSe}_3\text{I}$ . Так, в тонкій плівці  $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$  зі збільшенням часу опромінення спостерігається розмиття краю оптичного поглинання, збільшення ширини псевдозабороненої зони  $E_g^\alpha$  та урбахівської енергії  $E_U$  (з 2.046 до 2.0534 eV та з 162.5 до 175.3 meV, відповідно). Крім того, в опроміненій тонкій плівці виявлено зменшення показника заломлення від 2.572 до 2.519 при  $\lambda=1 \text{ мкм}$ . Збільшення урбахівської енергії вказує на зростання внеску статичного структурного розупорядкування в  $E_U$  внаслідок рентгенівського опромінення.

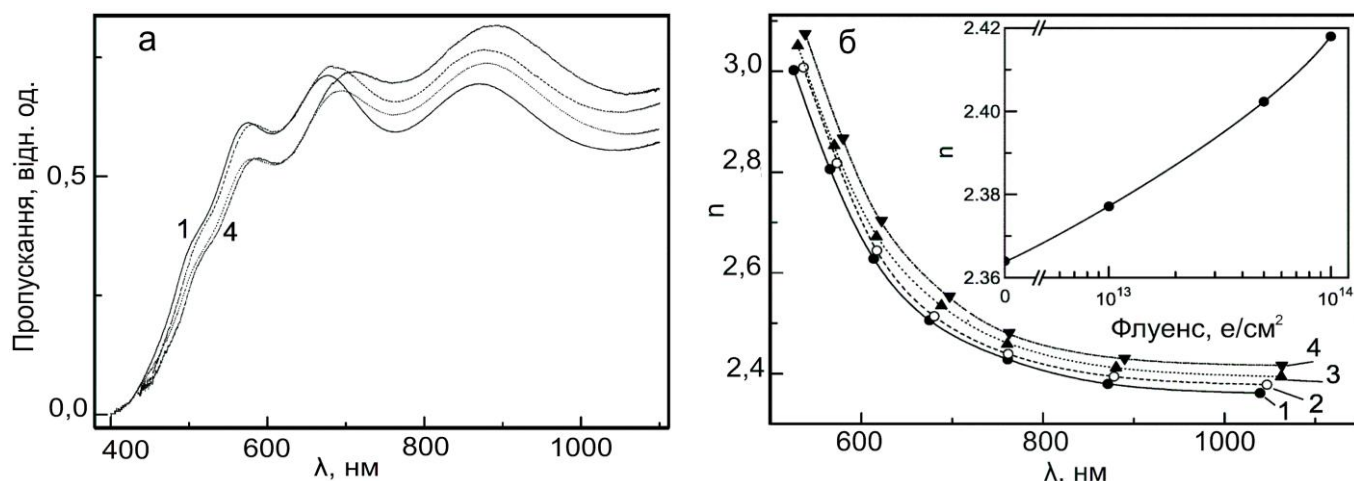


Рис. 5. Спектри оптичного пропускання (а) та дисперсійні залежності показника заломлення (б) для неопроміненої (1) та опроміненої електронами тонкої плівки  $Cu_{5.7}P_{1.6}S_{4.7}I_{1.0}$  при різних значеннях флуенсу електронів:  $1 \times 10^{13}$  (2),  $5 \times 10^{13}$  (3) та  $1 \times 10^{14}$  (4)  $cm^{-2}$ . На вставці наведено залежність показника заломлення від величини флуенсу електронів.

У цьому розділі представлено результати досліджень впливу рентгенівського випромінювання на оптичні властивості тонкої плівки на основі  $Cu_7GeS_5I$ . Так, для тонкої плівки  $Cu_{6.6}Ge_{1.5}S_{5.1}I_{0.8}$  виявлено зміщення краю поглинання в низькоенергетичну область та його розмиття при збільшенні часу рентгенівського опромінювання, що проявляється у зменшенні ширини псевдозабороненої зони  $E_g^a$  та збільшенні урбахівської енергії  $E_u$ . Крім того, при збільшенні часу опромінювання виявлено нелінійне збільшення показника заломлення тонкої плівки (рентгенівське опромінювання призводить до збільшення показника заломлення від 3.125 до 3.170 при  $\lambda=1$  мкм).

Показано, що виявлені високі значення електричної провідності тонких плівок на основі  $Cu_6PS_5I$ ,  $Cu_6PSe_5I$  та  $Cu_7GeS_5I$  свідчать про можливість їх практичного застосування у ролі функціональних елементів для твердоелектролітичних джерел енергії. Встановлена за результатами досліджень висока чутливість тонких плівок на основі  $Cu_6PS_5I$ ,  $Cu_6PSe_5I$  та  $Cu_7GeS_5I$  до рентгенівського випромінювання може стати основою для створення сенсорів для реєстрації рентгенівського випромінювання.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Отримано тонкі плівки на основі сполук зі структурою аргіродиту за допомогою магнетронного розпилення мішені та технології HiTUS. Попри відомі переваги технології HiTUS (повне використання матеріалу мішені, зменшення її забруднення у процесі розпилення, високий рівень контролю параметрів розпилення), тонкі плівки отримувалися з більшим відхиленням від стехіометрії  $Cu_7GeS_5I$ , ніж при магнетронному розпиленні. Тонкі плівки на основі  $Cu_6PS_5I$  з

різним вмістом міді було отримано способом одночасного розпилення двох мішеней, в одній з яких знаходилася чиста мідь, в іншій – сполука  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . За допомогою рухомої підкладки було одержано 22 тонкі плівки із різним вмістом хімічних елементів, склад яких змінювався від  $\text{Cu}_{5.4}\text{P}_{1.9}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.7}$  до  $\text{Cu}_{9.3}\text{P}_{0.5}\text{S}_{2.6}\text{I}_{0.6}$ .

2. За допомогою СЕМ встановлено просторову однорідність отриманих тонких плівок. Однак, при високому вмісті міді в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  виявлено неоднорідності на їх поверхні, обумовлені надлишком міді. Електрична провідність зі збільшенням концентрації міді в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  в інтервалі 41–58 ат.% повільно зростає у міру заповнення вакантних позицій, а при концентраціях більших за 60 ат.% спостерігається її різке збільшення внаслідок формування суцільних провідних каналів міді у структурі тонкої плівки. Встановлено, що нанотвердість тонкої плівки на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  зменшується у порівнянні з монокристалом, що свідчить про розупорядкованість структури аморфної тонкої плівки. Крім того, при збільшенні вмісту міді в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  твердість зменшується, що викликано процесами розупорядкування і є ознакою утворення в плівці кластерних структур міді.

3. Температурні зміни оптичного пропускання тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  в інтервалі 77–300 К виявилися однаковими для плівок різного хімічного складу. Зі збільшенням вмісту міді виявлено довгохвильове зміщення краю поглинання, нелінійне зменшення ширини псевдозабороненої зони від 2.943 еВ (для  $\text{Cu}_{5.4}\text{P}_{1.9}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.7}$ ) до 1.684 еВ (для  $\text{Cu}_{8.9}\text{P}_{0.6}\text{S}_{2.9}\text{I}_{0.6}$ ), зменшення урбахівської енергії від 344 меВ до 180 меВ, збільшення показника заломлення на довжині хвилі 1 мкм відповідно від 2.275 до 4.500. Встановлено значне (у 4–6 разів) збільшення ширин смуг у спектрах раманівського розсіювання тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  у порівнянні з монокристалом  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , що свідчить про аморфну структуру отриманих плівок, у яких за рахунок ближнього порядку зберігаються структурні групи  $\text{PS}_4$ , структура яких, однак, помітно спотворюється.

4. Вивчено вплив аніонного заміщення галогена та халькогена на структуру, електричні та оптичні властивості тонких плівок на основі сполук зі структурою аргіродита. За технологією HiTUS отримано тонкі плівки на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , які виявилися аморфними з кристалічними включеннями, суттєво збідненими на бром та збагаченими на фосфор ( $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$ ). За допомогою методики СЕМ виявлено, що тонка плівка  $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$  являє собою псевдорегулярну систему щільно розташованих субмікрометрових стовпчиків з характерним латеральним розміром близько 100 нм, а її електрична провідність виявилася меншою ніж у монокристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ . Методом магнетронного розпилення одержано аморфну тонку плівку  $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ , край оптичного поглинання якої має урбахівську форму, викликану сильною ЕФВ, а високе значення урбахівської енергії, яке перевищує це значення у кристалі  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  більш ніж у 6 разів, пов'язане зі зростанням внеску статичного структурного розупорядкування. Показано, що при аніонному заміщенні атомів S на атоми Se тонкі плівки виявляються більш структурно упорядкованими, а ЕФВ в них послаблюється.

5. Досліджено вплив катіонного заміщення в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , отриманих як магнетронним розпиленням ( $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ ), так і за



технологією HiTUS ( $\text{Cu}_{5.9}\text{Ge}_{2.6}\text{S}_{5.3}\text{I}_{0.2}$ ). У тонкій плівці  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$  у порівнянні з кристалом  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  виявлено значне структурне розупорядкування, яке проявляється у суттєвому розмитті урбахівського краю поглинання, значному збільшенні урбахівської енергії, посиленні ЕФВ та збільшенні енергії ефективного фону. При цьому відносний внесок статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію зростає майже на 30%. Виявлено, що катіонне заміщення атомів Р на атоми Ge приводить до структурного упорядкування тонких плівок та послаблення ЕФВ.

6. Встановлено, що під впливом температурного відпалу тонкої плівки  $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$  відбувається розмиття краю оптичного поглинання, зменшення ширини псевдозабороненої зони, збільшення показника заломлення, посилення ЕФВ та збільшення енергії ефективного фону. У випадку  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ , навпаки, встановлено, що відпал приводить до зменшення ширини псевдозабороненої зони та збільшення показника заломлення, значного послаблення ЕФВ та зменшення енергії ефективного фону. Виявлене, викликане відпалом, збільшення урбахівської енергії в  $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$  пояснюється процесами розупорядкування у відпаленій плівці, тоді як її зменшення у  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$  – процесами упорядкування.

7. Вивчено вплив опромінення рентгенівським випромінюванням на оптичні властивості тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  ( $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$ ,  $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ ,  $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ ),  $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$  та  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ . Зі збільшенням тривалості опромінення в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$  встановлено зменшення ширини псевдозабороненої зони, збільшення урбахівської енергії та показника заломлення. В тонкій плівці  $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$  попри збільшення урбахівської енергії зі збільшенням тривалості опромінення рентгенівським випромінюванням виявлено збільшення ширини псевдозабороненої зони та зменшення показника заломлення. Опромінення електронами тонкої плівки  $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$  приводить до зменшення ширини псевдозабороненої зони, збільшення урбахівської енергії та показника заломлення при збільшенні флуенса. Розмиття краю поглинання та збільшення урбахівської енергії свідчать про зростання структурного розупорядкування в тонких плівках внаслідок опромінення електронами чи рентгенівським випромінюванням.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Studenyak I.P., Influence of external factors on optical parameters in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  thin films / I.P. Studenyak, A.V. Bendak, P.Yu. Demko, V.I. Studenyak, V.Yu. Izai, M. Vorokhta, V. Matolin, P. Kúš, V. Lisý, P. Komada, G. Kashaganova // *Proc. SPIE 9816, Optical Fibers and Their Applications* 2015. – V. 9816. – P. 98160C-8.
2. Studenyak I.P., Electrical and optical parameters of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited using magnetron sputtering / I.P. Studenyak, A.V. Bendak, V.Yu. Izai, P.P. Guranich, P. Kúš, M. Mikula, B. Grančič, M. Zahoran, J. Greguš, A. Vincze, T. Roch, T. Plecenik // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2016. – V.19, №1. – P. 79-83.

3. Studenyak I.P., Optical studies of as-deposited and annealed  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  thin films / I.P. Studenyak, A.V. Bendak, S.O. Rybak, V.Yu. Izai, P. Kúš, M. Mikula // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2016. – V.19, №2. – P.192-196.
4. Studenyak I.P., Structural, electrical and optical investigations of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ -based thin film deposited by HiTUS technique / I.P. Studenyak, M.M. Kutsyk, V.I. Studenyak, A.V. Bendak, V.Yu. Izai, P. Kúš, M. Mikula // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2016. – V.19, №3. – P. 186-189.
5. Studenyak I.P., Optical parameters of X-ray irradiated  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  thin films / I.P. Studenyak, A.V. Bendak, V.Yu. Izai, A.M. Solomon, P. Kúš, M. Mikula // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика* 2016. – №39. – С.51-56.
6. Studenyak I.P., Deposition and physical properties of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films / I.P. Studenyak, V.Yu. Izai, A.V. Bendak, M.M. Kutsyk, P.P. Guranich, P. Kúš, M. Mikula, B. Grančič, T. Roch // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика* 2016. – №40. – С.72-79.
7. Studenyak I., Structural disordering studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited by magnetron sputtering / I. Studenyak, S. Rybak, A. Bendak, V.Yu. Izai, P. Guranich, P. Kúš, M. Mikula // *EPJ Web of Conferences* 2017. – V.133. – P. 02002.
8. Studenyak I.P., Influence of structural disordering on optical properties of non-stoichiometric  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films / I.P. Studenyak, V.Yu. Izai, V.I. Studenyak, A.V. Bendak, M. Kranjčec, P. Kúš, M. Mikula, B. Grančič, T. Roch, B. Suleimenov, T. Lawicki, E. Gurov // *Proc. SPIE. 10445, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High Energy Physics Experiments* 2017. – V. 10445. – P.104454Z-7.
9. Studenyak I.P., Structural and optical studies of  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ -based thin film deposited by magnetron sputtering / I.P. Studenyak, M.M. Kutsyk, A.V. Bendak, V.Yu. Izai, V.V. Bilanchuk, P. Kúš, M. Mikula // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2017. – V.20, №1. – P. 64-68.
10. Studenyak I.P., Influence of X-ray irradiation on optical absorption edge and refractive index dispersion in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin film deposited by magnetron sputtering / I.P. Studenyak, M.M. Kutsyk, A.V. Bendak, V.Yu. Izai, P. Kúš, M. Mikula // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2017. – V.20, №2. – P. 246-249.
11. Studenyak I.P., Optical and electrical properties of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films versus copper content variation / I.P. Studenyak, V.Yu. Izai, A.V. Bendak, P.P. Guranich, Yu. M. Azhniuk, P. Kúš, D.R.T. Zahn // *Ukr. J. Phys. Opt.* 2017. – V.18. – P. 232-238.
12. Studenyak I.P., Optical properties of X-ray irradiated  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited by magnetron sputtering / I.P. Studenyak, A.V. Bendak, M.O. Vizenko, V.Yu. Izai, A.M. Solomon, P. Kúš // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика* 2017. – №41. – С.7-13.
13. Біланич В.В., Дослідження механічних властивостей суперіонних кристалів та плівок  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$  методом мікро- та наноіндентування / В.В. Біланич, А.В. Бендак, В.Ю. Ізай, К.В. Скубеніч, В.І. Феделеш, F. Lofaj, І.П. Студеняк // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика* 2017. – №41. – С. 59-68.
14. Izai V.Yu., Influence of e-beam irradiation on optical properties of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based superionic thin film / V.Yu. Izai, A.V. Bendak, I.I. Haisak, I.P. Studenyak, P. Kúš //



*Nanomaterials: Application & Properties, 2017 IEEE 7<sup>th</sup> Int. Conf.* 2018. – DOI: 10.1109/NAP.2017.8190174.

15. Студеняк І.П., Застосування аморфної плівки на основі йодид-пентатіогерманату міді  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  як матеріалу для твердоелектролітичного джерела енергії: патент України №111018, МПК H01M 6/18 (2006.01) / І.П. Студеняк, А.В. Бендак, В.В. Біланчук, В.Ю. Ізай, О.П. Кохан, П.П. Гуранич // №a201411070; Заявлено 10.10.2014; Опубл. 10.03.2016, Бюл. №5. – 2 с.

16. Студеняк І.П., Застосування тонкої плівки на основі бромід-пентатіофосфату міді  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  як матеріалу для твердоелектролітичного джерела енергії: патент України №106746, МПК H01M 6/00, H01M 6/18 (2006.01) / І.П. Студеняк, А.В. Бендак, В.В. Машіко, В.І. Студеняк, В.Ю. Ізай, М. Мікула, П. Куш // №u201509703; Заявлено 07.10.2015; Опубл. 10.05.2016, Бюл. №9. – 2 с.

17. Студеняк І.П., Застосування тонкої плівки на основі йодид-пентатіофосфату міді  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  як матеріалу для реєстрації рентгенівського випромінювання: патент України №121566, МПК H01M 6/00, H01M 6/18 (2006.01) / І.П. Студеняк, В.Ю. Ізай, А.В. Бендак, А.М. Соломон, П.Куш, М.Мікула // №u201705993; Заявлено 15.06.2017; Опубл. 11.12.2017, Бюл. №23. – 2 с.

18. I.P. Studenyak, A.V. Bendak, V.V. Mashiko, V.Yu. Izai, V.I. Studenyak, M. Mikula, B. Grančič, M. Truchlý, P. Kúš. Electrical and optical investigations of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  thin film. *VII Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conf. "Electronics and Information Technologies"*, Lviv-Chynadiyovo, Ukraine, 27–30 August 2015, p.168.

19. I.P. Studenyak, A.V. Bendak, V.V. Mashiko, V.Yu. Izai, V.I. Studenyak, M. Mikula, B. Grančič, M. Truchlý, P. Kúš. Deposition and optical constants of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  thin film. *XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*, Chynadiyovo, Ukraine, 27 September – 4 October 2015, p.274.

20. I.P. Studenyak, S.O. Rybak, A.V. Bendak, V.Yu. Izai, P.P. Guranich, P. Kúš, M. Mikula. Structural disordering studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited by magnetron sputtering. *Int. Conf. on Semiconductor's Nanostructures for Optoelectronics and Biosensing*, Rzeszów, Poland, 22–25 May 2016, p.94.

21. I.P. Studenyak, S.O. Rybak, A.V. Bendak, V.Yu. Izai, P.P. Guranich, P. Kúš, M. Mikula. Magnetron sputtering deposition, electrical and optical properties of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films. *VIII Int. workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials"*, Lutsk, Ukraine, 1–5 June 2016, p.57-59.

22. A.V. Bendak, S.O. Rybak, V.Yu. Izai, I.P. Studenyak, P. Kúš, M. Mikula. Optical properties of non-stoichiometric  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited by magnetron sputtering. *Int. research and practice conf. "Nanotechnology and nanomaterials"*, Lviv, Ukraine, 24–27 August 2016, p.378.

23. I.P. Studenyak, A.V. Bendak, M.M. Kutsyk, P. Kúš, Yu.M. Azhniuk, D.R.T. Zahn. Spectroscopic studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited by magnetron sputtering. *XVI Int. Conf. "Physics and Technology of thin films and nanosystems"*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15–20 May 2017, p.268.

24. I.Studenyak, V. Izai, A. Bendak, P. Kúš, S. Kökényesi. High-conductive  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films: structural, electrical and optical properties. *8<sup>th</sup> Int. Conf. on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides*, Sinaia, Romania, 2–5 July 2017, p.38-39.

25. А.В. Бендак, В.В. Біланич, К.В. Скубеніч, І.П. Студеняк. Механічні властивості кристалів та плівок  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ . *VIII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників*, Ужгород, Україна, 2–4 жовтня 2018, с.309.
26. A.V. Bendak, V.V. Bilanych, K.V. Skubenych, V.S. Bilanych, I.P. Studenyak. Investigations of mechanical properties in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films. *Int. meeting "Clusters and nanostructured materials"*, Uzhgorod, Ukraine, 22–26 October 2018, p. 94.

## АНОТАЦІЯ

**Бендак А.В. Одержання, структура та фізичні властивості тонких плівок на основі аргіродитів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ),  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . – 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, 2019.

Дисертаційна робота присвячена одержанню тонких плівок на основі суперіонних сполук зі структурою аргіродиту  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ),  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , дослідженню взаємозв'язку їх структурних, електричних, механічних та оптичних властивостей, впливу на них зовнішніх чинників.

Одержано тонкі плівки на основі сполук зі структурою аргіродиту за допомогою магнетронного розпилення мішені та технології HiTUS. Виявлено, що зі збільшенням вмісту міді в тонких плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  електрична провідність нелінійно зростає, твердість, ширина псевдозабороненої зони та урбахівська енергія нелінійно зменшуються, а показник заломлення нелінійно збільшується. Зменшення урбахівської енергії свідчить про процеси упорядкування структури, які відбуваються при збільшенні вмісту міді в плівках на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

У порівнянні з кристалічними аргіродитами в тонких плівках на їх основі виявлено зменшення електричної провідності, зменшення ширини псевдозабороненої зони, посилення електрон-фононої взаємодії, збільшення показника заломлення та урбахівської енергії, а відповідно – і зростання структурного розупорядкування.

Встановлено значне збільшення ширин смуг у спектрах раманівського розсіювання тонких плівок на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  у порівнянні з монокристалом  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , що свідчить про аморфну структуру отриманих плівок, у яких за рахунок ближнього порядку зберігаються структурні групи  $\text{PS}_4$ , структура яких, однак, помітно спотворюється.

Виявлено, що зі збільшенням часу рентгенівського та електронного опромінення в тонких плівках на основі аргіродитів відбувається зменшення ширини псевдозабороненої зони, збільшення урбахівської енергії та показника заломлення. Збільшення урбахівської енергії внаслідок розмиття краю поглинання

свідчить про зростання структурного розупорядкування внаслідок рентгенівського та електронного опромінення.

**Ключові слова:** суперіонні провідники, тонкі плівки, структурні властивості, механічні властивості, електрична провідність, край поглинання, ширина псевдозабороненої зони, урбахівська енергія, показник заломлення, розупорядкування, опромінення.

## АННОТАЦИЯ

**Бендак А.В. Получение, структура и физические свойства тонких пленок на основе аргиродитов  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ),  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  и  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . – Рукопись.**

Диссертация на соискание учёной 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, 2019.

Диссертационная работа посвящена получению тонких пленок на основе суперионных соединений со структурой аргиродита  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ),  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , исследованию взаимосвязи их структурных, электрических, механических и оптических свойств, влияния на них внешних факторов.

Получены тонкие пленки на основе соединений со структурой аргиродита с помощью методики магнетронного распыления мишени и технологии HiTUS. Выявлено, что с увеличением содержания меди в тонких пленках на основе  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  электрическая проводимость нелинейно возрастает, твердость, ширина псевдозапрещенной зоны и урбаховская энергия нелинейно уменьшаются, а показатель заломления нелинейно увеличивается. Уменьшение урбаховской энергии свидетельствует о процессах упорядочения структуры, которые происходят при увеличении содержания меди в тонких пленках на основе  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

В сравнении с кристаллическими аргиродитами в тонких пленках на их основе обнаружено уменьшение электрической проводимости и ширины псевдозапрещенной зоны, усиление электрон-фононного взаимодействия, увеличение показателя преломления и урбаховской энергии, а соответственно увеличение структурного разупорядочения.

Установлено значительное уширение полос в спектрах рамановского рассеяния тонких пленок на основе  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  в сравнении с монокристаллом  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , что свидетельствует об аморфной структуре полученных пленок, где за счет ближнего порядка сохраняются структурные группы  $\text{PS}_4$ , структура которых, однако, заметно искажена.

Установлено, что с увеличением времени рентгеновского и электронного облучения в тонких пленках на основе аргиродитов наблюдается уменьшение ширины псевдозапрещенной зоны, увеличение урбаховской энергии и показателя преломления. Увеличение урбаховской энергии вследствие размытия края

поглощения свидетельствует о возрастании структурного разупорядочения вследствие рентгеновского и электронного облучения.

**Ключевые слова:** суперионные проводники, тонкие пленки, структурные свойства, механические свойства, электрическая проводимость, край поглощения, ширина псевдозапрещенной зоны, урбаховская энергия, показатель преломления, разупорядочение, облучение.

## ABSTRACT

**Bendak A.V. Deposition, Structure and Physical Properties of Thin Films Based on  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ),  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  and  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  Argyrodites.** – Manuscript.

Thesis for Candidate of Science (Physics and Mathematics) degree, speciality 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics. – Uzhhorod National University, Uzhhorod, 2019.

The thesis is devoted to the preparation of thin films on the basis of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ),  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$  and  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  superionic compounds with the argyrodite structure, the study of the relationship between their structural, electrical, mechanical, and optical properties, as well as the influence of external factors on these properties.

Thin films were obtained on the base of compounds with the argyrodite structure using the method of magnetron sputtering and HiTUS technology. It was found that with increasing copper content in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films their electrical conductivity nonlinearly increases, hardness, energy pseudogap and the Urbach energy nonlinearly decrease and the refractive index nonlinearly increases. The decrease of the Urbach energy indicates the processes of the structure ordering that occurs at the copper content increase in the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based films.

In comparison with crystalline argyrodites, in the thin films on their basis a decrease of the electrical conductivity and the energy pseudogap is observed as well as an increase of the electron-phonon interaction, an increase of the refractive index and the Urbach energy, and, consequently, the increasing structural disordering.

The observed considerable broadening of bands in the Raman scattering spectra of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films compared to those of the single crystals is the evidence for the amorphous structure of the films where due to the short-range order the  $\text{PS}_4$  structural groups are preserved, although their structure is noticeably distorted.

With increasing duration of X-ray and electron irradiation of argyrodite-based thin films a decrease in the energy pseudogap as well as an increase in Urbach energy and the refractive index was revealed. The increase in the Urbach energy due to the absorption edge smearing is the evidence for increasing structural disordering under the X-ray and electron irradiation.

**Keywords:** superionic conductors, thin films, structural properties, mechanical properties, electrical conductivity, absorption edge, energy pseudogap, Urbach energy, refractive index, disordering, irradiation.

Підписано до друку: 02.05.2019, формат 60х84/16.

Папір офс. Гарнітура Times New Roman.

Друк офс. Обл.-вид. арк. 1,0.

Наклад 80 примірників.

Замовлення № 24.

Видавництво «ФОП Сабов А.М.».

м. Ужгород, вул. Університетська, 21/220. Тел./факс: (0312) 64-37-22

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4815 від 25.02.2015р.

Друк: ФОП Сабов А.М., тел.: 050-43-22-437