

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Ужгородський національний університет»

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Ужгородський національний університет»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

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

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ А.В. Бендак

Науковий керівник Студеняк Ігор Петрович, доктор фізико-математичних наук, професор

Ужгород - 2019

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-фононної 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 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.

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 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових фахових виданнях:

1. Studenyak I.P., Influence of external factors on optical parameters in Cu₆PS₅I 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 Cu₆PS₅I-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 Cu₇GeS₅I 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 Cu₆PS₅Br-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 Cu₇GeS₅I 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 Cu₆PS₅I-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 Cu₆PS₅I-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. Скубенич, В.І. Феделеш, Ф. 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 7th Int. Conf. 2018. – DOI: 10.1109/NAP.2017.8190174.

Патенти:

1. 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.
2. 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.
3. 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.

Матеріали наукових конференцій:

1. 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-Chynadiyevo, Ukraine, 27–30 August 2015, p.168.
2. 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.
3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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. *8th Int. Conf. on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides*, Sinaia, Romania, 2–5 July 2017, p.38-39.

8. А.В. Бендак, В.В. Біланич, К.В. Скубенич, 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.

9. 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.

ЗМІСТ

	Ст.
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1	
ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ДОСЛІДЖУВАНІ МАТЕРІАЛИ	21
1.1. Загальні характеристики тонкоплівкових суперіонних провідників.....	21
1.2. Кристалічна структура, електропровідність та фазові переходи в суперіонних кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$).....	25
1.2.1. Кристалічна структура $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$).....	25
1.2.2. Фазові переходи в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$).....	27
1.2.3. Електропровідність кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$).....	29
1.3. Оптичні властивості суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$).....	32
1.3.1. Раманівське розсіювання світла кристалами $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$)	32
1.3.2. Край оптичного поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$).....	35
1.3.3. Дисперсія показників заломлення кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$)	36
1.4. Фізичні властивості суперіонних кристалів $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	38
Висновки до розділу 1	42
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	43
2.1. Методики наплення тонких плівок.....	43
2.2. Методики структурних досліджень.....	55

2.3. Методики механічних та електричних досліджень.....	58
2.4. Методики оптичних досліджень.....	58
Висновки до розділу 2	64

РОЗДІЛ 3

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

3.1. Структурні та електричні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	66
3.2. Механічні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	72
3.3. Температурна поведінка краю поглинання та дисперсії показників заломлення тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	77
3.4. Концентраційні зміни оптичних параметрів тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	86
Висновки до розділу 3.....	90

РОЗДІЛ 4

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$,

$\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

4.1. Структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	93
4.2. Структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	97
4.3. Структурні та електричні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	103
4.4. Оптичні властивості свіженапиленних та відпалених тонких плівок на основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	107
Висновки до розділу 4.....	112

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ 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 $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ 1145.1. Вплив температурного відпалу на оптичні властивості тонких
плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$1145.2. Вплив опромінення на оптичні властивості тонких плівок на
основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$1205.3. Вплив опромінення на оптичні властивості тонких плівок на
основі $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$1325.4. Вплив опромінення на оптичні властивості тонких плівок на
основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$1335.5. Напрямки практичного застосування 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 $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ 137

Висновки до розділу 5138

ВИСНОВКИ140

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ143

Додаток А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ...157

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

СП – суперіонний провідник;

ФП – фазовий перехід;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ЕДРС – енерго-дисперсійна рентгенівська спектроскопія;

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

ЕФВ – електрон-фононна взаємодія.

ВСТУП

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 напилення 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 (СЕМ), 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 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 $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$, опромінений 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 становить 162 сторінки друкованого тексту, включаючи 91 рисунки та 15 таблиць.

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, електричних, механічних та оптичних досліджень (спектроскопії

раманівського розсіювання та оптичного поглинання, еліпсометрії), а також методик дослідження впливу зовнішніх чинників на оптичні властивості тонких плівок.

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.

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 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 впливом таких зовнішніх чинників як температурний відпал та опромінення, на їх оптичні властивості, а також напрямки їх практичного застосування.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ДОСЛІДЖУВАНІ МАТЕРІАЛИ

1.1. Загальні характеристики тонкоплівкових суперіонних провідників

Суперіонні провідники - це матеріали, провідність яких, як правило, перевищує 10^{-3} См/см, а енергія активації не більша 0.4 еВ [27-31]. Електрична провідність суперіонних провідників порівнянна з провідністю рідких електролітів і розплавів солей. Такі високі значення електричної провідності, в першу чергу, обумовлені особливостями їх атомної будови, а точніше, особливим характером розупорядкування однієї або декількох підґраток (іонних підсистем). Електрична провідність викликана рухом іонів одного знаку – катіонами (Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Tl^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+}) або аніонами (F^- , Cl^- , Br^- , O^{2-} , S^{2-}). Слід зазначити, що існують матеріали, де носіями заряду служать іони двох або навіть трьох сортів, та речовини зі змішаною іонно-електронною провідністю.

Таким чином, іони рухаються між вільними позиціям, які розділені між собою невисокими потенціальними бар'єрами порядку 0.1-0.5 еВ. Кількість позицій, які можуть займати іони набагато перевищує кількість самих іонів, причому ці позиції можуть відрізнятися ступенем їх заповненості іонами. Перерахуємо необхідні умови для реалізації суперіонної провідності, що ґрунтуються на структурних особливостях матеріалу:

- наявність вільних енергетично еквівалентних кристалографічних позицій;
- енергія розупорядкування іонів по позиціях та енергія, яка витрачається на рух між ними, повинні бути малими, що приведе до статистичного розподілу мобільних іонів по “дозволенних” позиціях;
- необхідним є існування зв'язаної мережі “каналів” для рухливих іонів, в інакше швидким буде лише “локальний” рух частинок в межах однієї або кількох елементарних комірок.

Суперіонні провідники, у першу чергу, використовуються як тверді електроліти. На їх основі можна створити суперконденсатори, які мають величезну ємність, що обумовлена атомно-розмірними віддальми між обкладинками. На основі нестехіометричних фторидів зі структурою флюорита

CaF_2 створені сенсори для хімічних виробництв, що фіксують появу в атмосфері слідів фтору. Особливий інтерес представляють суперіонні провідники з Li^+ - та Na^+ - іонною провідністю, оскільки саме вони найбільш енергетично ефективні. Зазначимо, що однією із найбільш суттєвих переваг суперіонних провідників є можливість їх отримання у монокристалічному, порошкоподібному, керамічному, композитному та тонкоплівковому вигляді.

Розглянемо приклади одержання суперіонних провідників за допомогою тонкоплівкових технологій, оскільки перехід до двовимірних матеріалів, з одного боку, вирішує актуальні питання прикладного застосування, а з іншого - відкриває нові напрямки їх досліджень. Більше того, відкривається можливість отримання тонкої плівки з вихідних матеріалів, що відмінняє необхідність отримання тривимірної структури, і, як наслідок, її руйнування в процесі підготовки мішені, розпилення та осадження тонкої плівки.

а) Li^+ - провідні суперіонні провідники. Значна кількість публікацій присвячена дослідженням та методам напилення тонких плівок на основі літіє-фосфорних оксинітридів (LiPON) [32-35]. Однією з методик отримання плівок LiPON є реактивне радіочастотне розпилення Li_3PO_4 з керамічної мішені в атмосфері нітрогену [35]. Основним недоліком отриманих плівок є відносно низька провідність $\sim 10^{-6}$ См/см [43] у порівнянні з рідкими електролітами, які широко використовуються у звичайних літій-іонних та літій-полімерних батареях. Досить привабливим у ролі електродного (негативного) матеріалу для тонкоплівкових твердотільних літій-іонних комірок може бути оксид літію-титану $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) [36]. Тонкі плівки LTO можуть бути отримані або шляхом прямого радіочастотного магнетронного розпилення з LTO (спечених з TiO_2 і Li_2CO_3 [37]), або шляхом спільного осадження з Ti та Li-вмісних (наприклад, Li_2CO_3) мішеней у кисневій атмосфері [36, 38]. У ролі електрода можуть бути літієвий ферофосфат (LFP) LiFePO_4 [39] або плівка NASICON-типу $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [40], отримані шляхом магнетронного радіочастотного розпилення. Таким чином може бути створена тонкоплівкова твердотільна літій-іонна мікрокомірка LTO-LiPON-LFP.

б) Na^+ - провідні суперіонні провідники. Велика кількість робіт присвячена вивченню методів отримання та властивостей різних класів матеріалів з високою мобільністю іонів Na^+ . Іони натрію Na^+ також характеризуються відносно високим значенням електродного потенціалу (-2.71 В), однак їх використання вважається дешевшою і більш широкодоступною альтернативою у порівнянні з комірками на основі літію. Для тонкоплівкових технологій натрій-провідні матеріали можуть бути розділені на два класи. Один з них на основі $\text{Na}-\beta$ -алюмінію ($\text{NaAl}_6\text{O}_{9.5}$), який є відносно дешевим, проте характеризується високою температурою спікання 1100-1300 °С та низькою провідністю при кімнатній температурі (робочий діапазон для цього матеріалу починається приблизно з 300 °С) [41]. Тим не менш в літературі повідомляється про підсилення рухливості катіону Na^+ при 100 °С, зумовленого легуванням TiO_2 (Ti^{4+} може входити в кристалічну ґратку $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, що приводить до зміни параметрів ґратки, ущільнює мікроструктуру, покращує β'' фазовий вміст та іонну провідність отриманого зразка) [42]. Іншим представником є суперіонний провідник NASICON, загальна хімічна формула якого $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 < x < 3$ з можливою заміною Zr на Sc [43]. Дана сполука найбільш часто напилюється методом PLD. NASICON характеризується кращою іонною провідністю при кімнатній температурі ($10^{-4} - 10^{-3}$ См/см) [43, 44] і може бути отриманий у різних формах, включаючи аморфний - так званий NASIGLAS. Більшість з них, крім NASIGLAS і безфосфітного $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, реагують з розплавленим натрієм при 300 °С і тому не підходять для електричних батарей, які використовують розплавлений натрій як електрод. Застосування електроліту $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, отриманого способом реактивного магнетронного розпилення з мішеней Zr-Si та Na_3PO_4 , у ролі активного матеріалу тонкоплівкового електрохромного пристрою описано в роботі [44]. Слід зазначити, що негативним фактором для тонкоплівкових технологій є висока імовірність гідролізу при контакті з повітрям під час операцій перезавантаження за наявності Р-S груп. Атом Р можна замінити атомом Sb для покращення стабільності на повітрі [45, 46], але при цьому збільшується екологічна небезпека за рахунок токсичності солей сурми.

в) Ag^+ - провідні суперіонні провідники. Одним з перших суперіонних провідників, який володіє високою іонною провідністю (1.3 См/см), був йодид срібла AgI [31]. Цей матеріал легко отримати різними методами, такими як йодизація срібного дзеркала, хімічне осадження, спін-покриття та вакуумне термічне випаровування, що визначає різні напрямки його практичного застосування у тонкоплівковому вигляді (наприклад, [47-51]). Отримані плівки характеризуються хорошою однорідністю, оптичними та електричними властивостями. Слід зазначити, що α -фаза AgI стабільна тільки при температурах вище 146 °C і протягом декількох десятиліть були розроблені різні способи стабілізації високотемпературної фази цього суперіонного провідника. Іншим шляхом вирішення цього завдання стала інтеркаляція інших мультивалентних аніонів та катіонів. Це спричинило до появи одного з найбільш відомих суперіонних провідників - $RbAg_4I_5$ [31]. Ця сполука була широко досліджена протягом довгого періоду різними авторами з усього світу. Вона демонструє вражаючі електричні властивості: іонна провідність $RbAg_4I_5$ при кімнатній температурі становить 0.12 - 0.33 См/см, тоді як електронна компонента знаходиться в діапазоні 10^{-9} - 10^{-11} См/см. Тонкі плівки $RbAg_4I_5$ просто та ефективно осаджуються на різні підкладки шляхом звичайного вакуумного термічного випаровування сполуки $RbAg_4I_5$ або суміші $RbI + AgI$ з малим вмістом AgI (наприклад, [52-55]). Поряд з $RbAg_4I_5$ відомий дешевший його аналог KAg_4I_5 , який також можна отримати у формі тонкої плівки [56]. Попри всю перспективність тонких плівок на основі $RbAg_4I_5$ погана фазова та термічна стійкість може стати серйозною проблемою при його практичному застосуванні та серійному виробництві.

г) O^{2-} - провідні суперіонні провідники. Перспективним для тонкоплівкових технологій вважається клас оксиген-провідних суперіонних провідників. Ітрій-стабілізований цирконій (YSZ) є найвідомішим представником цього класу, і сьогодні він широко використовується в керамічній формі для високотемпературних твердих оксидних паливних елементів та датчиків кисню. Зазвичай ця сполука осаджується методом PLD [57-59], однак також може бути

отримана у формі тонкої плівки способом радіочастотного магнетронного розпилення [60]. У роботі [61] показано, що параметри такої плівки можуть бути покращені легуванням (наприклад, дифузія Mg^{2+} з субстрату сильно зменшує граничну опірність зерна). Поряд з YSZ таким же шляхом можна отримати оксид церію гадолінію (CGO), який характеризується покращеними параметрами [62, 63]. Альтернативно такі оксидні плівки можуть бути осажені шляхом електронно-променевого випаровування [64].

1.2. Кристалічна структура, електропровідність та фазові переходи в суперіонних кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$)

Родина аргіродитів (назва походить від мінералу аргіродита Ag_8GeS_6) має загальну хімічну формулу $A_{(12-n-x)/m}^{m+1} B_{6-x}^{n+} X_{6-x}^{2-} Y^{1-}$ ($0 < x < 1$), де m та n – відповідно валентності катіонів $A = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ та $B = \text{Ga}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$. Аніонами служать $X = \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}$ та $Y = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ [65-67]. Кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) характеризує висока іонна провідність та власна структурна неупорядкованість, викликана наявністю вакансії в катіонній підґратці міді. Ці матеріали викликають до себе величезний інтерес не тільки в плані практичного застосування, але й при вивченні явищ упорядкування і розупорядкування, ФП та притаманних їм фізичних властивостей, пов'язаних із частковою заселеністю підґратки катіонами міді. Можливість хімічних взаємозаміщень в аргіродитах, а також синтез на їх основі твердих розчинів, дозволяють змінювати їх параметри в широких межах.

1.2.1. Кристалічна структура $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$).

Розглянемо структуру кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) згідно роботи [68]. Відомо, що структура аргіродитів може бути описана в рамках трьох підходів, причому у кожному з них окремо розглядається як мобільна катіонна підґратка А, так і жорсткі катіонна підґратка В та аніонна підґратка [68]. При описі катіонної підґратки В та аніонної підґратки використовується метод опису структури щільно упакованим розташуванням катіонів та аніонів всередині порожнин. Три кристалографічно різні позиції формують аніонну підґратку аргіродитів: 1) позиція $4a$ частково або повністю заповнена іонами галогену; 2) тетраедричні пустоти розміщені навколо

позицій атомів халькогену $4c$ або $4d$, тоді як тетраедр халькогенів навколо згаданих пустот формується атомами на позиціях $16e$ (рис.1.1).

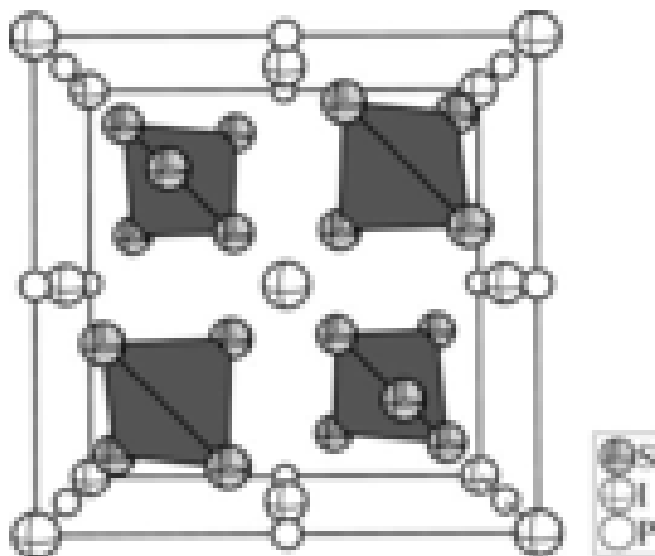


Рис. 1.1. В-катіонна та аніонна підґратки для кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (просторова група $F\bar{4}3m$). Атоми йоду формують гранецентроване кубічне оточення. Тетраедричні пустоти зайняті альтернативно або одним халькогеном, або тетраедром халькогенів [68].

Заповнення позицій $4c/4d$ залежить від конфігурації нецентросиметричної структури. У більшості випадків позиції $4c/4d$ заповнені атомами халькогену або частково - атомами галогену. Центр кубічної комірки та середини ребер, що її утворюють, займають тетраедрично координовані В-катіони (рис.1.1). При цьому А-катіони розподілені по великому числу лінійно-, тригонально- та тетрагонально координованих позицій. Для опису мобільної А-катіонної підґратки використаємо модель сполучених гранями поліедрів Франка-Каспера [68] з координаційним числом 16, які ще носять назву поліедрів Фріауфа (рис.1.2). Знаходячись навколо позицій $4c/4d$, згадані поліедри простягаються аніонами на позиції $16e$ та $4a$. Чотири поліедри Фріауфа розміщені навколо позиції катіона В, формуючи тетраедричну пустоту з центром при $4b$. Слід зазначити, що поліедр Фріауфа може бути представлений тригональними біпірамідами, які складають найменшу

частину жорсткої підґратки, необхідну для аналізу розподілу мобільних катіонів А в аргіродитах. Лінійно-, три- та чотири-координовані позиції атомів міді можуть належати одній із згаданих вище біпірамід (рис. 1.3).

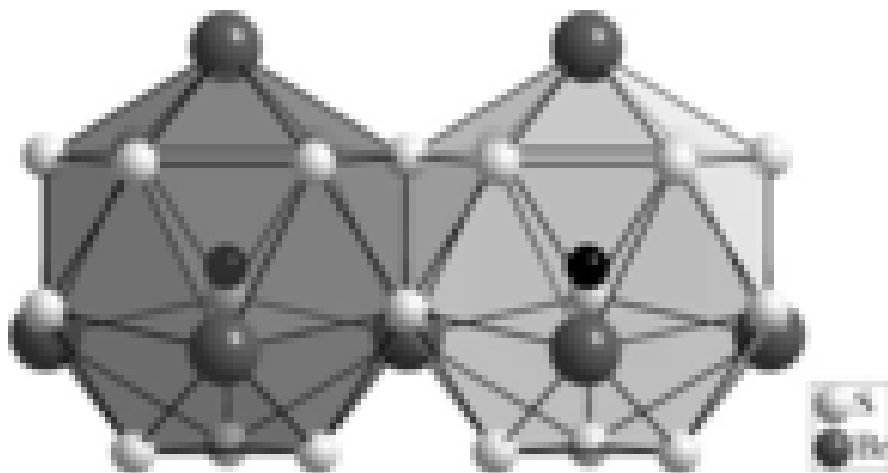


Рис.1.2. Поліедри Франка-Каспера зі спільною гранню S_2X , які розміщені навколо позиції $4c/4d$, у випадку кристала Cu_6PS_5Br [68].

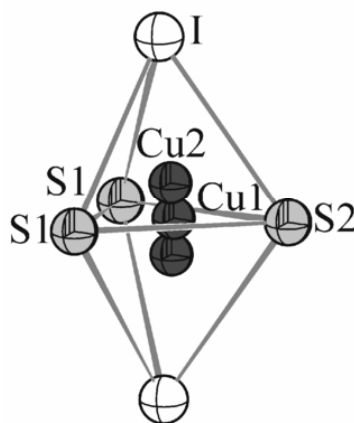


Рис.1.3. Зображення мобільної А-катіонної підґратки для кристала Cu_6PS_5I : тригонально-координований атом міді $Cu1$ знаходиться на позиції $24g$, тетрагонально-координовані атоми міді $Cu2$ знаходяться на позиціях $48h$ [68].

1.2.2. Фазові переходи в кристалах $Cu_6PS(Se)_5X$ ($X= I, Br$). В кристалах Cu_6PS_5X ($X= I, Br$) за результатами рентгеноструктурних досліджень встановлено існування в температурному інтервалі 77-300 К двох фазових переходів (ФП), один з яких при $T=T_I$ відповідає суперіонному ФП, а інший при $T=T_{II}$ – переходу між низькотемпературною і високо-температурною суперіонними фазами. В роботі [69] виявлено, що ФП при $T=T_{II}$ в кристалі Cu_6PS_5Br є сегнетоеластичним і

супроводжується зміною симетрії $F\bar{4}3m \rightarrow Cc$, тоді як суперіонний ФП при $T=T_I$ є ізоструктурним. У кристалі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ при $T=T_{II}$ відбувається структурний ФП від кубічної структури $F\bar{4}3m$ до кубічної суперструктури $F\bar{4}3c$, тоді як суперіонний ФП при $T=T_I$ одночасно виступає суперіонним і сегнетоеластичним ФП, що супроводжується зміною симетрії $F\bar{4}3c \rightarrow Cc$ [70]. Фазові x, T -діаграми кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{X}$ вивчалися в роботі [71]. Порівняємо загальний вигляд фазових x, T -діаграм кристалів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$, наведених на рис.1.4.

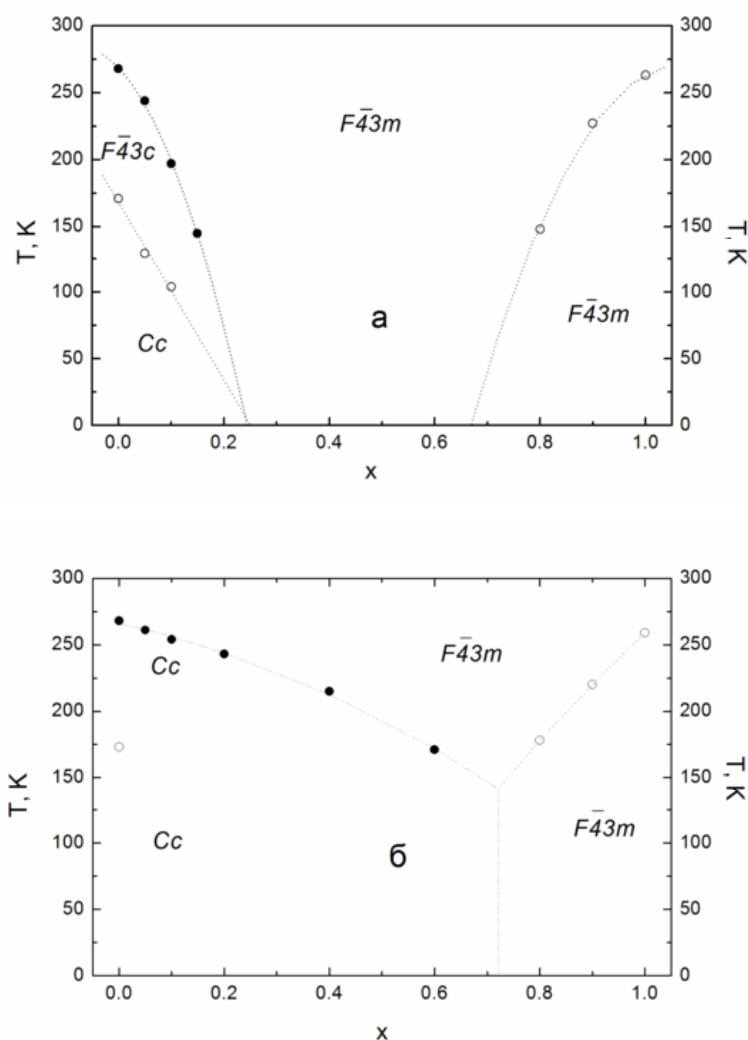


Рис.1.4. x, T -діаграми кристалів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ (а) та $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$ (б) [81].

На фазовій x, T -діаграмі кристалів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ в інтервалі концентрацій $0 \leq x < 0.5$ спостерігаються дві лінії ФП: 1) лінія ФП II роду ($T=T_{\text{II}}$), яка розділяє кубічні $F\bar{4}3m$ та $F\bar{4}3c$ сингонії; 2) лінія суперіонних ФП I роду ($T=T_{\text{I}}$), яка розділяє кубічну ($F\bar{4}3c$) та моноклінну (Cc) сингонії. Збільшення x приводить до різкого зменшення температур обох ФП. Екстраполяція ліній ФП до $T=0$ К дає значення $x \approx 0.25$. В інтервалі концентрацій $0.5 < x \leq 1$ спостерігається тільки одна лінія суперіонних ФП I роду, які не супроводжуються зміною симетрії. Про те, що при суперіонному ФП I роду в $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ зміни симетрії не відбувається, свідчать результати низькотемпературних рентгеноструктурних дослідень [72]. Отже, в інтервалі концентрацій $0.25 < x \leq 1$ кристали $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ належать до кубічної сингонії вже від низьких температур, причому в інтервалі концентрацій $0.25 < x < 0.67$ суперіонна фаза реалізується від $T=0$ К.

У кристалах $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$ на фазовій x, T -діаграмі в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.6$ чітко спостерігається тільки лінія сегнетоеластичних ФП II роду ($T=T_{\text{II}}$), що розділяє кубічну ($F\bar{4}3m$) та моноклінну (Cc) фази. В інтервалі концентрацій $0.8 \leq x \leq 1$ спостерігається лінія суперіонного ФП I роду, причому температура ФП зменшується, а аномалії сильно розмиваються зі збільшенням вмісту сірки в області, збагаченій селеном. На відміну від кристалів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ в $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$ температура суперіонного ФП повільніше зменшується з ростом x . На жаль, сильне розмиття більшості аномалій фізичних характеристик внаслідок композиційного розупорядкування не дозволяє надійно встановити поведінку ліній ФП в інтервалі концентрацій $0.6 \leq x \leq 0.8$ [73].

1.2.3. Електропровідність кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$). Температурна поведінка електричної провідності кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) досліджувалася в роботах [72-75]. Результати досліджень показали, що вони володіють високим значенням електропровідності при кімнатній температурі, характерним для суперіонних провідників. На рис.1.5 наведено температурні залежності електричної провідності $\sigma(T)$ кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$, на яких у температурному інтервалі 140–295 К спостерігається декілька ділянок з різними

енергіями активації. При цьому в області ФП II роду при $T=T_{II}$, спостерігається зміна нахилу на цих залежностях, а також збільшення енергії активації при пониженні температури. В області суперіонного ФП при $T=T_I$, виявлено аномалію, яка проявляється у вигляді невеликого максимуму на залежностях $\sigma(T)$.

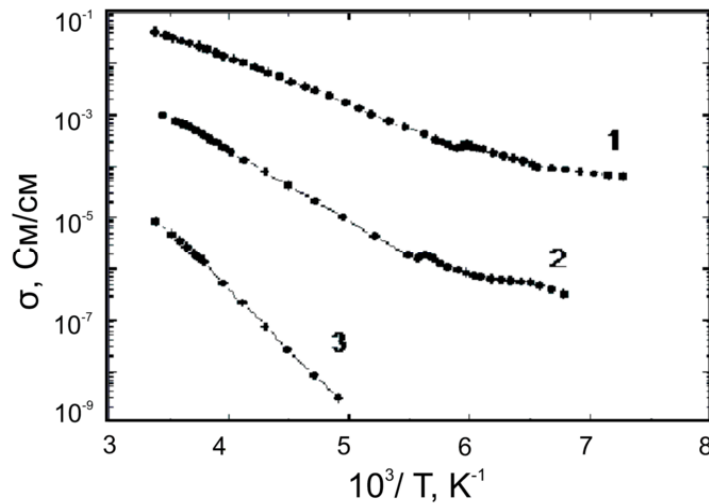


Рис. 1.5. Температурні залежності повної електропровідності σ кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (1), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (2) та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (3) [75].

У роботі [76] показано, що особливості, характерні для ФП, виявлені не на всіх температурних залежностях, причому електропровідність монокристалічних зразків на порядок вища, ніж полікристалічних (табл.1.1).

Таблиця 1.1

Електрична провідність та енергія активації у суперіонній фазі полікристалічних та монокристалічних аргіродитів [73]

Сполука	σ_{300} , C/см		ΔE_a , eV	
	полікристал	монокристал	полікристал	монокристал
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	3.6×10^{-6} [76]	1.2×10^{-5} [75]	0.33 [76]	0.40 [75]
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	2.0×10^{-4} [76]	1.3×10^{-3} [75]	0.41 [76]	0.22 [75]
$\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	7.9×10^{-4} [76]	5.6×10^{-2} [78]	0.30 [77]	0.10 [78]

Розглянемо результати температурних досліджень електричної провідності при заміщенні атомів S на Se для твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ [78]. Температурні залежності повної електропровідності σ для кристалів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ наведено на рис. 1.6. Для кристалів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ з $x=0.8, 0.9, 1.0$, в яких реалізується тільки суперіонний ФП I роду ($T=T_I$), при переході в суперіонну фазу

спостерігається стрибкоподібне збільшення σ більш, ніж на порядок. Слід зауважити, що крім зменшення температури суперіонного ФП, в ряду твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I} \rightarrow \text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.1}\text{Se}_{0.9})_5\text{I} \rightarrow \text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_5\text{I}$ відбувається значне розмиття суперіонного ФП внаслідок зростання композиційного розупорядкування. Це свідчить про те, що катіонна підгратка в твердих розчинах “плавиться”, а відповідно, іонна провідність збільшується не різко при певній температурі, а в деякому температурному інтервалі, причому ширина останнього суттєво залежить від вмісту сірки в області концентрацій поблизу $x=1.0$.

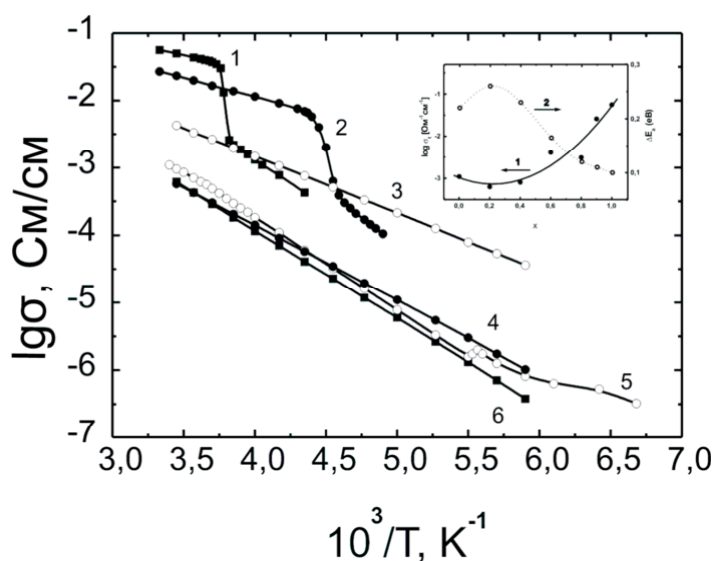


Рис.1.6. Температурні залежності електричної провідності σ кристалів $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ (1), $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.1}\text{Se}_{0.9})_5\text{I}$ (2), $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_5\text{I}$ (3), $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ (4), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (5) та $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_5\text{I}$ (6), отримані на частоті 10^3 Гц. На вставці наведено концентраційну залежність σ (1) та енергії активації ΔE_a (2) при 300 К та 10^3 Гц для кристалів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ [78].

На вставці до рис.1.6 наведено результати концентраційних досліджень σ при $T=300$ К та енергії активації ΔE_a в суперіонній фазі. Видно, що зі збільшенням вмісту атомів Se в досліджуваних сполуках спостерігається нелінійне зростання електропровідності σ із згином “вниз” та мінімумом при $x=0.2$. Водночас на концентраційній залежності енергії активації ΔE_a спочатку спостерігається максимум при $x=0.2$, а потім – нелінійне зменшення. При $T=300$ К

електропровідність кристалів $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ більш ніж на порядок перевищує електропровідність кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ за рахунок збільшення як іонної σ_i , так і діркової σ_h компонент. Зростання σ_i пов'язане з тим, що атоми Se, які разом із атомами фосфору утворюють тетраедричні комплекси PSe_4^{3-} , роблять аніонний каркас менш жорстким внаслідок відчутної різниці радіусів аніонів S^{2-} та Se^{2-} (відповідно 1.8 Å та 1.95 Å). Це, в свою чергу, створює можливості для швидкого транспорту іонів міді.

1.3. Оптичні властивості суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$)

1.3.1. Раманівське розсіювання світла кристалами $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$). Дослідження раманівського розсіювання світла в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) проводилося в роботах [72, 74, 79, 80]. Неполаризовані спектри раманівського розсіювання світла кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ наведено на рис.1.7. Поляризаційні дослідження проводилися на прикладі кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ в роботі [72]. Відомо, що для кристалів кубічної симетрії $F\bar{4}3m$, згідно правил відбору [81], в спектрах раманівського розсіювання можуть проявлятися моди A_1 , E та F_2 . Мода A_1 є повносиметричною, E -мода вироджена двічі, а F_2 -мода – тричі [82]. На спектрах раманівського розсіювання, представлених на рис. 1.7, можна виділити окремі групи смуг, характерні для всіх кристалів цієї родини. Низькочастотна група смуг ($\nu < 100 \text{ cm}^{-1}$) відповідає дифузійного типу коливанням атомів Cu або коливанням зв'язків Cu–X, які найбільш слабо зв'язані з тетраедричними аніонними комплексами PS_4^{3-} . В області біля 310 cm^{-1} спостерігається широка асиметрична смуга, яка є суперпозицією смуг двократно виродженої E -моди та трикратно виродженої F_2 -моди. Вказані смуги відповідають внутрішнім деформаційним коливанням тетраедричних груп PS_4^{3-} , які можна виділити в кристалічній структурі кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$. В області $400\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$ в спектрах РР усіх кристалів спостерігається смуга, яка є найбільш інтенсивною і відповідає повносиметричному коливанню симетрії A_1 . В області $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ в спектрах РР спостерігаються дві смуги, які відносяться до ТО- та LO-коливань F_2 -моди і відповідають внутрішнім валентним коливанням тетраедричних груп PS_4^{3-} .

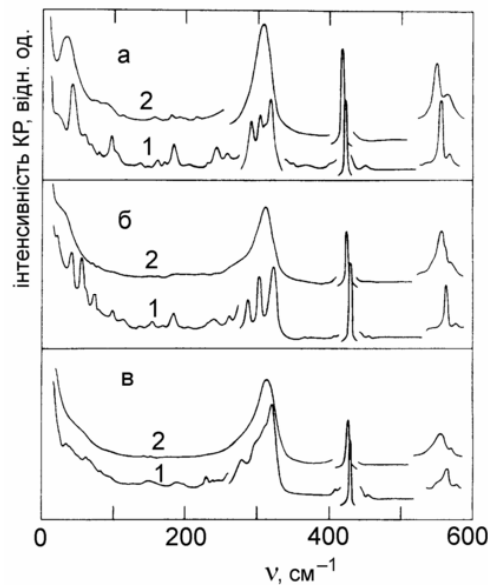


Рис.1.7. Неполаризовані спектри раманівського розсіювання світла кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (а), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (б) та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (в) при температурах $T=77\text{ K}$ (1) та $T=295\text{ K}$ (2) [72].

Нагадаємо, що раманівське розсіювання світла в кристалах твердих розчинів, як правило, характеризується одномодовою або двомодовою перебудовою фононних спектрів [75]. У кристалах з великим числом атомів на елементарну комірку (наприклад, 52 атоми для кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$)) перший тип композиційної поведінки, який полягає у значному концентраційному зміщенні частот фононних мод, є типовим для зовнішніх коливань, коли заміщення атомів не впливає суттєво на коливання виділених структурних груп кристалічної ґратки. Типова одномодова перебудова фононних спектрів спостерігається при заміщенні галогена $\text{Br} \rightarrow \text{I}$ в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$ [72]. Двомодова перебудова, при якій у спектрах раманівського розсіювання одночасно спостерігаються смуги характерні для крайніх складів ($x=0$ та $x=1$) ряду твердих розчинів, більш типова для внутрішніх коливань виділених структурних груп. Двомодовий характер поведінки спектрів раманівського розсіювання спостерігається при заміщенні $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ у кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) [72].

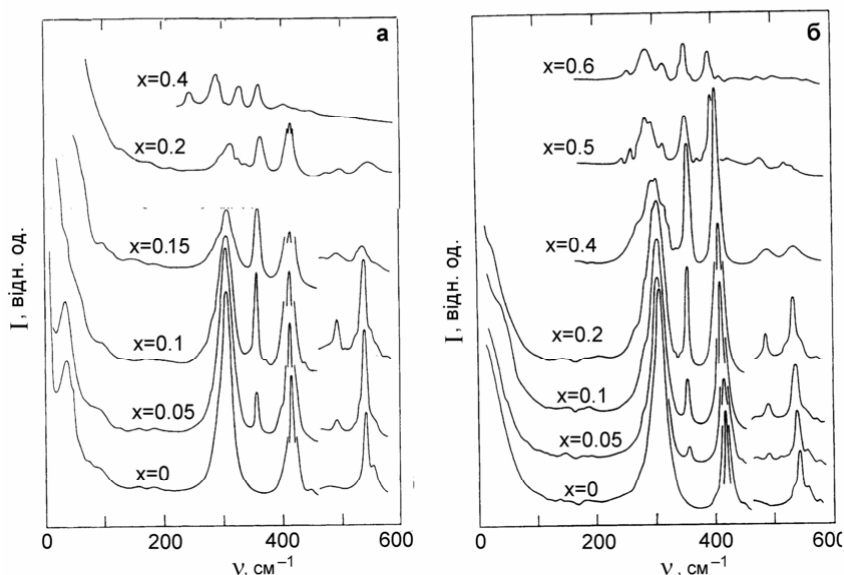


Рис.1.8. Спектри раманівського розсіювання світла кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ (a) та $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$ (б) при кімнатній температурі [80].

Заміна атомів сірки, які входять до складу комплексів PS_4^{3-} , атомами селену, як показано на рис. 1.8, веде до помітних змін у спектрах раманівського розсіювання [80]. У високочастотній області спектрів раманівського розсіювання кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) з'являються дві нові лінії. Так, для $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ при $x=0.05$ вони спостерігаються при 360 та 492 cm^{-1} , а для $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$ – при 365 та 498 cm^{-1} , причому інтенсивність їх постійно зростає із збільшенням x . Крім того, з подальшим збільшенням x у спектрах раманівського розсіювання з'являються додаткові смуги при нижчих частотах (240, 285 та 325 cm^{-1} для $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$; 262, 274, 297 та 320 cm^{-1} для $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$). Спочатку вони спостерігаються у вигляді плечей, а потім – окремих максимумів, інтенсивність яких зростає зі збільшенням x . Тим часом інтенсивності та частоти смуг при 311, 417, 540 cm^{-1} ($\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$) та 317, 426, 548 cm^{-1} ($\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$) з підвищенням x зменшуються.

Нарешті, у низькочастотній області спектру раманівського розсіювання ($\nu < 100 \text{ cm}^{-1}$), що відповідає коливанням з участю атомів міді, при аніонному заміщенні $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ спостерігається різке збільшення інтенсивності розсіювання, слабка зміна частоти та розмиття спостережуваних низькочастотних смуг. Це, з

одного боку, свідчить про одномодовий характер поведінки фононів низькочастотної області, що є типовим для нелокалізованих коливань ґратки, а з іншого – відображає композиційне розупорядкування кристалічної ґратки твердих розчинів. Слід зауважити, що спектри раманівського розсіювання при $x > 0.4$ є дуже збіднені на смуги внаслідок зменшення перерізу розсіювання при збільшенні оптичного поглинання, пов'язаного зі зміщенням краю поглинання в низькоенергетичну область.

1.3.2. Край оптичного поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$). Край оптичного поглинання кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ досліджувався в роботах [72, 74]. В кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ при низьких рівнях поглинання він формується непрямыми електрон-фононним переходами, тоді як при високих – спостерігаються смуги зв'язаних та вільних екситонів при температурах нижче суперіонного ФП, які з ростом температури зазнають значних змін [72]. При переході в суперіонний стан відбувається не тільки зміна екситонної структури, але й поява експоненціальних ділянок на краю поглинання (рис. 1.9 та 1.10). При $T > T_1$ для кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ температурна поведінка краю поглинання описується правилом Урбаха [84].

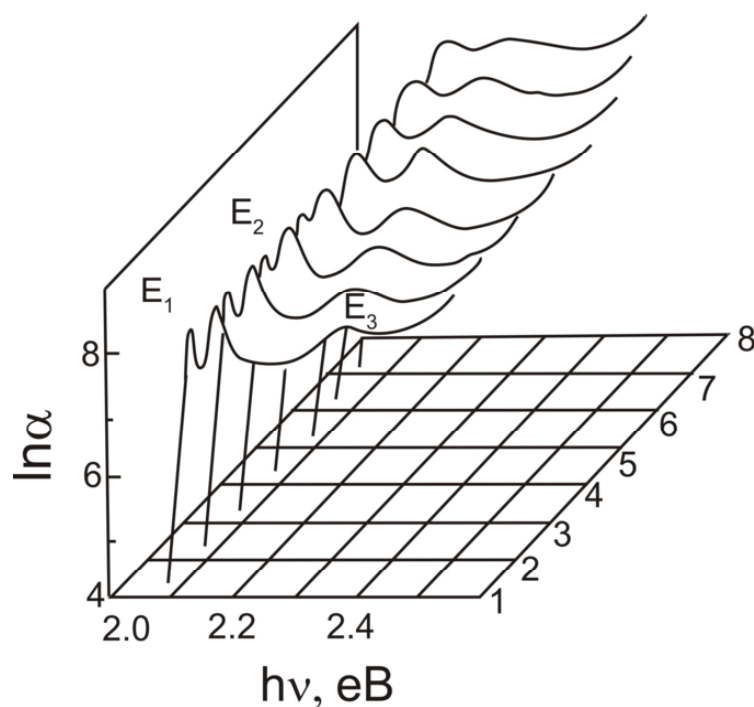


Рис.1.9. Спектри краю поглинання кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ при різних температурах T , К: 1 – 77, 2 – 205, 3 – 125, 4 – 145, 5 – 165, 6 – 225, 7 – 265, 8 – 305 [72].

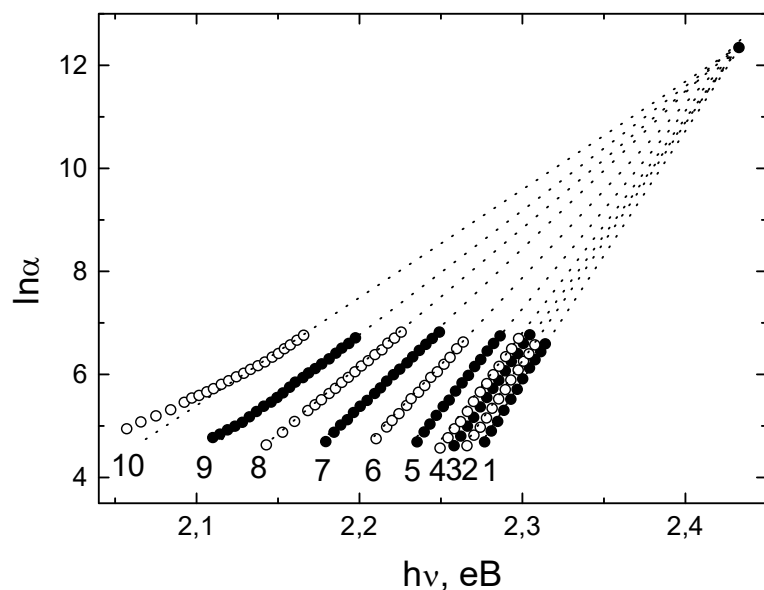


Рис.1.10. Спектри краю поглинання кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ при різних температурах T , К: 1 – 204, 2 – 227, 3 – 248, 4 – 265, 5 – 295, 6 – 335, 7 – 375, 8 – 415, 9 – 455, 10 – 505 [72].

1.3.3. Дисперсія показників заломлення кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{I}$, Br). На рис. 1.11 наведено дисперсійні залежності показників заломлення кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ [85]. В області 3–7 мкм спостерігається слаба дисперсія показників заломлення, яка збільшується при підході до краю поглинання.

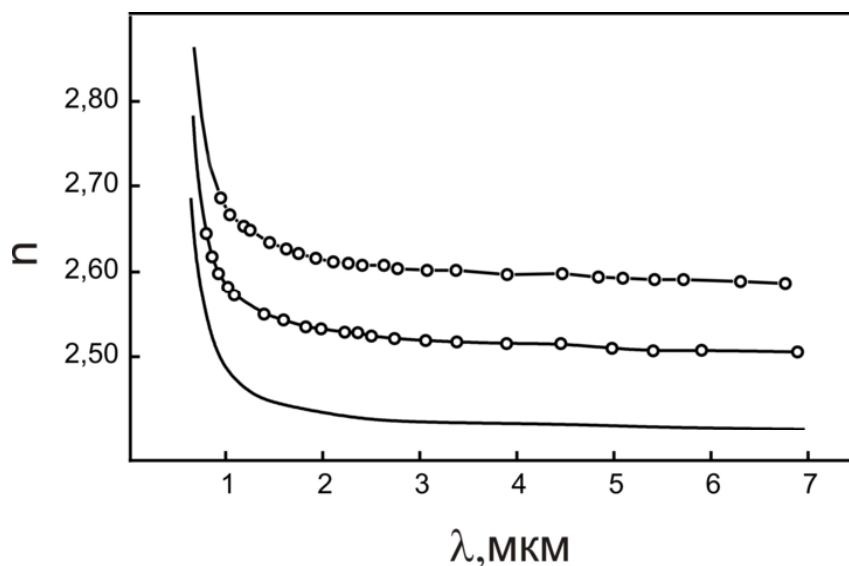


Рис.1.11. Дисперсійні залежності показників заломлення кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (2) та $\text{Cu}_{6.28}\text{PS}_5\text{Cl}$ (3). Експериментальні значення наведено кільцями, розрахункові – суцільними лініями [85].

Дисперсійні залежності показника заломлення добре описуються на основі його взаємозв'язку з шириною оптичної псевдощілини E_g^* та енергією плазмових коливань валентних електронів E_{pv} як

$$L(h\nu) \equiv \frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu) + 2}{n^2(h\nu) - 1} = \left(\frac{\eta_s}{2} \right)^s \left(1 + \frac{E_g^*}{E_{pv}} \right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s} \right)^s, \quad (1.1)$$

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 E_{pv} визначається як [86, 87]

$$E_{pv} = 28.82 \sqrt{\frac{n_v \rho}{\mu}} \text{ (eV)}, \quad (1.2)$$

де n_v – число валентних електронів на формульну одиницю, ρ – густина, μ – молярна маса.

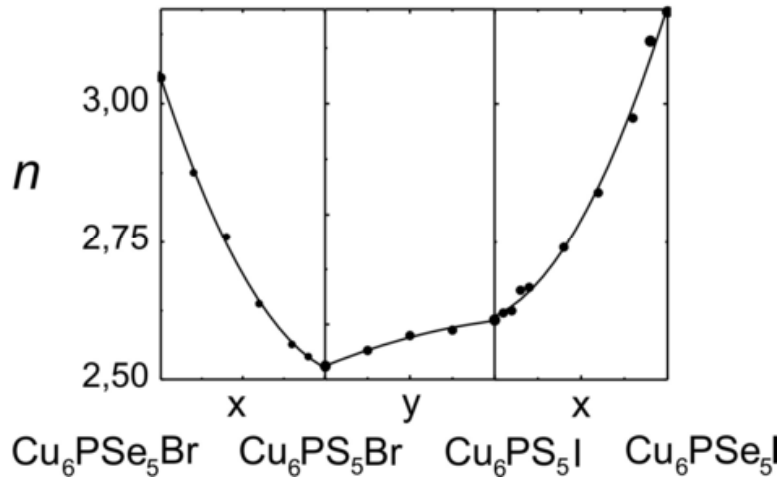


Рис.1.12. Концентраційні залежності показника заломлення для кристалів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$, $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$ при $\lambda = 5$ мкм [72].

За допомогою співвідношення (1.1) були отримані розрахункові залежності $n(\lambda)$ для кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) [88, 89], на основі чого були отримані концентраційні залежності $n(x)$ при $\lambda=5$ мкм, які наведено на рис. 1.12. Встановлено, що при збільшенні x показник заломлення $n(x)$ кристалів

$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) нелінійно збільшується зі згином “вниз”, тоді як для кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$ – із згином “вгору”.

1.4. Фізичні властивості суперіонних кристалів $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Суперіонні кристали $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ належать до складних ікосаедричних фаз. Основним структурним мотивом у цих сполуках є взаємопроникаючі аніонні ікосаедри, у вершинах і центрах об’ємів яких розміщені атоми S, що можуть бути частково заміщені на атоми I. Кожен ікосаедр складається зі сполучених гранями 20 тетраедрів, в яких розміщені атоми Cu і Ge. Тетраедри заселені катіонами частково і нерівномірно: атоми Ge розміщені в майже правильних тетраедрах, а атоми Cu – в деформованих тетраедрах, так що частина з катіонів Cu^+ виявляється координованою трьома або навіть двома аніонами. Атоми Ge розташовані в центрах майже правильних тетраедрів GeS_4 . Аніонна підгратка, утворена тетраедрами GeS_4 і атомами халькогену, має псевдокубічну гранецентровану структуру, близьку до структури аніонного каркасу $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$ [76]. Атоми S розміщені у вершинах статистично заселених атомами Cu тетраедрів. Тетраедри CuS_4 , GeS_4 і пусті тетраедри S_4 сполучені між собою в міцний трьохвимірний каркас. Гранецентрований куб формують 4 з 24 атомів S, центри ребер і об’єму цього куба займають 4 атоми Ge. Невпорядковане розміщення катіонів міді в такій структурі є передумовою високої іонної провідності.

Розглянемо структуру мобільної катіонної підгратки $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, користуючись результатами роботи [68], адже найкращий результат при описі структури аргіродитів досягнуто при використанні моделі сполучених гранями поліедрів Франка-Каспера. Для аналізу розподілу мобільних катіонів міді поліедр Фріауфа може бути представлений тригональними біпірамідами. Лінійно, три- та чотири-координовані позиції атомів міді можуть належати одній із згаданих вище біпірамід (рис.1.13). Так, в структурі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ тригонально-координований атом міді Cu1 знаходиться на позиції $24g$, тетрагонально-координовані атоми міді Cu2 та Cu2_d – на позиціях $48h$ (рис.1.13).

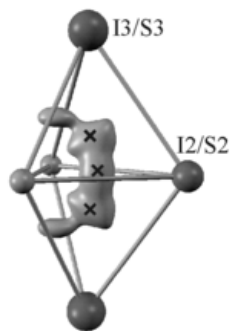


Рис. 1.13. Зображення катіонної підґратки для кристалів $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ [68].

На рис.1.14 наведено результати температурних досліджень електричної провідності кристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, що проводилися на частоті 100 Гц [90]. У температурному інтервалі 140–370 К виявлено лінійну залежність з енергією активації $\Delta E_a = 0.183$ еВ, а при $T < 140$ К спостерігається її нелінійний хід. На відміну від кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (див. параграф 1.2), для яких проявляються аномалії в області ФП, на залежності $(\log \sigma_T)$ від $(10^3/T)$ кристалів $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ спостерігається плавний перехід від лінійної до нелінійної поведінки. Подібна температурна поведінку спостерігалася у кристалі $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$, і перехід від області з низьким значенням ΔE_a до області з високим значенням ΔE_a пов'язується з частковим упорядкуванням іонів Ag^+ , яке відбувається плавно без структурних змін кристалічної ґратки [91]. Результати досліджень, наведені в роботі [90], вказують на те, що електрична провідність збільшується, а енергія активації зменшується при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{Ge}$ та $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$. За результатами оптичних досліджень [91] було встановлено, що в кристалах $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ в інтервалі температур 77–373 К край поглинання в області прямих оптичних переходів має урбахівську форму (рис.1.15). Координати точки збіжності урбахівського “віяла” α_0 та E_0 для $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ наведено в табл. 1.6 (у цій же таблиці для порівняння вказано відповідні параметри для кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$). Ізоабсорбційні дослідження (див. вставку до рис. 1.15) вказали на відсутність ФП у досліджуваному інтервалі температур [91]. У роботі [91] показано, що урбахівський край поглинання в кристалах $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ формується сильною

електрон-фононою взаємодією (ЕФВ). Параметри ЕФВ $\hbar\omega_p$ та σ_0 (табл.1.2), розраховувалися за температурною залежністю параметра нахилу краю поглинання (рис.1.16).

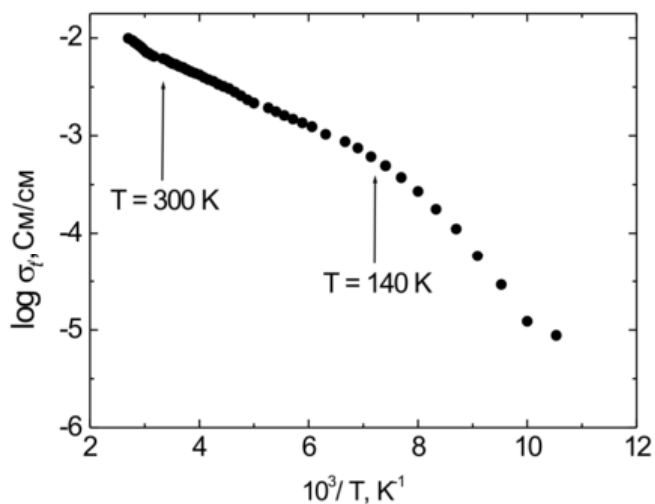


Рис.1.14. Температурна залежність повної електропровідності кристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ [91].

Таблиця 1.2

Параметри урбахівського краю поглинання та параметри ЕФВ кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ [98]

Кристал	$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$		$\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$
Т-ний інтервал	$T < T_{\text{II}}$	$T > T_{\text{II}}$	77-373K
α_0 , cm^{-1}	2.96×10^6		1.10×10^6
E_0 , eV	2.230		2.371
$\hbar\omega_p$, eV	0.027	0.032	0.029
σ_0	1.52	1.55	0.81
E_g^* (300K), eV	2.079		2.125
E_U (300K), meV	19.3		35

Крім того, в роботі [90] встановлено, що температурні залежності таких параметрів урбахівського краю поглинання як ширина оптичної псевдощілини E_g^* та урбахівська енергія E_U (рис.1.16) добре описуються в рамках моделі Ейнштейна.

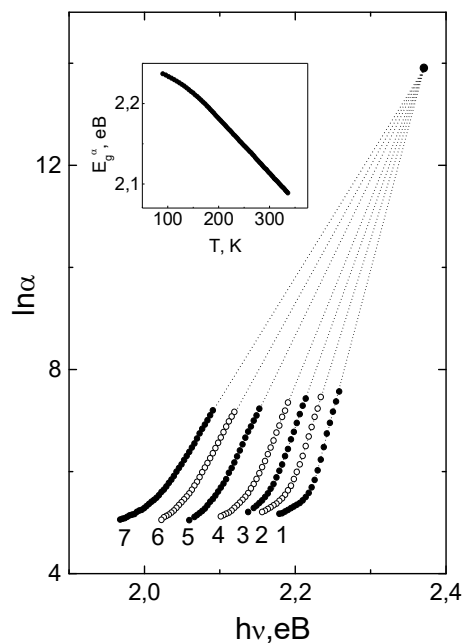


Рис.1.15. Спектри краю поглинання кристалів $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ при температурах T , К: 1 – 77, 2 – 142, 3 – 180, 4 – 215, 5 – 273, 6 – 323, 7 – 373. На вставці наведено температурну залежність E_g^α ($\alpha=800 \text{ cm}^{-1}$) [91].

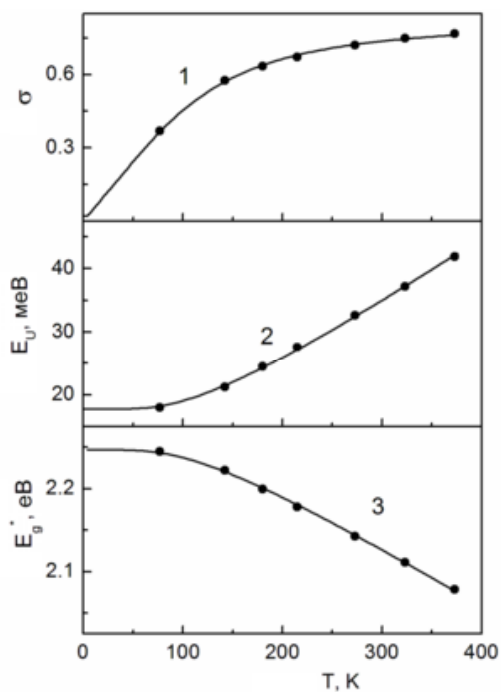


Рис.1.16. Температурні залежності параметра нахилу краю поглинання σ (1), урбахівської енергії E_U (2) та ширини оптичної псевдощілини E_g^* (3) для кристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ [90].

Порівняння краю поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ показало, що гетеровалентне катіонне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{Ge}$ в аргіродитах типу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ веде до [90]: 1) відсутності екситонних смуг та урбахівської форми краю поглинання; 2) зміщення краю поглинання у високоенергетичну область на ≈ 0.05 еВ та збільшення урбахівської енергії майже у 2 рази при 300 К; 3) посилення ЕФВ (зменшення σ_0 майже у 2 рази) та зменшення енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$; 4) збільшення абсолютного вкладу статичного структурного розупорядкування у збільшення урбахівської енергії ($9.6 \text{ меВ} \rightarrow 17.8 \text{ меВ}$) при однаковому відносному вкладі ($\approx 50\%$).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Представлено короткий огляд науково-технічної літератури з загальних фізичних властивостей тонкоплівкових суперіонних провідників та напрямків їх практичного застосування.

2. Проаналізовано кристалічну структуру, електричну провідність та фазові переходи в суперіонних кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$).

3. Розглянуто оптичні властивості суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), а саме раманівське розсіювання світла, край оптичного поглинання та дисперсію показників заломлення.

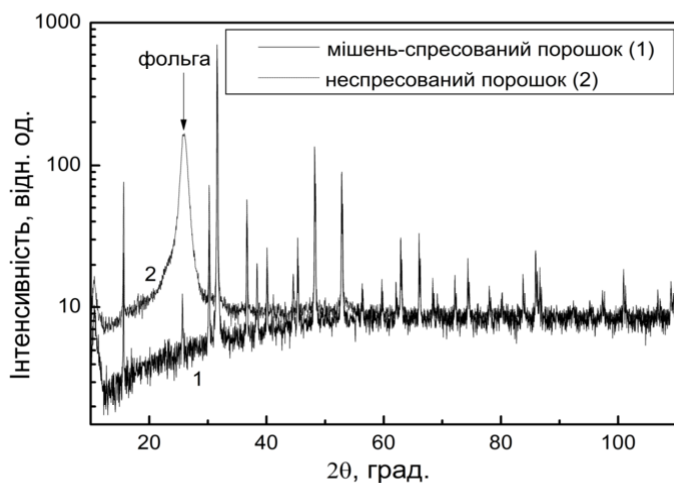
4. Проаналізовано фізичні властивості (особливості кристалічної будови, електричної провідності та краю оптичного поглинання) суперіонних кристалів $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

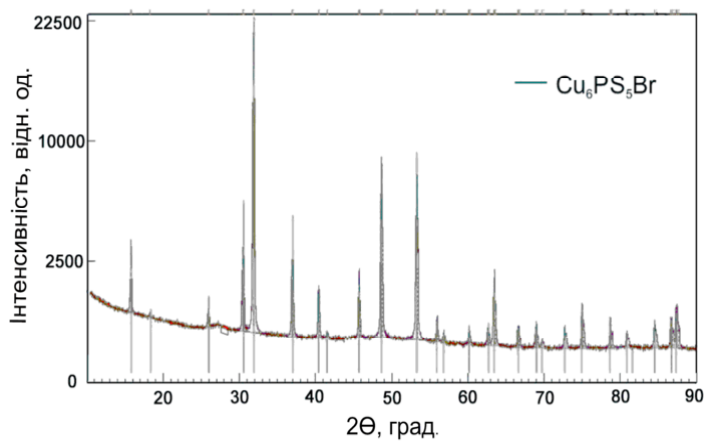
2.1. Методики наплення тонких плівок

Для синтезу сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ були використані хімічні елементи Cu , P або Ge , S або Se марки ОСЧ, а також моногалогеніди міді CuI та CuBr , отримані методом осадження з водних розчинів Cu^{2+} відновленої до Cu^{1+} та очищені методом вакуумної дистиляції. Вони розміщалися у стехіометричних пропорціях у вакуумованих ампулах із кварцового скла. Ампули нагрівалися у печі для синтезу з швидкістю 100 K/год до температури $450\text{--}650 \text{ K}$ і витримувалися при цій температурі 24 год. Потім з швидкістю 100 K/год температура піднімалася до максимального значення $1020\text{--}1170 \text{ K}$ і ампули витримувалися при цій температурі протягом 5-6 днів, а потім вони охолоджувалися до кімнатної температури з швидкістю 100 K/год .

Мікрокристалічні порошки з середнім розміром частинок близько 50 мкм отримувалися розтиранням синтезованих матеріалів у агатовій ступці. Мішені для наплення отримувалися пресуванням мікрокристалічних порошків, попередньо зволожених ізопропиловим спиртом (для компактності) при кімнатній температурі, в тонкостінні мідні чашки (діаметром 2 дюйми та висотою 6 мм). Нарешті, мішені висушувалися у вакуумі для повного видалення ізопропилового спирту з поміж частинок порошку. Для прикладу, спектри рентгенівської дифракції порошків $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) і пресованих мішеней, отримані за допомогою дифрактометра URD-6 з $\text{CuK}\alpha$ випромінюванням, наведені на рис.2.1. Крім того, були здійснені спроби виготовлення керамічних мішеней шляхом гарячого пресування з використанням преса DrFritsch DSP 510. Матеріал у кількості 30 г спікався в графітовій прес-формі (діаметром 2 дюйми) для одержання керамічного диску товщиною 5-6 мм. Температура швидко піднімалася до 923 K і мішень спікалася при цій температурі протягом 5 годин, по завершенні чого відбувався процес охолодження до кімнатної температури зі швидкістю не більше 100 K/год . Весь процес відбувався при постійному тиску в 30 бар. У результаті були отримані дуже щільні, але досить крихкі керамічні диски.



а



б

Рис.2.1. Спектри рентгенівської дифракції порошоків і пресованих мішеней $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (а) та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (б).

Плівки на основі сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ отримувалися методом нереактивного радіочастотного магнетронного розпилення. Розглянемо особливості магнетронного розпилення, слідуючи роботі [92]. Нагадаємо, що при магнетронному розпиленні електричне та магнітне поля, що утворюються між мішенню і підкладкою, є схрещеними у деякій області простору (рис.2.2).

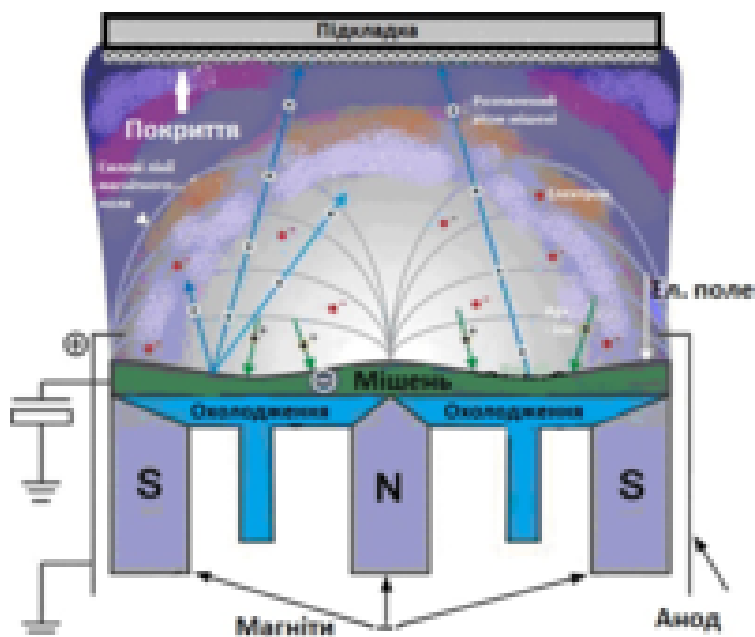


Рис. 2.2. Загальна схема магнетронного розпилення.

Комбінація магнітного та електричного полів визначають гелікоїдальну траєкторію руху електронів (рис.2.3). Це приводить до захоплення електронів поблизу мішені та до збільшення концентрації електронів в цій області локалізації. Внаслідок цього зростає густина іонів аргону, що забезпечує зростання швидкості розпилення.

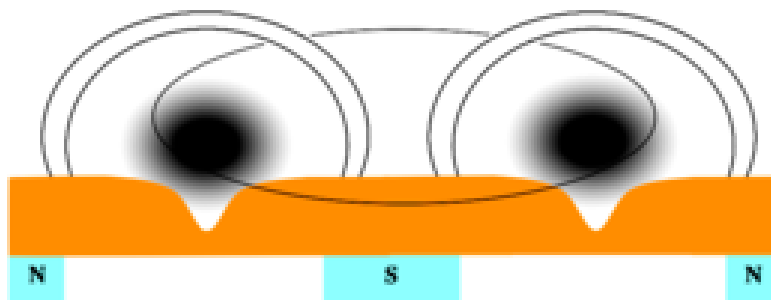


Рис. 2.3. Гелікоїдальна траєкторія захоплених магнітним полем електронів та локалізація Ar плазми.

Якщо мішень є круглою, то область інтенсивної ерозії, яка індукується локальними магнітами, називається рейстреком (кільцева доріжка) (рис.2.4).

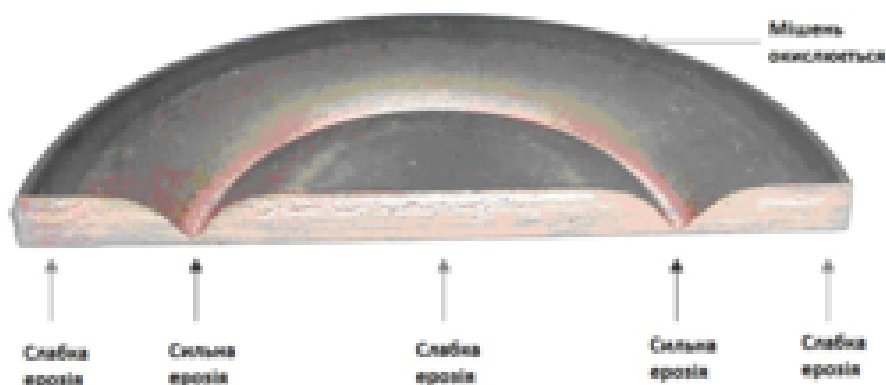


Рис. 2.4. Рейстрек на поверхні мідної мішені, що використовується при магнетронному розпиленні.

Хоча ця технологія дозволяє підвищити швидкість напilenня, однак використання мішені не є гомогенним із-за локалізації плазми, що приводить до невисокої ефективності використання мішені (від 30% до 40%). Як результат, мішень потребує заміни ще задовго до її повного використання. Профіль зони ерозії мішені зображений на рис. 2.5. Чим сильніше магнітне поле (поблизу локальних магнітів), тим щільніший профіль рейстрека.

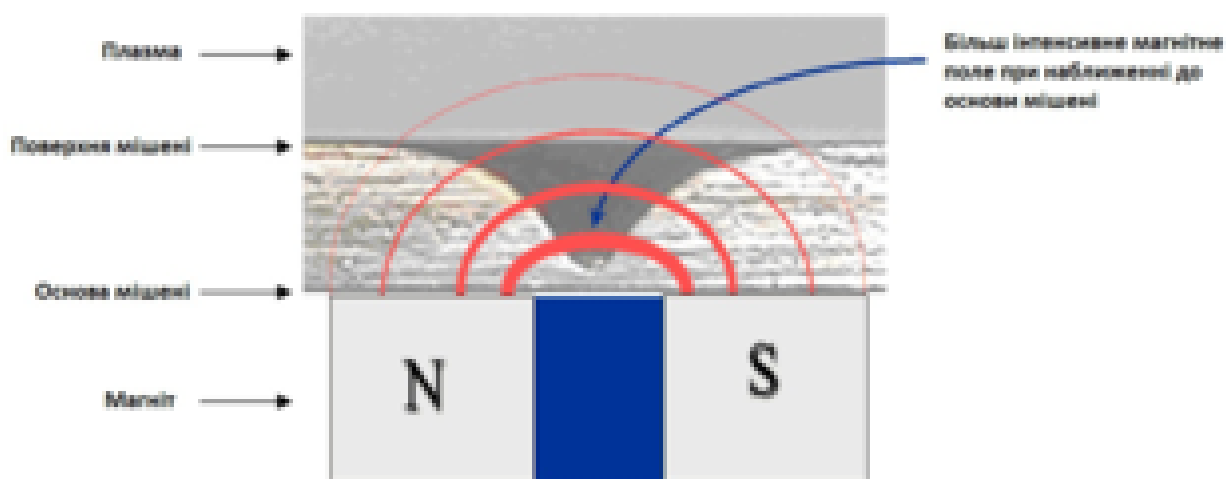


Рис. 2.5. Профіль рейстрека з лініями магнітного поля.

У випадку, коли покриття має бути результатом хімічної реакції між атомами, вибитими з поверхні, та реакційним газом (O_2 , N_2 , C_2H_2 , CH_4), що подається у камеру, використовується реактивне магнетронне розпилення. Нажаль, області, віддалені від рейстреку, можуть утворювати оксиди, нітриди або карбіди на поверхні мішені, що приводить до отруєння мішені. Це у свою чергу спричинює нестабільності у плазмі і, відповідно, непередбачувані зміни властивостей напилених матеріалів. У такому випадку кращий результат може дати використання пульсуючого джерела живлення постійного струму або технологій на основі плазмової емісії.

Очевидно, якщо мішень є не електропровідною, постійне живлення не буде давати бажаного ефекту, і його замінюють високочастотним (ВЧ) живленням. Таким чином, непровідна мішень стає частиною ємнісного коливного контуру, який працює на частоті 13.56 МГц. У цьому випадку вільні електрони можуть рухатися вздовж напрямку прикладеного високочастотного поля, досягнути поверхні мішені за пів періоду та зарядити конденсатор, частину якого утворює мішень. В той же час іони аргону, які є значно важчими та менш рухливими, не здатні рухатись з частотою 13.56 МГц і в основному залишаються статичними. Результуючий ефект полягає в тому, що поверхня непровідної мішені накопичує від'ємний потенціал від легких рухливих електронів. При наявності негативного зміщення на поверхні мішені стає можливим її розпилення іонами аргону, згенерованими електричним полем частотою 13.56 МГц. Велика кількість різноманітних оксидів, нітридів, карбідів та халькогенідів може бути напилена з використанням методики ВЧ магнетронного розпилення. Крім того, ця методика може бути корисною при розпиленні матеріалів, що проявляють іонну провідність (тверді електроліти, суперіонні провідники) при кімнатній температурі із-за високої імовірності хімічного розкладу на поверхні, спричиненого електрохімічними процесами поблизу позитивно зарядженої поверхні.

Таким чином, тонкі плівки на основі сполук зі структурою аргіродиту наносилися на підкладку із кварцевого скла за допомогою нереактивного радіочастотного магнетронного розпилення [2, 6, 9]. Напилення проводилося з

використанням 2-дюймових мішеней, які розміщувалися на віддалі 90 мм від підкладки, при цьому потужність складала 90 Вт, а швидкість нанесення плівок – 3 нм/хв. Час напилення складав 180 хв, що дало можливість отримати плівки товщиною приблизно 0.5-1.0 мкм. Плівки напилялися при кімнатній температурі в атмосфері Ar, при чому в камері підтримувався постійний тиск 4×10^{-1} Па.

Для отримання тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ з різним вмістом атомів міді використовувалася методика напилення з двох магнетронів, один з яких був укомплектований мішенню з пресованого порошка $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, а інший – з чистої міді Cu (рис. 2.6, табл.2.1).

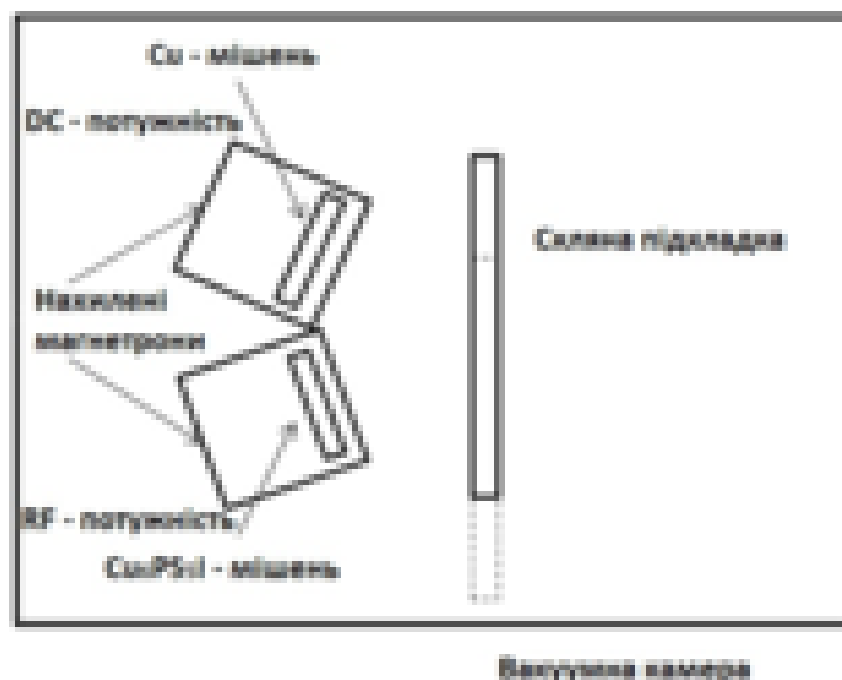


Рис. 2.6. Схематичне зображення установки для магнетронного розпилення. На схемі наведено дві позиції для скляної підкладки: (1) позиція під час розпилення у випадку плівок I та II (суцільна лінія), (2) позиція під час розпилення у випадку плівки III (штрихована лінія).

Таблиця 2.1.

Параметри напилення тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

	RF – потужність (мішень з $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$)		DC – потужність (мішень з Cu)			
Плівка	Pf, Вт	Pr, Вт	U, В	I, мА	Час, с	pAr, Па
I	100	20	340	80	120	0.79
II	100	10	0	0	120	0.8
III	100	20	350	80	180	0.8

Pf – “Пряма” потужність (мішень з $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$); Pr – “Зворотня” потужність (мішень з $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$); потужність розпилення = Pf-Pr; U – напруга на магнетроні (мішень з Cu); I – струм на магнетроні (мішень з Cu); pAr – тиск аргону під час розпилення. У процесі розпилення комірка знаходилася при тиску 10^{-4} Па.

Не дивлячись на той факт, що магнетронне розпилення стало промисловим стандартом в області сучасної тонкоплівкової технології у всьому світі, варто згадати про певні недоліки цього методу [92]:

- низький відсоток використання матеріалу мішені, що призводить до зростання собівартості покриттів;
- забруднення підкладинок;
- складність підтримання стехіометрії, при розпиленні багатокомпонентних мішеней по причині формування рейстреку;
- складність контролю процесу реактивного розпилення із-за отруєння мішені – необхідність використання пульсуючого джерела постійного струму або схем зворотнього зв’язку;
- складність розпилення магнітних матеріалів по причині послаблення магнітного поля біля поверхні мішені зі сторони плазми (зазвичай це вимагає використання тонких мішеней та сильних локальних магнітів);
- складності при осадженні на чутливі до нагріву органічні підкладки;
- низька швидкість осадження при реактивному розпиленні та розпиленні феромагнітних мішеней;

- погана однорідність осаджених покриттів (спостерігається радіальний градієнт товщини та хімічного складу, що вимагає використання планетарного обертання підкладинок).

Приймаючи до уваги вищезгадані недоліки за останні десятиріччя розвивалося багато технологічних прийомів, такі як планарні магнетрони з лінійною конфігурацією магнітного поля для напилення в промислових об'ємах, пустотілі циліндричні магнетрони для магнітних матеріалів, розбалансовані магнетрони та конфігурації магнітних пасток з кінчним осердям.

В той же час на протязі останніх 10 років зусиллями Plasma Quest Limited (PQL) була розроблена принципово інша новітня методика високоефективного плазмового розпилення по технології HiTUS [92]. В технології HiTUS плазма генерується за межами основної камери у додатковій камері. Таким чином можна генерувати стабільну плазму з густиною до 5×10^{13} іон/см³.

Іони аргону, згенеровані у боковому рукаві, екстрагуються комбінацією дифузії електронної густини та амбіполярної дифузії і направляються у основну камеру (рис.2.7). Електричне поле у основній камері дозволяє точно контролювати швидкість, а відповідно і кінетичну енергію іонів аргону.

Магнітне поле, утворене всередині основної камери двома електромагнітами, розміщеними між виходом додаткової камери та мішенню, дозволяє зорієнтувати рух іонів аргону в напрямку мішені та контролювати їх траєкторію. Роз'єднання важелів управління (електричне поле для швидкості та магнітне поле для траєкторії) забезпечує додаткові степені свободи та гнучкості для керування технологічним процесом.

Плазма високої густини генерується у боковому рукаві за рахунок впливу на електрони сил, зумовлених взаємодією ВЧ електричного поля частотою 13.56 МГц і статичного магнітного поля від пускового електромагніту. Включення управляючого електромагніту, розташованого позаду мішені, забезпечує високу густину іонів, локалізованих в області одразу біля поверхні мішені (рис.2.8). Останнє відбувається за рахунок комбінації електронної дифузії та амбіполярної дифузії. Енергія іонів аргону є порівняно низькою (від 30 еВ до

50 eV) і недостатньою для безпосереднього розпилення матеріалу мішені. Прикладання постійного зміщення до мішені прискорює іони аргону в локальному шарі, де вони стикаються з мішенню, вибиваючи атоми/іони/кластери мішені та вторинні електрони. При генеруванні плазми на відстані, тобто не біля поверхні мішені, як у випадку магнетронного розпилення, немає потреби у використанні локальних магнітів позаду мішені. Завдяки цьому на поверхні мішені не розвивається рейстрек.

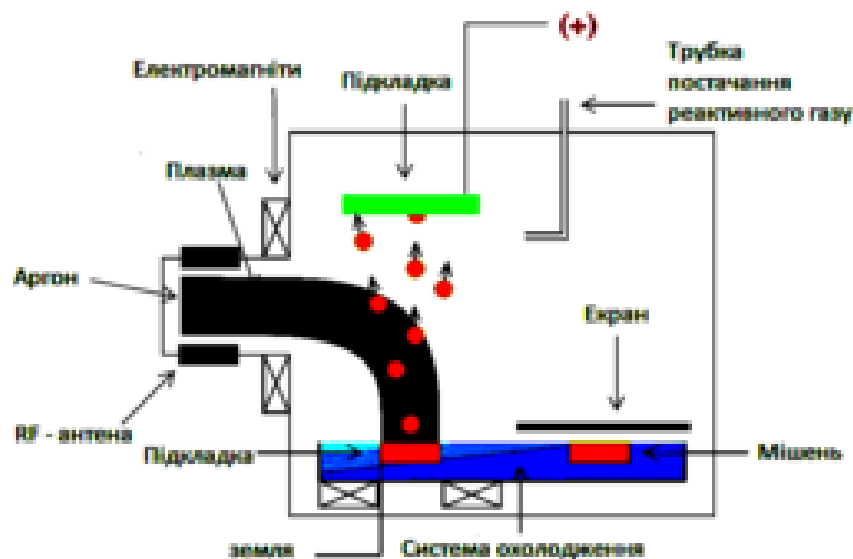


Рис. 2.7. Базова схема методики високоефективного плазмового розпилення по технології HiTUS.

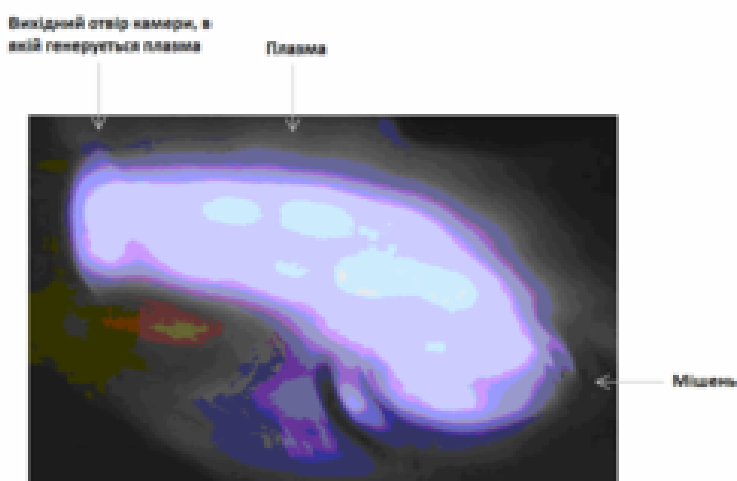


Рис. 2.8. Пучок плазми, викривлений за рахунок наявності магнітного поля та напрямлений до мішені.

Технологія PQL забезпечує краще використання мішеней: більше 90% порівняно з 30-40%, характерними для технології магнетронного розпилення (рис.2.9). Результатами цього є:

- Висока ступінь використання мішені за рахунок повної і рівномірної поверхневої ерозії;
- Зменшений рівень отруєння мішені. Це приводить до того, що немає необхідності в пульсуючому живленні постійним струмом або у зворотньому зв'язку, що забезпечує набагато більші швидкості осадження реактивно напилюваних діелектричних матеріалів, особливо у порівнянні з магнетронним розпиленням.
- Покращена повторюваність при розпиленні хімічно складних (багатокомпонентних) мішеней.

Окрім того, оскільки генерація плазми не залежить від локальних магнітів, розташованих позаду мішені, на швидкість напилання не впливає феромагнітна природа деяких мішеней. Таким чином, можливі високі швидкості розпилення феромагнітних мішеней.

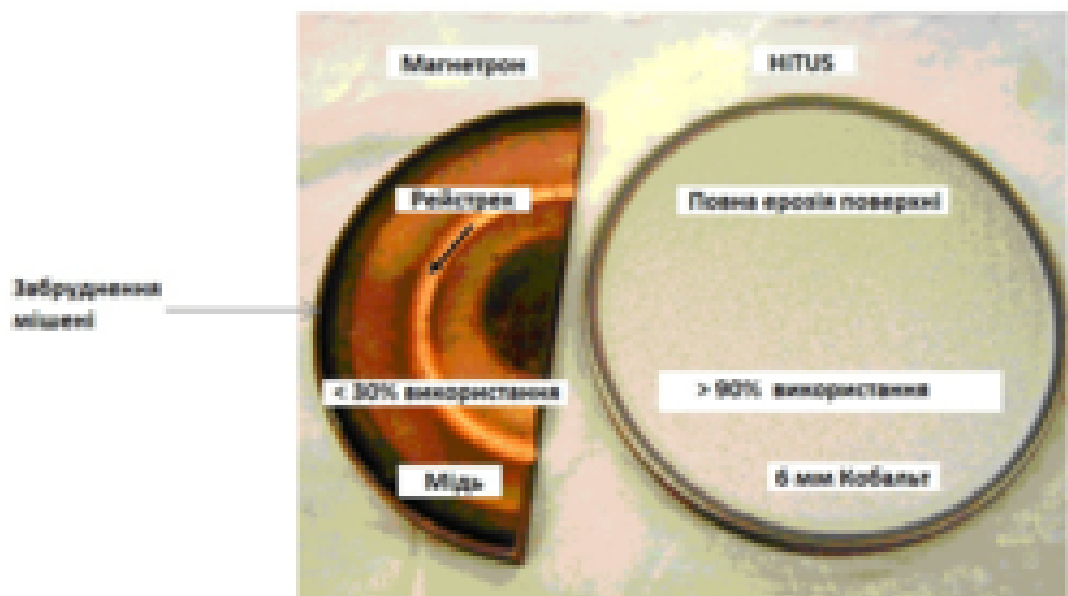


Рис. 2.9. Використання мішеней в технологіях магнетронного розпилення та HiTUS.

В технології HiTUS, у порівнянні з технологією магнетронного розпилення, підкладинки в основному розміщуються у верхній частині основної вакуумної камери. Таким чином, тільки атоми мішені з кінетичною енергією, достатньою для подолання сили тяжіння, адсорбуються на поверхні підкладинки. Це дозволяє гарантувати якість осаджуваних плівок. Як результат, домішки в камері не мають достатньої кінетичної енергії для досягнення поверхні підкладинки і адсорбції на ній. Найважливіші переваги методики HiTUS наведено нижче [92]:

- *HiTUS забезпечує контрольоване осадження тонких та товстих шарів.* Оскільки генерація плазми здійснюється окремо від розпилення мішені, є можливість незалежного маніпулювання обома процесами. Це дозволяє контролювати швидкість розпилення в технології HiTUS в межах 5 порядків при збереженні властивостей тонких плівок.
- *Висока стабільність у процесі напылення.* Повна ерозія мішені, характерна для технології HiTUS, запобігає отруєнню мішені під час реактивного розпилення на відміну від рейстреку, що утворюється при магнетронному розпиленні.
- *Однорідність товщини.* З використанням обертання підкладинок можливо досягнути однорідності на рівні $\pm 0.2\%$ по всій площині 8-дюймової підкладинки при використанні лінійної конфігурації та $\pm 0.25\%$ на 4-дюймовій підкладинці з 4-дюймовою мішенню у звичайному процесі HiTUS.
- *Відмінна адгезія.* Взаємодія вивільнених атомів мішені та плазми викликає активаційні процеси та покращує адгезію. Прикладом надзвичайно сильної адгезії можна бути золоте покриття осаджене на PET (поліетилентерефталат) без проміжного шару.
- *Контроль деформацій.* Розділення плазми та зміщення мішені дозволяє контролювати тиск в камері незалежно від генерації плазми. Контролювання тиску дозволяє контролювати кінетичну енергію атомів мішені, спрямованих до підкладинки, а відповідно, і залишкові деформації.

З використанням HiTUS можливо осаджувати плівки, з внутрішніми напруженнями на розтяг, стиснення та ненапружені взагалі.

- *Властивості близькі до об'ємних зразків.* Ущільнення плівок, властиве технології HiTUS, забезпечує близькість властивостей, таких як показник заломлення та електропровідність, до об'ємних зразків.
- *Незначне вкорінення аргону.* Незалежна генерація плазми та високі швидкості осадження приводять до сильного зниження вмісту аргону. Незалежні дослідження плівок оксиду алюмінію, одержаних шляхом реактивного розпилення з алюмінієвої мішені, вказують на наявність включень аргону на рівні $<1\%$ в плівках HiTUS в порівнянні з вмістом аргону $>5\%$ у плівках, одержаних шляхом магнетронного напилення.
- *Низькотемпературне осадження.* Оскільки плазма є високоенергетичною, її захоплення та відокремлення від підкладинок призводить до дуже низького нагріву останніх, в основному $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$. PQL вдало осаджували плівки на такі органічні матеріали як Kapton, PET та PEN.

Для нереактивного напилення тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ на підкладинки з силікатного скла, розташовані на відстані 180 мм над поверхнею мішені, використовувалась плазмова напилювальна установка PQL HiTUS S500 (Comenius System) [4]. Плазмова напилювальна установка PQL S500 оснащена ВЧ джерелом живлення частотою 13.56 МГц та потужністю 3.5 кВт для генерації плазми, пульсуючим джерелом постійного струму потужністю 5 кВт для зміщення розпилюваної мішені та ВЧ джерелом живлення MKS 'Elite' частотою 13.56 МГц та потужністю 600 Вт для ВЧ зміщення підкладинок. Для напилення по технології HiTUS використовувались 2-дюймові мішені, одержані таким же способом, як для ВЧ магнетронного напилення. Потужність ВЧ джерела плазми підтримувалась на рівні 2000 Вт, тоді як до мішені підводилася пульсуюча потужність (імпульси постійного струму частотою 100 кГц тривалістю 0,5 мкс, що становило в середньому 70 Вт). Додатковий підігрів та зміщення підкладинок не використовувалося, що забезпечувало плаваючий потенціал підкладинок. Спостерігалось незначне (до 60-70 $^{\circ}\text{C}$) нагрівання підкладинок від плазми. Камера

попередньо відкачувалась до тиску нижче 7×10^{-4} Па, а загальний робочий тиск в камері під час напилення підтримувався на рівні 0.65 Па. Швидкість напилення плівок складала 1.5 нм/хв.

2.2. Методики структурних досліджень

2.2.1. Дослідження спектрів рентгенівської дифракції проводилися при кімнатній температурі за допомогою дифрактометра ДРОН-3 (рис.2.10). При цьому використовувався звичайний θ - 2θ метод сканування (кут Брегга складав $2\theta \cong 10$ - 60° ; випромінювання CuK_α , відфільтроване нікелем).

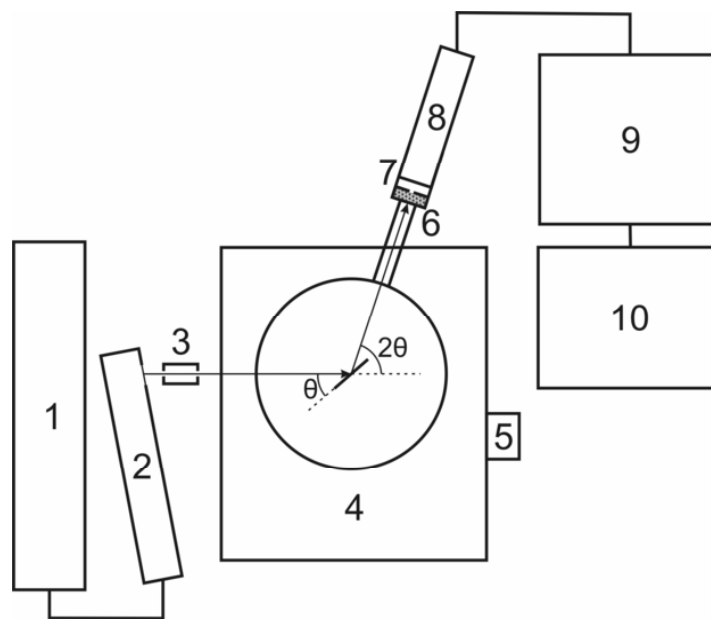


Рис.2.10. Дифрактометр ДРОН-3: 1 – високовольтний блок живлення рентгенівської трубки; 2 – рентгенівська трубка з мідним катодом; 3 – вихідна щілина; 4 – гоніометр ГУР-5; 5 – електричний двигун змінного струму; 6 – нікелевий фільтр для CuK_α випромінювання; 7 – вхідна щілина; 8 – сцинтиляційний блок реєстрації рентгенівського випромінювання; 9 – підсилювач-дискримінатор; 10 – ПК для автоматизованого збору експериментальних даних.

2.2.2. Для тонких плівок проводилися структурні дослідження з використанням методики скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) (рис.2.11).

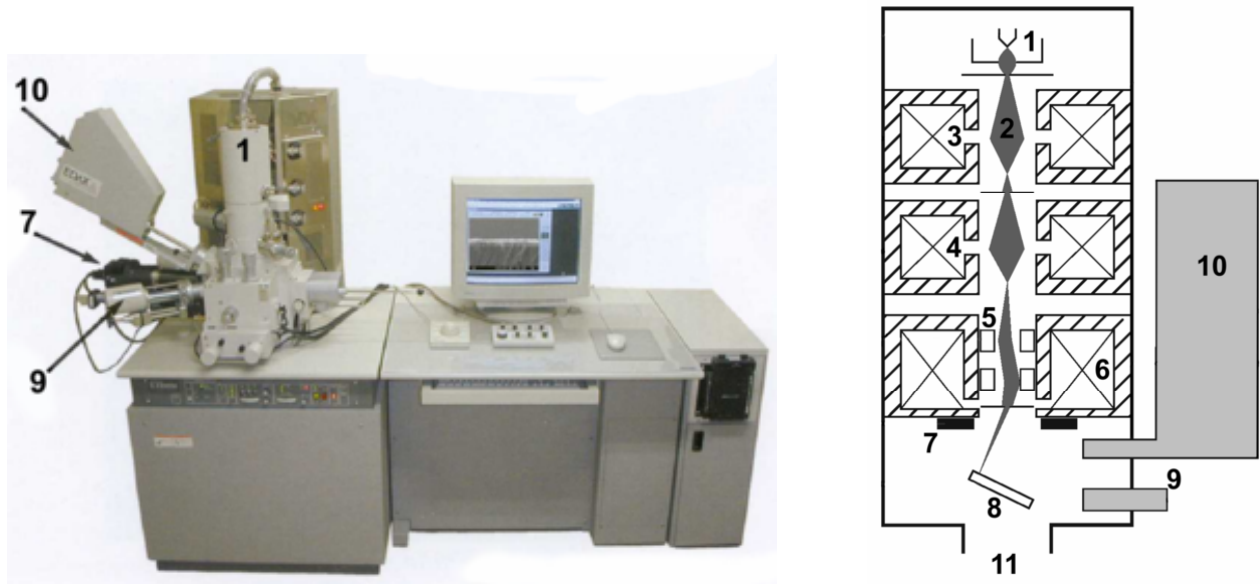


Рис.2.11. Скануючий електронний мікроскоп: 1 – електронна гармата; 2 – електронний пучок; 3 – перший конденсор; 4 – другий конденсор; 5 – електромагнітна система відхилення; 6 – об’єктив; 7 – детектор відбитих електронів; 8 – досліджуваний об’єкт; 9 – детектор вторинних електронів; 10 – датчик характеристичного рентгенівського випромінювання (мікрозонд); 11 – вакуумний насос.

Під час досліджень у камері мікроскопа створюється високий вакуум (10^{-7} мБар), для усунення взаємодії електронів з молекулами повітря. Напруги підбираються порядку 10 кВ для аналізу легких елементів та 20 кВ для інших елементів і створення сприятливих умов для отримання зображення. При попаданні на об’єкт частина електронів розсіюється в залежності від порядкового номера елементу і його оточення в кристалічній структурі, частина збуджує речовину об’єкта, викликаючи при цьому емісію характеристичного випромінювання. Аналізуючи енергетичний спектр емітованого рентгенівського випромінювання, що утворюється при взаємодії електронного пучка та атомів об’єкта, за допомогою детектора електронного мікроскопа, додатково вивчають також і його склад [93]. У цьому і полягає метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) – важливої методики елементного аналізу твердої речовини. Досліджуючи енергетичний спектр характеристичного

рентгенівського випромінювання, можна робити висновки про якісний та кількісний склад зразка.

2.2.3. Для дослідження рельєфу поверхні одержаних тонких плівок використовувався атомно-силовий мікроскоп (АСМ). В основі роботи АСМ лежить силова взаємодія між зондом і поверхнею, для реєстрації якого використовуються спеціальні зондові датчики – пружна консоль з гострим зондом на кінці (рис. 2.12). Сила, що діє на зонд з боку поверхні, приводить до вигину консолі. Реєструючи величину вигину, можна контролювати силу взаємодії зонда з поверхнею.

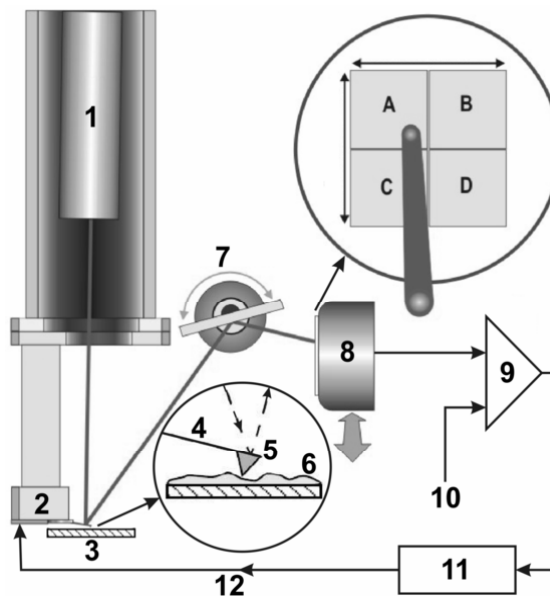


Рис.2.12. Блок-схема АСМ: 1 – лазер; 2 – Z-п'єзосканер; 3 – досліджуваний зразок; 4 – кантілевер; 5 – голка-зонд; 6 – поверхня досліджуваного зразка; 7 – поворотне дзеркало; 8 – 4-сегментний фотодіод; 9 – схема підсилення і обробки сигналу; 10 – установка контрольного струму; 11 – ПД (пропорційно-інтегрально-диференціальна) система зворотнього зв'язку; 12 – ланка зворотнього зв'язку для підтримання постійної сили між кантілевером і зразком.

Слід зазначити, що одержання АСМ зображень рельєфу поверхні пов'язане з реєстрацією малих деформацій пружної консолі зондового датчика. В АСМ для цього використовують оптичні методи. Оптична система АСМ юстується так, щоб

випромінювання напівпровідникового лазера фокусувалося на консолі зондового датчика, а відбитий пучок потрапляв в центр фоточутливої області фотоприймача. У ролі позиційно-чутливого фотоприймача застосовують чотирьохсекційні напівпровідникові фотодіоди. Основні реєстровані оптичною системою параметри – це деформації консолі під дією Z -компонент сил тяжіння або відштовхування (F_Z) і деформації кручення консолі під дією латеральних компонент сил (F_L) взаємодії зонда з поверхнею.

2.3. Методики механічних та електричних досліджень

2.3.1. Вимірювання твердості H та модуля Юнга E проводилися за допомогою наноіндентометра моделі NHT-TTX з CSM Instruments при температурі 295 К. У процесі наноіндентування випробувальне навантаження F_1 на індентор змінювалося в діапазоні 0 - 35 мН зі швидкістю 0.05 мН/с за лінійним законом. Одночасно до індентора прикладали гармонічно змінну силу F_2 амплітудою 1 мН і частотою 20 Гц. Таким чином, зміну в часі результуючого навантаження на індентор можна описати за допомогою виразу:

$$F = \frac{dF}{dt} \cdot t + F_0 \cdot \sin(\omega t), \quad (2.1)$$

де $\frac{dF}{dt}=0.05$ мН/с; $\omega=2\pi f$; $F_0 = 1$ мН; $f=20$ Гц.

Вимірювання мікротвердості плівок на основі сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ проводилося за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 при кімнатній температурі.

2.3.2. Електрична провідність вимірювалася за допомогою моста змінного струму Е7-12 на частоті 1 МГц в режимі вимірювання провідності. Величина вимірювального поля складала 0.1 В. У ролі контактів використовувалась графітова паста. Відносна похибка не перевищувала 1%.

2.4. Методики оптичних досліджень

2.4.1. Дослідження раманівського розсіювання світла проводилися при кімнатній температурі з використанням спектрометра Horiba LabRAM HR800, обладнаного CCD-камерою. Збудження забезпечувалося твердотільним лазером

Cobolt Fandango з довжиною хвилі $\lambda_{\text{exc}} = 514.7$ нм. Спектральне розділення було кращим ніж 2.5 cm^{-1} .

2.4.2. Для оптичних досліджень інтерференційних спектрів пропускання тонких плівок використовувалася експериментальна установка на основі дифракційного монохроматора МДР-3, принципова схема якої зображена на рис.2.13. Виділюваний спектральний інтервал становив близько 1 Å , що відповідає виділюваному енергетичному інтервалу $5 \times 10^{-4} \text{ eV}$. Для низькотемпературних досліджень застосовувався кріостат "УТРЕКС"; температура контролювалася за допомогою мідь-константанової термопари та компаратора напруг Р3003. У ролі джерела випромінювання використовувалася галогенова лампа розжарювання, а в ролі приймача випромінювання – фотоелектронний помножувач.

Для розрахунку оптичних констант плівок дослідники користуються різноманітними методиками, добре описаними в літературі [94-99]. В даній роботі була використана проста і ефективна методика, яка може застосовуватися як в області слабого поглинання, так і в області прозорості на основі результатів дослідження спектрів пропускання плівок [99]. Нехай маємо плівку на товстій прозорій підкладці (рис.2.14), товщина якої d , комплексний показник заломлення $n = n - ik$, де n – показник заломлення, k – коефіцієнт екстинкції, який зв'язаний із коефіцієнтом поглинання співвідношенням $k = \alpha \lambda / 4\pi$. Прозора підкладка має товщину на декілька порядків більшу ніж d , показник заломлення s та коефіцієнт поглинання $\alpha_s = 0$. Показник заломлення навколишнього середовища (повітря) $n_0 = 1$. При розрахунках коефіцієнта пропускання T необхідно враховувати всі багатократні відбивання на трьох межах розділу.

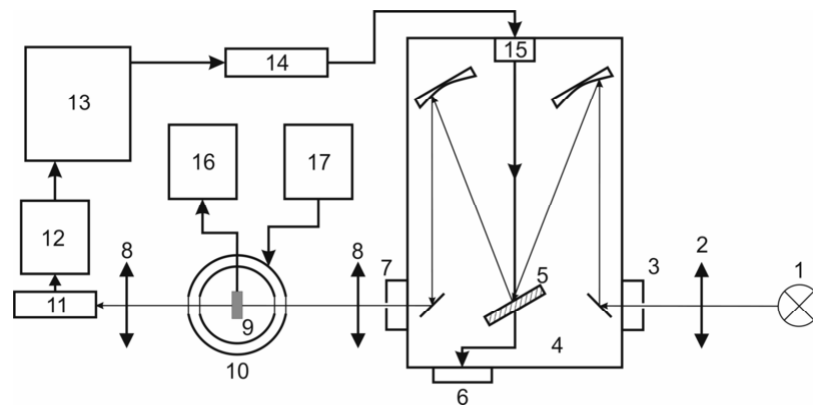


Рис.2.13. Принципова схема експериментальної установки для оптичних досліджень: 1 – джерело світла; 2 – конденсор; 3 – вхідна щілина монохроматора; 4 – монохроматор МДР-3; 5 – дифракційна ґратка; 6 – шкала монохроматора; 7 – вихідна щілина монохроматора; 8 – фокусуючі лінзи; 9 – досліджуваний зразок у кріостаті; 10 – кріостат типу УТРЕКС; 11 – фотодетектор на основі ФЕП або напівпровідникового фотодіода; 12 – підсилювач ФЕП або фотодіода; 13 – ПК з вимірювальною платою для автоматизованого збору експериментальних даних; 14 – контролер крокового двигуна; 15 – кроковий двигун; 16 – компаратор Р3003 для контролю температури в робочій камері кріостата (високотемпературної кювети); 17 – блок керування нагрівом/охолодженням.

Спектр пропускання (рис.2.15) може бути розділений на чотири області. В області прозорості $\alpha = 0$, тоді коефіцієнт пропускання визначається показниками заломлення n та s через багатократні відбивання. В області слабого поглинання значення α невеликі, проте починає зменшуватись пропускання. В області середнього поглинання значення α більше і пропускання зменшується в основному через вплив α .

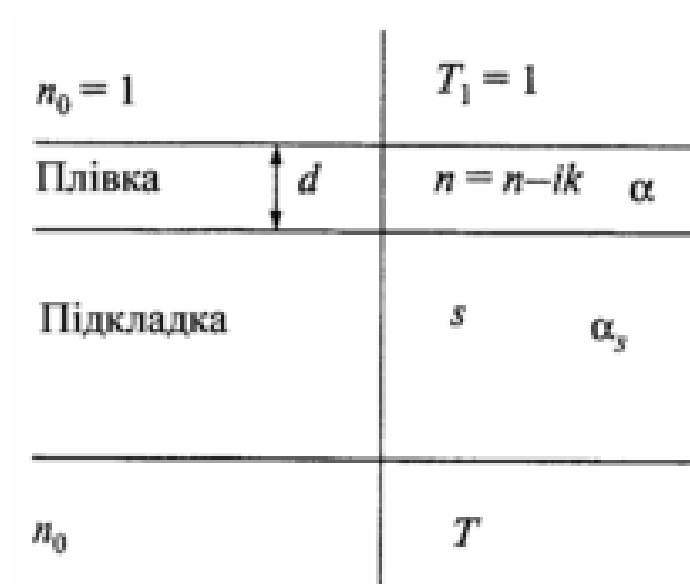


Рис 2.14. Схематичне зображення тонкої плівки на товстій підкладці.

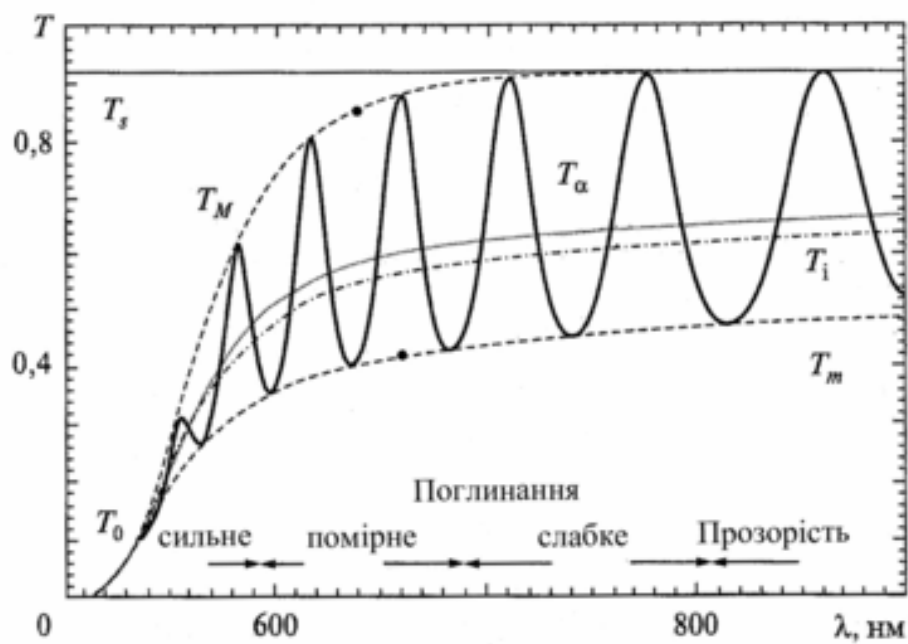


Рис 2.15. Спектр пропускання тонкої поглинаючої плівки на товстій прозорій підкладці.

Коефіцієнт пропускання підкладки за відсутності плівки без врахування інтерференції визначається виразом:

$$T_s = \frac{(1 - R)^2}{(1 - R^2)}, \quad \text{де } R = \left(\frac{s - 1}{s + 1} \right)^2, \quad (2.2)$$

або

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1}, \quad \text{де } s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\left(\frac{1}{T_s^2} - 1\right)}. \quad (2.3)$$

Основне рівняння для інтерференційних смуг має вигляд:

$$2nd = m\lambda, \quad (2.4)$$

де m – ціле число максимумів і напівціле для мінімумів. Рівняння (2.4) містить інформацію про добуток n та d і тому немає можливості отримати інформацію окремо по n та d при використанні тільки одного з цих рівнянь.

Коефіцієнт пропускання T для випадку, зображеного на рис 2.13, є складною функцією $T = f(\lambda, s, n, d, \alpha)$ і задається виразом:

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x}, \quad (2.5)$$

де

$$\begin{aligned} A' &= 16s(n^2 + k^2), \quad B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2], \\ C' &= [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2\cos\varphi - \\ &\quad - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\varphi, \\ D' &= [(n-1)^2 + k^2][(n-s^2) + k^2], \quad \varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}, \quad x = \exp(-\alpha d), \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \end{aligned}$$

Якщо s – відомо, то краще представити ці рівняння, використовуючи позначення $n(\lambda)$ та $x(\lambda)$, у вигляді залежності $T = T(n, x)$. Вираз (2.5) набуває простішого вигляду, якщо врахувати, що для A', B', C', D' коефіцієнт екстинкції $k=0$, причому апроксимація справедлива для більшої частини спектра пропускання (рис 2.13). У цьому випадку можна записати:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx\cos\varphi + Dx^2}, \quad (2.6)$$

де

$$\begin{aligned} A &= 16n^2s, \quad B = (n+1)^3(n+s^2), \quad C = 2(n^2-1)(n^2-s^2), \\ D &= (n-1)^3(n-s^2), \quad \varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}, \quad x = \exp(-\alpha d). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Значення коефіцієнтів пропускання в екстремумах інтерференційних смуг задаються виразами:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2}, \quad (2.8)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2}, \quad (2.9)$$

При розгляді T_M та T_m вважається, що вони є неперервними функціями від λ ($n(\lambda)$ та $x(\lambda)$). В області прозорості у виразах (2.8) та (2.9) $\alpha = 0$ або $x = 1$, тоді отримаємо

$$T_M = \frac{2s}{s^2 + 1}, \quad (2.10)$$

Рівняння (2.10) ідентичне рівнянню (2.5), пропускання в максимумах інтерференційних смуг є тільки функцією s і співпадають зі значеннями T_s . Якщо пропускання в максимумах відхиляються від значень T_s , то це вказує на початок поглинання. Рівняння (2.10) можна застосовувати для визначення пропускання в області прозорості. Підставивши рівняння (2.6) в рівняння (2.9), для $x = 1$ знайдемо

$$T_m = \frac{2n^2s}{n^4 + n^4(s^2 + 1) + s^2} \text{ або } n = \left[M + (M^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2}. \quad (2.11)$$

У цьому випадку $M = \frac{2s}{T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}$, де T_m – функція n і s , а n можна визначити з T_m з використанням рівняння (2.9). Отже, в області пропускання показник заломлення плівки можна визначити за формулою:

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \text{ де } N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}, \quad (2.12)$$

де s показник заломлення плівки, T_M , T_m – значення коефіцієнтів пропускання в інтерференційних максимумах та мінімумах.

Коефіцієнт поглинання визначався по спектрам пропускання з урахуванням багатократного відбивання в шарі:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)}{T} \quad (2.13)$$

$$R_1 = \left(\frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \right)^2, R_2 = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2, R_3 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.14)$$

де d – товщина зразка, T – коефіцієнт пропускання, R_1, R_2, R_3 – коефіцієнти відбивання відповідно підкладка-повітря, плівка-повітря, підкладка-плівка, n_1 – показник заломлення підкладки, n_2 – показник заломлення плівки.

2.4.3. Оптичні властивості тонких плівок досліджувалися в залежності від дії рентгенівського, електронного та лазерного випромінювання. Рентгенівське опромінювання проводилося при різних інтервалах часу експозиції з використанням широкосмугового випромінювання Си-анодної рентгенівської трубки потужністю 400 Вт (33 кВ, 13 мА). Опромінення електронами тонких плівок проводилося з використанням мікротрона М-10. Енергія електронів складала 7 МеВ, тоді як величина флюсу - приблизно 3.3×10^{11} е/(см²с). Плівки розташовувалися на віддалі 1 см від вихідного вікна мікротрона. Плівки та чисті підкладки опромінювалися протягом 5, 25 та 30 хв (значення флуенсу становило 1×10^{13} , 5×10^{13} та 1×10^{14} е/см², відповідно). При вивченні впливу лазерного випромінювання використовувався напівпровідниковий лазер з $\lambda=532$ нм потужністю 100 мВт (питома потужність при опромінюванні складала 125 мВт/см²).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Описано методики синтезу сполук на основі аргіродита, способи виготовлення мішеней для їх розпилення, а також методи одержання тонких плівок – нерективного радіочастотного магнетронного розпилення мішені та HiTUS (метод високоефективного розпилення мішені). Показано переваги метода HiTUS, які полягають у повному використанні (>90%) матеріалу мішені,

зменшення забруднення мішені у процесі розпилення, високий рівень контролю параметрів розпилення.

2. 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, в іншій – сполука $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. За допомогою рухомої підкладки було одержано тонкі плівки із різним вмістом хімічних елементів.

3. Мішені для магнетронного розпилення було виготовлялися двома різними способами: а) пресування мікрокристалічного порошку, зволоженого ізопропиловим спиртом при кімнатній температурі, та висушування мішені до повного випаровування атомів ізопропилового спирту; б) спікання керамічної мішені при температурі 923 K та постійному тиску 30 бар з допомогою преса DrFritsch DSP 510.

4. Описано основні методики структурних (дифракції рентгенівських променів, скануючої електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії), електричних, механічних та оптичних досліджень (спектроскопії раманівського розсіювання світла та оптичного поглинання) досліджень тонких плівок. Розглянуто та описано методику дослідження тонких плівок під дією рентгенівського, електронного та лазерного випромінювання.

РОЗДІЛ 3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

3.1. Структурні та електричні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Структурні дослідження отриманих за допомогою магнетронного розпилення тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ проводилися в роботах [6, 20, 21, 24]. Для зручності опису характеристик тонких плівок з різними елементними складами, ми розділили їх на три серії (I-III), та номери 1-8 (див. Таблиці 3.1-3.3). Хімічний склад тонких плівок визначався за допомогою енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у різних точках поверхні плівки (таблиці 3.1-3.3). Нами було встановлено, що плівки серії I виявилися збагаченими міддю та фосфором (крім плівок №7 та 8) і збідненими на атоми сульфуру та галогену. Крім того, зі збільшенням вмісту міді, вміст сульфуру та галогену зменшується, тоді як кількість фосфору майже залишається незмінною (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1

Хімічний склад та електрична провідність для плівок серії I

Плівки I	Хімічний склад	Електрична провідність (σ , См/м)
1	$\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.7}\text{I}_{0.9}$	0.053
2	$\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$	0.053
3	$\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$	0.053
4	$\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.2}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$	0.054
5	$\text{Cu}_{6.5}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$	0.054
6	$\text{Cu}_{6.6}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.7}$	0.055
7	$\text{Cu}_{6.8}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.4}\text{I}_{0.8}$	0.057
8	$\text{Cu}_{7.2}\text{P}_{0.8}\text{S}_{4.2}\text{I}_{0.8}$	0.060

Плівки серії II відрізняються від інших (I та III) тим, що частина з них (№1-4) є збідненими, інші (№5 та 6) – збагаченими на мідь. Для них спостерігається зменшення вмісту фосфору та сульфуру і збільшення вмісту галогена при зростанні вмісту міді в їх складі (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2

Хімічний склад та електрична провідність для плівок серії II

Плівки II	Хімічний склад	Електрична провідність (σ , См/м)
1	$\text{Cu}_{5.4}\text{P}_{1.9}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.7}$	0.044
2	$\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.7}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.8}$	0.047
3	$\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$	0.049
4	$\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$	0.051
5	$\text{Cu}_{6.8}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.0}\text{I}_{1.1}$	0.056
6	$\text{Cu}_{7.6}\text{P}_{0.9}\text{S}_{3.4}\text{I}_{1.1}$	0.066

Плівки серії III виявилися суттєво збагаченими міддю та збіднені фосфором, сульфуром і галогеном, причому при збільшенні кількості міді спостерігається зменшення всіх інших компонентів їх хімічного складу (таблиця 3.3).

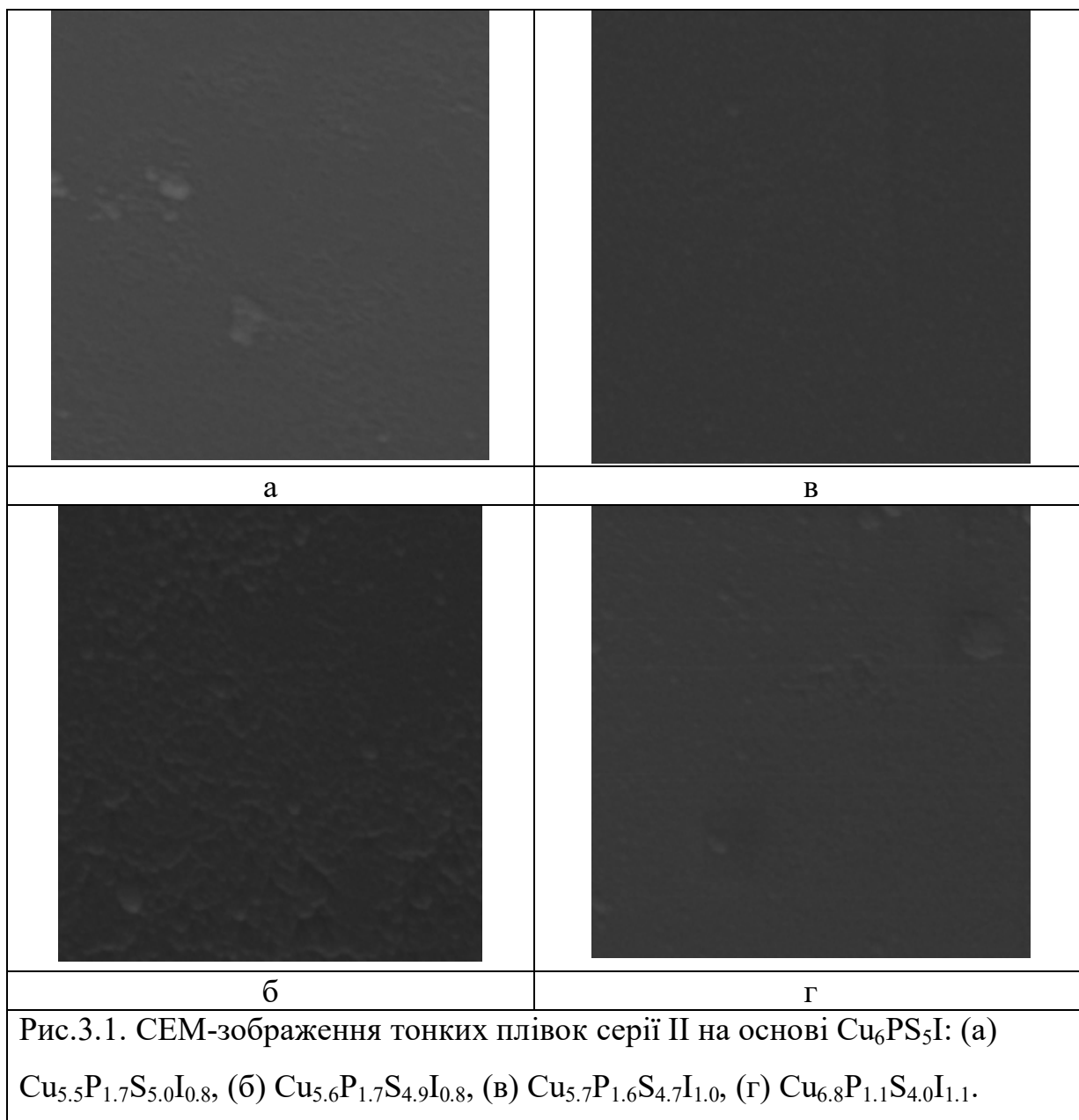
Таблиця 3.3

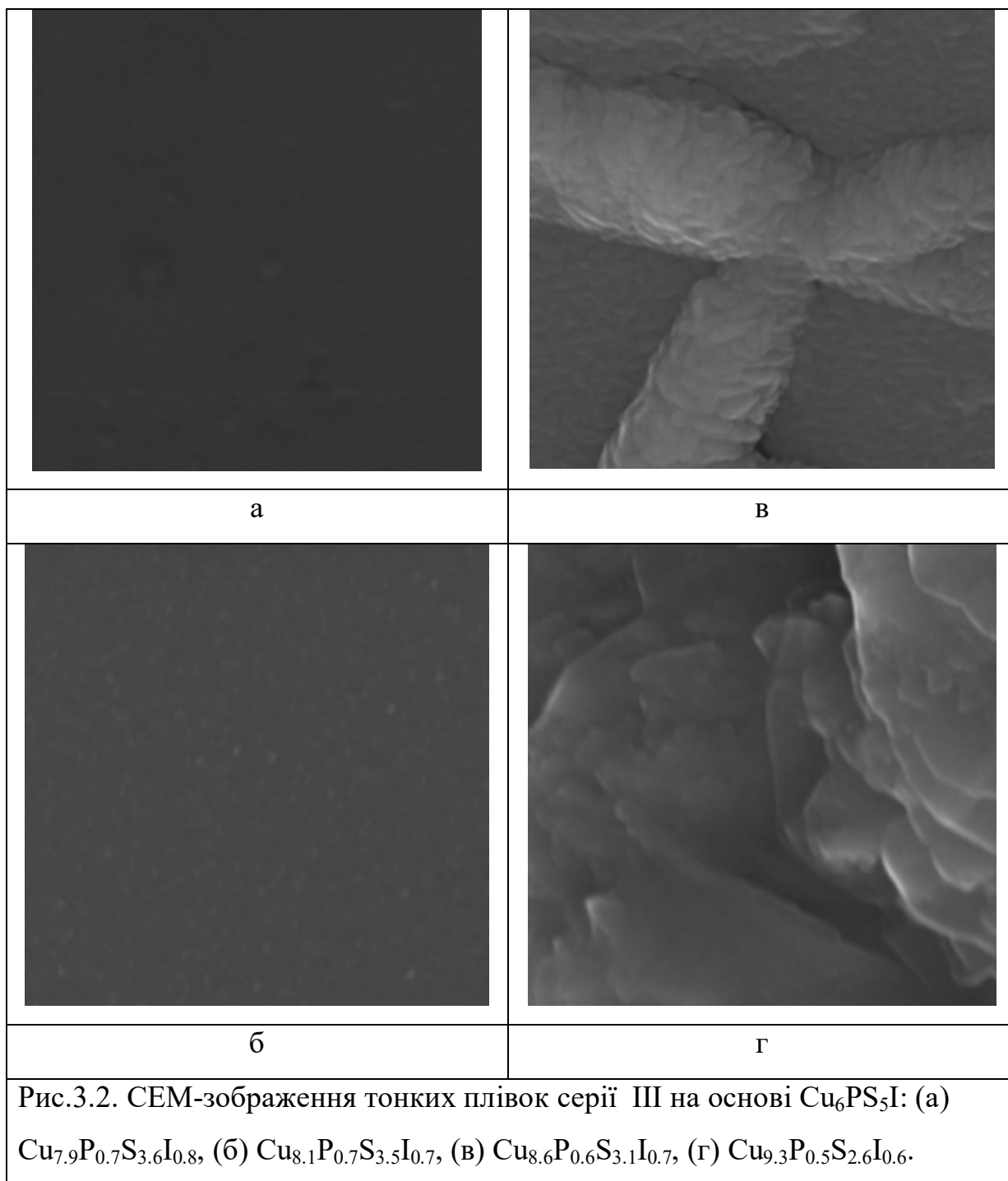
Хімічний склад та електрична провідність для плівок III

Плівка III	Хімічний склад	Електрична провідність (σ , См/м)
1	$\text{Cu}_{7.9}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.8}$	0.084
2	$\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$	0.092
3	$\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$	0.135
4	$\text{Cu}_{8.1}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.5}\text{I}_{0.7}$	0.141
5	$\text{Cu}_{8.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_{3.3}\text{I}_{0.7}$	0.243
6	$\text{Cu}_{8.6}\text{P}_{0.6}\text{S}_{3.1}\text{I}_{0.7}$	0.272
7	$\text{Cu}_{8.9}\text{P}_{0.6}\text{S}_{2.9}\text{I}_{0.6}$	0.365
8	$\text{Cu}_{9.3}\text{P}_{0.5}\text{S}_{2.6}\text{I}_{0.6}$	0.394

Структурні дослідження тонких плівок на основі сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, проведені з використанням скануючої електронної мікроскопії (SEM), підтвердили формування квазідвовимірних структур (рис. 3.1 та рис. 3.2). При високому вмісті атомів міді на поверхні тонких плівок спостерігаються неоднорідності, які, ймовірно, пов'язані з надлишком міді (рис. 3.2 в,г). Типове зображення поверхні

тонкої плівки хімічного складу $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$, отримане за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ), показано на рис.3.3.





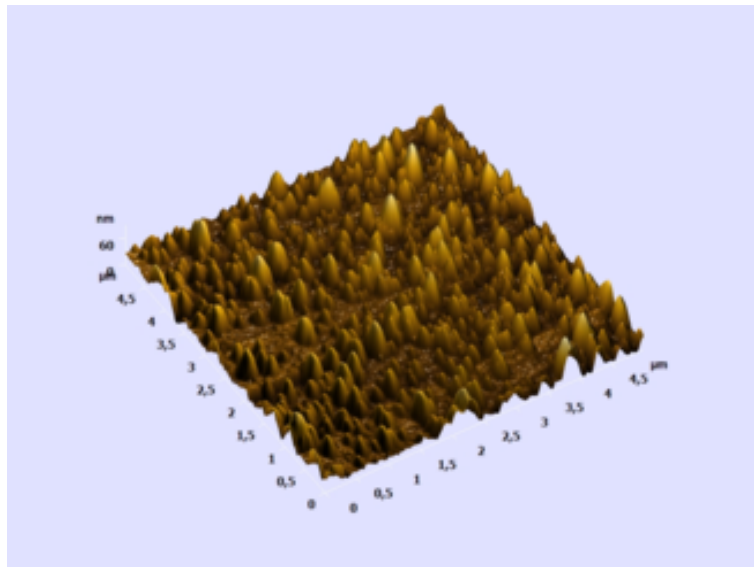


Рис.3.3. АСМ-зображення тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$.

Електричні дослідження показали, що провідність тонких плівок підвищується при збільшенні вмісту атомів Cu [2, 11, 18, 21, 24]. Так, у плівках серії I при зміні хімічного складу від $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.7}\text{I}_{0.9}$ до $\text{Cu}_{7.2}\text{P}_{0.8}\text{S}_{4.2}\text{I}_{0.8}$ електрична провідність збільшується від 0.053 См/м до 0.060 См/м, відповідно. У плівках серії II при зміні хімічного складу від $\text{Cu}_{5.4}\text{P}_{1.9}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.7}$ до $\text{Cu}_{7.6}\text{P}_{0.9}\text{S}_{3.4}\text{I}_{1.1}$, електрична провідність збільшується від 0.044 См/м до 0.066 См/м, а в плівках серії III в інтервалі від $\text{Cu}_{7.9}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.8}$ до $\text{Cu}_{9.3}\text{P}_{0.5}\text{S}_{2.6}\text{I}_{0.6}$ електрична провідність збільшується від 0.084 См/м до 0.394 См/м. Слід зазначити, що електропровідність монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ при частоті 1 кГц складає 0.13 С/м [80]. Виявлені високі значення електропровідності в досліджуваних тонких плівках роблять їх перспективними матеріалами для розробки мініатюрних твердотільних джерел живлення та суперконденсаторів.

Концентраційні дослідження показали, що електропровідність в тонких плівках на основі сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ монотонно зростає зі збільшенням вмісту міді (рис. 3.4). На концентраційній залежності (рис. 3.4) можна виділити два інтервали зростання електричної провідності в залежності від вмісту міді: незначне збільшення електричної провідності в інтервалі концентрацій міді 41–58 ат. % та

різке зростання електричної провідності при концентраціях більше 60 ат. %. Така поведінка може бути пояснена наступним чином: при збільшенні концентрації міді до 60 ат. % заповнюються вакантні позиції катіонної підгратки міді, тоді як при вищих концентраціях атоми Cu займають проміжні позиції, що і обумовлює різке зростання електричної провідності.

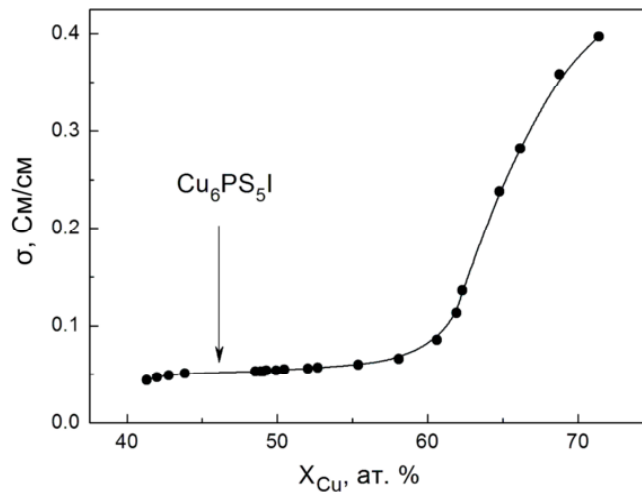


Рис. 3.4. Залежність електропровідності тонких плівок на основі сполук Cu_6PS_5I від вмісту міді.

Температурні дослідження електричного опору в тонких плівках на основі сполук Cu_6PS_5I проводилися чотирьохелектродним методом на постійному струмі в інтервалі температур $T=200-300$ K (рис. 3.5).

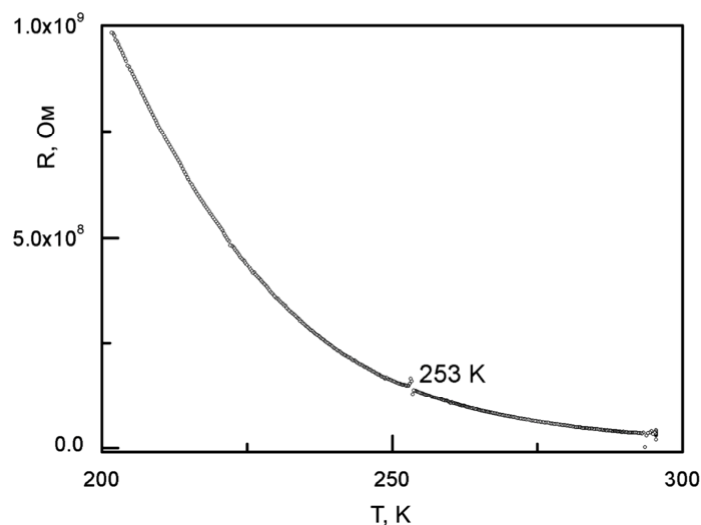


Рис.3.5. Температурна залежність опору для тонкої плівки $Cu_{5.5}P_{1.7}S_{5.0}I_{0.8}$.

Платинові контакти було нанесено методом магнетронного напилення. За температурною залежністю електричної провідності встановлено, що вона описується законом Арреніуса. Енергія активації провідності виявилася такою ж як і для монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (0.22 eV) [80].

3.2. Механічні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

При виготовленні плівок на основі досліджуваних суперіонних провідників важливою є інформація про їх фізичні параметри в субмікро- та нанооб'ємах і тонких шарах. Відомо, що при зменшенні області зондування твердого тіла (<100 нм) його фізичні параметри будуть наближатися до гранично можливих теоретичних [100]. Ефективним методом вивчення таких явищ є мікро- та наноіндентування матеріалів під дією гармонічно модульованого навантаження [101]. Таким чином, надзвичайно актуальними являються дослідження змін нанотвердості та модуля Юнга тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ від глибини відбитку, а також їх твердості при зміні хімічного складу.

Дослідження механічних властивостей тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ проводилися в роботах [13, 25, 26]. На рис. 3.6 наведені залежності H і E для тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.2}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$. Пізніше ми покажемо, що залежності $H(h)$ і $E(h)$ для плівки суттєво відрізняються від аналогічних залежностей для монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Так, в інтервалі $h=20-150$ нм для тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.2}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$ спостерігається сильне зростання параметрів H і E , Причому в подальшому ($h>150$ нм) вони зростають менш інтенсивно. Для пояснення залежностей $H(h)$ і $E(h)$ можна використати модель м'якої тонкої плівки на жорсткій підкладці. У такій конфігурації пружна підкладка більше впливає на контактну жорсткість (відповідно на модуль Юнга), ніж на нанотвердість [102]. Під час зростання навантаження на індентор деформаційні зони у області наноконтакту поширюються в глибину плівки і через деякий час можуть досягнути підкладки. Тоді значення параметрів H і E будуть визначатися механічними властивостями плівки і підкладки. В роботі [103] було показано, що у м'яких плівках на залежності $H(h)$ можна виділити область числових значень нанотвердості, які

характеризують механічні властивості плівок. Такі значення H виявлено в інтервалі 150-250 нм (рис.3.6).

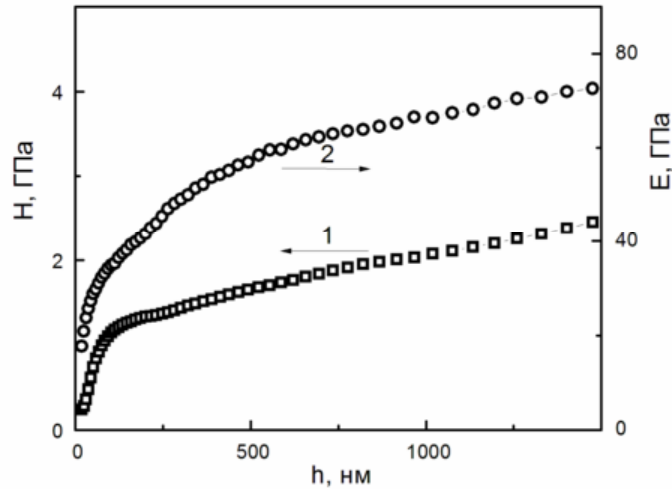


Рис.3.6. Залежності мікротвердості (1) і модуля Юнга (2) тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.2}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$ від глибини занурення індентора.

Швидке зростання параметрів H і E в інтервалі $h=20-150$ нм, очевидно, пов'язане з поетапним утворенням деформаційних зон під індентором [104]. В інтервалі 150-250 нм спостерігається зростання E та просування зон локальних деформацій в глибину плівки. У цій області $H(h) \approx \text{const}$ і виконується умова $h < 0.25 \cdot d$, тобто отримане значення H є параметром плівки.

На відміну від кристала, що буде показано нижче, у тонких плівках при зростанні $h > 250$ нм спостерігається зростання на залежності $H(h)$, що свідчить про досягнення деформаційними зонами підкладки. Отже, при $h > 250$ нм пружна підкладка вносить значний внесок у жорсткість системи “плівка-підкладка” при взаємодії з індентором.

На рис.3.7 наведена концентраційна зміна мікротвердості плівок на основі сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Встановлено, що зростання вмісту міді в даному інтервалі концентрацій призводить до зменшення твердості плівок майже в 2 рази. При цьому електропровідність вказаних плівок суттєво зростає. Зазначимо, що висока електрична провідність вказаних плівок обумовлена утворенням каналів провідності внаслідок виникнення дендритних, кластерних структур міді при

зростанні її концентрації. Вказане явище в аморфних матеріалах може бути пов'язане з наносепарацією при утворенні плівкових структур. При врахуванні СЕМ-зображень поверхні плівок видно, що структура плівок з меншою твердістю характеризується наявністю на її поверхні кластерних утворень.

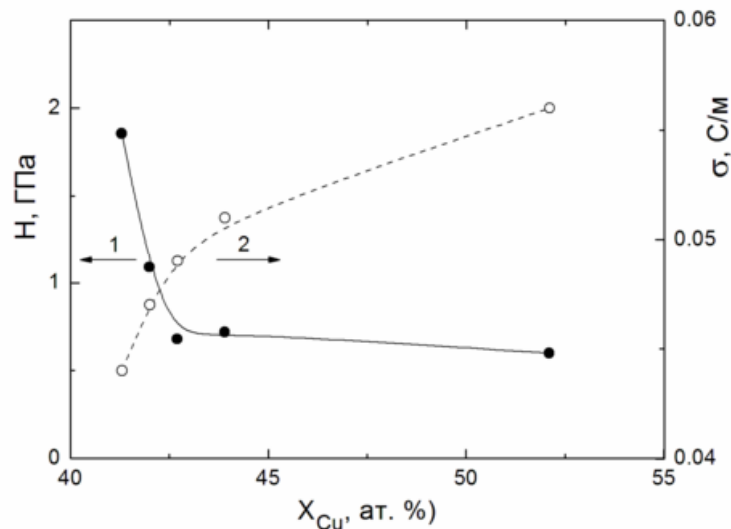


Рис.3.7. Концентраційна залежність мікротвердості H та електричної провідності σ тонких плівок на основі сполуки Cu_6PS_5I .

Тобто, в структурі плівки можна виділити жорсткі кластери і відносно м'яку міжкластерну область. При зануренні індентора у таку плівку відбуватиметься переважно відносний зсув кластерів, як жорстких сфер у м'якому середовищі. У цьому випадку твердість плівки буде визначатися переважно жорсткістю міжкластерної області.

Для проведення порівняльного аналізу на рис. 3.8 наведені залежності модуля Юнга E та твердості H кристалів Cu_6PS_5I у широкому інтервалі змін глибини занурення індентора. При наноіндентуванні вимірювані значення E і H характеризують локальні механічні параметри зразка, які будуть залежати від величини області наноконтакту. Видно, що найбільш значні зміни механічних параметрів в кристалах Cu_6PS_5I відбуваються в інтервалі $h=20-150$ нм (рис.3.8). При $h>150$ нм E і H монотонно зменшуються. При зміні сили навантаження на індентор згідно формули (2.1) у процесі неперервного індентування розмір

області наноконтакту R змінюється від атомного до мікроскопічного. Внаслідок цього проходить деформування кристалів на різних структурних рівнях. Ефекти зміни механічних характеристик кристалів при зміні h (рис.3.8), отже і зміні R , відображають розмірні ефекти у досліджуваних матеріалах [105]. Відомо, що при зменшенні області наноконтакту нижче 100 нм у твердих тілах відбувається зростання E і H та наближення співвідношення σ/E до теоретичної межі міцності ідеальної кристалічної ґратки ($\sigma/E \approx 0.1$), де σ – механічна напруга [101]. З рис.3.10 видно що при $h < 120$ нм спостерігається зростання E і H кристалів, а на залежності $H(h)$ має місце максимум нанотвердості. Вказані особливості пов'язані з утворенням різних деформаційних зон у приконтактній області, міграцією структурних дефектів і, як наслідок, зміни механізмів деформування кристалу по мірі заглиблення індентора. Зокрема, під гострим індентором в досліджуваних матеріалах виникають такі області деформації як гідростатична зона, градієнтна зона, пружнопластична зона, пружна зона [104]. При зростанні сили P навантаження на індентор та його заглиблення ці зони поширюються в глибину досліджуваного зразка, а їх об'єми зростають. Внески окремих механізмів у загальний процес формування відбитка змінюються, що призводить до зміни параметрів E і H .

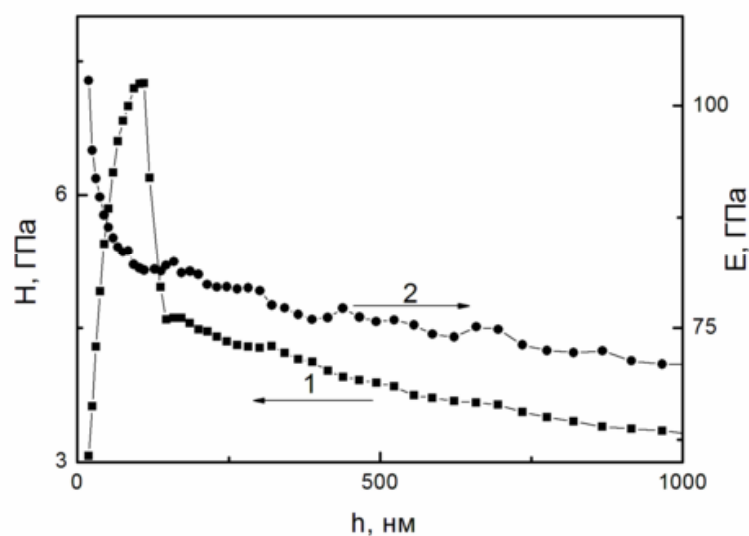


Рис.3.8. Залежності твердості H (1) та модуля Юнга E (2) для кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ від глибини занурення індентора h .

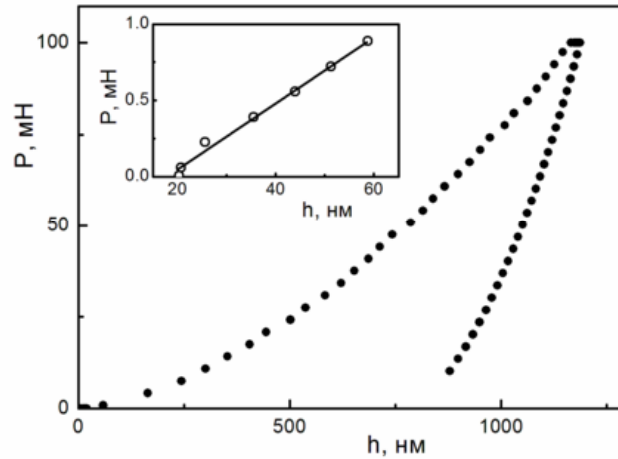


Рис.3.9. “ P - h ” - діаграма кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ при навантаженні силою $P=100$ мН протягом 10 с. На вставці наведено лінійну апроксимацію початкової ділянки “ P - h ” діаграми.

На рис.3.9 наведено “ P - h ” діаграму наноіндентування кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ під дією максимального навантаження P_m на індентор протягом 10с. За максимальними значеннями глибини відбитків h_{\max} та величиною dP/dh на початковому етапі розвантаження індентора за “ P - h ” діаграмою були визначені числові значення твердості та модуля Юнга (табл. 3.4).

Таблиця 3.4.

Механічні параметри кристала та плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.2}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$, отримані за результатами наноіндентування

Матеріал	H , ГПа 10 с	E , ГПа 10 с	H , ГПа 100 с	E , ГПа 100 с	H , ГПа $h=250$ нм	E , GPa $h=250$ нм	H_{\max} , ГПа	h_{\max} , нм
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ кристал	3.316	69.954	3.19	73.984	4.35	79.60	7.13	95
$\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.2}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$ плівка	2.226	75.406	2.045	74.689	1.36	45.38	-	-

3.3. Температурна поведінка краю поглинання та дисперсії показників заломлення тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Спектри оптичного пропускання тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ досліджувалися в температурному інтервалі 77–300 К, на їх основі було розраховано спектральні залежності коефіцієнта поглинання та дисперсійні залежності показника заломлення [2, 7, 8, 11, 18, 22, 23]. За результатами досліджень встановлено, що зі збільшенням вмісту міді спостерігається червоне зміщення спектрів пропускання та краю поглинання (рис.3.10). Показано, що температурні зміни оптичного пропускання в тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ однакові для всіх досліджуваних зразків. Зі збільшенням температури спостерігається червоне зміщення короткохвильової частини спектру пропускання (відповідає за температурну поведінку краю поглинання) та інтерференційних максимумів (рис.3.11). Крім того, має місце типове зменшення пропускання в інтерференційних максимумах в залежності від температури.

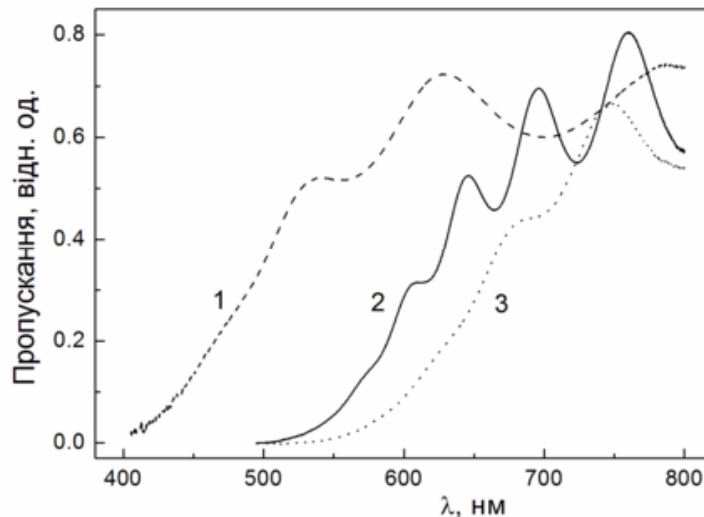
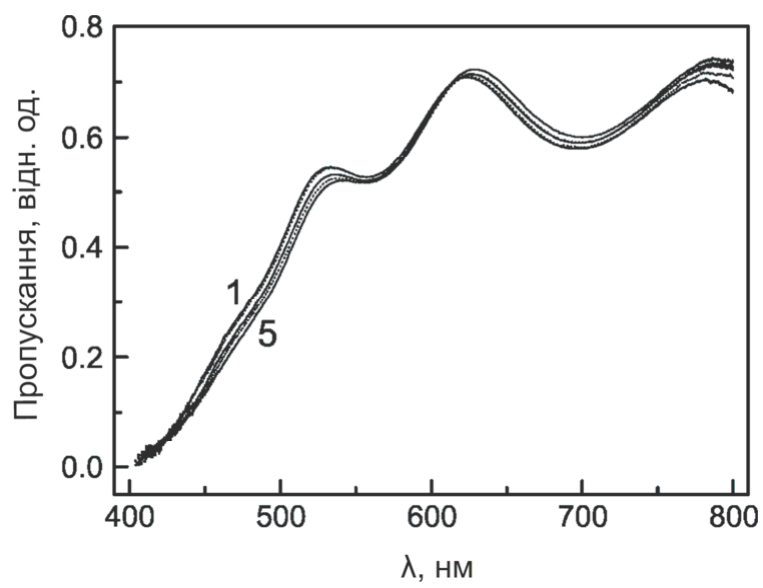
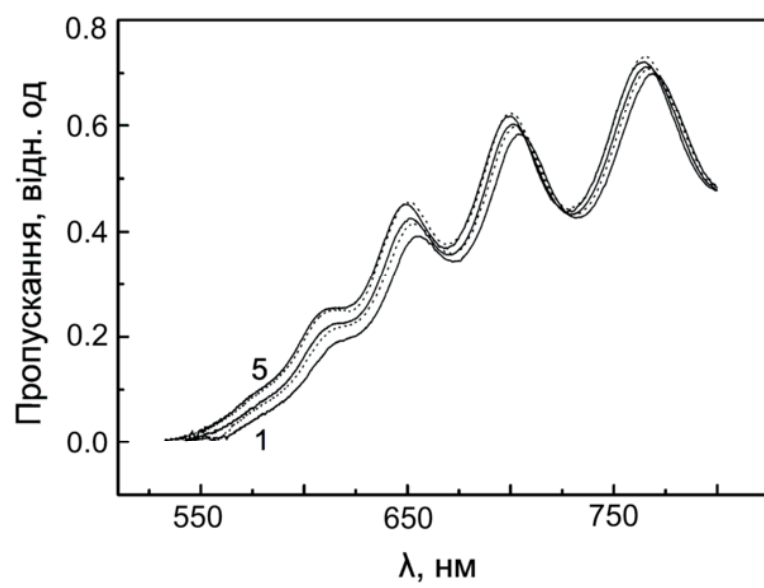


Рис.3.10. Спектри оптичного пропускання для тонких плівок $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.7}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.8}$ (1), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (2) та $\text{Cu}_{8.1}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.5}\text{I}_{0.7}$ (3) при 300 К.



а



б

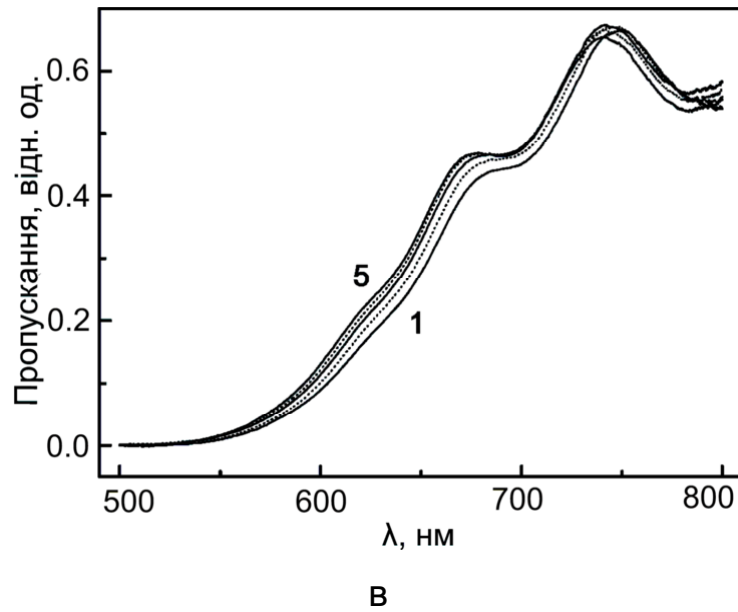


Рис.3.11. Спектри оптичного пропускання для тонких плівок $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.7}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.8}$ (а), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (б) та $\text{Cu}_{8.1}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.5}\text{I}_{0.7}$ (в) при різних температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250 та (5) 300 К.

Слід зазначити, що спектри краю оптичного поглинання тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ мають експоненціальну форму (рис.3.12), а їхні температурні зміни описуються правилом Урбаха [84]

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right], \quad (3.1)$$

де $E_U = kT/\sigma$ - урбахівська енергія, σ - параметр крутизни краю поглинання, α_0 та E_0 - координати точки збіжності урбахівського “віяла”. Координати точки збіжності урбахівського “віяла” α_0 та E_0 для тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ наведено в таблиці 3.5 .

Температурна залежність урбахівського краю поглинання в тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ пояснюється електрон-фононною взаємодією (ЕФВ). Параметри ЕФВ були отримані з температурної залежності параметра крутизни краю поглинання (рис. 3.13) з використанням формули Мара [106]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p}\right) \cdot \text{th}\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right), \quad (3.2)$$

де $\hbar\omega_p$ - енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує електрон-фононну взаємодію (ЕФВ), σ_0 - параметр, що пов'язаний з константою ЕФВ g як $\sigma_0 = (2/3)g^{-1}$ (параметри $\hbar\omega_p$ та σ_0 наведено в табл. 3.5). В тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ параметр $\sigma_0 < 1$, що є показником сильної ЕФВ [107].

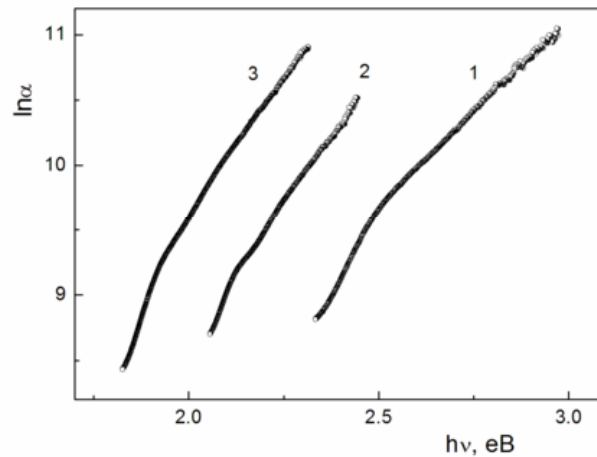
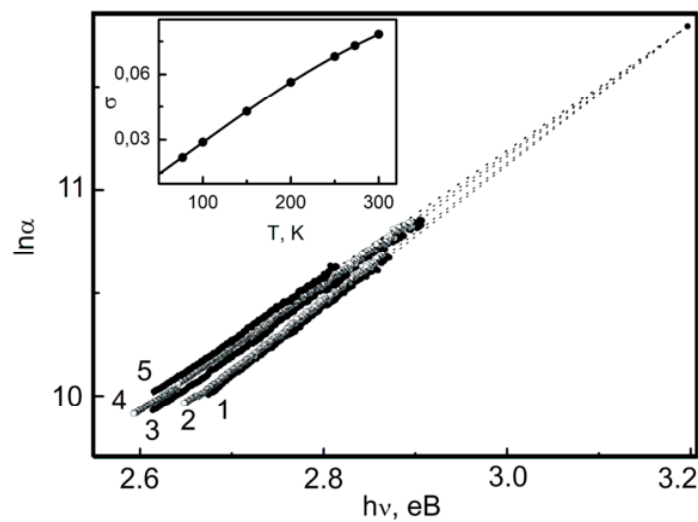


Рис.3.12. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання для тонких плівок $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.7}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.8}$ (1), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (2) та $\text{Cu}_{8.1}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.5}\text{I}_{0.7}$ (3) при 300 К.



а

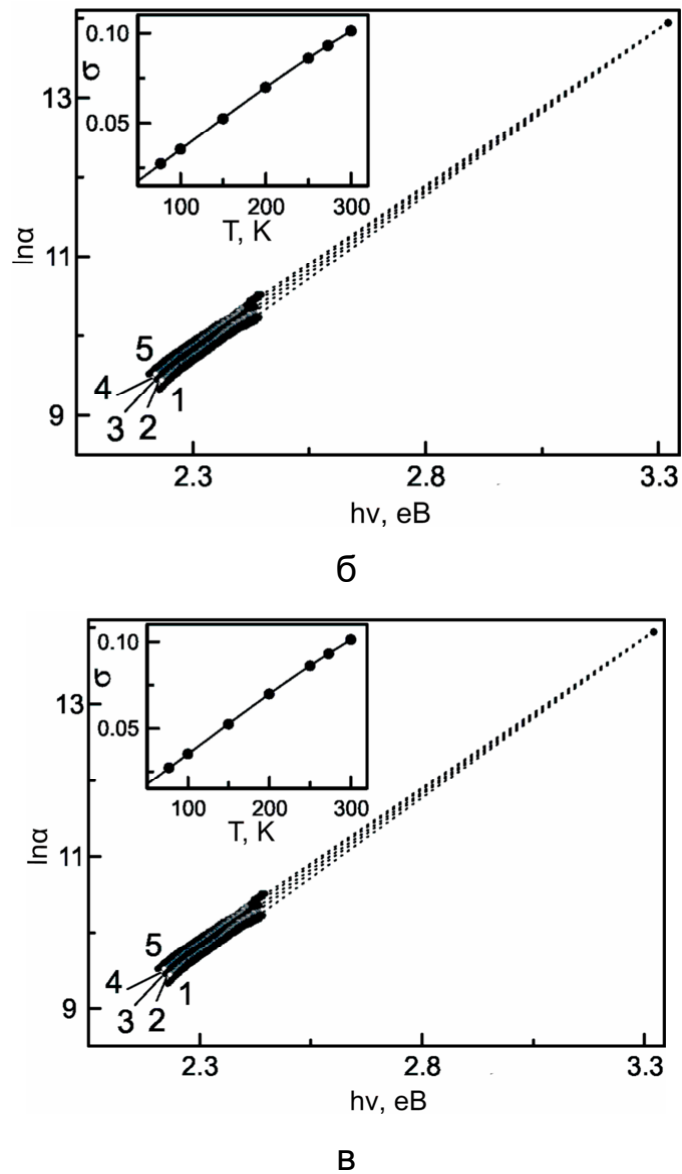


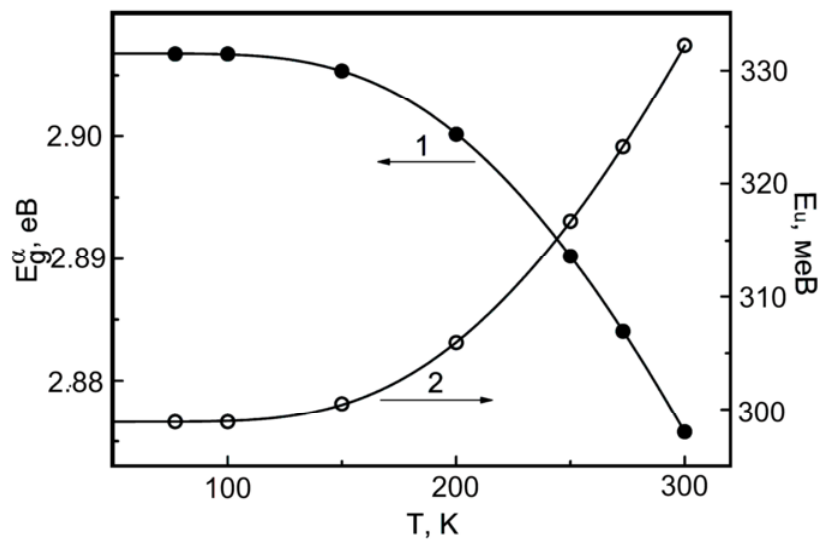
Рис.3.13. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання тонких плівок $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.7}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.8}$ (а), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (б) та $\text{Cu}_{8.1}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.5}\text{I}_{0.7}$ (в) при різних температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250 та (5) 300 К. На вставках наведено температурні залежності параметра крутизни σ .

Слід зазначити, що температурні залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^a та урбахівської енергії E_U для тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (рис.3.14) можуть бути описані в рамках моделі Ейнштейна співвідношеннями [108, 109]

$$E_g^\alpha(T) = E_g^\alpha(0) - S_g^\alpha k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (3.3)$$

$$(E_U) = (E_U)_0 + (E_U)_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (3.4)$$

де $E_g^\alpha(0)$ та S_g^α - енергетичне положення краю поглинання при 0 К та безрозмірна константа, відповідно; θ_E - температура Ейнштейна, що відповідає усередненій частоті коливань фонона в системі невзаємодіючих осциляторів, $(E_U)_0$ та $(E_U)_1$ - деякі константи. Отримані параметри $E_g^\alpha(0)$, S_g^α , θ_E , $(E_U)_0$ та $(E_U)_1$ для тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ наведено в таблиці 3.5.



а

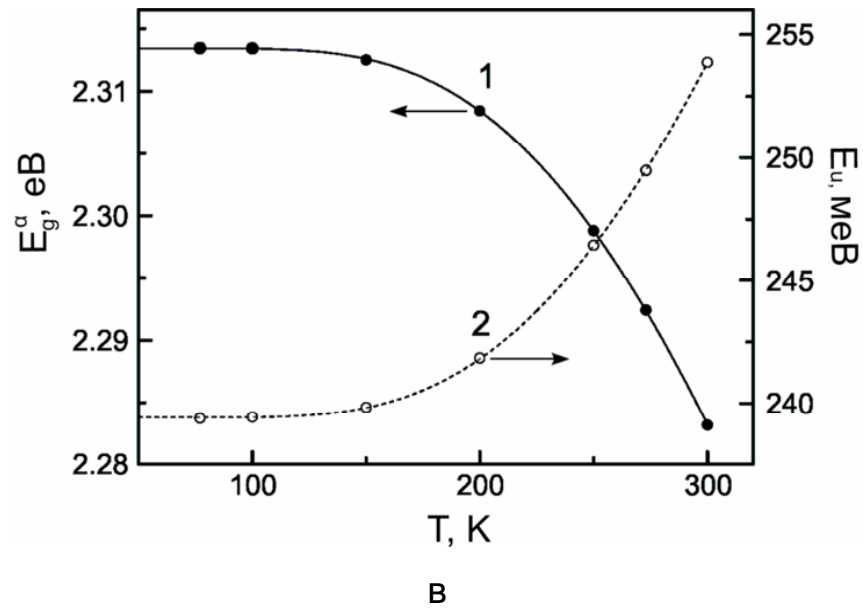
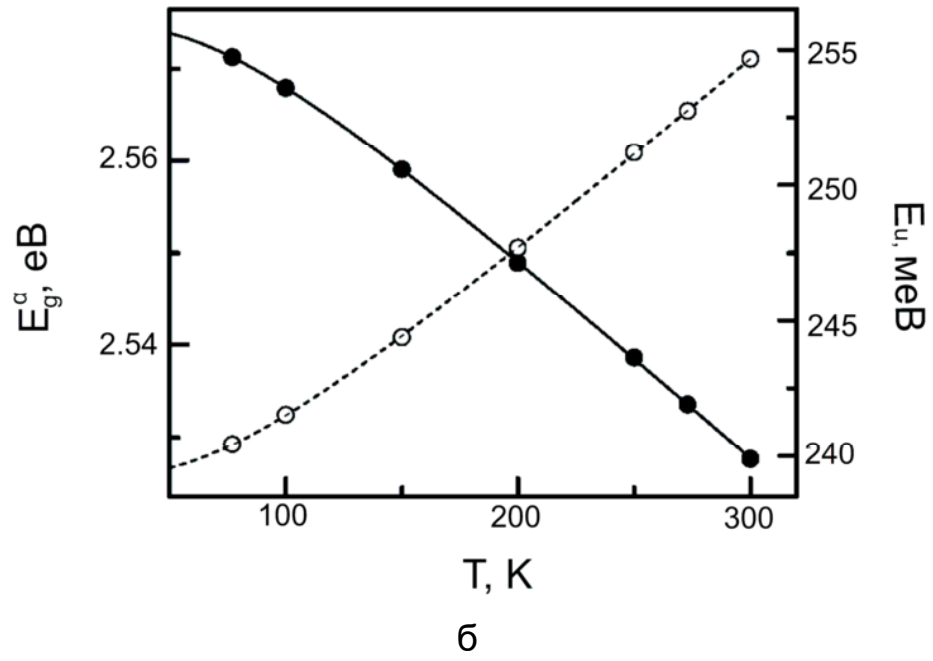


Рис.3.14. Температурні залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^α ($\alpha=5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$) (1) та урбахівської енергії E_U (2) для тонких плівок $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.7}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.8}$ (а), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (б) та $\text{Cu}_{8.1}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.5}\text{I}_{0.7}$ (в).

Таблиця 3.5

Параметри урбахівського краю поглинання та ЕФВ для плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Плівка	$\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.7}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.8}$	$\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$	$\text{Cu}_{8.1}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.5}\text{I}_{0.7}$
$E_g^\alpha (300\text{K}), \text{eV}$	2.876	2.521	2.283
$E_U (300\text{K}), \text{meV}$	332	256	254
α_0, cm^{-1}	1.32×10^5	1.13×10^6	3.85×10^5
E_0, eV	3.197	3.322	2.802
σ_0	0.131	0.200	0.191
$\hbar\omega_p, \text{meV}$	78.2	97.3	91.6
θ_E, K	907	1129	1063
$(E_U)_0, \text{meV}$	299	243	239
$(E_U)_1, \text{meV}$	652	575	485
$E_g^\alpha (0), \text{eV}$	2.907	2.564	2.313
S_g^α	7.8	18.6	11.1

Дисперсійні залежності показника заломлення для досліджуваних тонких плівок були отримані з інтерференційних спектрів пропускання за допомогою відомого методу [99]. В області пропускання спостерігається слабка дисперсія показника заломлення, тоді як при наближенні до краю оптичного поглинання вона збільшується (рис. 3.15).

Зі збільшенням температури спостерігається лінійне збільшення показника заломлення в тонких плівках $\text{Cu}_{5.46}\text{P}_{1.68}\text{S}_{5.06}\text{I}_{0.80}$, тоді як в збагачених міддю тонких плівках $\text{Cu}_{6.35}\text{P}_{1.12}\text{S}_{4.57}\text{I}_{0.95}$ температурні залежності показника заломлення є нелінійними (рис.3.16).

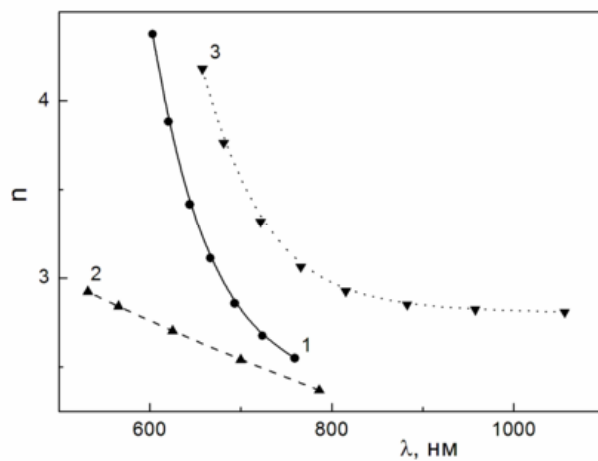
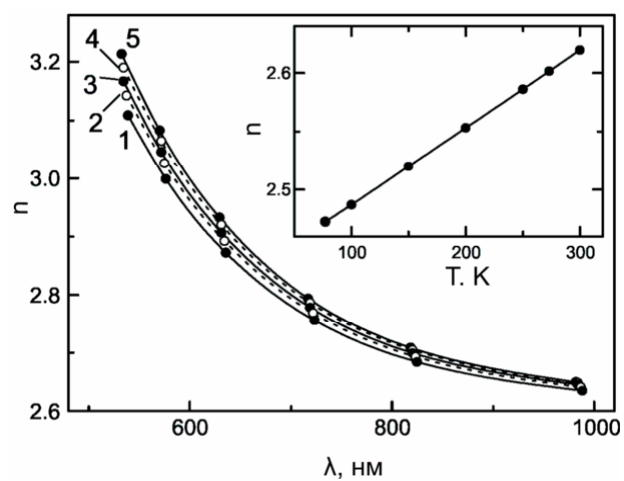
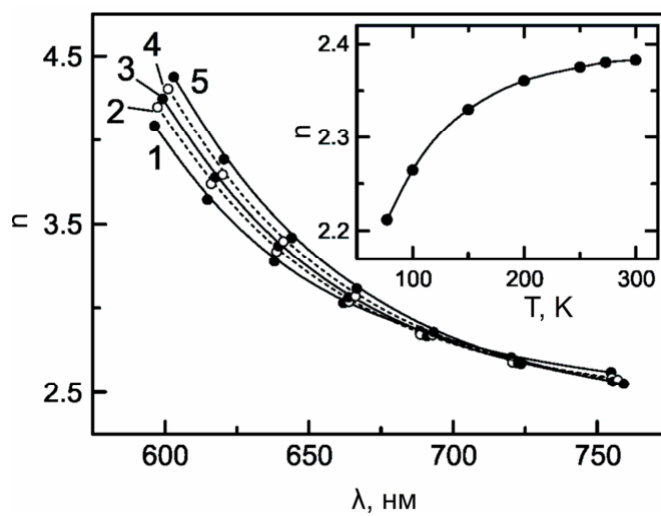


Рис.3.15. Дисперсійні залежності показника заломлення для тонких плівок $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.7}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.8}$ (1), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (2) та $\text{Cu}_{8.1}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.5}\text{I}_{0.7}$ (3) при 300 К.



а



б

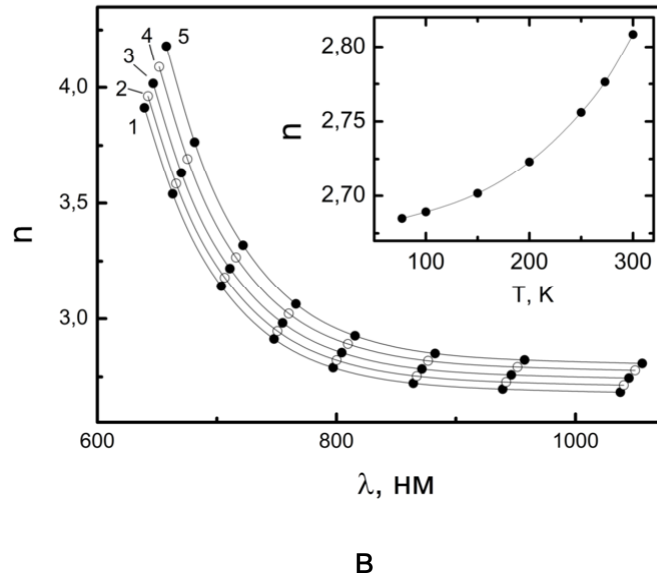


Рис.3.16. Дисперсійні залежності показників заломлення для тонких плівок $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.7}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.8}$ (а), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (б) та $\text{Cu}_{8.1}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.5}\text{I}_{0.7}$ (в) при різних температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250 та (5) 300 К. На вставках наведено температурні залежності показників заломлення при $\lambda = 1 \mu\text{м}$.

3.4. Концентраційні зміни оптичних параметрів тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Результати досліджень раманівського розсіювання світла у тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ наведено в роботі [11]. Слід зазначити, що раманівський спектр монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ характеризується вузькою смугою (7 см^{-1}) при 420 см^{-1} , яка відповідає симетричним коливанням тетраедрів PS_4 , та менш інтенсивною і ширшою смугою (27 см^{-1}) при 309 см^{-1} , що є результатом суперпозиції вироджених смуг E та F_2 (рис.3.17). Для тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ згадані смуги є більш широкими ($30\text{--}40$ та $80\text{--}90 \text{ см}^{-1}$, відповідно). Це є ознакою того, що структура плівок є аморфною (рис.3.17).

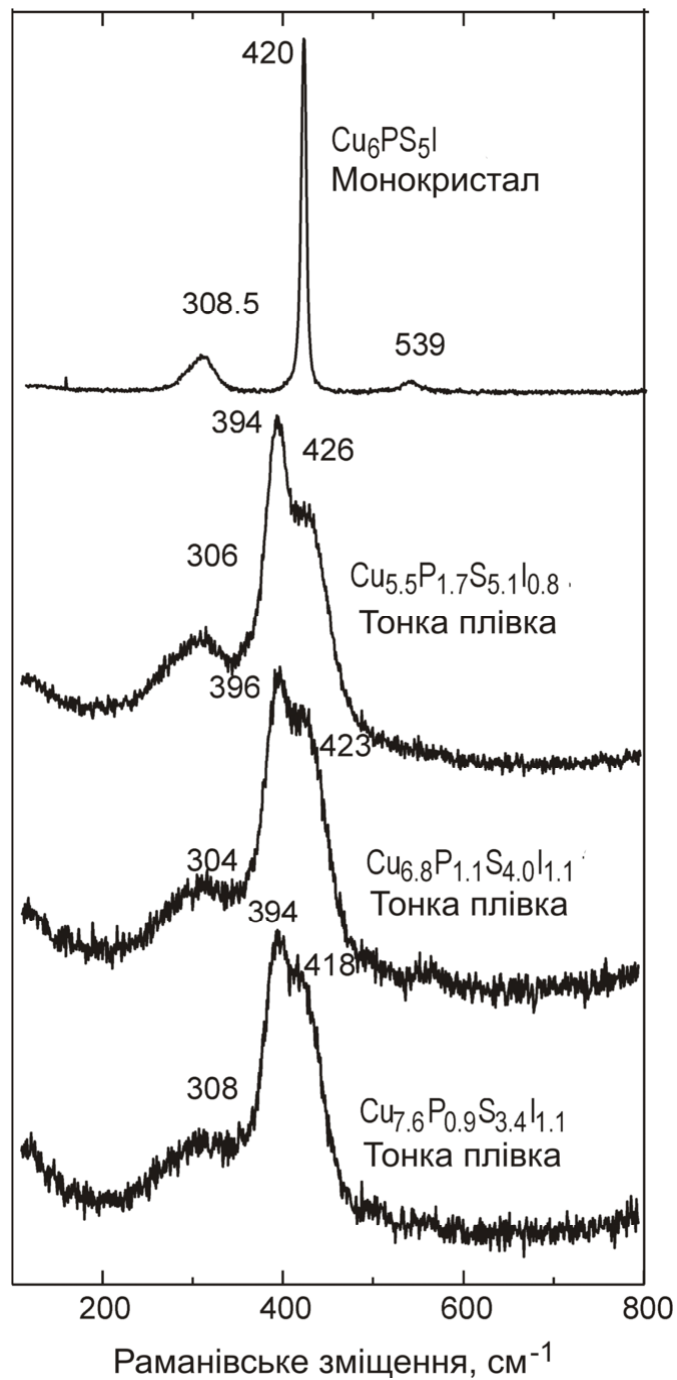


Рис.3.17. Раманівські спектри кристала та тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

Найбільш інтенсивна смуга у спектрі тонкої плівки зміщена до $392\text{--}396\text{ см}^{-1}$, що може бути пов'язане з процесами розтягу у плівках. Очевидно, що при наявності тільки ближнього порядку структурні групи PS_4 зберігаються, хоча структура цих груп помітно спотворюється. Додаткова смуга у спектрі тонкої плівки близько 425 см^{-1} ймовірно є результатом коливань груп PS_3 у плівках, збіднених сульфуром.

Концентраційні дослідження оптичних констант на основі спектрометричних вимірювань показали, що при збільшенні вмісту міді в тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ спостерігається червоне зміщення спектрів оптичного пропускання. Слід зазначити, що для характеристики краю оптичного поглинання в області експоненціальної поведінки, ми використовували значення ширини псевдозабороненої зони E_g^α (E_g^α - енергетичне положення експоненціального краю поглинання при фіксованому значенні коефіцієнта $\alpha=5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$). На рис.3.18 показано, що зі збільшенням вмісту міді ширина псевдозабороненої зони нелінійно зменшується в плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ [11]. Крім того, за результатами досліджень встановлено, що показник заломлення в тонких плівках нелінійно збільшується зі зростанням вмісту міді (рис.3.18).

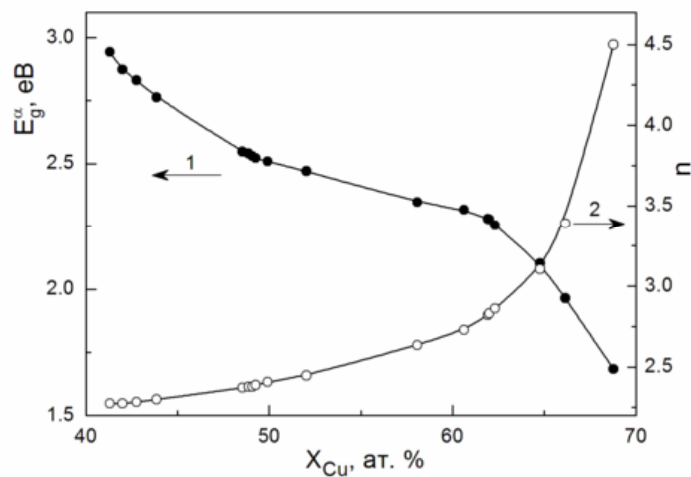


Рис.3.18. Залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^α (1) та показника заломлення n (2) при $\lambda=1 \text{ мкм}$ від вмісту міді в тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

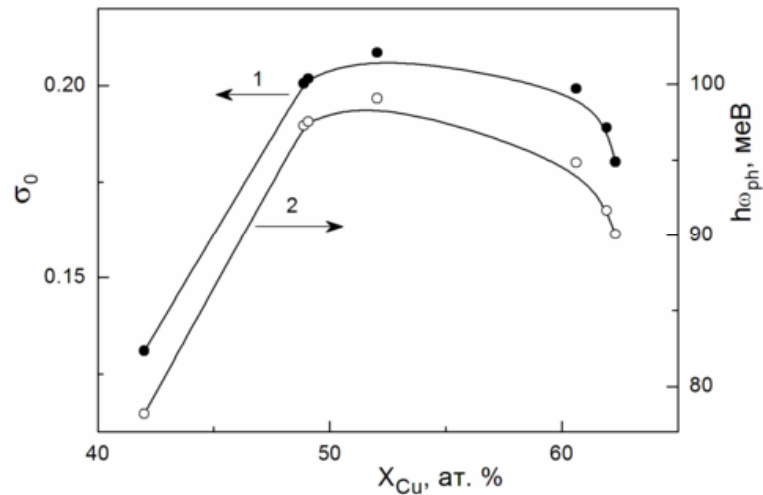


Рис.3.19. Залежності параметра σ_0 (1), що пов'язаний з константою ЕФВ, та енергії ефективного фонона $\hbar\omega_{ph}$ (2) від вмісту міді в тонких плівках на основі Cu_6PS_5I .

Вище згадувалося, що формування урбахівського краю поглинання пояснюється електрон-фононою взаємодією (ЕФВ). Параметри ЕФВ (параметр σ_0 , що пов'язаний з константою ЕФВ, та енергія ефективного фонона $\hbar\omega_{ph}$) отримані з температурної залежності параметру крутизни краю поглинання з використанням формули Мара [106]. Як видно з рис.3.19, параметр σ_0 , так як і енергія ефективного фонона $\hbar\omega_{ph}$, виявляють немонотонну поведінку в залежності від збільшення вмісту міді в тонких плівках основі Cu_6PS_5I . Обидва параметри ЕФВ набирають максимального значення при концентрації міді 52 ат. %, після чого зменшуються зі збільшенням вмісту міді (рис.3.19). Зазначимо, що для тонких плівок на основі Cu_6PS_5I в усьому інтервалі концентрацій $\sigma_0 < 1$, що є свідченням сильної ЕФВ [107].

Варто відмітити, що досліджувані тонкі плівки характеризуються високими значеннями урбахівської енергії E_U . На рис.3.20 показано, що зі збільшенням вмісту міді в тонких плівках на основі Cu_6PS_5I урбахівська енергія нелінійно зменшується, причому спостерігаються три ділянки [11]. На першій ділянці в інтервалі концентрацій 41-50 ат. % спостерігається нелінійне зменшення

урбахівської енергії від 344 меВ до 253.5 меВ, на другій ділянці в інтервалі концентрацій 50-62 ат. % урбахівська енергія майже незмінна, тоді як в інтервалі концентрацій 62-69 ат. % вона нелінійно зменшується від 252.9 меВ до 179.6 меВ.

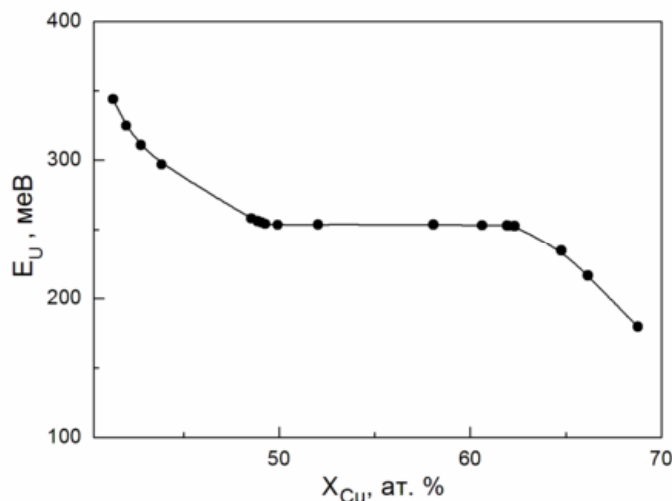


Рис.3.20. Залежність урбахівської енергії E_U від вмісту міді в тонких плівках на основі Cu_6PS_5I .

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1.Проведено дослідження структурних, електричних, механічних та оптичних властивостей тонких плівок на основі сполуки Cu_6PS_5I , одержаних методом неактивного радіочастотного магнетронного розпилення. Способом одночасного розпилення двох мішеней (див. розділ 3) було отримано 22 тонкі плівки зі зміною складу від $Cu_{5.4}P_{1.9}S_{5.0}I_{0.7}$ до $Cu_{9.3}P_{0.5}S_{2.6}I_{0.6}$.

2.За допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії визначено хімічний склад тонких плівок на основі сполуки Cu_6PS_5I . За допомогою СЕМ встановлено однорідність та гомогенність квазідвовимірних структур. При високому вмісті міді виявлено неоднорідності на поверхні тонких плівок, обумовлені її надлишком.

3. Встановлено, що зі збільшенням концентрації міді в тонких плівках $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ в інтервалі 41–58 ат. % електрична провідність повільно зростає (по мірі заповнення вакантних позицій), а при концентраціях > 60 ат.% спостерігається її різке зростання внаслідок формування суцільних провідних мідних каналів у структурі тонкої плівки.

4. За температурними дослідженнями електричної провідності в тонких плівках $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ встановлено, що вона описується законом Арреніуса, що, у свою чергу, свідчить про термоактиваційний характер провідності. Отримане значення енергії активації (0.22 eV) виявилось рівним значенню, характерному для монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

5. Встановлено, що нанотвердість тонкої плівки на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ є меншою у порівнянні з монокристалом $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ і становить 1.36 ГПа, тоді як для монокристала вона складає 4.35 ГПа, що свідчить про розупорядкованість структури аморфної тонкої плівки. При цьому модуль Юнга для тонкої плівки складає 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 плівці кластерних структур міді.

6. 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 77-300K. 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 (при хімічному складі $\text{Cu}_{5.4}\text{P}_{1.9}\text{S}_{5.0}\text{I}_{0.7}$) до 1.684 eV (при $\text{Cu}_{8.9}\text{P}_{0.6}\text{S}_{2.9}\text{I}_{0.6}$), урбахівська енергія зменшується від 344 meV до 180 meV, показник заломлення збільшується від 2.275 до 4.500, відповідно.

7. Встановлено значне розширення смуг у спектрах раманівського розсіювання тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ у порівнянні з монокристалом

$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Так, півширина смуг, одна з яких відповідає симетричним коливанням тетраедрів PS_4 , а інша є результатом суперпозиції вироджених смуг E та F_2 , складає 30–40 та 80–90 cm^{-1} , відповідно. Виявлене розширення смуг є ознакою того, що структура тонких плівок є аморфною. Спостережувані смуги у спектрі раманівського розсіювання тонких плівок показують, що при наявності тільки ближнього порядку структурні групи PS_4 зберігаються, хоча структура їх помітно спотворюється. Додаткова смуга у спектрі тонкої плівки близько 425 cm^{-1} ймовірно є результатом коливань груп PS_3 у плівках, збіднених сульфуром.

РОЗДІЛ 4. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

4.1. Структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Одержанню та дослідженню тонких плівок на основі сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ присвячені роботи [4, 18, 19]. Тонкі плівки на основі сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ було напилено на сапфірові підкладки методом високоефективного розпилення мішені (HiTUS), описаним в розділі 2. Структурні дослідження проводилися з використанням рентгенівської дифракції та скануючого електронного мікроскопа (рис.4.1). Тонкі плівки вивилися аморфними з кристалічними включеннями, оскільки дифрактограма мішені є подібною до дифрактограми монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$.

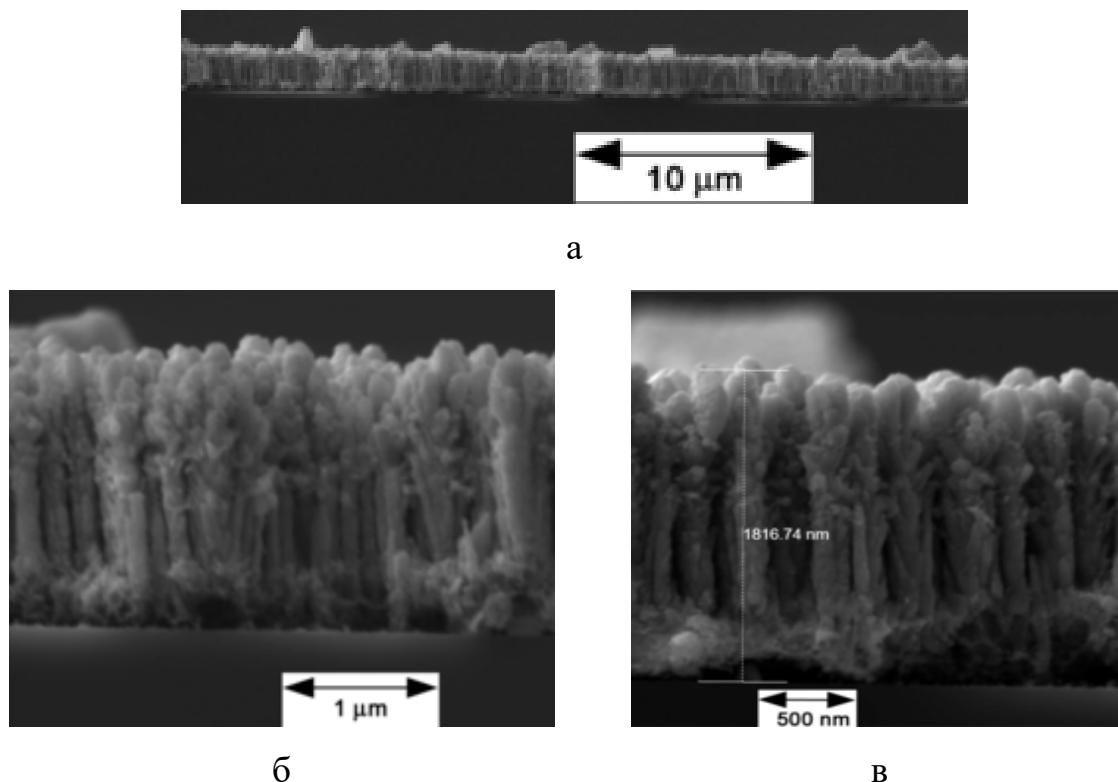
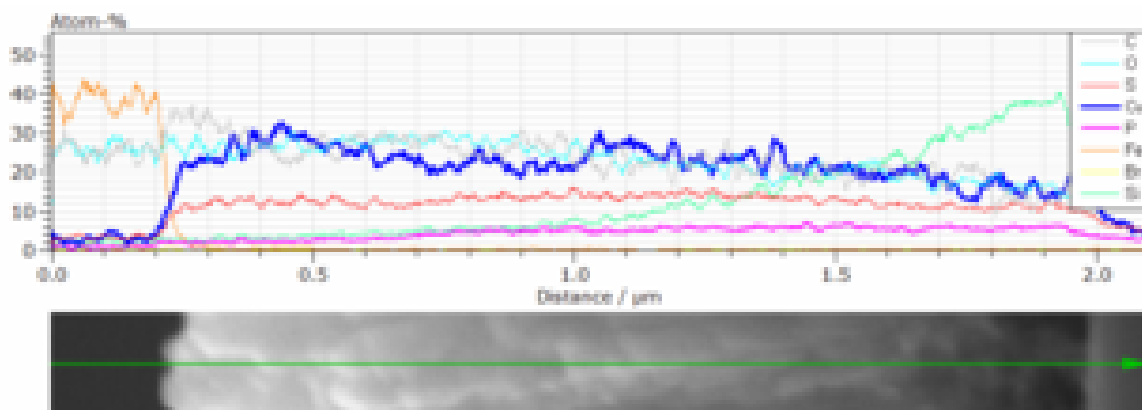
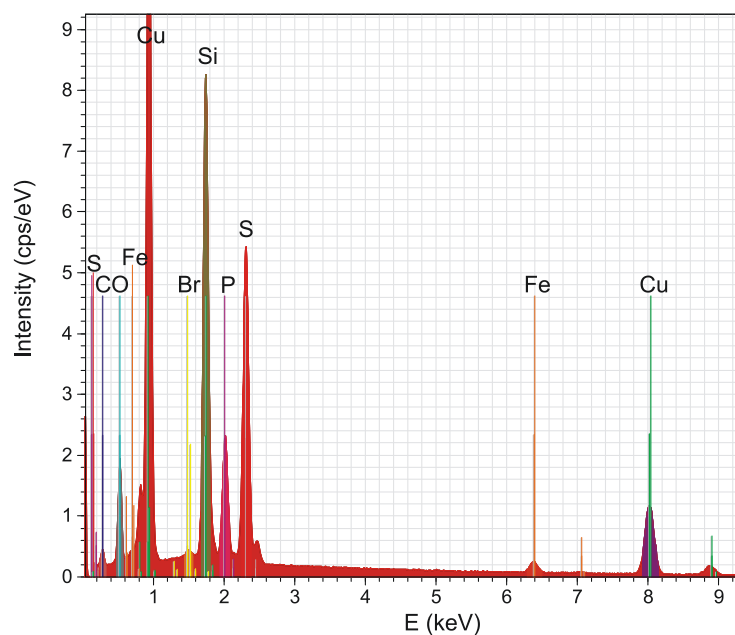


Рис.4.1. СЕМ-зображення тонкої плівки хімічного складу $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$ при різних масштабах: 10 мкм (а), 1 мкм (б), 500 нм (в).

Дослідження, проведені за допомогою методики СЕМ, вказали на формування періодичної квазідвовимірної системи наностовчиків діаметром 100 нм та висотою 1 мкм, відстань між якими складає 10-100 нм (рис.4.1). В цілому ця система нагадує “ліс”, корені дерев якого сильно чіпляються до поверхні підкладки, а їх крони формують нерівну “горбисту” поверхню плівки (рис.4.1).



a



б

Рис.4.2. Спектр ЕДРС для тонкої плівки $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$: розташування атомів (а), концентрація атомів (б).

Для визначення хімічного складу тонкої плівки було використано метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (рис.4.2), який дозволив

визначити хімічну формулу тонкої плівки - $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$. Як з'ясувалося метод HiTUS, попри всю свою ефективність, не зміг забезпечити отримання плівки, близької до стехіометричного складу. Тонка плівка виявилася збідненою на галоген і сірку та збагаченою на фосфор і мідь, причому вміст галогена виявився достатньо малим.

Електричний опір плівки $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$ вимірювався чотирьох-електродним методом в інтервалі температур $T=4.5\text{-}300$ К. Встановлено, що з підвищенням температури опір плівки нелінійно зменшується (рис.4.3). Електрична провідність при температурі $T=300$ К складає 4.0×10^{-4} См/м, тоді як при $T=4.5$ К - 6.6×10^{-6} См/м. Слід зазначити, що для кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ при 300 К електрична провідність рівна 1.2×10^{-3} См/м [75].

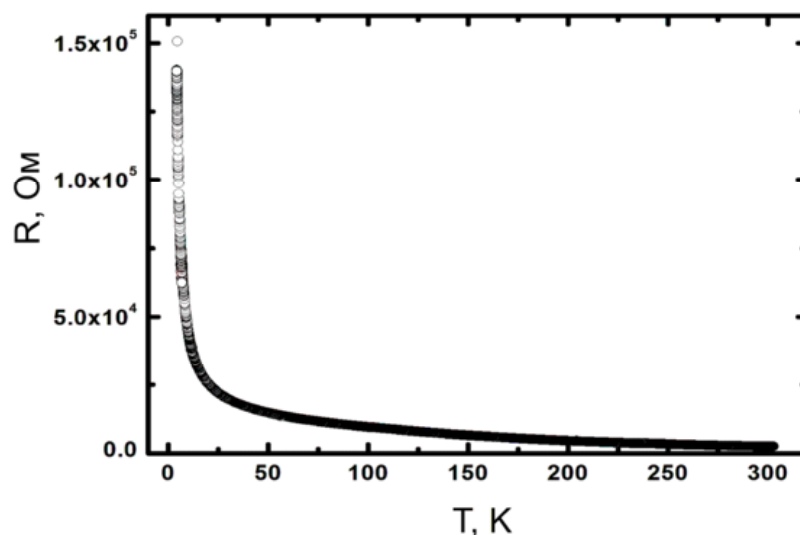


Рис.4.3. Температурна залежність опору тонкої плівки $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$.

Для визначення оптичних констант тонких плівок було використано спектральний еліпсометр J.A. Woollam M-2000V. Дисперсійні залежності показника заломлення n та коефіцієнта екстинкції k для тонкої плівки $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$ було отримано в спектральному діапазоні 0.35-1.0 мкм (рис.4.4).

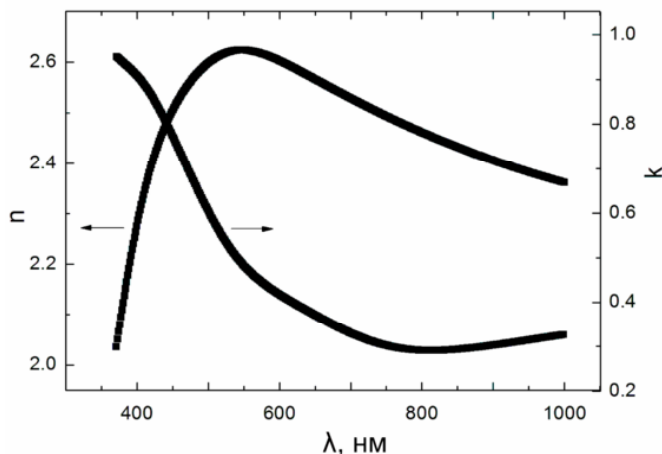


Рис.4.4.Спектральні залежності показника заломлення n та коефіцієнта екстинкції k тонкої плівки $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$.

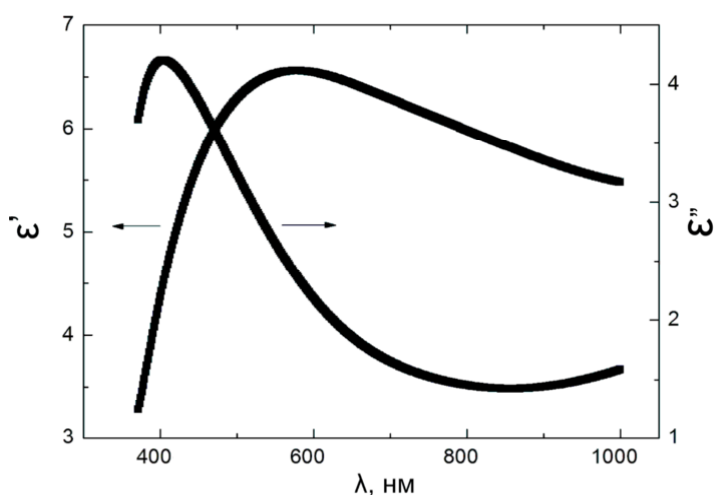


Рис.4.5. Спектральні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності для тонкої плівки $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$.

При $\lambda = 1$ мкм показник заломлення для тонкої плівки становить 2.362, тоді як для монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ - 2.582 [85]. В області прозорості спостерігається невелика дисперсія показника заломлення, а при наближенні до області краю поглинання вона зростає. В області значного зростання коефіцієнта екстинкції спостерігається аномальна дисперсія показника заломлення. На основі дисперсійних залежностей показника заломлення n та коефіцієнта екстинкції k були розраховані значення дійсної та уявної частини діелектричної проникності тонкої плівки $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$ (рис.4.5).

4.2. Структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$

Тонкі плівки на основі $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ отримувалися за допомогою методики нереактивного радіочастотного магнетронного розпилення, описаної в розділі 2. Структуру отриманих плівок було вивчено за допомогою дифракції рентгенівських променів, причому отримані дифрактограми вказали на аморфну природу плівок. Крім того, були проведені структурні дослідження з використанням СЕМ-методики плівки (рис. 4.6); хімічний склад тонкої плівки було визначено методом енерго-дисперсивної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) - $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$. Отримана плівка виявилася збідненою на мідь та збагаченою на фосфор і йод (рис.4.7).

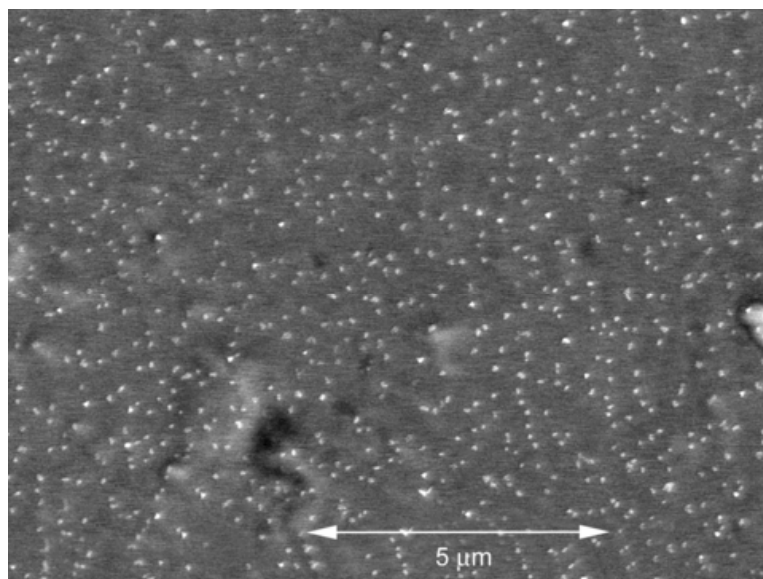


Рис.4.6. СЕМ-зображення тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$.

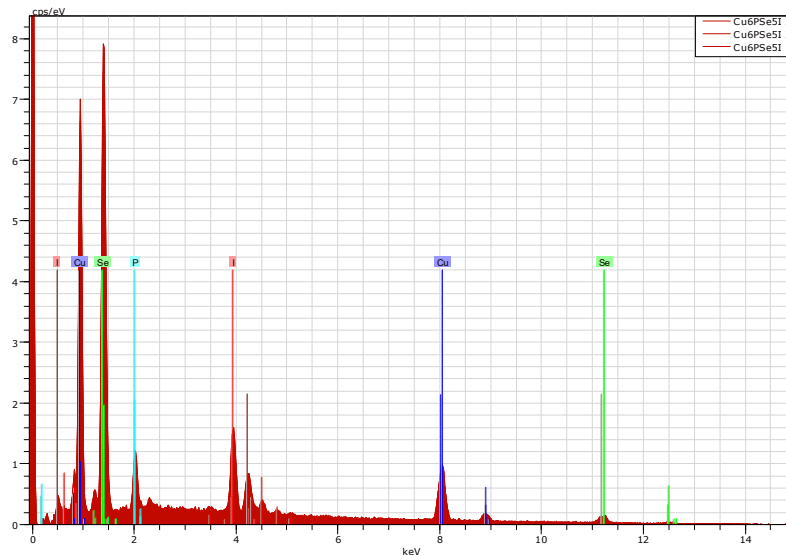


Рис. 4.7. ЕДРС-спектр тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$.

Електричні дослідження показали, що загальна електрична провідність тонкої плівки при $T=295$ К та частоті 1 МГц становить $\sigma=3.9 \times 10^{-3}$ См/см, тоді як електрична провідність монокристала $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ - $\sigma=5.6 \times 10^{-2}$ См/см на частоті 1 кГц [78]. Оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ досліджувалися в роботі [9]. Інтерференційні спектри пропускання тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ при різних температурах в інтервалі 77–300 К представлено на рис. 4.8. Зі зростанням температури спостерігається довгохвильове зміщення короткохвильової частини спектру поглинання (пов'язане з температурною поведінкою краю поглинання) та інтерференційних максимумів. Крім того, на рис.4.8 наведено температурну ізоабсорбційну залежність ширини псевдозаборненої зони E_g^α , визначеної при фіксованому значенню коефіцієнта поглинання $\alpha=4200$ см $^{-1}$. Ніяких аномалій на ізоабсорбційній залежності в температурному інтервалі 77–300 К не виявлено, що є ознакою відсутності ФП в цьому температурному інтервалі.

Спектри краю оптичного поглинання аморфної тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ в інтервалі їх експоненціальної поведінки (рис.4.9), так як і для монокристала $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ [78], описуються правилом Урбаха (3.1). Координати збіжності урбахівського віяла α_0 і E_0 для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ наведено в таблиці 4.1. Також у таблиці 4.1 представлено значення α_0 і E_0 для монокристала $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$.

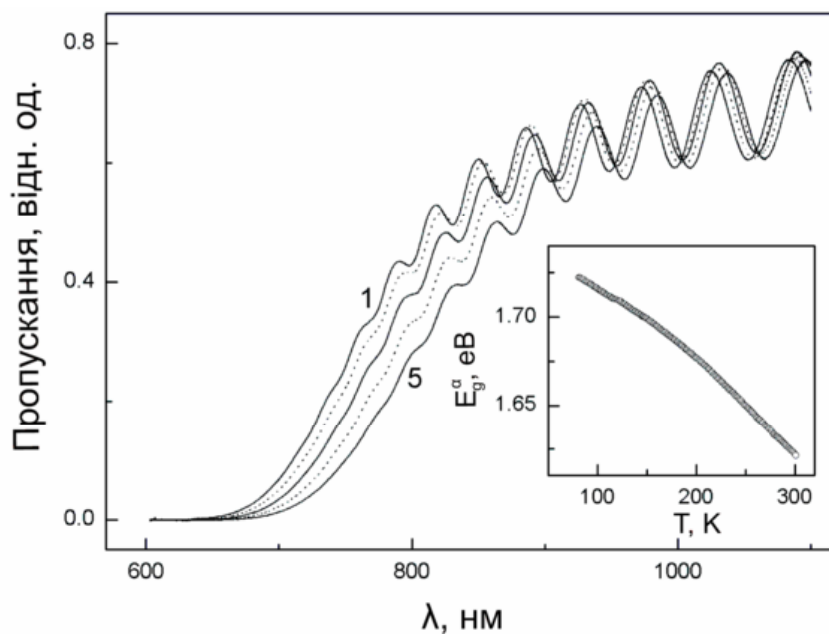


Рис.4.8. Спектри пропускання для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ при різних температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250, (5) 300 К. На вставці наведено температурну залежність E_g^α ($\alpha = 4200 \text{ cm}^{-1}$).

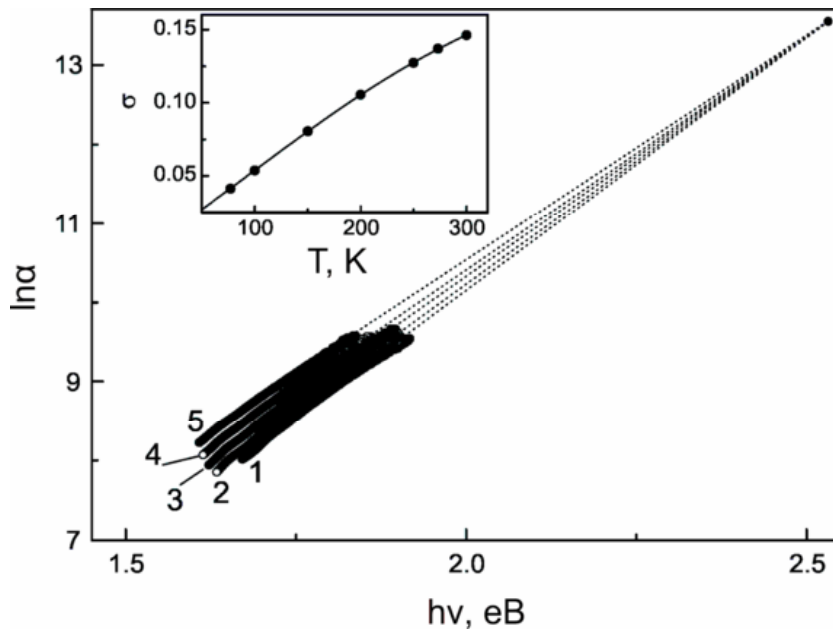


Рис.4.9. Спектри краю поглинання для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ при температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250, (5) 300 К. На вставці наведено температурну залежність параметра крутизни σ краю поглинання.

Таблиця 4.1

Параметри урбахівського краю поглинання та ЕФВ для монокристала $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$

Параметр	Монокристал	Тонка плівка
α_0 (см ⁻¹)	2.78×10^5	7.65×10^5
E_0 (eV)	1.211	2.532
E_g^α (eV)	1.059 ($\alpha = 10^3$ см ⁻¹)	2.053 ($\alpha = 5 \times 10^4$ см ⁻¹)
E_U (meV)	27.1	175.6
σ_0	1.359	0.243
$\hbar\omega_p$ (meV)	60.3	77.6
θ_E (K)	700	900
$(E_U)_0$ (meV)	22.2	156.3
$(E_U)_1$ (meV)	44.1	312.2
$E_g^\alpha(0)$ (eV)	1.089	2.105
S_g^α	4.61	4.11

Температурна залежність урбахівського краю поглинання в тонкій плівці $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ пояснюється електрон-фононою взаємодією (ЕФВ), яка є сильною в цій плівці. Параметри ЕФВ отримано за температурною залежністю параметра крутизни краю поглинання (рис.4.9) з використанням формули Мара (3.2). Значення енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$ та параметра σ_0 , пов'язаного з константою ЕФВ, наведено в таблиці 4.1. Для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ $\sigma_0 < 1$, що є свідченням сильної ЕФВ [107]. Слід зазначити, що в тонкій плівці, у порівнянні з кристалом, ЕФВ є значно посилюється (це відповідає зменшенню параметра σ_0), а енергія ефективного фонона $\hbar\omega_p$, що бере участь у формуванні краю поглинання, збільшується (табл. 4.1).

Для спектральної характеристики урбахівського краю поглинання в тонкій плівці $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ використовуємо значення ширини псевдозабороненої зони E_g^α , визначене при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання $\alpha=5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ (табл. 4.1). Температурні залежності E_g^α та урбахівської енергії E_U для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ наведено на рис.4.10. З'ясовано, що температурні залежності E_g^α та E_U можуть бути описані в рамках моделі Ейнштейна за допомогою співвідношень (3.3) та (3.4). Отримані при цьому параметри $E_g^\alpha(0)$, S_g^α , θ_E , $(E_U)_0$, та $(E_U)_1$ для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ наведено в табл. 4.1, а температурні залежності E_g^α та урбахівської енергії E_U , розраховані за допомогою рівнянь (3.3) і (3.4), представлено на рис.4.10 суцільною та штриховою лініями, відповідно. Крім того, в табл. 4.1 наведені значення параметрів $E_g^\alpha(0)$, S_g^α , θ_E , $(E_U)_0$, та $(E_U)_1$ для кристала $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ [78].

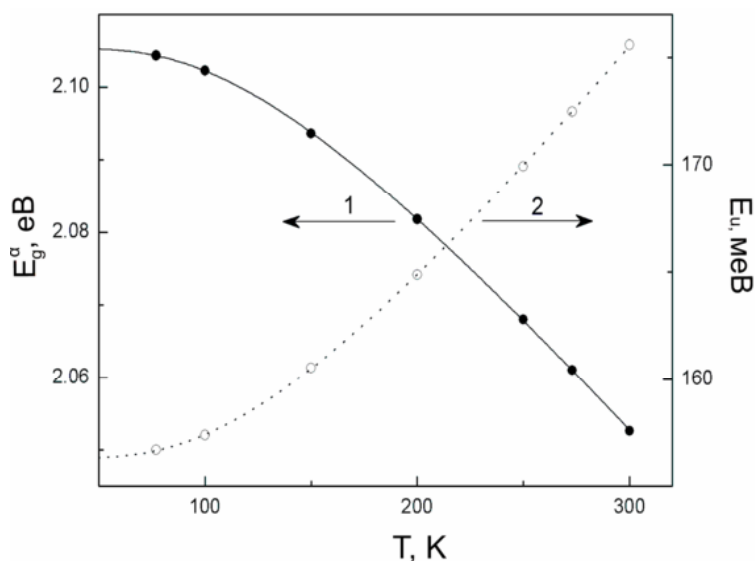


Рис.4.10. Температурна залежність ширини псевдозабороненої зони E_g^α при $\alpha=5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ (1) та урбахівської енергії E_U (2) для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$.

Слід зазначити, що в тонкій плівці $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ спостерігається урбахівська залежність краю поглинання у всьому досліджуваному температурному інтервалі, тоді як в кристалі $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ вона спостерігається окремо в несуперіонній та

суперіонній фазах. Важливою характеристикою урбахівського краю поглинання досліджуваної тонкої плівки є його значна розмитість, яка проявляється у збільшенні урбахівської енергії E_U більш, ніж у 6 разів у порівнянні з кристалом $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$.

У роботі [110] було показано, що ефекти температурного та структурного розупорядкування впливають на форму урбахівського краю поглинання, тобто урбахівська енергія описується формулою

$$E_U = (E_U)_T + (E_U)_X = (E_U)_T + (E_U)_{X,stat} + (E_U)_{X,dyn}, \quad (4.1)$$

де $(E_U)_T$ і $(E_U)_X$ - внески температурного та структурного розупорядкування в E_U , відповідно; $(E_U)_{X,stat}$ та $(E_U)_{X,dyn}$ - внески статичного структурного та динамічного структурного розупорядкування в $(E_U)_X$, відповідно. Слід зазначити, що перший доданок у правій частині рівняння (4.1) відповідає за статичне структурне розупорядкування, а другий – за температурні типи розупорядкування: температурне розупорядкування внаслідок теплових коливань атомів та динамічне структурне розупорядкування за рахунок наявності мобільних іонів в суперіонному провіднику.

Статичне структурне розупорядкування $(E_U)_{X,stat}$ в тонкій плівці $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$, так як і в кристалі $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$, викликане структурними неоднорідностями внаслідок високої концентрації розупорядкованих вакансій міді. Більше того, статичне структурне розупорядкування в тонкій плівці $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$, у порівнянні з кристалом $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$, збільшується за рахунок: (а) відсутності дальнього порядку в розташуванні атомів та розриву хімічних зв'язків; (б) низької щільності упакування атомної структури за рахунок наявності пор; (в) переходу від трьохвимірної об'ємної структури до двовимірної планарної. Таким чином, абсолютне значення внеску статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію для тонкої плівки більш ніж у 7 разів перевищує відповідне значення для кристала, тоді як його відносне значення зростає від 82% у кристалі до 89% в тонкій плівці.

Динамічне структурне розупорядкування $(E_U)_{X, dyn}$ пов'язане з інтенсивним рухом мобільних іонів міді, що беруть участь в іонному транспорті, і є причиною високої електричної провідності, значення яких для кристала $\text{Cu}_6\text{PSe}_3\text{I}$ та тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ наведені вище.

Дисперсійні залежності показника заломлення тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ були розраховані за інтерференційними спектрами пропускання (рис. 4.11). В області пропускання спостерігається слабка дисперсія показника заломлення, тоді як при наближенні до краю оптичного поглинання вона збільшується. Зі збільшенням температури виявлено нелінійне зі згином “вниз” збільшення показника заломлення в тонкій плівці $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$.

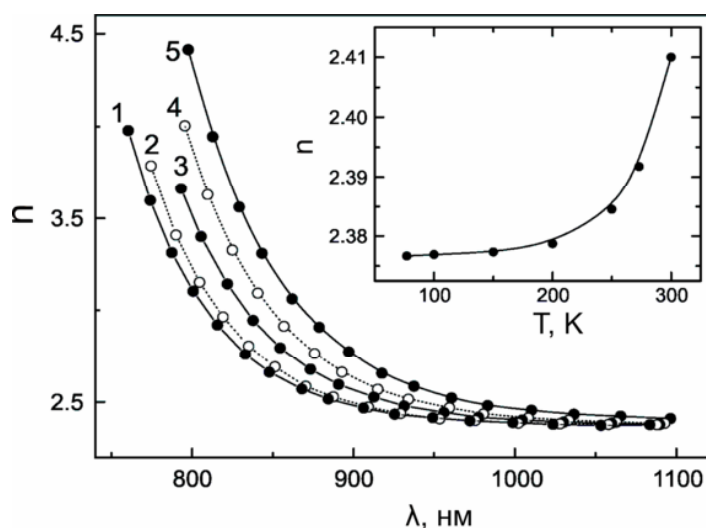


Рис.4.11. Дисперсійні залежності показника заломлення для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ при різних температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250 та (5) 300 К. На вставці наведено температурну залежність показника заломлення.

4.3. Структурні та електричні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Тонкі плівки на основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ були одержані за допомогою методики неактивного радіочастотного магнетронного розпилення, описаної в розділі 2. За допомогою рентгеноструктурних досліджень встановлено, що плівки є аморфними. Структурні дослідження, проведені з використанням СЕМ та ЕДРС

підтвердили формування гомогенної двовимірної структури (рис. 4.12). Хімічний склад тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ було визначено за допомогою ЕДРС (рис.4.13). Таким чином, за допомогою магнетронного напилення була отримана плівка з деяким відхиленням від стехіометричного складу $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, а саме, вона виявилася збідненою на мідь і галоген, з надлишком германію та сірки. Слід зазначити, що на СЕМ-зображеннях (рис.4.12) виявлено утворення у вигляді темних та світлих плям, які в основному збіднені атомами I та збагачені атомами Ge, відповідно. Відпал плівок проводився протягом 24 год при 100°C у вакуумі.

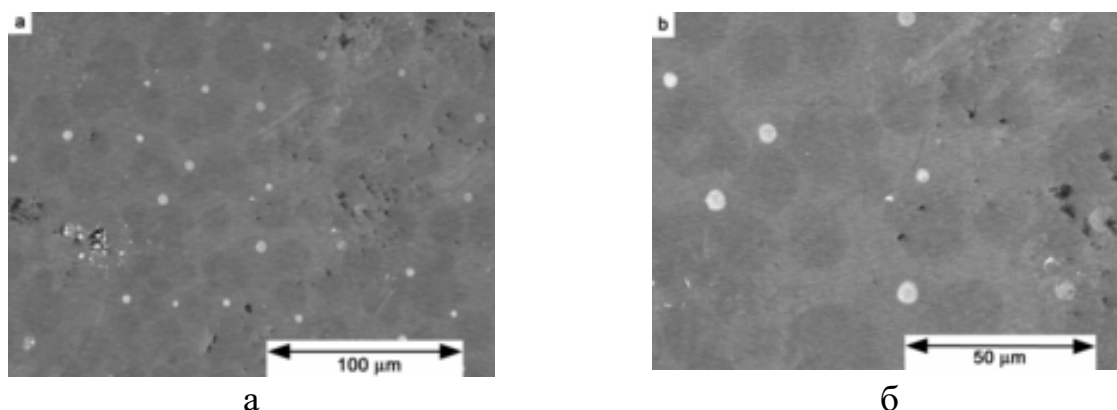


Рис. 4.12. СЕМ-зображення тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при різних масштабах: (а) 100 мкм, (б) 50 мкм.

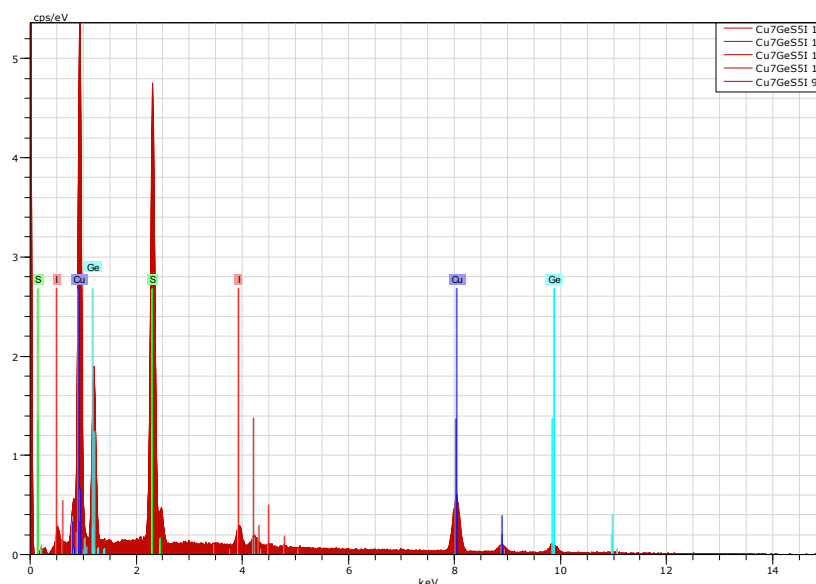


Рис. 4.13. Спектр ЕДРС тонкої плівки на основі $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$.

Електричні дослідження показали, що електрична провідність тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при температурі $T=300$ К складає $\sigma=0.07$ См/м на частоті 1 МГц, тоді як для кристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ вона складає $\sigma=2.9$ См/м [111]. Таким чином, тонка плівка $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ характеризується високим значенням електричної провідності, і може бути використана для розробки мініатюрних твердоелектролітичних батарей та суперконденсаторів нового покоління.

Крім того, тонкі плівки на основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ було напилено методом високоефективного розпилення мішені (HiTUS), описаним у розділі 2. Структурні дослідження, проведені з використанням дифракції рентгенівських променів, показують, що в результаті розпилення були отримані аморфні плівки (рис.4.14).

Структурні дослідження проводилися з використанням СЕМ-методики (рис.4.15), а для визначення хімічного складу тонкої плівки було використано методику ЕДРС. Це, у свою чергу, дозволило визначити хімічну формулу тонкої плівки - $\text{Cu}_{5.9}\text{Ge}_{2.6}\text{S}_{5.3}\text{I}_{0.2}$.

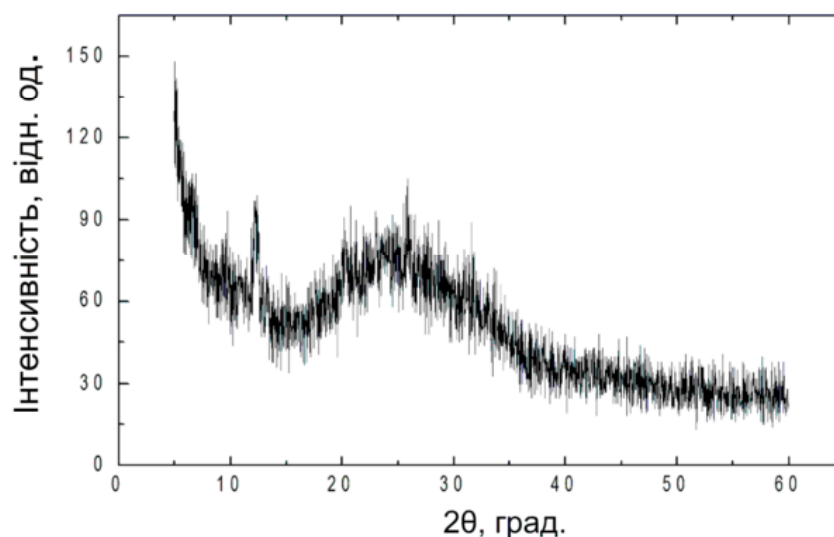


Рис.4.14. Спектр рентгенівської дифракції тонкої плівки $\text{Cu}_{5.9}\text{Ge}_{2.6}\text{S}_{5.3}\text{I}_{0.2}$.

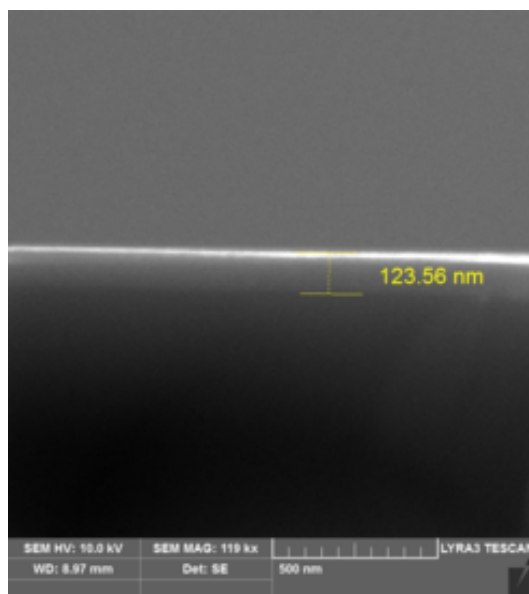


Рис.4.15. СЕМ-зображення тонкої плівки $\text{Cu}_{5.9}\text{Ge}_{2.6}\text{S}_{5.3}\text{I}_{0.2}$.

Таким чином, плівки $\text{Cu}_{5.9}\text{Ge}_{2.6}\text{S}_{5.3}\text{I}_{0.2}$ виявилися нестехіометричними, з явним надлишком германію та збідненими на мідь та особливо на галоген. Для визначення оптичних констант тонких плівок було використано спектральний еліпсометр J.A. Woollam M-2000V.

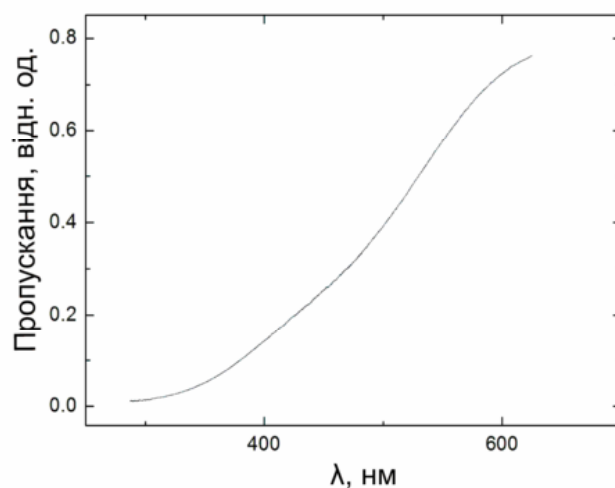


Рис.4.16. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання при кімнатній температурі для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.9}\text{Ge}_{2.6}\text{S}_{5.3}\text{I}_{0.2}$.

При $\lambda = 400$ нм показник заломлення для тонкої плівки складає 3.475, а коефіцієнт екстинкції – 0.426.

4.4. Оптичні властивості свіженапилених та відпалених тонких плівок на основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Спектри оптичного пропускання при різних температурах в інтервалі 77-300 К свіженапиленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ наведено на рис.4.17. Зі збільшенням температури спостерігається довгохвильове зміщення короткохвильової частини спектру пропускання та інтерференційних максимумів. Для відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ спостерігається подібна температурна поведінка спектрів пропускання.

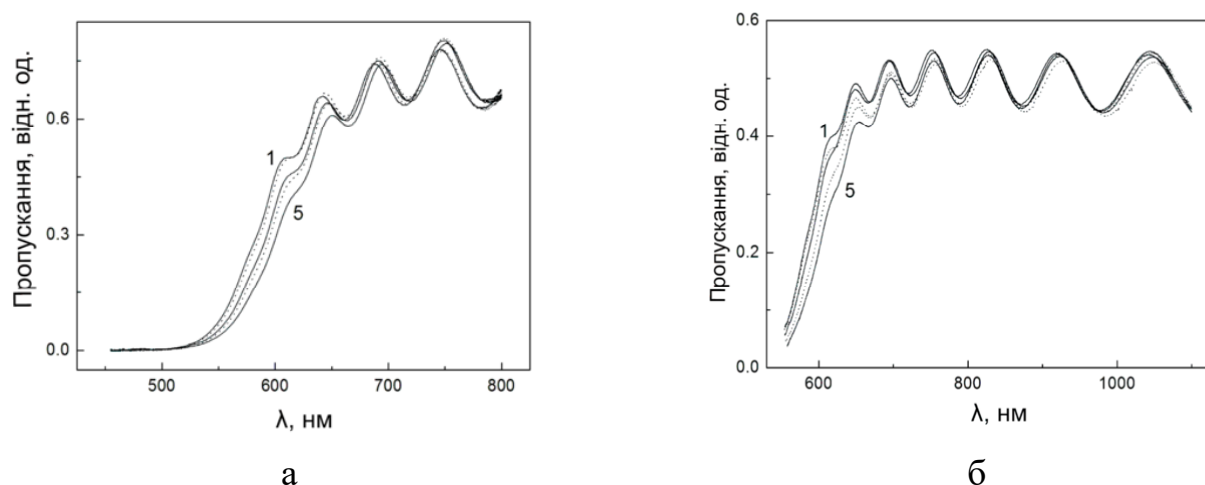


Рис.4.17. Спектри оптичного пропускання свіженапиленої (а) та відпаленої (б) тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при різних температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250 та (5) 300 К.

На рис.4.18 представлено спектральні залежності коефіцієнта поглинання при різних температурах в інтервалі 77-300 К для свіженапиленої та відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$. Встановлено, що край оптичного поглинання як для свіженапиленої, так і для відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ в інтервалі експоненціальної поведінки описується правилом Урбаха (3.1)

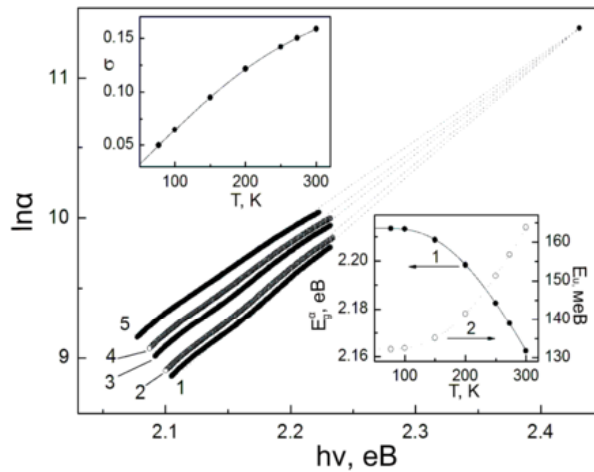
Константи α_0 та E_0 для свіженапиленої та відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ наведено в таблиці 4.2. Для порівняння, в таблиці 4.2 наведено відповідні параметри для кристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

Нагадаємо, що експоненціальна форма краю поглинання зазвичай пояснюється екситон (електрон)-фононою взаємодією (ЕФВ) [106]. Урбахівська

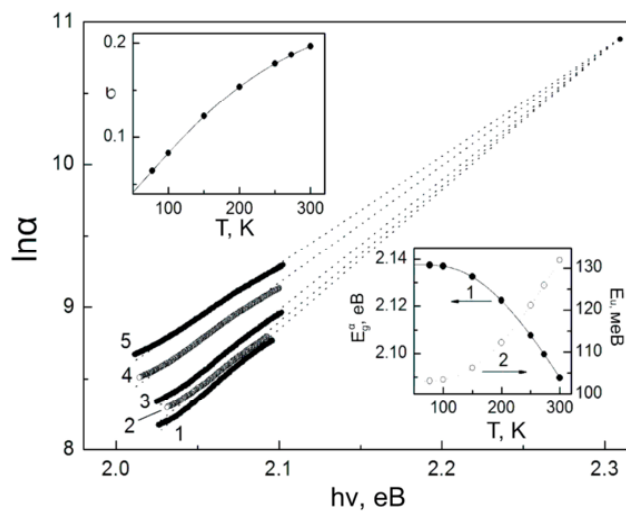
енергія $E_U(T)$ пов'язана з параметром крутизни урбахівського краю поглинання як $E_U(T) = kT/\sigma(T)$, де k – константа Больцмана. На вставках до рис.4.18 показано, що для свіжонапиленої та відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ у всьому досліджуваному температурному інтервалі залежність $\sigma(T)$ описується співвідношенням Мара (3.2). Виявилось, що для свіжонапиленої та відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ $\sigma_0 < 1$, що є показником сильної ЕФВ [107]. Значення енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$, який бере участь у формуванні краю поглинання, та значення параметра σ_0 наведено в таблиці 4.2. Виявлено, що відпал призводить до значного послаблення ЕФВ (зростання параметру σ_0) та зменшення значення енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$.

Для характеристики спектрального положення краю поглинання було використано такий параметр як ширина псевдозабороненої зони E_g^α ($\alpha=10^4 \text{ см}^{-1}$) для тонких плівок (таблиця 4.2). Для кристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ значення E_g^α визначалося при $\alpha=10^3 \text{ см}^{-1}$. Температурні залежності величини E_g^α та урбахівської енергії E_U для свіжонапиленої та відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ показано на вставках до рис.4.18.

Встановлено, що для свіжонапиленої та відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ температурні залежності величини E_g^α та урбахівської енергії E_U добре описуються в рамках моделі Ейнштейна співвідношеннями (3.3) та (3.4). Отримані при цьому параметри $E_g^\alpha(0)$, S_g^α , θ_E , $(E_U)_0$, та $(E_U)_1$ для свіжонапиленої та відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ наведено в таблиці 4.2. Розраховані за допомогою (3.3) та (3.4) температурні залежності E_g^α та урбахівської енергії E_U наведено на вставках до рис.4.18 суцільними та пунктирними лініями, відповідно. Слід зазначити, що значення E_g^α та E_U зменшуються при відпалі. Зменшення урбахівської енергії E_U є показником процесів упорядкування у відпаленій плівці. Крім того, в таблиці 4.2 наведено перераховані вище параметри для монокристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$.



а



б

Рис.4.18. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання свіжонапиленої (а) та відпаленої (б) тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250 та (5) 300 K. На вставках наведено температурні залежності параметра крутизни σ , E_g^α ($\alpha=10^4 \text{ cm}^{-1}$) (1) та E_U (2).

Виявлено, що оптичні спектри краю поглинання досліджуваних плівок є сильно розмитими і характеризуються «витягнутим» урбахівським віялом, внаслідок високих значень урбахівської енергії E_U (таблиця 4.2). Розмитий край поглинання та вигляд урбахівської залежності пояснюється різними типами розупорядкування [108], а урбахівська енергія E_U описується співвідношенням

(4.1). Нагадаємо, що структурне розупорядкування $(E_U)_X$ в суперіонних провідниках складається з внесків статичного структурного розупорядкування $(E_U)_{X,stat}$ та динамічного структурного розупорядкування $(E_U)_{X,dyn}$. Для оцінки вкладу різних типів розупорядкування в урбахівську енергію E_U нами була використана процедура, яка описана в [112]. Таким чином, внесок статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію свіжонапиленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ становить 80.7%. Виявлено, що відпал призводить до зменшення абсолютних та відносних внесків статичного розупорядкування в урбахівську енергію E_U , що є ознакою структурного упорядкування.

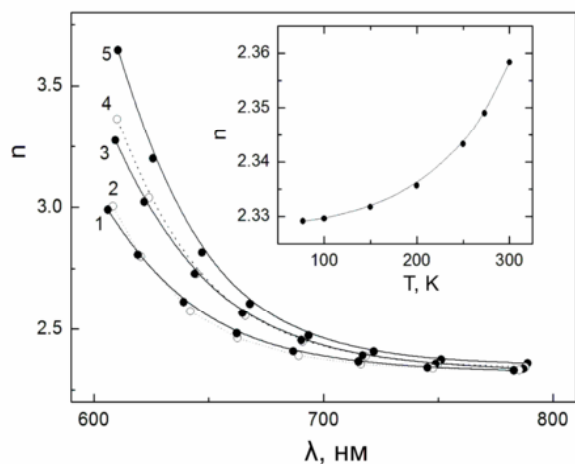
Таблиця 4.2

Параметри урбахівського краю поглинання та ЕФВ для монокристала $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$

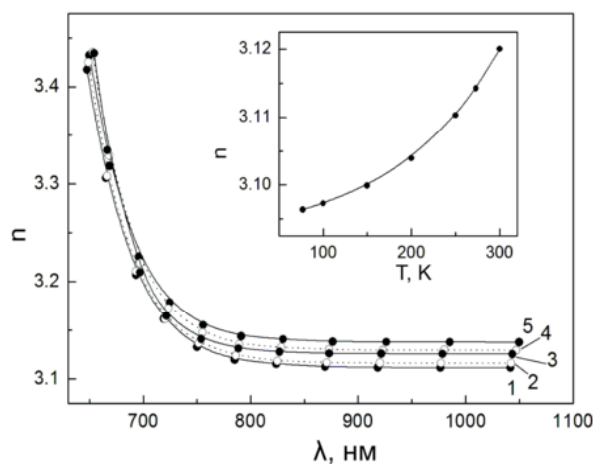
Параметр	Свіжонапилена плівка	Відпалена плівка	Кристал
E_g^α (300K), eV	2.162	2.090	2.125
E_U (300K), meV	163.8	131.9	35.0
α_0 , cm^{-1}	5.18×10^4	5.31×10^4	1.1×10^6
E_0 , eV	2.431	2.310	2.371
σ_0	0.223	0.265	0.81
$\hbar\omega_p$, meV	59.3	54.6	28.7
θ_E , K	688	634	333
$(E_U)_0$, meV	132.2	103.1	17.8
$(E_U)_1$, meV	281.4	210.0	35.1
$E_g^\alpha(0)$, eV	2.213	2.138	2.247
S_g^α	7.67	6.36	8.5

Дисперсійні залежності показника заломлення свіжонапиленої та відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ (рис. 4.19) були отримані з інтерференційних спектрів пропускання. В області пропускання спостерігається слабка дисперсія показника заломлення і збільшується при наближенні до краю оптичного

поглинання. Зі збільшенням температури спостерігається нелінійне зі згином “вниз” збільшення показника заломлення свіжонапиленої та відпаленої тонкої плівки на основі сполуки $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$. Крім того, відпал призводить до збільшення показника заломлення від 2.360 до 3.120 при $\lambda=1 \mu\text{m}$.



а



б

Рис.4.19. Дисперсійні залежності показників заломлення свіжонапиленої (а) та відпаленої (б) тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при різних температурах: (1) 77, (2) 150, (3) 200, (4) 250 та (5) 300 К. На вставках наведено температурні залежності показників заломлення.

ВИСНОВКИ ДО РОДІЛУ 4

1. Методом високоефективного розпилення мішені (HiTUS) отримано тонкі плівки на основі сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$. Тонкі плівки хімічного складу $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$ виявилися аморфними з кристалічними включеннями. За допомогою методики СЕМ виявлено, що тонка плівка $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$ представляє собою періодичну систему наностовчиків діаметром 100 нм та висотою 1 мкм, відстань між якими складає 10-100 нм. Ця система нагадує “ліс”, корені дерев якого сильно чіпляються до поверхні підкладинки, а їх крони формують нерівну “горбисту” поверхню плівки.

2. 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 $T=300\text{K}$, складає 4.0×10^{-4} См/м, тоді як для монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ - 1.2×10^{-3} См/м. За допомогою спектральної еліпсометрії одержано дисперсійні залежності показника заломлення n та коефіцієнта екстинкції k в 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.

3. Тонкі плівки на основі сполуки $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ отримано методом неактивного радіочастотного магнетронного напилення. Рентгено-структурні 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 $T=295\text{ K}$ та частоті 1 МГц складає 3.9×10^{-3} С/см, тоді як монокристала $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ вона дорівнює 5.6×10^{-2} С/см на частоті 1 кГц.

4. Спектри оптичного пропускання тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ досліджено 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 $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$.

5. Тонкі плівки на основі сполуки $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ отримано методами нереактивного радіочастотного магнетронного напилення та методом високоефективного розпилення мішені (HiTUS). Структурні дослідження, проведені для обох плівок, підтвердили формування квазідвовимірної гомогенної аморфної структури. Отримана магнетронним напиленням тонка плівка складу $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ виявилася більш близькою до стехіометричного складу ніж тонка плівка $\text{Cu}_{5.9}\text{Ge}_{2.6}\text{S}_{5.3}\text{I}_{0.2}$, одержана методом HiTUS. Порівняльний аналіз показав, що значення ширини псевдозабороненої зони E_g^α ($\alpha=5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 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).

6. Встановлено, що у тонкій плівці $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ у порівнянні з кристалом $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ спостерігається суттєве розмиття урбахівського краю поглинання, значне збільшення урбахівської енергії E_U (більш, ніж у чотири рази), посилення ЕФВ (зменшення параметра σ_0 більш, ніж у три рази) та збільшення енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$, а також збільшення відносного внеску статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію E_U від 50.9% до 80.7%.

7. Проведені 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 приводить до значного послаблення ЕФВ (зростання параметру σ_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, викликане відпалом зменшення урбахівської енергії, пояснюється процесами упорядкування у відпаленій плівці. Таким чином, відпал приводить до потемніння плівки, її упорядкування та ущільнення.

РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ЗОВНІШНИХ ЧИННИКІВ 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 $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

5.1. Вплив температурного відпалу на оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Даний параграф присвячений вивченню структурного розупорядкування в аморфних тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, які зазнали температурного відпалу [1]. Відпал плівок проводився у вакуумі протягом 1 години при температурах 50°C та 100°C .

На рис.5.1 наведено спектри пропускання свіжонапиленої та відпаленої при 50°C і 100°C тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$. Видно, що з відпалом відбувається розмиття високоенергетичної частини спектрів пропускання, а також розширення, зміщення та зменшення інтенсивності в максимумах інтерференції. Результати температурних досліджень спектрів пропускання, проведених в інтервалі 77–300 К, проілюстровані на прикладі тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$, відпаленої при 100°C (рис.5.2). Вони свідчать про довгохвильове зміщення високоенергетичної частини спектрів пропускання, яке узгоджується з температурною поведінкою краю оптичного поглинання, та інтерференційних максимумів, для яких спостерігається зменшення пропускання в максимумах.

Аналіз спектрів поглинання відпаленої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$ показав, що край оптичного поглинання в області його експоненціальної поведінки, подібно до монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, описується правилом Урбаха (3.1). Такі основні параметри урбахівської закономірності як урбахівська енергія, параметр нахилу краю поглинання та координати збіжності урбахівського “віяла” наведені в табл.5.1.

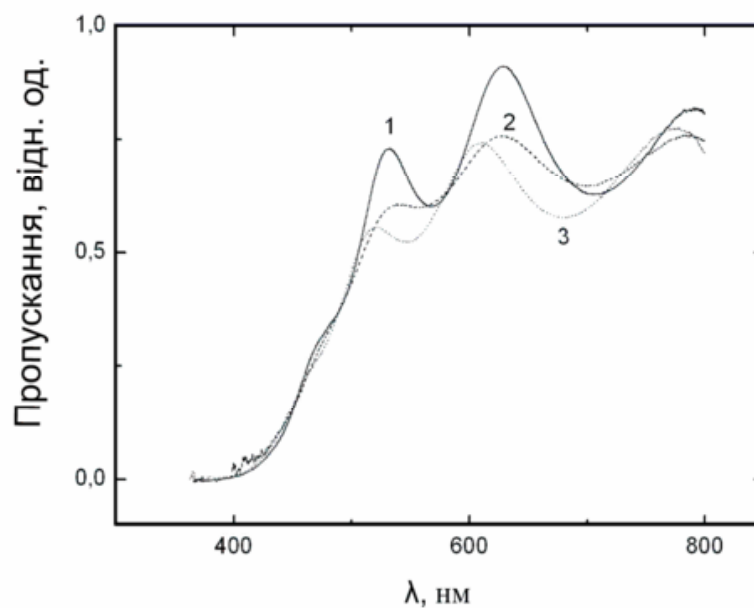


Рис.5.1. Спектри пропускання при температурі 300 К для свіжонапиленої (1) та відпаленої при 50 °С (2) і 100 °С (3) тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$.

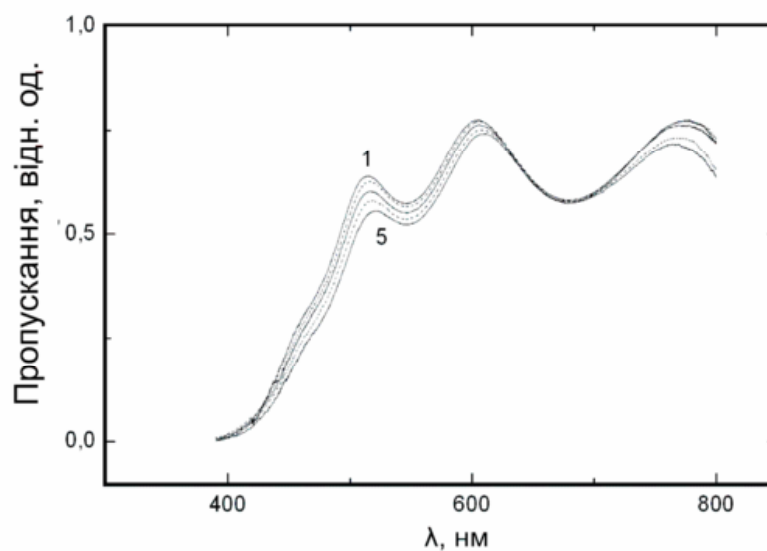


Рис.5.2. Спектри пропускання відпаленої при 100 °С тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$ при різних температурах: (1)100, (2) 150, (3) 200, (4) 250, (5) 300 К.

Таблиця 5.1

Параметри урбахівського краю поглинання та ЕФВ свіжоонапиленої
та відпаленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$

Тонка плівка	Свіжоонапилена	Відпалена при 50°C	Відпалена при 100°C
α_0, cm^{-1}	2.07×10^5	1.91×10^5	2.15×10^5
E_0, eV	3.152	3.249	3.297
E_g^*, eV	2.008	1.801	1.764
E_U, meV	217.5	273.4	284.6
σ_0	0.177	0.147	0.143
$\hbar\omega_p, \text{meV}$	65.8	70.6	72.3
θ_E, K	764	819	839
$(E_u)_0, \text{meV}$	185.9	239.9	252.2
$(E_u)_1, \text{meV}$	377.4	476.9	504.3
$E_g^*(0), \text{eV}$	2.163	2.001	1.922
S_g^*	28.6	40.7	34.1

Типові спектри краю оптичного поглинання для інтервалу температур 77–300 К проілюстровані на прикладі тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$, відпаленої при 50°C (рис.5.3). Слід зазначити, що ширина оптичної псевдощілини E_g^* , визначена як спектральне положення краю поглинання при значенні коефіцієнта поглинання $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$, при відпалі зменшується, тоді як урбахівська енергія E_U зростає на 31%. Температурну поведінку урбахівського краю поглинання в тонкій плівці $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$, можна пояснити електрон-фононою взаємодією (ЕФВ). Параметри ЕФВ визначалися по температурній залежності параметра σ (рис.5.3) за формулою Мара (3.2). Для свіжоонапилених та відпалених плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ, $\sigma_0 < 1$, що є свідченням сильної ЕФВ [107].

Встановлено, що з відпалом ЕФВ посилюється (параметр σ_0 зменшується), а енергія ефективного фонона $\hbar\omega_p$ збільшується (табл.5. 1).

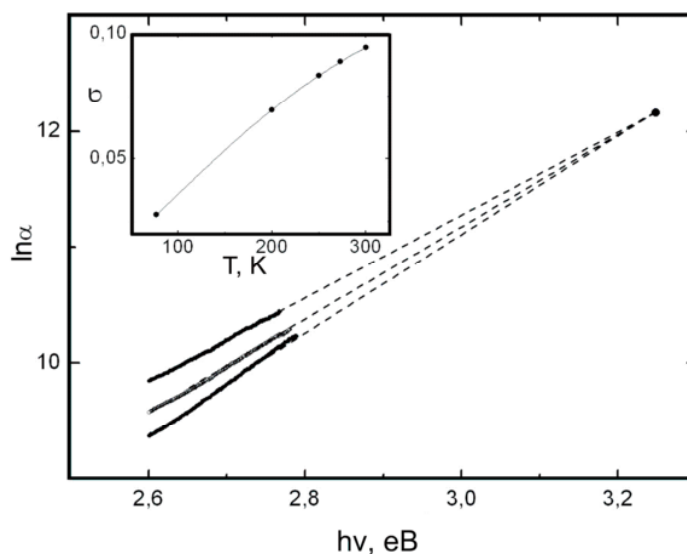


Рис. 5.3. Спектри краю поглинання відпаленої при 500°C тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$ при різних температурах: (1) 77, (2) 200, (3) 300 К. На вставці наведено температурну залежність параметра σ .

Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* та урбахівської енергії E_U для тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$, відпаленої при 500°C, наведено на рис. 5.4. Показано, що температурні залежності E_g^* та E_U добре описується в рамках моделі Ейнштейна за допомогою співвідношень (3.3) та (3.4). Отримані при описі залежностей $E_g^*(T)$ та $E_U(T)$ параметри у співвідношеннях Ейнштейна (3.3) та (3.4) для тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$ наведено в табл. 5.1.

В роботі [110] показано, що урбахівська поведінка краю поглинання та його форма визначаються впливом структурного та температурно-залежних типів розупорядкування. Нагадаємо, що в свіжонапиленій тонкій плівці $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$ абсолютне значення внеску статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію більш, ніж у 19 разів перевищує аналогічне значення для монокристала, а його відносне значення зростає від 49.7% в монокристалі до

85.5% у тонкій плівці [113]. З відпалом відносний внесок статичного структурного розупорядкування зростає до 88.6%.

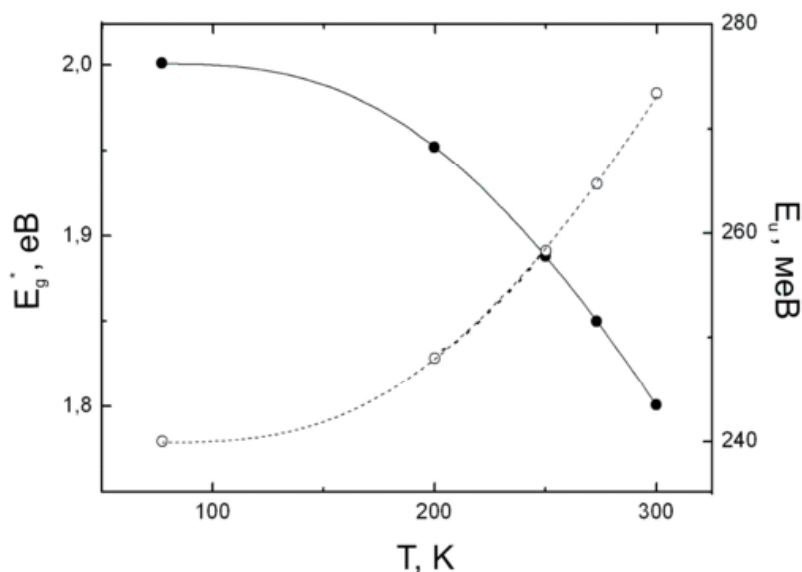


Рис. 5.4. Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (1) та урбахівської енергії E_U (2) для відпаленої при 500°C плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$.

На основі інтерференційних спектрів пропускання були розраховані дисперсійні залежності показників заломлення тонких плівок $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$ у спектральному інтервалі 450–750 нм. На рис.5.5 проілюстровано типові дисперсійні залежності показника заломлення в інтервалі температур 77–300 К для свіжоонапиленої тонкої плівки. Встановлено зростання дисперсії показника заломлення у короткохвильовій області, а також збільшення величини показника заломлення з підвищенням температури (рис.5.6).

Відпал приводить до збільшення показника заломлення у відпаленій при 1000°C плівці по відношенню до свіжоонапиленої на 6%. Виявлене збільшення показника заломлення при відпалі добре узгоджується зі зменшенням ширини оптичної псевдощілини в досліджуваній тонкій плівці (табл.5.1).

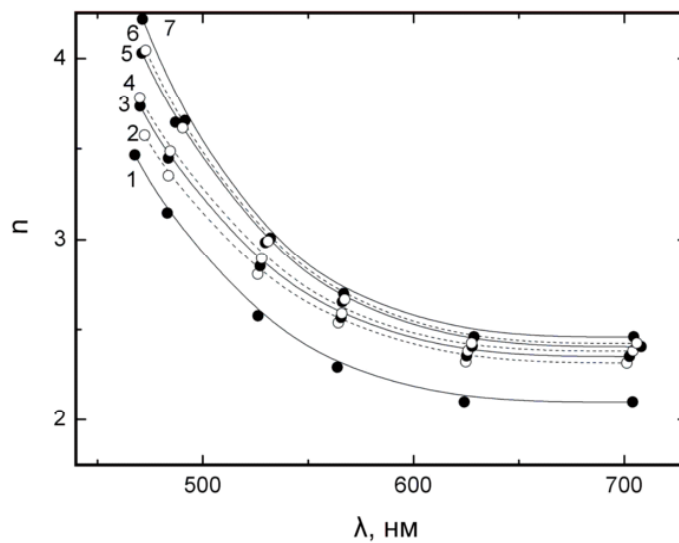


Рис. 5.5. Дисперсійні залежності показника заломлення для свіжонапиленої тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$ при різних температурах: (1) 77, (2) 100, (3) 150, (4) 200, (5) 250, (6) 273, (7) 300 К.

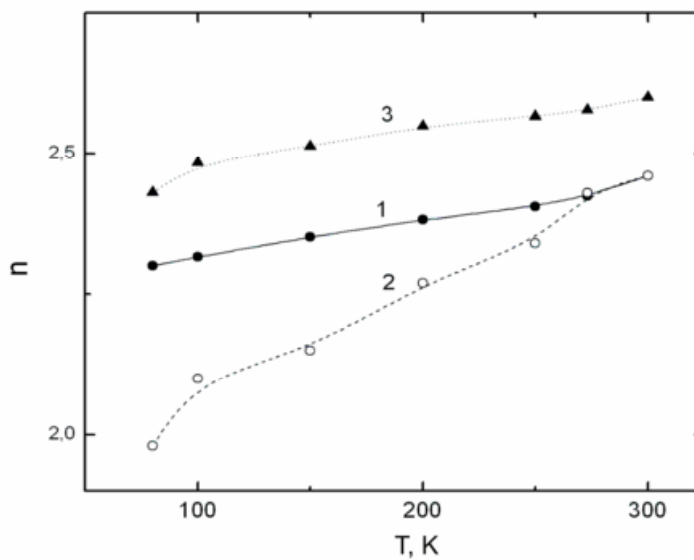
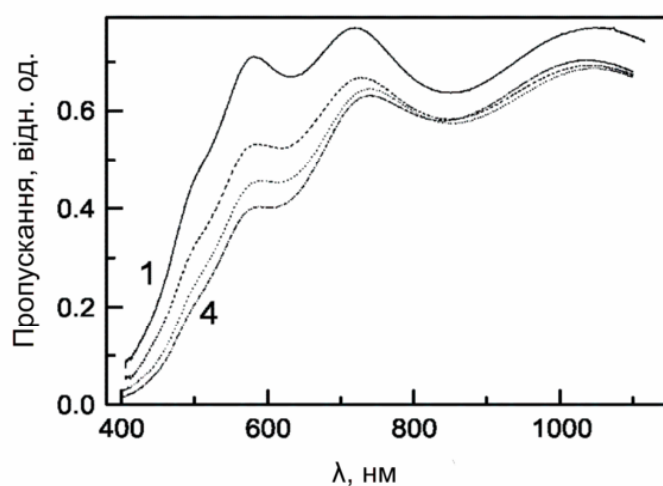


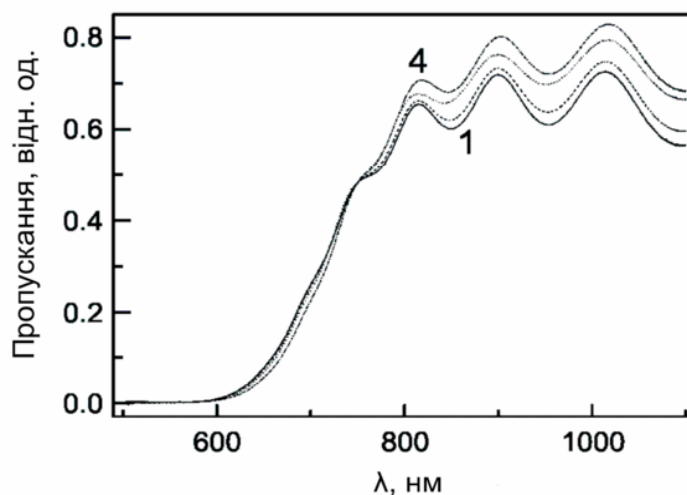
Рис.5.6. Температурні залежності показника заломлення для свіжонапиленої (1) та відпаленої при 50 °С (2) і 100 °С (3) тонкої плівки $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.0}\text{S}_{4.6}\text{I}_{1.0}$.

5.2. Вплив опромінювання на оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

5.2.1. Дослідження впливу рентгенівського випромінювання проводилося при різних інтервалах часу експозиції (30, 60 та 120 хв) проводилося в роботах [10, 12]. На рис. 5.7 представлено спектри оптичного пропускання при різних часових інтервалах опромінення для досліджуваних 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 $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ при кімнатній температурі. Зі збільшенням часу опромінення спостерігається довгохвильове зміщення короткохвильової частини спектру пропускання.



а



б

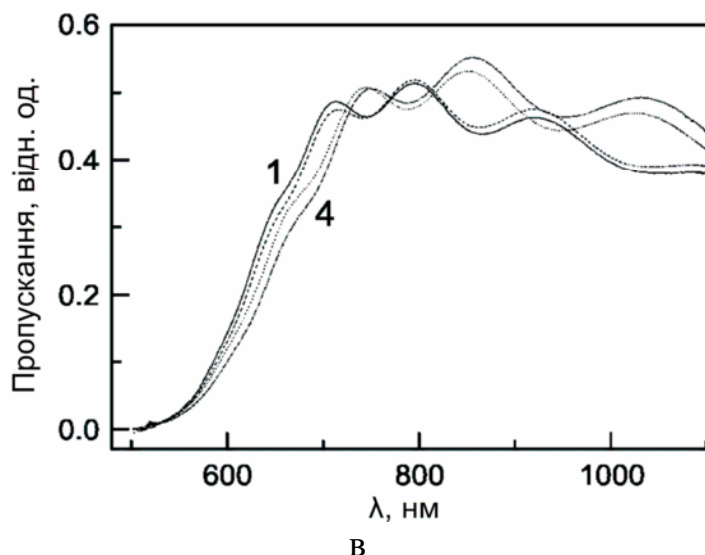
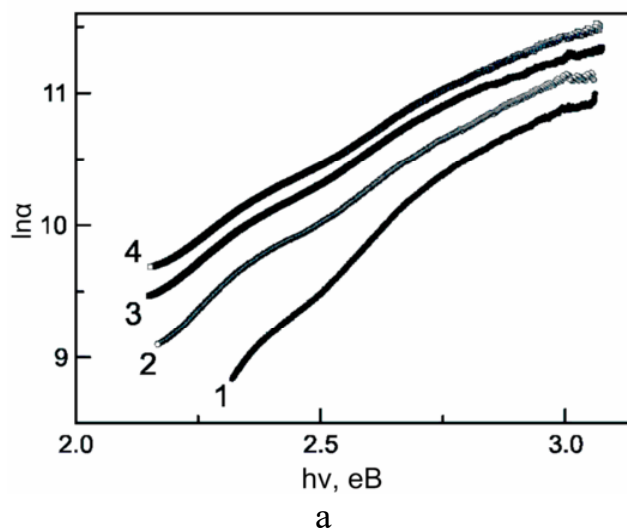


Рис.5.7. Спектри оптичного пропускання неопромінених (1) та опромінених рентгенівським опроміненням тонких плівок $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$ (а), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (б) та $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ (в) при різних часах опромінення: 30 (2), 90 (3) та 210 (4) хв.

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання при різних часах опромінення для 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 $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ наведено на рис. 5.8. В опромінених тонких плівках спостерігається експоненціальна поведінка краю оптичного поглинання. Слід зазначити, що при збільшенні часу опромінення в тонких плівках спостерігається зміщення краю оптичного поглинання у низькоенергетичну область.



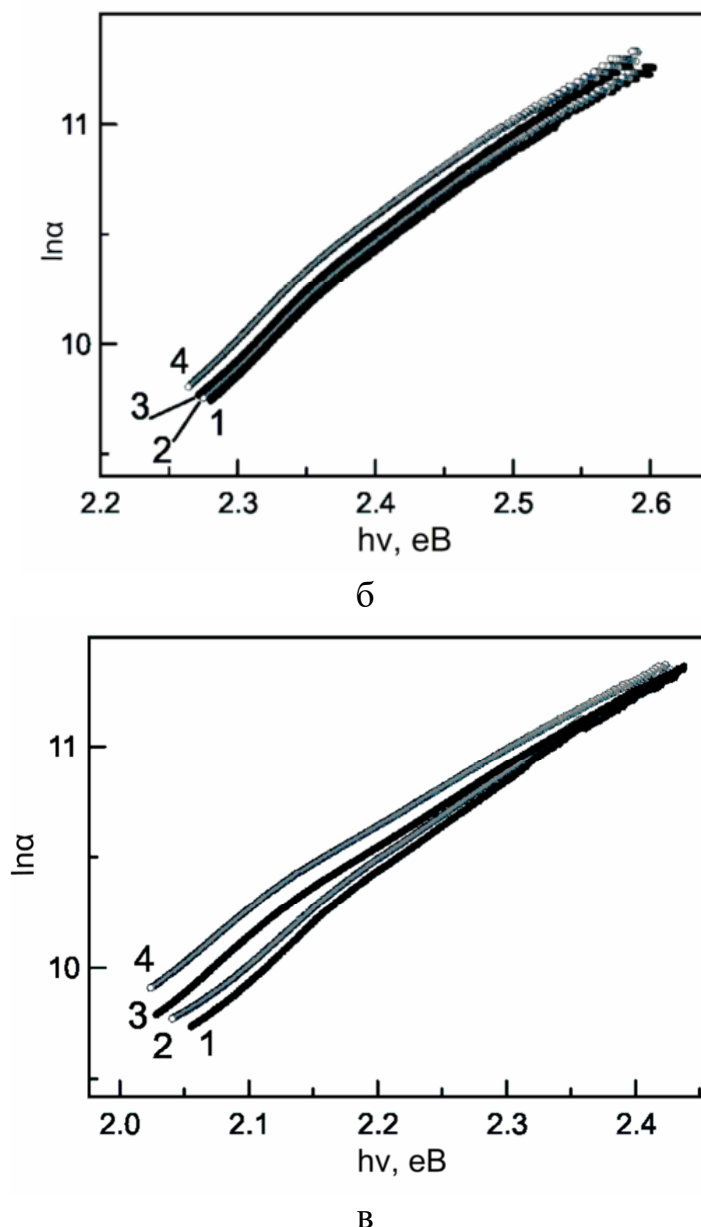
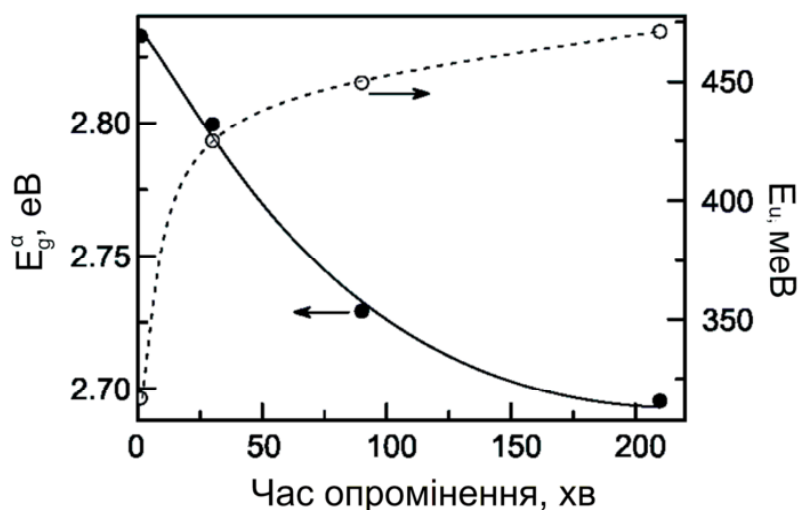


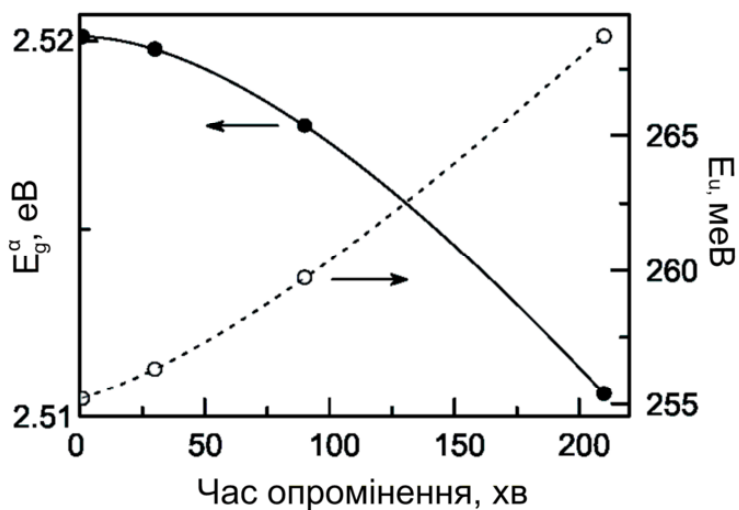
Рис.5.8. Спектри краю поглинання неопромінених (1) та опромінених рентгенівським випромінюванням тонких плівок $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$ (а), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (б) та $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ (в) при різних часах опромінення: 30 (2), 90 (3) та 210 (4) хв.

Встановлено (див. табл. 5.2), що зі збільшенням часу опромінення зміна краю оптичного поглинання призводить до зменшення ширини псевдозабороненої зони E_g^α ($\alpha=10^4 \text{ см}^{-1}$) та збільшення величини E_U (для $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$ з 2.835 до 2.655 eV (на 0.18 eV або 6.3%) та з 249 до 404 meV (на 155 meV або 62.3%), відповідно; для $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ з 2.190 до 2.181 eV (на 0.009 eV або 0.4%) та з 215 до 228 meV (на 13 meV або 6.1%), відповідно; для

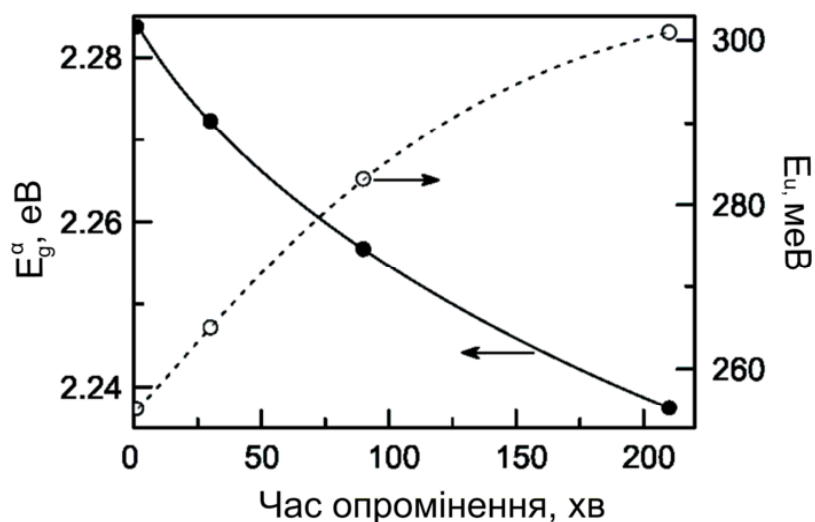
$\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ з 2.344 до 2.298 eV (на 0.046 eV або 2.0%) та з 239 до 291 meV (на 52 meV або 21.8%), відповідно). Величини E_g^α та E_U для опромінених тонких плівок $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$, $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ та $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ в залежності від часу опромінення наведено на рис. 5.9. Слід зазначити, що збільшення урбахівської енергії E_U є ознакою збільшення структурного розупорядкування внаслідок рентгенівського опромінення.



а



б



в

Рис.5.9. Залежності ширини псевдозаборонової зони E_g^α ($\alpha=10^4 \text{ см}^{-1}$) та урбахівської енергії E_U від часу рентгенівського опромінення для тонких плівок $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$ (а), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (б) та $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ (в).

Дисперсійні залежності показника заломлення для опромінених рентгенівським опроміненням 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 $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ при різних часах опромінення наведено на рис. 5.10. В області пропускання спостерігається слабка дисперсія показника заломлення для опромінених 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 $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$, тоді як при наближенні до краю поглинання вона збільшується. Зі збільшенням часу опромінення помітне нелінійне збільшення показника заломлення опромінених 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 $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$. Рентгенівське опромінення приводить до збільшення показника заломлення від 2.443 до 2.461 (на 0.018 або 0.7%) для $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$, з 2.380 до 2.386 (на 0.006 або 0.3%) для $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ та з 2.701 до 2.772 (на 0.071 або 2.6%) для $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ при $\lambda=1$ мкм.

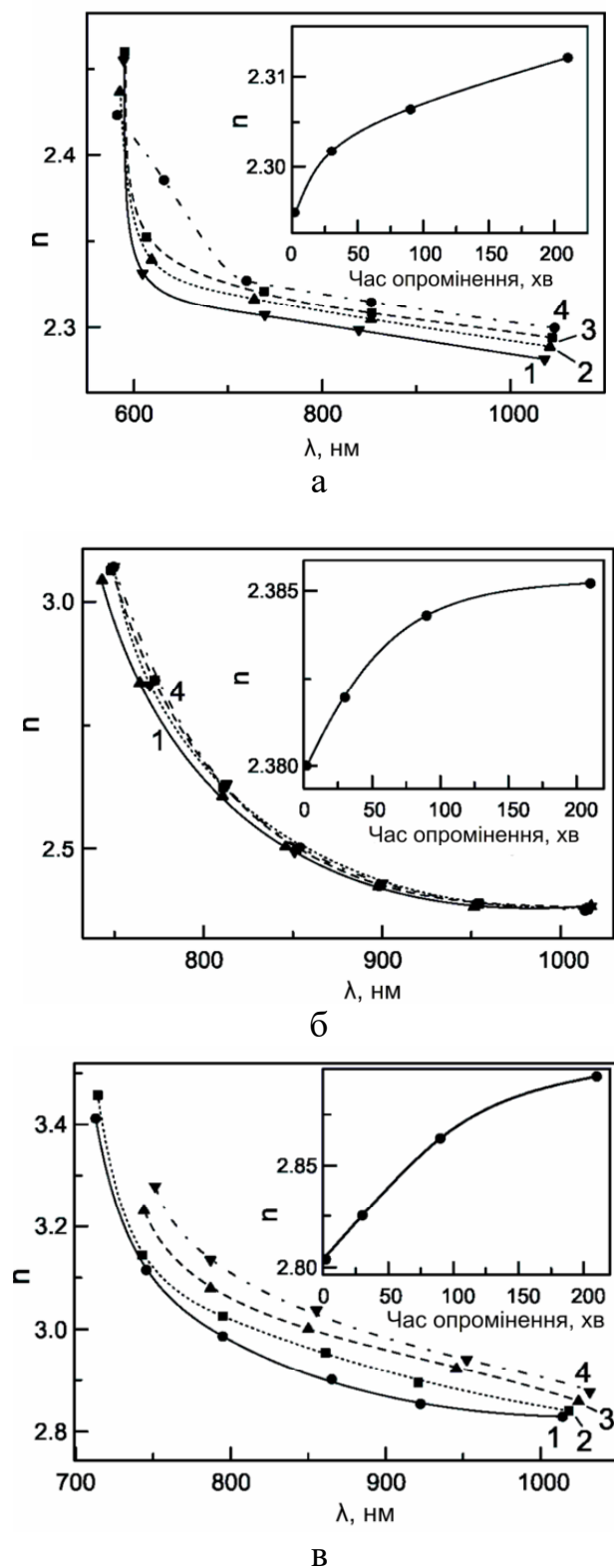


Рис.5.10. Дисперсійні залежності показника заломлення для неопромінених (1) та опромінених рентгенівським випромінюванням тонких плівок $\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$ (а), $\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$ (б) та $\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$ (в) при різних часах опромінення: 30 (2), 90 (3) та 210 (4) хв. На вставках наведено залежності показника заломлення від часу рентгенівського опромінення.

Таблиця 5.2.

Оптичні параметри неопромінених та опромінених рентгенівським
випромінюванням тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Час опромінення, хв	0	30	90	210
$\text{Cu}_{5.6}\text{P}_{1.7}\text{S}_{4.9}\text{I}_{0.8}$				
n	2.443	2.450	2.455	2.461
E_g^a (eV)	2.835	2.792	2.699	2.655
E_U (meV)	249	358	382	404
$\text{Cu}_{6.4}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.9}$				
n	2.380	2.382	2.384	2.386
E_g^a (eV)	2.190	2.190	2.188	2.181
E_U (meV)	215	216	219	228
$\text{Cu}_{8.0}\text{P}_{0.7}\text{S}_{3.6}\text{I}_{0.7}$				
n	2.701	2.718	2.748	2.772
E_g^a (eV)	2.344	2.332	2.317	2.298
E_U (meV)	239	250	271	291

Слід зазначити, що подібні дослідження оптичних властивостей опромінених тонких плівок As_2S_3 проводилися в роботі [114]. Показано, що результатом рентгенівського опромінення є збільшення показника заломлення та зменшення товщини плівки (зростання щільності). Це підтверджує те, що зміни показника заломлення залежать в основному від щільності плівок, що впливає з рівняння Клазіуса-Мозотті.

5.2.2. Розглянемо результати оптичних досліджень опромінених електронами тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Численні результати подібних досліджень для різних типів подібних тонких плівок наведено в роботах [115-122]. Опромінення

проводилося електронними пучками різної енергії, починаючи від електронів високої енергії [116-119] до м'яких (25 кеВ) [120] та ультрам'яких (2-4.5 кеВ) [121] електронних пучків. У роботі [122] описані дослідження впливу електронного опромінення на властивості тонких плівок ZnS. Багато авторів [116-119] для характеристики дози електронного опромінення використовують одиницю вимірювання Gy, тоді як інші використовують величину електронного флуенсу. Ми будемо користуватися величиною електронного флуенса для характеристики дози опромінення, що є більш адекватним для тонких плівок, у порівнянні з дозами експозиції, що характеризують дозу, поглинуту об'ємом речовини, особливо у випадку електронів високих енергій, що мають велику глибину проникнення.

У роботах [115, 118, 119] показано, що внаслідок електронного опромінення спостерігаються значні структурні зміни (формування нанокристалів). У роботах [119, 121] показано, що зі збільшенням дози електронного опромінення спостерігається зростання електричної провідності. Зменшення величини ширини забороненої зони під впливом електронного опромінення виявлено у роботі [122].

Дослідження впливу електронного випромінювання на оптичні властивості тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$ проводилося в роботах [14]. На рис. 5.11 наведено спектри оптичного пропускання при кімнатній температурі при різних значеннях електронного флуенса для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$. Зі збільшенням часу опромінення спостерігається довгохвильове зміщення спектра оптичного пропускання. На рис.5.12 представлено спектральні залежності коефіцієнта поглинання при різних значеннях електронного флуенса в опроміненій тонкій плівці $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$ при кімнатній температурі.

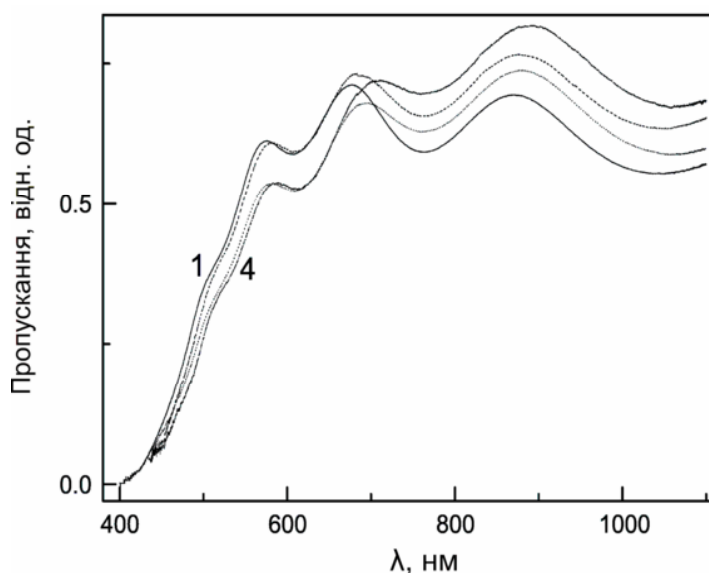


Рис. 5.11. Спектри оптичного пропускання для неопроміненої (1) та опроміненої електронами тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$ при різних значеннях електронного

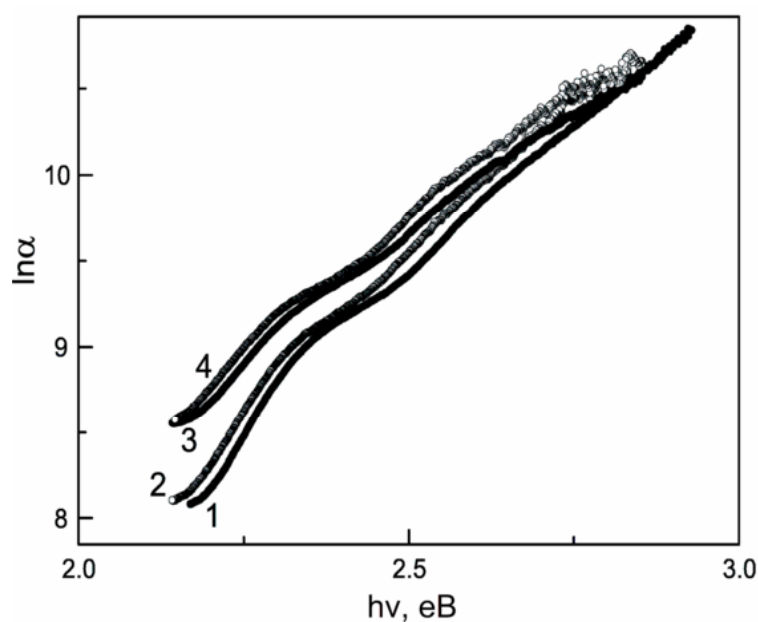


Рис. 5.12. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання неопроміненої (1) та опроміненої електронами тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$ при різних значеннях електронного флуенсу: 1×10^{13} (2), 5×10^{13} (3) та 1×10^{14} (4) e/cm^2 .

В тонкій плівці $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$, опромінений електронами, також спостерігається експоненціальна залежність краю оптичного поглинання. Варто зазначити, що в опроміненій тонкій плівці зі збільшенням електронного флуенсу спостерігається зміщення краю оптичного поглинання в низькоенергетичну область, а відповідно зменшення ширини псевдозабороненої зони E_g^a (табл. 5.3).

Крім того, виявлено, що край оптичного поглинання тонкої плівки сильно розмитий та характеризується витягнутими урбахівськими “хвостами”, що є результатом високого ступеня розупорядкування аморфної системи. Слід зазначити, що збільшення урбахівської енергії E_U (див. табл. 5.3) під впливом електронного випромінювання є показником структурного розупорядкування в системі «плівка-підкладка» внаслідок зростання вкладу статичного структурного розупорядкування. Залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^α та урбахівської енергії E_U для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$, в залежності від електронного флуенса, наведено на рис. 5.13.

Таблиця 5.3

Оптичні параметри неопроміненої та опроміненої електронами
тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$

Електронний флуенс (e/cm^2)	0	1×10^{13}	5×10^{13}	1×10^{14}
n	2.364	2.377	2.402	2.418
E_g^α (eV)	2.926	2.909	2.863	2.832
E_U (meV)	290.5	330.8	367.7	374.1

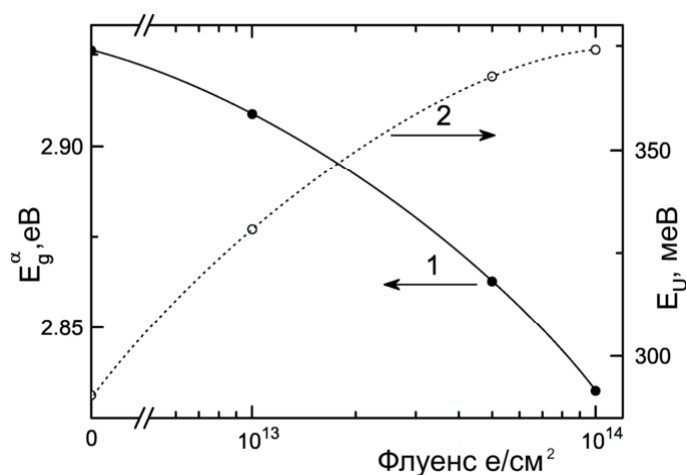


Рис. 5.13. Залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^α ($\alpha=10^4 \text{ cm}^{-1}$) (1) та урбахівської енергії E_U (2) від електронного флуенса для тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$.

Дисперсійні залежності показника заломлення при різних значеннях електронного флуенса для опроміненої електронами тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$ наведено на рис. 5.14. В області пропускання спостерігається слабка дисперсія показника заломлення в досліджуваній тонкій плівці, яка збільшується при наближенні до краю оптичного поглинання. Виявлено, що зі збільшенням електронного флуенса показник заломлення в опроміненій електронами тонкій плівці $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$ нелінійно збільшується (електронне опромінення призводить до збільшення показника заломлення від 2.364 до 2.418 при $\lambda=1$ мкм).

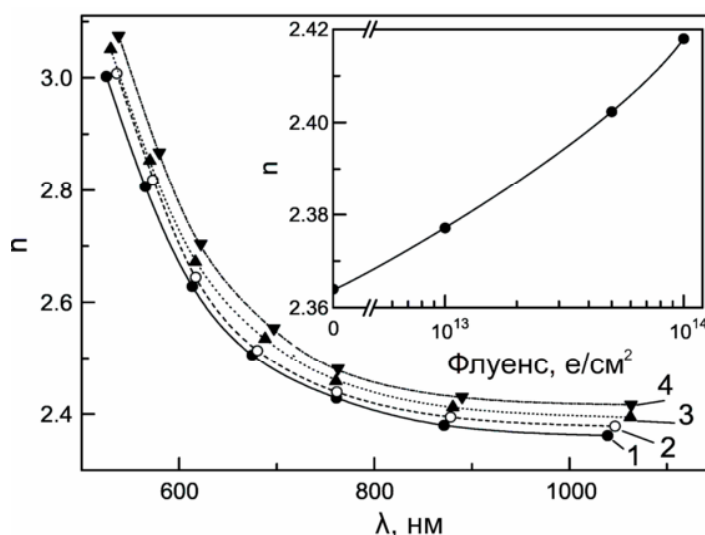


Рис. 5.14. Дисперсійні залежності показника заломлення неопроміненої (1) та опроміненої електронами тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$ при різних значеннях електронного флуенса: 1×10^{13} (2), 5×10^{13} (3), 1×10^{14} e/cm^2 (4). На вставці наведено залежність показника заломлення від величини електронного флуенса.

5.2.3. Вплив лазерного випромінювання. Для вивчення впливу лазерного випромінювання на оптичні властивості тонкої плівки $\text{Cu}_{6.5}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$ використовувався напівпровідниковий лазер з $\lambda=532$ нм.

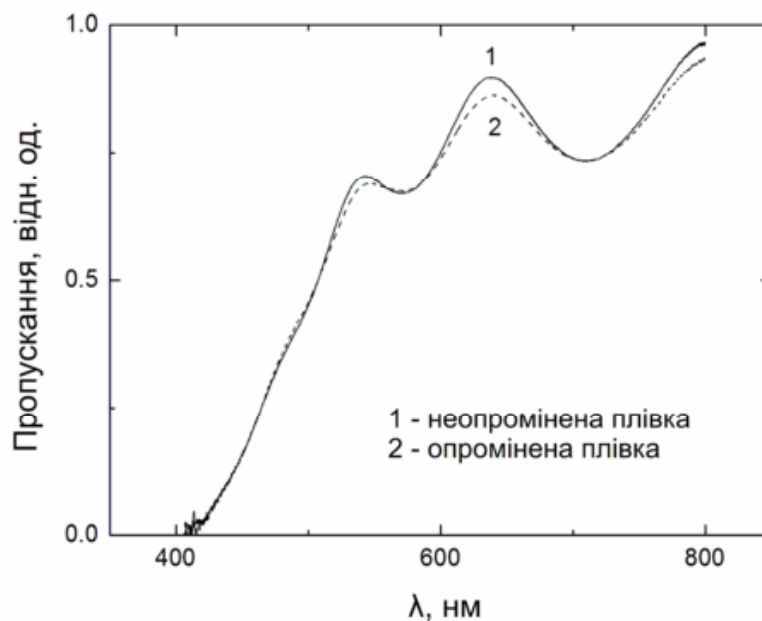


Рис. 5.15. Спектри оптичного пропускання неопроміненої (1) та опроміненої лазерним випромінюванням тонкої плівки $\text{Cu}_{6.5}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$.

Таблиця 5.4

Оптичні параметри неопроміненої та опроміненої лазерним випромінюванням тонкої плівки $\text{Cu}_{6.5}\text{P}_{1.1}\text{S}_{4.6}\text{I}_{0.8}$

Час освітлення (хв)	0	10
n	1.975	1.955
E_g^a (eV)	2.455	2.460
E_U (meV)	253	248

Максимальний час опромінювання склав 30 хв. Суттєвих змін в спектрах пропускання не було виявлено, а зміни ширини псевдозабороненої зони, урбахівської енергії та показника заломлення не перевищували точності експерименту (рис.5.15, табл. 5.4).

5.3. Вплив опромінення на оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$

Було досліджено вплив рентгенівського випромінювання на оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$. Зі збільшенням часу опромінення спостерігається розмиття короткохвильової частини спектру пропускання та короткохвильове зміщення інтерференційних максимумів (рис. 5.16). Встановлено, що опромінені рентгенівським випромінюванням тонкі плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ характеризуються експоненціальною залежністю краю поглинання. Зі збільшенням часу опромінення виявлено збільшення ширини псевдозабороненої зони E_g^a (від 2.046 до 2.0534 еВ) та урбахівської енергії E_U (від 162.5 до 175.3 меВ), а також зменшення показника заломлення від 2.572 до 2.519 при $\lambda=1$ $\mu\text{м}$ (рис. 5.17). Збільшення урбахівської енергії свідчить про зростання структурного розупорядкування внаслідок рентгенівського опромінення.

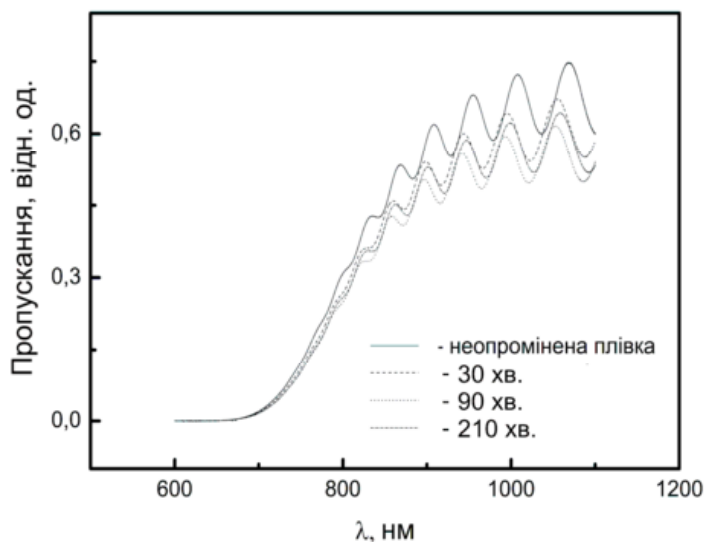


Рис. 5.16. Спектри оптичного пропускання неопроміненої (1) та опроміненої рентгенівським випромінюванням тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ при різних часах опромінення.

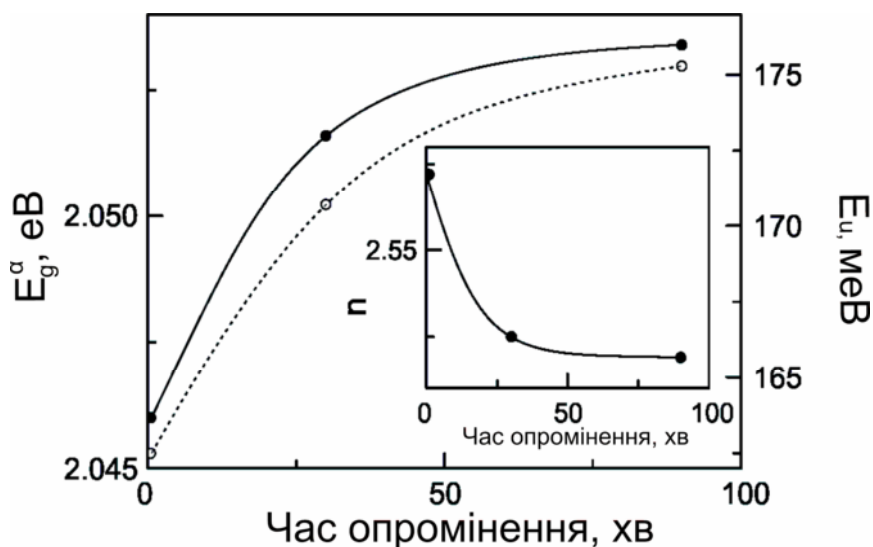


Рис. 5.17. Залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^α та урбахівської енергії E_U від часу рентгенівського опромінення тонкої плівки $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$. На вставці показано залежність показника заломлення n при $\lambda=1 \text{ }\mu\text{m}$ від часу рентгенівського опромінення.

5.4. Вплив опромінення на оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Дослідження впливу рентгенівського випромінювання на оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ проводилося в роботі [5]. На рис.5.18 наведено спектри оптичного пропускання опроміненої рентгенівським випромінюванням тонкої $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при різних часах опромінення. Зі збільшенням часу опромінення спостерігається довгохвильове зміщення спектра пропускання.

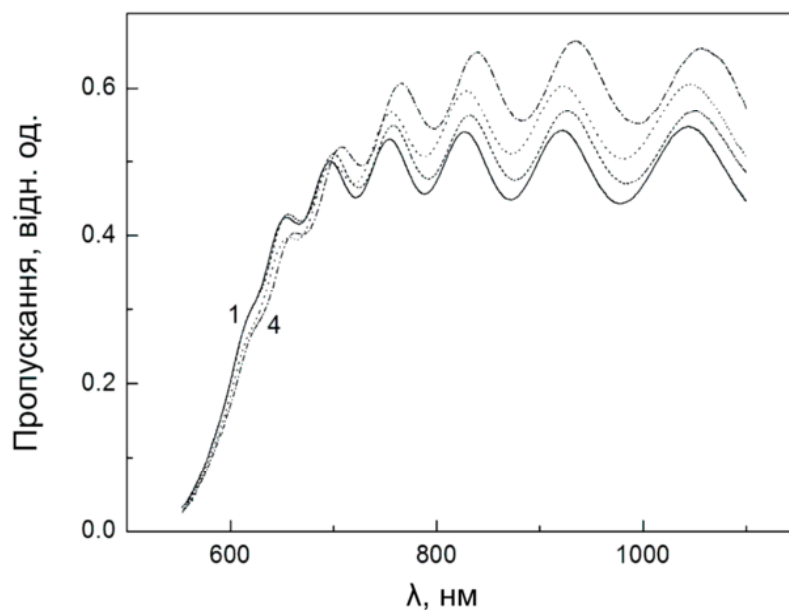


Рис.5.18. Спектри пропускання неопроміненої (1) та опроміненої рентгенівським випромінюванням тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при різних часах опромінення: 25 (2), 85 (3) та 205 (4) хв.

На рис. 5.19 представлено спектральні залежності коефіцієнта поглинання тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при різних часах опромінення. Видно, що зі збільшенням часу опромінення край поглинання тонкої плівки зміщується в довгохвильову область, що у свою чергу веде до зменшення ширини псевдозабороненої зони E_g^α (табл.5.5). При цьому урбахівська енергія E_U збільшується, що є ознакою структурного розупорядкування тонкої плівки внаслідок рентгенівського опромінення. Залежності E_g^α та E_U тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ від часу опромінення наведено на рис. 5.20.

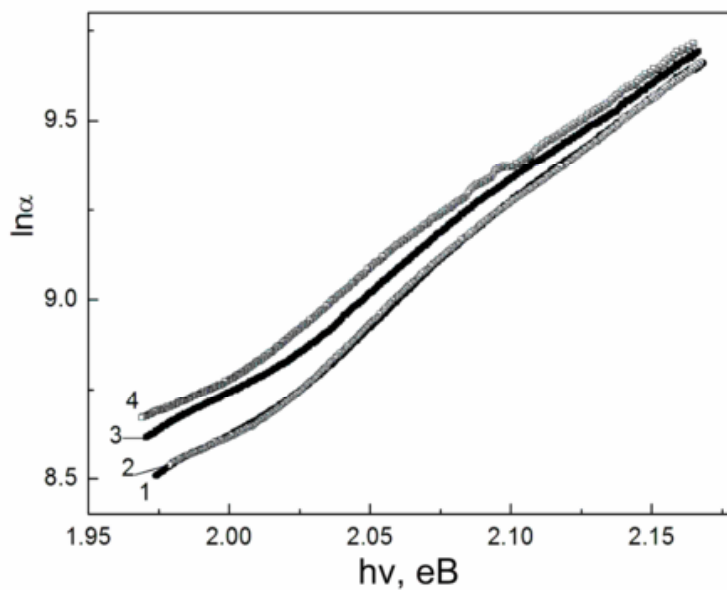


Рис. 5.19. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання неопроміненої (1) та опроміненої рентгенівським випромінюванням тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при різних часах опромінення: 25 (2), 85 (3) та 205 (4) хв.

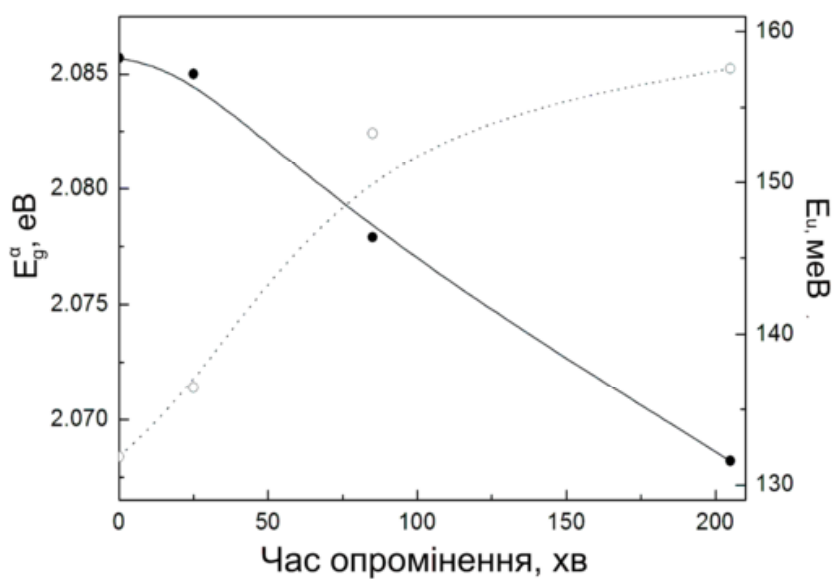


Рис. 5.20. Залежності ширини псевдозабороненої зони E_g^α ($\alpha=10^4 \text{ см}^{-1}$) та урбахівської енергії E_U від часу опромінення тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$.

Таблиця 5.5

Оптичні параметри неопроміненої та опроміненої рентгенівським випромінюванням тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$

Час опромінення (хв)	0	25	85	205
n	3.125	3.133	3.143	3.170
E_g^a (eV)	2.086	2.085	2.078	2.068
E_U (meV)	131.9	136.5	153.3	157.6

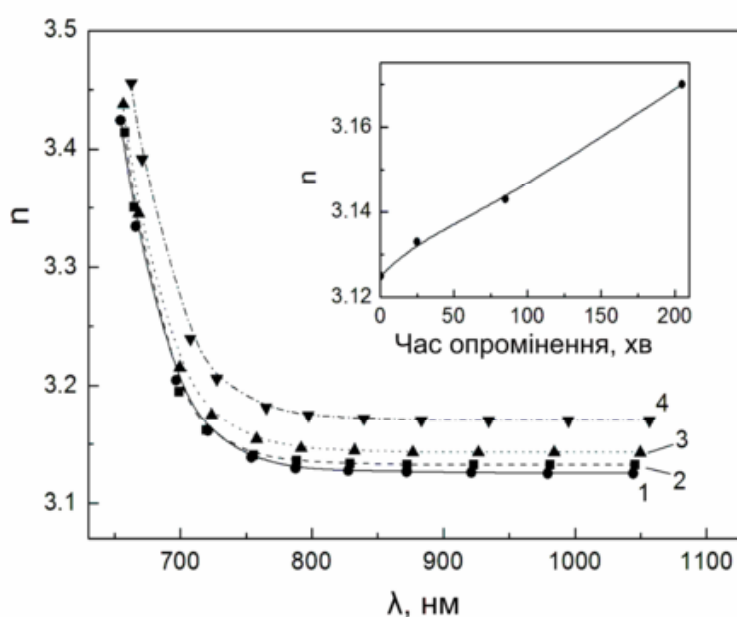


Рис. 5.21. Дисперсійні залежності показника заломлення свіжонапиленої (1) та опроміненої рентгенівським випромінюванням тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при різних часах опромінення: 25 (2), 85 (3) та 205 (4) хв. На вставці наведено залежність показника заломлення від часу опромінення.

Дисперсійні залежності показника заломлення опроміненої рентгенівським випромінюванням тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ при різних часах опромінення наведено на рис. 5.21. Виявлено нелінійне збільшення показника заломлення тонкої плівки при збільшенні часу опромінення (від 3.125 до 3.170 при $\lambda=1 \mu\text{m}$).

5.5. Напрямки практичного застосування 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 $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Важливим напрямком для практичного застосування досліджуваних тонкоплівкових матеріалів є створення на їх основі функціональних елементів для твердоелектролітичних джерел енергії та суперконденсаторів нового покоління завдяки виявленим високим значенням електричної провідності. Перехід від об'ємних монокристалічних матеріалів до тонкоплівкових структур є надзвичайно актуальним, оскільки це є значним кроком у напрямку технологічності та мініатюризації. Інтерес до отримання тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) полягає у можливості створення мініатюрних джерел енергії та суперконденсаторів на одній підкладці з інтегральною схемою. Це дозволяє зменшити кінцеву кількість окремих елементів у готовому електронному пристрої, а отже й розміри самого пристрою. Крім цього, це дає можливість зменшити розміри і збільшити ємність твердоелектролітичних джерел живлення на основі досліджуваних матеріалів, а також наблизити їх до можливостей промислової електронної технології. Нагадаємо, що проведені електричні дослідження показали, що електрична провідність тонких плівок на основі аргіродитів є достатньо високою, порівнянною з електричною провідністю кристалів (див. розділи 3 і 4). Таким чином, виявлена висока електрична провідність тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ свідчить про можливість їх застосування у ролі функціональних елементів для твердоелектролітичних джерел енергії [15, 16].

На основі проведених досліджень впливу рентгенівського випромінювання на оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ нами було запропоновано їх використання у ролі матеріалу для реєстрації рентгенівського випромінювання [17]. Отримані у попередніх параграфах залежності оптичних параметрів свідчать про 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 та можуть стати основою для створення на їх основі сенсорів для реєстрації рентгенівського випромінювання. Перевага над вже існуючими матеріалами полягає у тому, що тонкі плівки на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ є більш технологічною та простішою у виготовленні, що є визначальним при проектуванні та конструюванні сучасних сенсорних систем та пристроїв. Застосування тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ у пристроях для контролю та регулювання виробничими процесами дозволить покращити характеристики сенсорів для реєстрації рентгенівського випромінювання, оскільки буде забезпечена їх висока технологічність, хімічна стійкість, компактність та мініатюрність. Крім того, плівки на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ є перспективними для створення на їх основі сенсорів для реєстрації електронного випромінювання.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Досліджено 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 σ_0 зменшується) та збільшення енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$. Встановлено, що з відпалом відносний внесок статичного структурного розупорядкування в E_U зростає на 88.6%.

2. Вивчено 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. Зі збільшенням часу опромінення виявлено зменшення ширини псевдозабороненої зони E_g^a та збільшення урбахівської енергії E_U і показника заломлення. Збільшення урбахівської енергії свідчить про зростання структурного розупорядкування внаслідок опромінення.

3. При опроміненні електронами тонкої плівки $\text{Cu}_{5.7}\text{P}_{1.6}\text{S}_{4.7}\text{I}_{1.0}$ при збільшенні флуенса спостерігається зміщення краю оптичного поглинання у низькоенергетичну область, зменшення ширини псевдозабороненої зони E_g^α та збільшення урбахівської енергії E_U і показника заломлення. Збільшення урбахівської енергії свідчить про зростання структурного розупорядкування внаслідок 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 в спектрах пропускання, а відповідно і оптичних параметрів.

4. В опроміненій рентгенівським випромінюванням 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^α та урбахівської енергії E_U (з 2.046 до 2.0534 еВ та з 162.5 до 175.3 меВ, відповідно). Крім того, в опроміненій тонкій плівці виявлено зменшення показника заломлення від 2.572 до 2.519 при $\lambda=1$ мкм. Збільшення урбахівської енергії вказує на зростання внеску статичного структурного розупорядкування в E_U внаслідок рентгенівського опромінення.

5. Для тонкої плівки $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ виявлено зміщення краю поглинання в низькоенергетичну область та його розмиття при збільшенні часу рентгенівського опромінення, що проявляється у зменшенні ширини псевдозабороненої зони E_g^α та збільшенні урбахівської енергії E_U . Крім того, при збільшенні часу опромінення виявлено нелінійне збільшення показника заломлення тонкої плівки (рентгенівське опромінення призводить до збільшення показника заломлення від 3.125 до 3.170 при $\lambda=1$ мкм).

6. Встановлені 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. Виявлена 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.

ВИСНОВКИ

Викладені в дисертаційній роботі результати досліджень тонких плівок на основі сполук зі структурою аргіродита $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ дозволили виявити та одержати інформацію про ряд нових фізичних явищ та процесів, що відбуваються в досліджуваних матеріалах. До основних результатів та висновків дисертаційної роботи, одержаних уперше, можна віднести:

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 $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, ніж при магнетронному розпиленні. 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, 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 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 фонона. При цьому відносний внесок статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію зростає майже на 30%. Виявлено, що катіонне заміщення атомів Р на атоми Ge приводить 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 фонона. 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 фонона. 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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 [et al.] // Proc. SPIE 9816, Optical Fibers and Their Applications. – 2015. – Vol. 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 [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2016. – Vol.19, No.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. – Vol.19, No. 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 [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2016. – Vol.19, No.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. – Vol. 39. – P.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 [et al.] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2016. – No. 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, [et al.] // EPJ Web of Conferences 133, 02002 (2017).
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 [et. al] // Proc. SPIE. 10445, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High Energy Physics Experiments. – 2017. – Vol. 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 [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2017. – Vol.20, No. 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 [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2017. – Vol.20, No. 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 [et al.] // Ukr. J. Phys. Opt. – 2017. – Vol.18, No. 4 – 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. – No. 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, // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2017. – No. 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 (NAP), 2017 IEEE 7th International Conference. – 2018. -DOI:10.1109/NAP.2017.8190174.
15. 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) / Студеняк І.П., Бендак А.В., Біланчук В.В., Ізай В.Ю., Кохан О.П., Гуранич П.П. – №а201411070; Заявлено 10.10.2014; Опубл. 10.03.2016, Бюл. №5. – 2 с.

16. 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. 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. Studenyak I.P. Electrical and optical investigations of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ thin film / I.P. Studenyak A.V. Bendak, V.V. Mashiko [et al.] // Proc. VII Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conf. «Electronics and Information Technologies». – Lviv-Chynadiyevo (Ukraine). – 2015. – P.168.
19. Studenyak I.P. Deposition and optical constants of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ thin film / I.P. Studenyak A.V. Bendak, V.V. Mashiko, V.Yu. Izai, V.I. Studenyak, M. Mikula, B. Grančič, M. Truchlý, P. Kůš. // XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”. – Chynadiyovo (Ukraine). – 2015. – P.274.
20. Studenyak I.P. Structural disordering studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited by magnetron sputtering / I.P. Studenyak, S.O. Rybak, A.V. Bendak [et.al] // Proc. Int. Conf. on Semiconductor’s Nanostructures for Optoelectronics and Biosensing. – Rzeszów (Poland). – 2016. – P.94.
21. Studenyak I.P. Magnetron sputtering deposition, electrical and optical properties of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films / I.P. Studenyak, S.O. Rybak, A.V. Bendak [et. al] // Proc. VIII Int. workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials”. – Lutsk (Ukraine). – 2016. – P.57-59.
22. Bendak A.V. Optical properties of non-stoichiometric $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited by magnetron sputtering / A.V. Bendak, O.S. Rybak, V.Yu. Izai, I.P. Studenyak, P. Kůš, M. Mikula // Proc. Int. research and practice conf. "Nanotechnology and nanomaterials". – Lviv (Ukraine). – 2016. – P.378.

23. Studenyak I.P. Spectroscopic studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films deposited by magnetron sputtering / I.P. Studenyak, A.V. Bendak, M.M. Kutsyk, P. Kúš, Yu.M. Azhniuk Zahn D.R.T. // Proc. XVI Int. Conf. “Physics and Technology of thin films and nanosystems”. – Ivano-Frankivsk (Ukraine). – 2017. – P.268.
24. Studenyak I. High-conductive $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films: structural, electrical and optical properties / Studenyak I. Izai V., Bendak A., Kúš P., Kökényesi S. // Proc. 8th Int. Conf. on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. – Sinaia (Romania). – 2017. – P.38-39.
25. Бендак А.В. Механічні властивості кристалів та плівок $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ / А.В.Бендак, В.В. Білани, К.В. Скубенич, І.П. Студеняк // Тези VIII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників. – 2018. – Ужгород (Україна). - С.309.
26. Bendak A.V. Investigations of mechanical properties in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based thin films / A.V. Bendak, V.V. Bilanych, K.V. Skubenych, V.S. Bilanych, I.P. Studenyak // Proc. Int. meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-5’2018)”. –2018. – Uzhgorod (Ukraine). – P. 94.
27. Укше Е.А., Букур Н.Г. 1977. Твердые электролиты. – М.: Наука,– 175 с.
28. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. 1978. Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, – 312с.
29. Физика суперионных проводников. 1982. под ред. М.Б. Саламона. – Рига: Зинатне, – 315 с.
30. Атовмян Л.О., Укше Е.А. 1983.Твердые электролиты. Проблемы кристаллохимии суперионных проводников. – М.: Физическая химия, – 116 с.
31. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. 2000. Ионика твердого тела: В 2 т. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та,. – Т. 1. – 616 с.
32. Xiaohua Yu. A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride / Yu.Xiaohua, J. B. Bates, G. E. Jellison Jr., F. X. Hart. // J. Electrochem. Soc. – 1997. – Vol. 144. – P. 524-532.
33. Yada C. Dielectric Modification of 5V-Class Cathodes for High-Voltage All-Solid-State Lithium Batteries / C. Yada, A. Ohmori, K. Ide, H. Yamasaki, T. Kato, T. Saito, F.

- Sagane, Y. Iriyama. Dielectric Modification of 5V-Class Cathodes for High-Voltage All-Solid-State Lithium Batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – Vol. 4. – P. 1301416.
34. Vieira E.M.F. Electrical insulation properties of RF-sputtered LiPON layers towards electrochemical stability of lithium batteries / E.M.F. Vieira, J.F. Ribeiro, M.M. Silva [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2016. – Vol. 49. – P. 485301.
35. Nimisha C.S. Sputter deposited LiPON thin films from powder target as electrolyte for thin film battery applications / C.S. Nimisha, K. Yellareswar Rao, G. Venkatesh, G. Mohan Rao, N. Munichandraiah. // *Thin Solid Films.* – 2011. – Vol. 519. – P. 3401-3406.
36. Özen S. Optical, morphological properties and surface energy of the transparent $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) thin film as anode material for secondary type batteries / S. Özen, V. Şenay, S. Pat, Ş. Korkmaz. // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2016. – Vol. 49. – P. 105303.
37. Kim S.H. Synthesis and structural properties of lithium titanium oxide powder as-synthesized by two step calcination process / S.H. Kim, H. Park, S.H. Jee [et al.] // *Korean Journal of Chemical Engineering.* – 2009. – Vol. 26. – P. 485-488.
38. Tsai S.-Y. Conductivity Enhancement and Thin-Film Processing of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) Spinel for Li Battery Applications / S.-Y. Tsai, K.-Z. Fung, C.-T. Ni. // *ECS Transactions.* – 2015 – Vol. 68. – P. 37-43.
39. Köhler M. Lithium diffusion in sputter-deposited lithium iron phosphate thin-films / M. Köhler, F. Berkemeier, T. Gallasch, G. Schmitz // *Journal of Power Sources.* – 2013. – Vol. 236. – P. 61-67.
40. Sugiawati V.A. Porous NASICON-Type $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ Thin Film Deposited by RF Sputtering as Cathode Material for Li-Ion Microbatteries / V.A. Sugiawati, Vacandio F., Eyraud M., Knauth P., Djenizian T. // *Nanoscale Research Letters.* – 2016. – Vol. 11. – P. 365.
41. Chi Chen. Synthesis of sodium beta alumina films by heat treatment of sodium aluminum oxides / Chi Chen, Hirokazu Katsui, Takashi Goto // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2016 – Vol. 31. – P. 6-10.

42. Xiao-ling Wei. Preparation of sodium beta"-alumina electrolyte thin film by electrophoretic deposition using Taguchi experimental design approach / Xiao-ling Wei , Yi Xia, Xiao-min Liu, Hui Yang, Xiao-dong Shen // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 136. – P. 250-256.
43. Guin M. New promising NASICON material as solid electrolyte for sodium-ion batteries: Correlation between composition, crystal structure and ionic conductivity of $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ / M. Guin, F. Tietz, O. Guillon. // *Solid State Ionics*. – 2016. – Vol. 293. – P. 18-26.
44. Horwat D. Towards a thin films electrochromic device using NASICON electrolyte / D. Horwat, J.F. Pierson, A. Billard. // *Ionics*. – 2008. – Vol. 14. – P. 227-233.
45. Abhik Banerjee. A Solution Processable Sodium Superionic Conductor for All-Solid-State Sodium-Ion Batteries Na_3SbS_4 / Abhik Banerjee, Kern Ho Park, Jongwook W. Heo [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2016. – Vol. 128. – P. 9786–9790.
46. Long Zhang. Vacancy-Contained Tetragonal Na_3SbS_4 Superionic Conductor / Long Zhang, Dechao Zhang, Kun Yang [et al.] // *Advanced Science*. – 2016. – Vol. 3. – P. 1600089.
47. Senthil Kumar P. Steady-State Photoluminescence Characteristics of Sb-Doped AgI Thin Films / P. Senthil Kumar, C.S. Sunandana // *Nano Letters* – 2002. – Vol. 2. – P. 975–978.
48. Liang X.F. Resistive switching and memory effects of AgI thin film / X.F. Liang Y. Chen, L. Shi, J. Lin, J. Yin, Z.G. Liu // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2007. – Vol. 40. – P. 4767-4770.
49. Sankapa B. Synthesis and characterization of AgI thin films at low temperature / B. Sankapa, P. Baviskar, D.Salunkhe // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 506. – P. 268-270.
50. Cho D.-Y. Chemically-inactive interfaces in thin film Ag/AgI systems for resistive switching memories / D.-Y. Cho, S.Tappertzhofen, R. Waser, I.Valov // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1169.

51. R. Talebi. Investigating multicolour photochromic behaviour of AgCl and AgI thin films loaded with silver nanoparticles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 20. – P. 5734-5743.
52. Radhakrishna S. Electrical conductivity and optical absorption studies in superionic RbAg₄I₅ thin films / S. Radhakrishna, K. Hariharan, M. S. Jagadeesh. // *Journal of Applied Physics.* – 1979. – Vol. 50. – P. 4883.
53. Nikolaichik V.I. Electron beam writing in thin films of highly conducting solid electrolytes RbAg₄I₅ and CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x} // V.I Nikolaichik, A.L. Despotuli // *Phil. Mag. Letters.* – 1993. – Vol. 67. – P. 19-24.
54. Shuo Shi. The growth of thin silver nanowires bundle using RbAg₄I₅ crystal grain thin film and the ionic conductivity of the thin film / Shuo Shi, Jialin Sun, Guosheng Zhang, Jihua Guo, Zhengping Wang. // *Physica B: Condensed Matter.* – 2005. – Vol. 362. – P. 266-270.
55. Jia-Lin Sun. Ion-modulated nonlinear electronic transport in carbon nanotube bundle / Jia-Lin Sun, Wei Zhang, Jinquan Wei, Bingfu Gu // *Journal of Applied Physics.* – 2014. – Vol. 115. – P. 044302.
56. O. N. Yunakova. Effect of copper impurities on the absorption spectrum of thin films of superionic conductors MAg₄I₅ (M = K, Rb) / O. N. Yunakova, V. K. Miloslavsky, E. N. Kovalenko. // *Physics of the Solid State.* – 2006. – Vol. 48. – P. 841-845.
57. Heiroth S. Microstructure and electrical conductivity of YSZ thin films prepared by pulsed laser deposition / S. Heiroth, Th. Lippert, A. Wokaun, M. Döbeli // *Applied Physics A.* – 2008. – Vol 93. – P. 639-643.
58. Zihao Ouyang. Deposition of YSZ Thin Films by Atmospheric Plasma-Assisted Pulsed Laser Ablation / Zihao Ouyang, Heiroth S. Tae-Seung Cho, David N. Ruzic // *IEEE Transactions on Plasma Science.* – 2012. – Volю 40. – P. 2850-2852.
59. Shin J. Pulsed laser deposition of the yttria-stabilized zirconia films / J. Shin, P. Li, J. Mazumder. // *Thin Solid Films.* – 2008. – Vol. 517. – P. 648-651.
60. Baea J.W. Characterization of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering for a Combustion Control Oxygen Sensor /

- J.W. Baea J.Y. Parka, S.W. Hwanga [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2000. – Vol. 147. – P. 2380-2384.
61. Mills E.M. YSZ thin films with minimized grain boundary resistivity / E.M. Mills, M. Kleine-Boymann J. Janek [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 18. – P. 10486-10491.
62. Infortuna A. Microstructures of CGO and YSZ Thin Films by Pulsed Laser Deposition / A. Infortuna, A. S. Harvey, L. J. Gauckler // Advanced Functional Materials. – 2008. – Vol. 18. – P. 127-135.
63. Tim Van Gestel. Processing of 8YSZ and CGO thin film electrolyte layers for intermediate- and low-temperature SOFCs / Tim Van Gestel, Doris Sebold, Hans Peter Buchkremer // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35. – P. 1505-1515.
64. Pérez-Coll D. Electrical properties of nanometric CGO-thin films prepared by electron-beam physical vapour deposition / D. Pérez-Coll, E. Céspedes, A.J. Dos santos-García, G.C. Mather, C. Prieto // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2. – P. 7410-7420.
65. Kuhs W. F. 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) / W. Kuhs F.Nitsche R., Scheunemann K // Mat. Res. Bull. – 1976. - Vol.11, №9. - P. 1115-1124.
66. Kuhs W. F. The crystal structure of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, a new superionic conductor / W. F. Kuhs, Nitsche R., Scheunemann K // Acta Cryst. – 1978. - Vol.B34, №1. - P. 64-70.
67. Kuhs W. F. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures / W. F. Kuhs, Nitsche R., Scheunemann K.// Mat. Res. Bull. – 1979. - Vol.14, №2. - P. 241-248.
68. Nilges T., structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors / T. Nilges, A. A Pfitzner // Z. Kristallogr. – 2005. – Vol.220. – P. 281-294.
69. Haznar A., X-ray study of the superionic phase transition in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ / A. Haznar, A. Pietraszko, I.P. Studenyak // Solid State Ionics. – 1999. – Vol.119. - P.31-36.

70. Gagor A., 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 / A. Gagor, A. Pietraszko, Kaynts D. // J. Solid State Chem. – 2005. – Vol. 178. – P. 3366-3375.
71. Studenyak I.P. Influence of anionic substitution on phase transitions in $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ superionic ferroelastics / I.P. Studenyak // Ferroelectrics. – 2001. – Vol.254. – P.311-317.
72. Студеняк І.П. Ефекти розупорядкування та фазові переходи в складних халькогенідах та халькогалогенідах: Автореф. дис...докт. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Інститут фізики НАН України. – Київ, 2002. – 36 с.
73. І.П. Студеняк, М. Краньчєц. Ефекти розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. Ужгород: Говерла, 2007.
74. Фазовые переходы в монокристаллах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ / И.П. Студеняк, Р.А. Вайткус, В.С. Дьордйай, [и др.] // Физ. тверд. тела. – 1986. – Т.28, №3. – С.2555-2557.
75. Панько В.В. Влияние условий получения на свойства кристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ / В.В. Панько, И.П. Студеняк, В.С. Дьордйай, Д.Ш. Ковач, А.Н. Борец, Ю.В. Ворошилов // Неорг. материалы. – 1988. – Т.24, №1. – С.120-123.
76. R.B. Beeken, J.J. Garbe, N.R. Petersen. J. Phys. Chem. Solids **64**, 1261 (2003).
77. R.B. Beeken, J.J. Garbe, J.M. Gillis, N.R. Petersen, B.W. Podoll, M.R. Stoneman. J. Phys. Chem. Solids **66**, 882 (2005).
78. Studenyak I.P. Electric conductivity and optical absorption edge of $\text{Cu}_6\text{P}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_5\text{I}$ fast-ion conductors in the selenium-rich region / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, Gy. S. Kovacs, I.D. Desnica-Franković, V.V. Panko, P.P. Guranich // J. Phys. Chem. Solids. – 2001. – Vol.62. – P.665-672.
79. Shamir J H. Raman spectra of argyrodites, $\text{M}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ and Ag ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br and I), and some related thiophosphates / J H. Shamir., S. Fiechter, Wetzel // J. Raman Spectroscopy. – 1986. – Vol.17. – P.217-219.
80. Studenyak I.P., Raman scattering studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}$, Br and I) fast-ion conductors / I.P. Studenyak, V.O. Stefanovich, M. Kranjcec [et al.]// Solid State Ionics. – 1997. – Vol.95. – P.221-225.

81. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 437 с.
82. Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 383 с.
83. Genzel L., Model for long-wavelength – phonon modes of mixed crystals / L. Genzel, T.P. Martin, C.H Perry // Phys. Stat. Sol.(b). – 1974. – Vol.62, №1. – P. 83-92.
84. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids // Phys. Rev. – 1953. – Vol.92. – P.1324-1326.
85. Борец А.Н., Оптико-рефрактометрическая закономерность и дисперсия показателей преломления суперионных кристаллов $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{NaI}$ / А.Н. Борец, Д.Ш. Ковач, И.П. Студеняк, В.В. Панько, И.И. Росола // Укр. физ. журн. – 1986. – Т.31, №8. – С.1201-1204.
86. Борец А.Н. Соотношение между шириной псевдощели и показателем преломления неметаллических веществ / А.Н. Борец // Укр. физ. журн. – 1980. – Т.25, №4. – С.680-682.
87. Борец А.Н. Об оптико-рефрактометрической закономерности для неметаллических изотропных веществ / А.Н. Борец // Укр. физ. журн. – 1983. – Т.28, № 9. – С.1346-1350.
88. Студеняк И.П. Взаимосвязь оптических, рефрактометрических и параметров решетки в кристаллах $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ / И.П. Студеняк, Л.М. Сусликов, Д.Ш. Ковач, М. Краньчец, В.В. Товт // Опт. и спектроскопия. – 2001. – Т.90, №4. – С.608-611.
89. Studenyak I.P. Crystal growth, structural and optical parameters of $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)$ superionic conductors / I.P. Studenyak, M. Kranjcec, O.A. Mykailo, V.V. Bilanchuk, V.V. Panko, V.V. Tovt // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2001. – Vol.3, No 4. – P.879-884.
90. Studenyak I.P. Electrical and optical absorption studies of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ fast-ion conductor / I.P. Studenyak, M. Kranjcec, Gy.Sh. Kovacs [et.al]. // J. Phys. Chem. Solids.-2002. – Vol.63. – P.267-271.

91. Laqibi M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($\text{X} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{Y} = \text{S, Se}$; $\text{Z} = \text{Cl, Br, I}$) – synthesis and electrical properties / M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes // *Solid State Ionics*. – 1987. – Vol.23. – P.21-26.
92. Introduction to HiTUS. Technnology of Plasma Quest Limited // www.plasma-quest.com
93. Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman Ch., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. – Berlin: Springer, 2003. – 284 p.
94. Розенберг Г.В. Оптика тонкослойных покрытий. – М.: Физ.-мат. лит, 1958. – 572 с.
95. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М. : Наука, 1977. – 366 с.
96. Черемухин Г.С., Кириенко Б.В., Гурдин Е.К. Расчет оптических характеристик пленки // ОМП. – 1976. - №6. – С.13-15.
97. Dobrowolski I.A. Determination of optical constants of thin film coating materials based on inverse synthesys / I.A. Dobrowolski, F.C. Ho, A. Waldort // *Appl. Optics*. – 1983. – Vol.22. – P. 3191-3200.
98. Спосіб визначення оптичних параметрів тонких плівок шляхом оптико-рефрактометричного синтезу спектрів пропускання: Патент України №78560, МПК (2006) G01N 21/41, G01J 3/28, G01N 21/59 / Студеняк І.П., Нагусько О.Т. – №20041109270; Заявлено 12.11.2004; Опубл. 10.04.2007, Бюл. №4. – 4 с.
99. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon / R. Swanepoel // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* – 1983. – Vol.16. – P.1214-1222.
100. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т.50. – С. 2113-2142.
101. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. – М.: Машиностроение, 2009. – 312 с.

102. Tsui T.Y. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates / T.Y. Tsui, G.M. Pharr // *J. Mater. Res.* – 1999. – Vol.14. – P. 292-301.
103. Биланич В.С. Наноиндентирование аморфных пленок системы Ge-As-Se / В.С. Биланич, F. Lofaj, K. Flachbart, K. Csach, В.В. Кузьма, В.М. Ризак // *Физика твердого тела.* – 2014. – Т.70. – С. 1118-1122.
104. Giannakopoulos A.E. Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation / A.E. Giannakopoulos, S. Suresh // *Scripta mater.* – 1999. – Vol.40. – P. 1191-1198.
105. Milman Yu.V. Indentation size effect in nanohardness / Yu.V. Milman, A.A. Golubenko, S.N. Dub // *Acta Materialia.* – 2011. – Vol.59. – P. 7480–7487.
106. Sumi H. The Urbach-Martienssen rule revisited / H. Sumi, A. Sumi // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1987. – Vol.56. – P. 2211-2220.
107. Kurik M.V. Urbach rule (Review) / M.V. Kurik // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1971. – Vol. 8, № 1. – P. 9–30.
108. Beaudoin M. Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures / M. Beaudoin, A.J.G. DeVries, S.R. Johnson, H. Laman, T. Tiedje // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol.70. – P.3540-3542.
109. Yang Z. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting FeSi₂ / Z. Yang, K.P. Homewood, M.S. Finney, M.A. Harry Reeson K.J. // *J. Appl. Phys.* – 1995. - Vol.78, №3. - P.1958-1963.
110. Cody G.D. Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon / G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein // *Phys. Rev. Lett.* – 1981. – Vol.47, №20. – P.1480-1483.
111. Studenyak I.P. Temperature and compositional behaviour of electrical conductivity and optical absorption edge in Cu₇Ge(S_{1-x}Se_x)₅I mixed superionic crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, V. V. Bilanchuk [et. al] // *Solid State Ionics.* – 2010. – Vol.181. – P.1596-1600.
112. Studenyak I.P. Influence of compositional disorder on optical absorption processes in Cu₆P(S_{1-x}Se_x)₅I crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, Gy.Sh. Kovacs, I.D.

Desnica, V.V. Panko, V.Yu. Slivka // Journal of Materials Research.–2001.–Vol.16, №6. – P.1600-1608.

113. Studenyak I.P. Structural and temperature-related disordering studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ amorphous thin films / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, V.Yu. Izai, A.A. Chomolyak, M. Vorohta, V. Matolin, C. Cserhati, S. Kökényesi // Thin Solid Films. – 2012. – Vol.520. – P.1729-1733.

114. Jung Y. X-ray induced effects in the optical and thermal properties of $\text{a-Se}_{1-x}\text{As}_x$ ($x = 0, 0.005, 0.06$) doped with 0–220 ppm Cs / Y. Jung, O. Güneş, G. Belev, C. Koughia, R. Johanson, S. Kasap // J. Mat. Sci.: Materials in Electronics. – 2017.– Vol. 28, Issue 10. – P. 7139–7150.

115. Wei W. Electron-beam irradiation induced phase transformation, optical absorption and surface-enhanced Raman scattering of Indium tin alloy thin films / W. Wei, R. Hong, Y. Meng, C. Tao, D. Zhang // Superlattices and Microstructures. – 2017. – Vol. 106. – P. 189–196.

116. Shettigar N. Tuning the third-order nonlinear optical properties of In:ZnO thin films by 8 MeV electron beam irradiation / Shettigar N., Pramodini S., Kityk I.V. // J. Phys. Chem. Solids. – 2017. – Vol. 110. – P. 260-265.

117. Antony A. Influence of electron beam irradiation on nonlinear optical properties of Al doped ZnO thin films for optoelectronic device applications in the cw laser regime / A. Antony, S. Pramodini, P. Poornesh, I.V. Kityk, A.O. Fedorchuk, G. Sanjeev // Optical Materials. – 2016. – Vol. 62. – P. 64-71.

118. Shinde S.K. Enhanced photoelectrochemical properties of nanoflower-like hexagonal $\text{CdSe}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$: Effect of electron beam irradiation / S.K. Shinde, G.S. Ghodake, D.P. Dubal Dhaygude H.D., Kim D.-Y., Fulari V.J. // J. Industr. Engin. Chemistry. – 2017. – Vol. 45. – P. 92-98.

119. Siraj K. Effect of 4MeV electron beam irradiation on carbon films / K. Siraj, M. Khaleeq-ur-Rahman, T. Nawaz // Nuclear Instr. Methods in Phys. Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2011. – Vol. 269. – P. 53-56.

120. Tyagi C. Structural changes in graphene oxide thin film by electron-beam irradiation / C. Tyagi, G.B.V.S. Lakshmi, S. Kumar, A. Tripathi, D.K. Avasthi //

Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2016. – Vol. 379. – P. 171-175.

121. Jeon K. Effects of electron-beam irradiation on structural, electrical, and optical properties of amorphous indium gallium zinc oxide thin films / K. Jeon, S.W. Shin, J. Jo // Current Applied Physics. – 2014. – Vol. 14. – P. 1591-1595.

122. Dhaygude H.D. Effect of electron irradiation on structural, morphological and photoluminescence properties of ZnS thin films / H.D. Dhaygude, S.K. Shinde, M.V. Takale, G.M. Lohar, M.C. Rath, V.J. Fulari // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – P. 10159-10164.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО
АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ 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. Скубенич, В.І. Феделеш, Ф. 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 7th 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 // №а201411070; 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-Chynadiyev, 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. *8th 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. Скубенич, 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.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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. – публікація тез.

2. 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. – публікація тез.

3. 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. – публікація тез.

4. 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. – публікація тез.

5. 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. – публікація тез.

6. 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. – публікація тез.

7. 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. *8th Int. Conf. on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides*, Sinaia, Romania, 2–5 July 2017, p.38-39. – публікація тез.

8. А.В. Бендак, В.В. Біланич, К.В. Скубенич, 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. – публікація тез.
9. 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. – публікація тез.