

# ВПЛИВ ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ НА СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУПЕРІОННИХ ПРОВІДНИКІВ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

В.Ю. Ізай<sup>1</sup>, І.П. Студеняк<sup>1</sup>, В.О. Стефанович<sup>1</sup>, В.В. Панько<sup>1</sup>,  
П. Куш<sup>2</sup>, А. Плещенік<sup>2</sup>, М. Загоран<sup>2</sup>, Т. Роч<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

<sup>2</sup>Університет ім. Коменського, Словаччина, 84248, Братіслава, вул. Млинська долина

Проведено іонну імплантацію сіркою кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та їх структурні дослідження методами скануючої електронної мікроскопії та дифракції рентгенівських променів. Вивчено вплив іонної імплантації на поведінку спектрів раманівського розсіювання світла в залежності від величини флуенса. Проведено еліпсометричні дослідження, отримані значення еліпсометричних параметрів імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , а також вивчено залежність показника заломлення в імплантованих зразках від величини флуенса. За результатами ізоабсорбційних досліджень краю оптичного поглинання вивчено вплив іонної імплантації на реалізацію суперіонного фазового переходу та суперіонного стану. Проведено спектральні дослідження краю оптичного поглинання, вивчено вплив іонної імплантації на параметри урбахівського краю поглинання і процеси розупорядкування кристалічної ґратки.

## ВСТУП

Іонна імплантація як метод внесення домішкових атомів давно стала традиційним та високоефективним способом урізноманітнення властивостей твердих тіл, що, у свою чергу, забезпечило швидкий розвиток мікро- та оптоелектроніки. До його переваг відноситься висока відтворюваність, локальність та точність імплантації, а також можливість внесення в заданих кількостях практично будь-якої домішки. Внесення іонів в кристалічну ґратку твердого тіла приводить до появи дефектів структури, накопичення яких утворює дислокації та цілі дислокаційні скупчення.

Суперіонні провідники  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  належать до родини сполук зі структурою аргіродиту [1, 2]. За результатами проведених експериментальних досліджень встановлено, що вони характеризуються не тільки високою іонною провідністю, але й проявляють сегнетоеластичні та нелінійні оптичні властивості [3, 4]. З пониженням температури в них відбуваються два фазових переходу (ФП), один з яких при  $T_{\text{II}}=(269\pm 2)$  К є структурним ФП II роду

(супроводжується зміною симетрії  $F\bar{4}3m \rightarrow F\bar{4}3c$ ), а другий при  $T_{\text{I}}=(144\pm 1)$  К є одночасно суперіонним та сегнетоеластичним ФП I роду (супроводжується зміною симетрії  $F\bar{4}3c \rightarrow Cc$ ) [5-7]. На сьогоднішній день досить детально вивчено їх структурні, електрофізичні, акустичні, калориметричні та деякі оптичні властивості [5-12]. Вони є перспективними матеріалами для створення на їх основі твердоелектролітичних джерел енергії, електрохімічних та оптичних сенсорів [4].

Метою даної роботи є дослідження впливу іонної імплантації на фононні та електронні спектри суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , оптичні параметри та фазові переходи, процеси раманівського розсіювання світла, оптичного поглинання та люмінесценції, а також процеси розупорядкування кристалічної ґратки, викликані іонною імплантацією.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Монокристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  були отримані методом хімічних транспортних реакцій

[4]. Для імплантації використовувалася установка Везувій (рис. 1) з магнітною сепарацією та регулюючою прискорюючою напругою від 25 кВ до 180 кВ ( $9.6 \times 10^{-6}$  Торр). Кут падіння складав  $10^\circ$ , енергія іонів складала 149 кеВ. Імплантація кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  проводилася з використанням ізотопу сірки  $^{32}\text{S}^+$ , отриманого у газоподібному вигляді з порошку сірки, нагрітого вище  $400^\circ\text{C}$ , введеного в іонне джерело. Ідентифікація, шляхом виявлення відповідних ліній, здійснювалася вимірюванням інтенсивності іонного струму в залежності від струму через магнітний сепаратор. Оскільки швидкість іонів (або енергія) залежить від атомної маси  $m = (qBR)^2 / 2E$ , то це дає можливість ідентифікувати більшість іонів, якщо припустити, що магнітне поле лінійне по відношенню до струму через магнітний сепаратор. На рис. 2 для ілюстрації наведено описану вище залежність для випадку імплантації кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

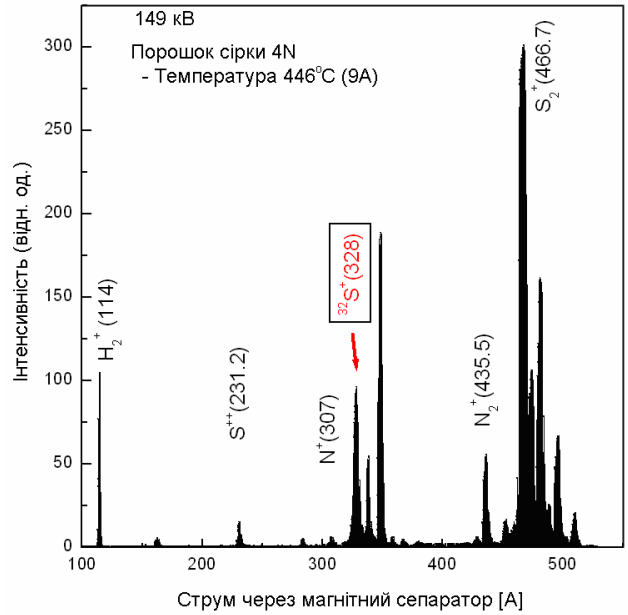


Рис. 2. Залежність інтенсивності іонного струму від струму через магнітний сепаратор.

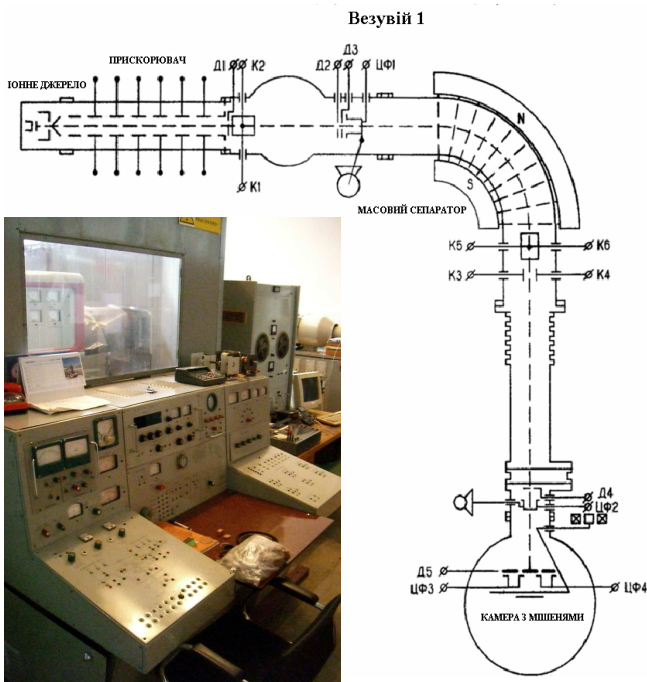
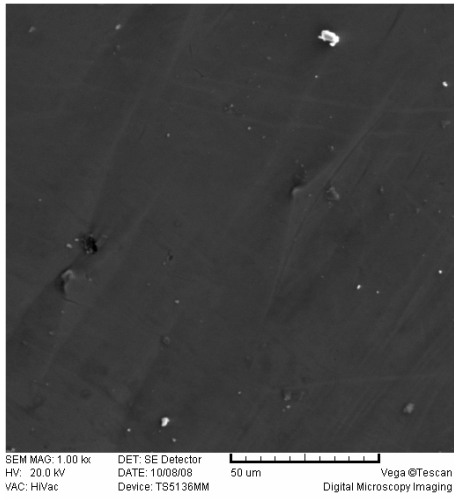
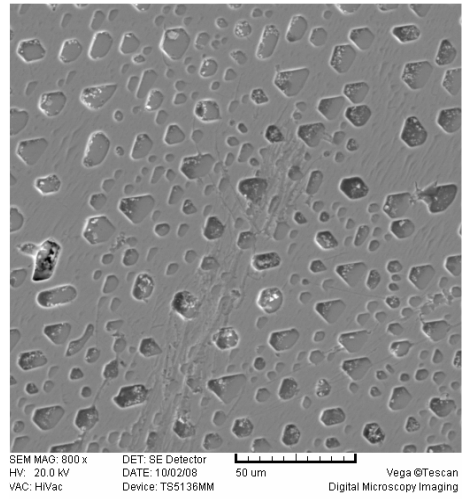


Рис. 1. Зовнішній вигляд та схема експериментальної установки Везувій.

Для імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  були проведені структурні дослідження із застосуванням методики скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Результати цих досліджень наведено на рис. 3. Видно, що у результаті імплантації кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при флуенсі  $1 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> на поверхні зразка утворюються мікрочастинки розмірами від 5 мкм до 15 мкм. Утворені таким чином індуквані структурні дефекти можна добре відділити від власних дефектів росту – мікрочастинки розмірами від 50 мкм до 250 мкм (рис. 4). Рентгеноструктурні дослідження неімплантованих та імплантованих сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  показали, що кристалічна структура, характерна для неімплантованих сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , присутня в імплантованих зразках. Крім того, досягнута хороша узгодженість між параметрами кубічної ґратки, визначених за результатами рентгеноструктурних досліджень, та літературними даними [2].

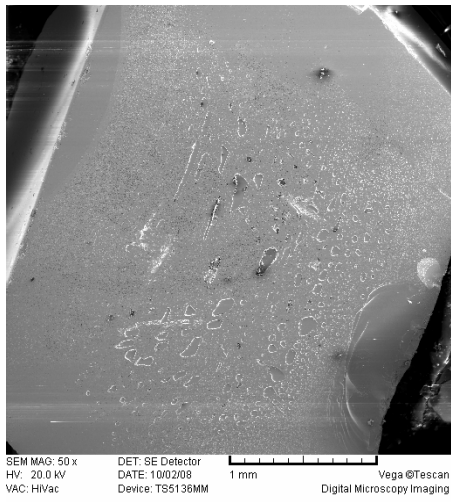


а

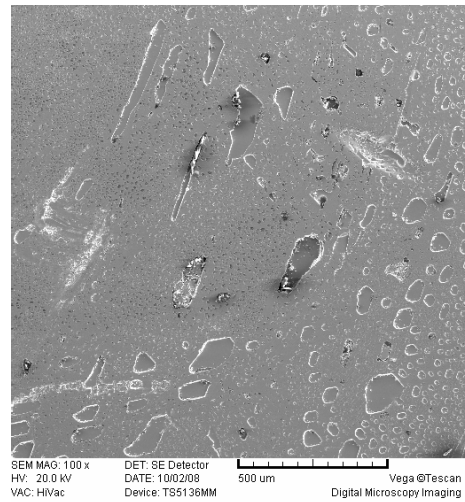


б

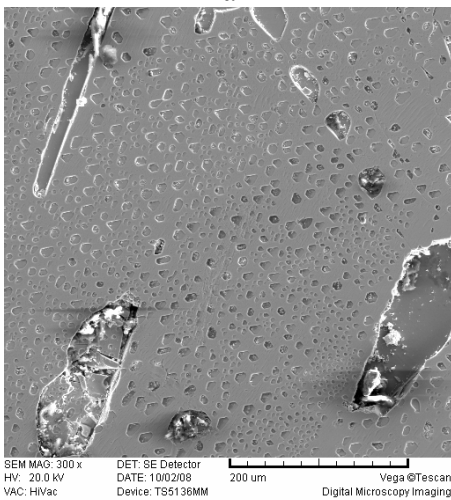
Рис. 3. СЕМ-зображення імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ : а) при флуенсі  $1 \times 10^{14}$  іонів/см<sup>2</sup>, б) при флуенсі  $1 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup>.



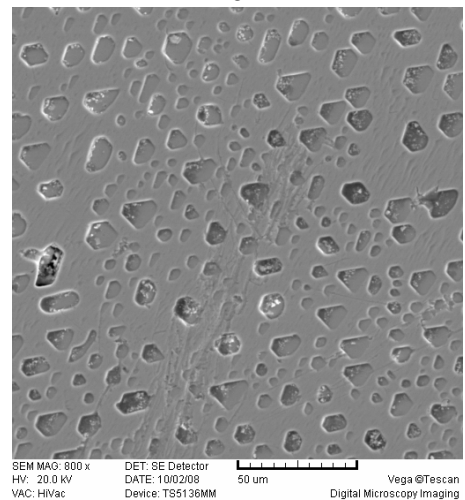
а



б



в



г

Рис. 4. СЕМ-зображення імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (при флуенсі  $1 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup>) у різних масштабах при різних збільшеннях: а) 50-кратне; б) 100-кратне; в) 300-кратне; г) 800-кратне.

Раманівське розсіювання світла досліджувалося при температурі 295 К на подвійному гратковому монохроматорі ДФС-24, для збудження раманівського розсіювання використовувався He-Ne лазер ( $\lambda=632.8$  нм). Застосовувалася прямокутна геометрія розсіювання та геометрія “на відбивання”, спектральне розділення складало  $1 \text{ см}^{-1}$ . Еліпсометричні параметри досліджувалися при кімнатній температурі за допомогою лазерного еліпсометра ЛЕФ-3М ( $\lambda=632.8$  нм).

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання вивчалися в інтервалі температур 77-300 К за допомогою граткового монохроматора МДР-3; для низькотемпературних досліджень використовувався кріостат типу “Утрекс”. Ізоабсорбційні дослідження полягали у визначенні енергетичного положення краю оптичного поглинання  $E_g^\alpha(T)$  при фіксованих значеннях коефіцієнта поглинання  $\alpha$  та температури  $T$ . Люмінесценція світла досліджувалася за допомогою спектрального комплексу КСВУ-23 в інтервалі температур 77-300 К; для збудження люмінесценції використовувався напівпровідниковий лазер ( $\lambda=532$  нм).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

**Раманівське розсіювання світла в імплантованих кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .** На спектрах раманівського розсіювання світла як імплантованих, так і неімплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  можна виділити окремі групи смуг (рис. 5). У низькочастотній області спектра ( $\omega < 100 \text{ см}^{-1}$ ) спостерігається смуга, яка відповідає дифузійного типу коливанням атомів Cu або коливанням зв'язків Cu-I. В імплантованих кристалах при збільшенні флуенса до значення  $2 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> вона зміщується у низькочастотну область на  $4 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6а, табл.1). Зазначимо, що характерним для низькочастотної області є наявність сильного розсіювання світла при  $\omega < 20 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5).

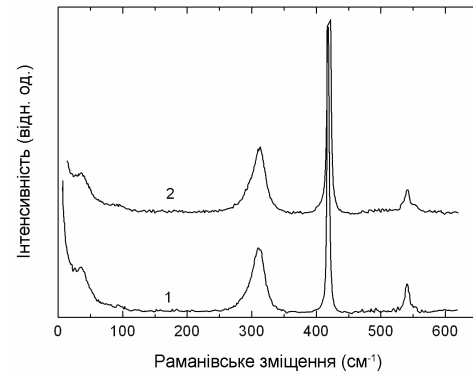


Рис. 5. Спектри раманівського розсіювання світла для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , імплантованих при різних значеннях флуенса: 1 –  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>, 2 –  $2 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup>.

У зв'язку з цим відтворення справжніх контурів спектральних ліній, відшукування їх спектрального положення та півширин сильно ускладнюється. Нами була використана процедура, яка успішно застосовувалася для інших суперіонних провідників і враховує вплив статистичного фактора Бозе-Ейнштейна [13]. Інтенсивність раманівського спектра з урахуванням фактора Бозе-Ейнштейна записується як

$$I_R(\omega) = I(\omega) \frac{\omega}{n(\omega, T) + 1}, \quad (1)$$

де  $n(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$  – бозе-ейнштейнівський фактор,  $I(\omega)$  – експериментальна інтенсивність (рис. 5). За отриманими з урахуванням статистичного фактора Бозе-Ейнштейна раманівськими спектрами були розраховані спектральні положення та напівширини найбільш низькочастотної смуги (табл. 1).

В середній частині раманівського спектра спостерігається широка асиметрична смуга біля  $310 \text{ см}^{-1}$ , яка є суперпозицією смуг двократно виродженої  $E$ -моди та трикратно виродженої  $F_2$ -моди і відповідає внутрішнім деформаційним коливанням тетраедричних груп  $\text{PS}_4^{3-}$ . В імплантованих кристалах при збільшенні флуенса до значення  $2 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> частоти  $E$ - і  $F_2$ -мод збільшуються

**Частоти смуг в спектрах раманівського розсіювання світла неімплантованих та імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$**

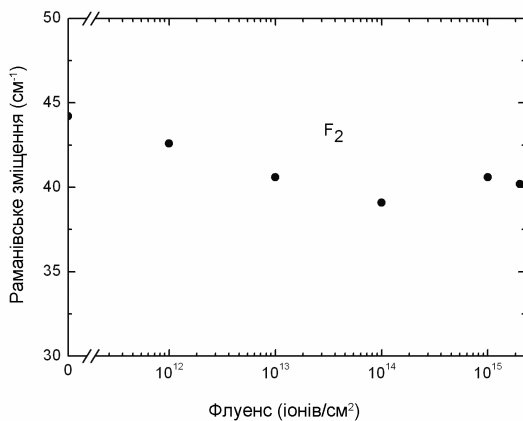
Кристал	Неімплантований	Флуенс $1 \times 10^{12}$ іонів/см <sup>2</sup>	Флуенс $1 \times 10^{13}$ іонів/см <sup>2</sup>	Флуенс $1 \times 10^{14}$ іонів/см <sup>2</sup>	Флуенс $1 \times 10^{15}$ іонів/см <sup>2</sup>	Флуенс $2 \times 10^{15}$ іонів/см <sup>2</sup>
Симетрія	$\omega(\text{см}^{-1})$	$\omega(\text{см}^{-1})$	$\omega(\text{см}^{-1})$	$\omega(\text{см}^{-1})$	$\omega(\text{см}^{-1})$	$\omega(\text{см}^{-1})$
$F_2$	44.2	42.6	40.6	39.1	40.6	40.2
$E$	294.1	294.7	295.6	298.4	297.6	298.4
$F_2$	311.0	311.1	311.3	311.7	312.1	312.8
$A_1$	420.3	419.1	418.9	418.8	418.8	418.8
$F_2(\text{TO})$	540.1	540.1	540.2	539.8	540.0	540.1
$F_2(\text{LO})$	552.3	553.0	554	553.5	553.2	552.9

відповідно на  $4.3 \text{ см}^{-1}$  та  $1.8 \text{ см}^{-1}$  (рис. бб, табл.1).

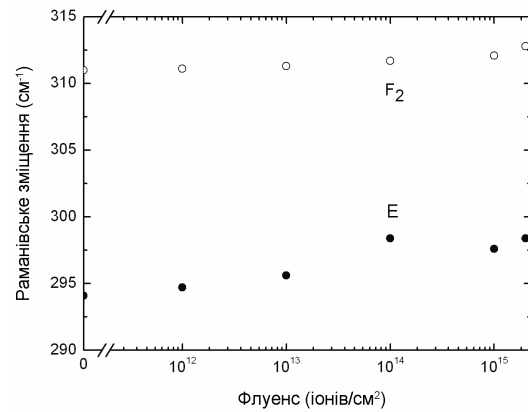
В області  $400\text{--}450 \text{ см}^{-1}$  спостерігається найбільш інтенсивна смуга, яка відповідає повносиметричному колюванню симетрії  $A_1$ . В імплантованих кристалах при збільшенні флуенса до значення  $2 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> вона зміщується у низько-частотну область на  $1.6 \text{ см}^{-1}$  при майже незмінній півширині та інтенсивності (рис. бв, табл. 1).

У височастотній частині раманівського спектра спостерігаються дві

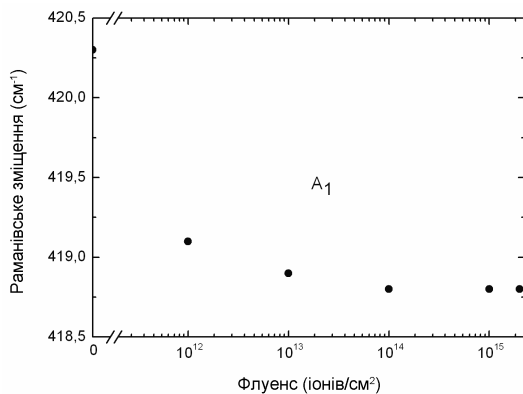
смуги в області  $500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ , які відносяться до TO- та LO-колювань  $F_2$ -моди і відповідають внутрішнім валентним колюванням тетраедричних груп  $\text{PS}_4^{3-}$ . В імплантованих кристалах при збільшенні флуенса до значення  $2 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> частота  $F_2(\text{TO})$ -моди майже не змінюється, тоді як частота  $F_2(\text{LO})$ -моди спочатку зростає на  $1.7 \text{ см}^{-1}$  при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>, а потім із збільшенням флуенса повільно наближається до значення, характерного для неімплантованих кристалів (рис. бг, табл. 1).



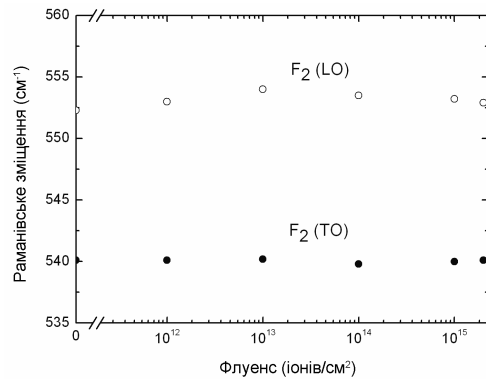
а



б



в



г

Рис. 6. Залежності частот фононних мод від величини флуенса в неімплантованому та імплантованих кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

**Еліпсометричні дослідження імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .** На рис. 7 представлено залежність показника заломлення імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , визначеного з використанням еліпсометричної методики, від величини флуенса. Спочатку за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М проводилися вимірювання еліпсометричних кутів  $\Psi$  і  $\Delta$  для  $m$  кутів падіння  $\varphi_0$ . Для кожного набору значень  $\varphi_0$ ,  $\Psi$ ,  $\Delta$  розв'язувалося основне еліпсометричне рівняння [14]:

$$\rho = R_p / R_s = \text{tg} \Psi e^{i\Delta}, \quad (2)$$

$$\text{де } R_p = \frac{r_{01}^p + r_{12}^p e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}^p r_{12}^p e^{-i2\beta}} \text{ і } R_s = \frac{r_{01}^s + r_{12}^s e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}^s r_{12}^s e^{-i2\beta}} -$$

відповідно коефіцієнти відбивання для  $p$  і  $s$  поляризацій, які виражаються через френелівські коефіцієнти на межах розділу середовищ як

$$\begin{aligned} r_{01}^p &= \frac{N_1 \cos \varphi_0 - N_0 \cos^* \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos^* \varphi_1}, \\ r_{12}^p &= \frac{N_2 \cos^* \varphi_1 - N_1 \cos^* \varphi_2}{N_2 \cos^* \varphi_1 + N_1 \cos^* \varphi_2}, \\ r_{01}^s &= \frac{N_0 \cos \varphi_0 - N_1 \cos^* \varphi_1}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos^* \varphi_1}, \\ r_{12}^s &= \frac{N_1 \cos^* \varphi_1 - N_2 \cos^* \varphi_2}{N_1 \cos^* \varphi_1 + N_2 \cos^* \varphi_2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Кути  $\varphi_2$  і  $\varphi_1$  є комплексними величинами, що задовільняють закон Снелліуса:

$$N_0 \sin \varphi_0 = N_1 \sin^* \varphi_1 = N_2 \sin^* \varphi_2, \quad (4)$$

а  $\beta = \frac{2\pi}{\lambda} d N_1 \cos^* \varphi_1$  - фазова товщина імплантованого шару,  $N_2 = n_2 - ik_2$  - комплексний показник заломлення неімплантованої частини кристала,  $N_1 = n_1 - ik_1$  - комплексний показник заломлення імплантованого шару,  $N_0$  - показник заломлення діелектричного середовища, що оточує імплантований кристал. Таким чином були отримані товщина імплантованого шару, показники заломлення та коефіцієнти екстинкції імплантованого шару та неімплантованої частини кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . Встановлено, що із збільшенням флуенса показник

заломлення в імплантованих кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  збільшується (рис. 7).

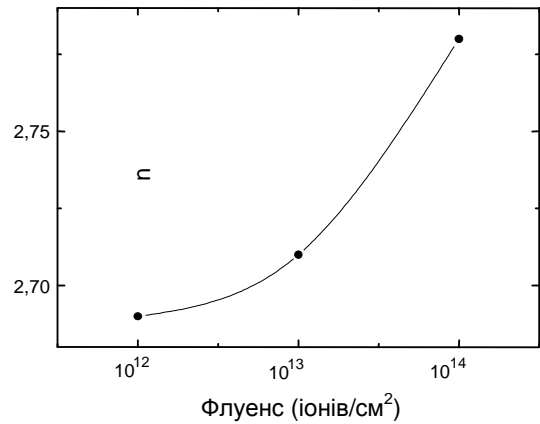


Рис. 7. Залежність показника заломлення в імплантованих кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  від величини флуенса.

**Вплив імплантації та відпаду на фазові переходи в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .** Температурні ізоабсорбційні дослідження краю оптичного поглинання дозволили вивчити вплив іонної імплантації на величину температури суперіонного ФП при  $T=T_1$ , який одночасно є сегнетоеластичним, та на реалізацію як суперіонного, так і сегнетоеластичного стану. Встановлено, що при підвищенні температури в інтервалі температур 77–139 К енергетичне положення краю поглинання  $E_g^\alpha$  майже не змінюється; в області ФП I роду в інтервалі температур 139–150 К спостерігається стрибкоподібна зміна  $E_g^\alpha$ , причому  $dE_g^\alpha/dT > 0$ ; при  $T > 150$  К спостерігається нелінійне зменшення  $E_g^\alpha$ , причому в області ФП II роду має місце слабка зміна нахилу нелінійності  $E_g^\alpha(T)$  (рис. 8). В області суперіонного ФП I роду спостерігається температурний гістерезис, а значення температури ФП визначалося в режимі нагрівання.

Встановлено, що імплантація кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  приводить спочатку до збільшення температури суперіонного ФП I роду при  $T=T_1$  від 144 К до 157 К в імплантованому (при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>) кристалі (рис. 8). Із збільшенням флуенса до  $1 \times 10^{14}$  іонів/см<sup>2</sup> температура ФП майже не змінюється, а потім зменшується до 153 К при значенні флуенса  $2 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup>. В той же час область ФП зменшується від 11 К до 4 К, що свідчить

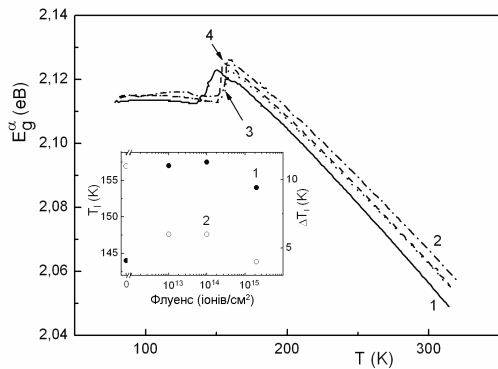


Рис. 8. Температурні залежності  $E_g^\alpha$  ( $\alpha=250 \text{ cm}^{-1}$ ) для неімплантованих (1) та імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при різних значеннях флуенса (іонів/ $\text{cm}^2$ ): 2 –  $1 \times 10^{13}$ , 3 –  $1 \times 10^{14}$ , 4 –  $2 \times 10^{15}$ . На вставці наведено залежності значення температури (1) та величини температурного інтервалу (2) суперіонного ФП від величини флуенса для імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

про структурне упорядкування кристалічної ґратки в результаті імплантації. Вивчено вплив ізохронного відпалу на ФП в монокристалі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , імплантованому при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/ $\text{cm}^2$ . Показано, що із збільшенням температури відпалу значення температури ФП I роду при  $T=T_1$  практично не змінюється, тоді як його температурний інтервал при температурах відпалу, нижчих за  $400^\circ\text{C}$ , не змінюється, а при температурах відпалу, вищих за  $400^\circ\text{C}$ , різко зростає (рис. 9). Останнє свідчить про те, що при температурах відпалу, вищих за  $400^\circ\text{C}$ , мають місце процеси розупорядкування кристалічної ґратки, які супроводжуються розширенням температурного інтервалу вищезгаданого ФП.

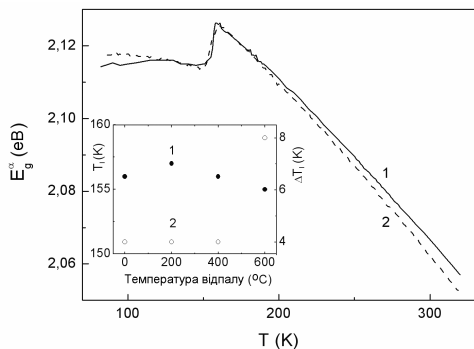


Рис. 9. Температурні залежності  $E_g^\alpha$  ( $\alpha=250 \text{ cm}^{-1}$ ) для імплантованих (при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/ $\text{cm}^2$ ) не відпалених (1) та відпалених при  $600^\circ\text{C}$  (2) кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . На вставці наведено залежності значення температури (1) та величини температурного інтервалу (2) суперіонного ФП від температури відпалу для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , імплантованих при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/ $\text{cm}^2$ .

**Край оптичного поглинання та фотолюмінесценція в імплантованих кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .** На рис. 10 наведено спектральні залежності коефіцієнта поглинання при 300 К для неімплантованих та імплантованих при різних значеннях флуенса кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ . Встановлено, що ширина оптичної псевдощілини  $E_g^*$  зі збільшенням флуенса майже не змінюється, тоді як урбахівська енергія  $E_U$  нелінійно зменшується. Останнє є свідченням структурного упорядкування кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , яке зростає при іонній імплантації.

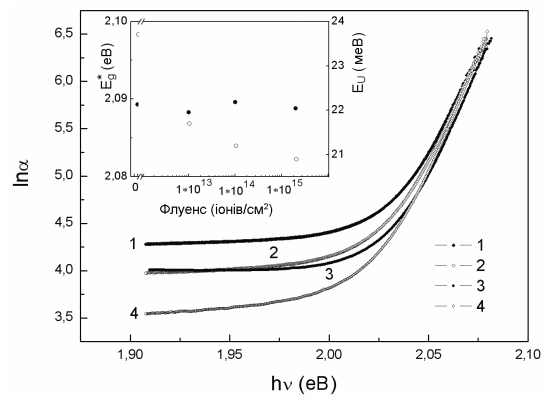


Рис. 10. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання при 300 К для неімплантованих (1) та імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при різних значеннях флуенса (іонів/ $\text{cm}^2$ ): 2 –  $1 \times 10^{13}$ , 3 –  $1 \times 10^{14}$ , 4 –  $2 \times 10^{15}$ . На вставці наведено залежності оптичної псевдощілини  $E_g^*$  (1) та урбахівської енергії  $E_U$  (2) від величини флуенса для імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

Температурні дослідження краю оптичного поглинання імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  показали, що у суперіонній фазі при  $T > T_1$  температурна поведінка експоненціальних ділянок, як і у неімплантованих кристалах, описується емпіричним правилом Урбаха [15]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_o \cdot \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right] = \alpha_o \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{E_U(T)}\right], \quad (5)$$

де  $E_U$  – урбахівська енергія,  $\sigma$  – параметр крутизни краю поглинання,  $\alpha_o$  та  $E_0$  – координати точки збіжності урбахівського

“віяла”. На рис. 11 для прикладу наведено типовий урбахівський край поглинання для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , імплантованих при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>. При структурному ФП II роду ( $T=T_{II}$ ) координати точки збіжності урбахівського “віяла” не змінюються і приймають значення  $\alpha_0$  та  $E_0$ , які наведено в табл. 2.

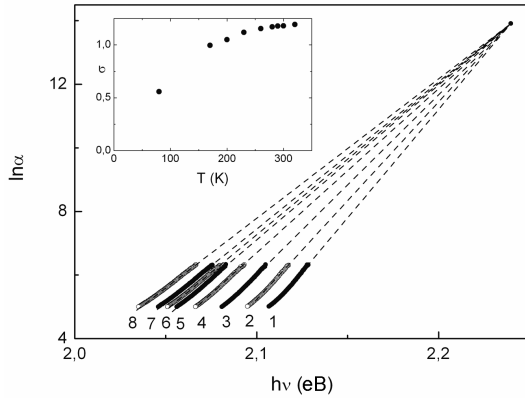


Рис. 11. Спектри краю поглинання імплантованого (при флуенсі  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>) кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при різних температурах  $T$ , К: 1 – 170, 2 – 200, 3 – 230, 4 – 260, 5 – 280, 6 – 290, 7 – 300, 8 – 320. На вставці наведена температурна залежність параметра  $\sigma$ .

За температурною залежністю параметра крутизни краю поглинання  $\sigma$  були визначені параметри екситон-фононої взаємодії (ЕФВ) за формулою [16]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left( \frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right) \cdot th \left( \frac{\hbar\omega_p}{2kT} \right), \quad (6)$$

де  $\hbar\omega_p$  – енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує ЕФВ;  $\sigma_0$  – параметр, зв’язаний з постійною ЕФВ  $g$  співвідношенням  $\sigma_0 = 2/3g$  (параметри  $\hbar\omega_p$  та  $\sigma_0$  наведено в табл. 2). Слід зазначити, що для імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  як і для неімплантованих значення  $\sigma_0$  більше за 1, що свідчить про слабу ЕФВ [16]. Встановлено, що зі збільшенням величини флуенса параметри  $\sigma_0$  та  $\hbar\omega_p$  спочатку зростають відповідно на 17% та 52%, а потім зменшуються при збільшенні флуенса до величини  $2 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup>. При значенні флуенса  $2 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> значення параметра  $\sigma_0$  перевищує його значення для неімплантованого кристала тільки на 10%, тоді як значення  $\hbar\omega_p$  складає всього 62% від значення для неімплантованого кристала. При структурному ФП II роду ( $T=T_{II}$ ) спостерігаються зміни параметрів ЕФВ  $\sigma_0$  та  $\hbar\omega_p$  як для неімплантованого, так і для імплантованих кристалів (табл. 2).

Таблиця 2

**Параметри урбахівського краю поглинання, параметри ЕФВ та температури суперіонного ФП для неімплантованих та імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$**

Кристал	Неімплантований		Флуенс $1 \times 10^{13}$ іонів/см <sup>2</sup>		Флуенс $1 \times 10^{14}$ іонів/см <sup>2</sup>		Флуенс $2 \times 10^{15}$ іонів/см <sup>2</sup>	
	$T < T_{II}$	$T > T_{II}$	$T < T_{II}$	$T > T_{II}$	$T < T_{II}$	$T > T_{II}$	$T < T_{II}$	$T > T_{II}$
$E_g^*$ (300К), eV	-	2.0893	-	2.0883	-	2.0896	-	2.0888
$E_U$ (300К), meV	-	23.7	-	21.7	-	21.2	-	20.9
$\alpha_0$ , см <sup>-1</sup>	$4.7 \times 10^5$		$1.1 \times 10^6$		$8.1 \times 10^5$		$3.2 \times 10^5$	
$E_0$ , eV	2.234		2.240		2.232		2.209	
$\sigma_0$	1.18	1.16	1.32	1.36	1.35	1.30	1.29	1.27
$\hbar\omega_p$ , meV	25.7	22.1	29.8	33.5	27.4	22.7	16.8	13.7
$\theta_E$ , К	298	257	346	389	318	263	195	159
$(E_U)_0$ , meV	10.8	9.6	11.2	12.4	10.2	8.6	6.5	5.2
$(E_U)_1$ , meV	21.9	19.1	22.8	24.8	20.4	17.6	13.0	11.0
$E_g^*$ (0), eV	2.166	2.170	2.161	2.155	2.164	2.173	2.171	2.179
$S_g^*$	5.06	4.98	5.30	5.28	5.11	5.29	4.76	4.38
$T_I$ , К	$144 \pm 1$		$157 \pm 1$		$157.5 \pm 1$		$154 \pm 1$	
$\Delta T_I$ , К	11		6		6		4	



Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  та урбахівської енергії  $E_U$ , які отримані за результатами аналізу температурної поведінки урбахівського краю поглинання кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , імпантованого при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>, наведені на рис. 12. Температурна зміна  $E_g^*$  за рахунок ЕФВ для імпантованого кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (рис. 12) описується в рамках моделі Ейнштейна за допомогою співвідношення [17]:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[ \frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (7)$$

де  $E_g^*(0)$  та  $S_g^*$  – відповідно ширина оптичної псевдощілини при 0 К та безрозмірна константа;  $\theta_E$  – температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи не взаємодіючих осциляторів. Отримані при описі залежностей  $E_g^*(T)$  параметри  $E_g^*(0)$ ,  $S_g^*$  та  $\theta_E$  для неімпантованого та імпантованих при різних значеннях флуенса кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  наведено в табл. 2.

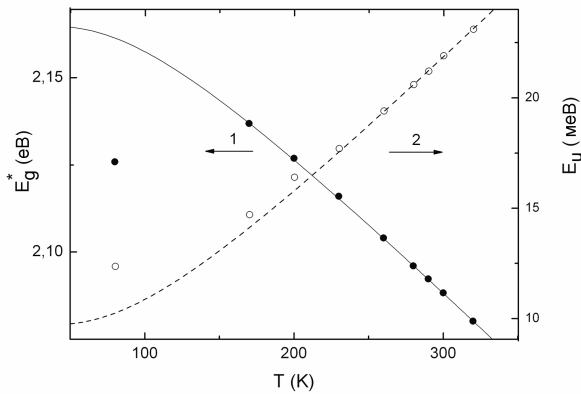


Рис. 12. Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  (1) та урбахівської енергії  $E_U$  (2) кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  імпантованого при флуенсі  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>.

Добре відомо, що урбахівська енергія  $E_U$  в рамках моделі Ейнштейна описується за допомогою співвідношення [18]:

$$E_U(T) = (E_U)_0 + (E_U)_1 \left[ \frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (8)$$

де  $(E_U)_0$  та  $(E_U)_1$  – постійні величини, які

для неімпантованого та імпантованих при різних значеннях флуенса кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  наведено в табл. 2. В роботі [19] показано, що урбахівська поведінка краю поглинання та його форма визначаються впливом структурного та температурно-залежних типів розупорядкування, тобто урбахівська енергія  $E_U$  записується у вигляді:

$$E_U = (E_U)_T + (E_U)_X = \\ = (E_U)_T + (E_U)_{X,stat} + (E_U)_{X,dyn}, \quad (9)$$

де  $(E_U)_T$  та  $(E_U)_X$  – відповідно внески температурно-залежних типів розупорядкування та структурного розупорядкування в  $E_U$ ;  $(E_U)_{X,stat}$  та  $(E_U)_{X,dyn}$  – відповідно внески статичного структурного розупорядкування та динамічного структурного розупорядкування в  $(E_U)_X$ . Статичне структурне розупорядкування  $(E_U)_{X,stat}$  в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  викликане структурними неоднорідностями, обумовленими високою концентрацією неупорядкованих вакансій міді, тоді як динамічне структурне розупорядкування  $(E_U)_{X,dyn}$  викликане швидким рухом мобільних іонів міді, що забезпечують високу іонну провідність [4]. Слід зазначити, що перший доданок в правій частині (8) представляє статичне структурне розупорядкування, тоді як другий – температурно-залежні типи розупорядкування: температурне розупорядкування, обумовлене тепловими коливаннями ґратки, та динамічне структурне розупорядкування, обумовлене наявністю рухливих іонів в суперіонних провідниках.

За результатами проведеного аналізу було оцінено внески статичного структурного та температурно-залежних типів розупорядкування в урбахівську енергію  $E_U$ . Встановлено, що зі збільшенням флуенса абсолютне значення внеску статичного структурного розупорядкування спочатку збільшується майже на 30% (при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>), а потім зменшується і при значенні флуенса  $2 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> складає лише 54% від абсолютного

значення внеску статичного структурного розупорядкування для неімплантованого кристала (табл. 2). Слід зазначити, що відносний внесок статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію (рис. 13) зростає від 41% для неімплантованого кристала до 57% (для імплантованого кристала при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>), а потім зменшується до 25% (для імплантованого кристала при значенні флуенса  $2 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup>). Таким чином, наведені результати досліджень свідчать, що зі збільшенням флуенса в результаті імплантації іонами сірки відбувається упорядкування кристалічної структури суперіонного провідника  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

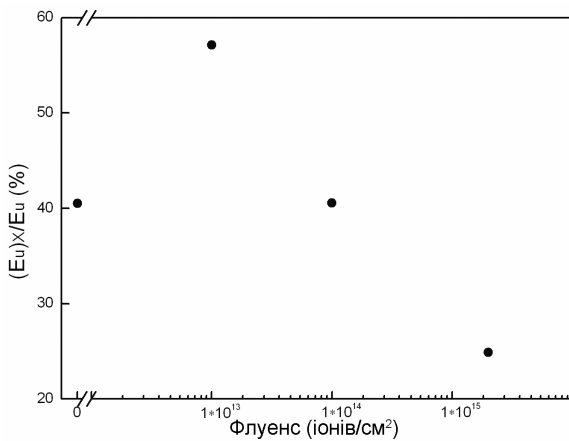


Рис. 13. Залежність відносного внеску статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію в неімплантованому та імплантованих кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  від величини флуенса.

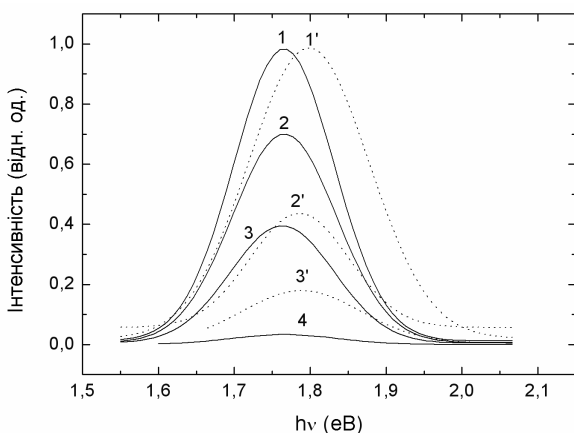


Рис. 14. Спектральні залежності інтенсивності фотолюмінесценції неімплантованого (1-4) та імплантованого (1'-3') при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup> кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при різних температурах  $T$ , К: 1, 1' – 80 К, 2, 2' – 90 К, 3, 3' – 100, 4 – 120.

Дослідження фотолюмінесценції показали, що в спектрі неімплантованого кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при збудженні напівпровідниковим лазером з довжиною хвилі  $\lambda=532$  нм при 80 К в енергетичному інтервалі 1.5-2.1 eВ спостерігається широка смуга домішкового характеру (рис. 14), яка відповідає рекомбінації вільного та зв'язаного з локальним центром носія заряду (перехід типу “зона-локальний центр”). З підвищенням температури спостерігається помітне температурне гасіння люмінесценції, смуга домішкової люмінесценції зміщується у високоенергетичну область, розширюється, інтенсивність її зменшується і вона повністю розмивається при 120 К. В імплантованих кристалах (при значенні флуенса  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>) спостерігається високоенергетичне зміщення домішкової смуги, її розширення та швидше температурне гасіння люмінесценції.

## ВИСНОВКИ

Монокристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  вирощено методом хімічних транспортних реакцій. Імплантація здійснювалася при різних значеннях флуенса з використання ізопа  $^{32}\text{S}^+$ , причому енергія іонів складала 149 кеВ. Структурні дослідження імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  проводилися із застосуванням методики скануючої електронної мікроскопії. Вивчено поведінку спектрів раманівського розсіювання світла в залежності від величини флуенса, а також вплив іонної імплантації на частоти та напівширини раманівських смуг. За результатами еліпсометричних досліджень встановлено, що із збільшенням величини флуенса показник заломлення в імплантованих кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  збільшується.

Вивчено зміни величини як температури суперіонного ФП, так і величини температурного інтервалу ФП внаслідок іонної імплантації та ізохронного відпалу. За результатами ізоабсорбційних досліджень краю оптичного поглинання встановлено, що температура суперіонного ФП завдяки іонній імплантації понижується, а область

існування суперіонного стану розширюється. Виявлено, що імплантація суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  іонами сірки приводить до структурного упорядкування кристалічної ґратки, тоді як ізохронний відпал – до її розупорядкування.

Край оптичного поглинання імплантованих кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , як і неімплантованого, має експоненціальну урбахівську форму. Температурна поведінка урбахівського краю поглинання визначається екситон-фононною взаємодією, яка в досліджуваних кристалах є слабкою. Температурна поведінка ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  та урбахівської енергії  $E_U$  добре описується в рамках моделі Ейнштейна. Порівняльний аналіз параметрів краю поглинання в імплантованих сіркою кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  показав, що іонна імплантація веде до: 1) відсутності помітної зміни ширини

оптичної псевдощілини  $E_g^*$  та зменшення урбахівської енергії  $E_U$ ; 2) посилення ЕФВ при значеннях флуенса, більших за  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup> (супроводжується зменшенням  $\sigma_0$ ) та зменшення енергії ефективного фонона  $\hbar\omega_p$  (табл. 2); 3) зменшення абсолютного та відносного внеску статичного структурного розупорядкування в урбахівську енергію  $E_U$  при значеннях флуенса, більших за  $1 \times 10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup>.

### Подяки

Дана робота виконана при підтримці Агенції досліджень і розвитку Словаччини (проект No.SK-UA-001407) та Міністерства освіти і науки України (проект No. M/35-2008).

### Література

1. Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal=Cl,Br,I) // *Mat. Res. Bull.* – 1976. – Vol.11. – №9. – P. 1115-1124.
2. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.* – 2005. – Vol. 220. – P. 281-294.
3. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kurik M.V. Urbach rule and disordering processes in  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$  superionic conductors // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2006. – Vol.67. – №4. – P. 807-817.
4. Студеняк І.П., Краньчєц М. Ефекти розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. – Ужгород: Говерла, 2007. – 220 с.
5. Студеняк І.П., Вайткус Р.А., Дьордй В.С., Кеженіс А.П., Микученіс А.П., Панько В.В., Ковач Д.Ш., Стефанович В.А., Орлюкас А.С., Борец А.Н., Сливка В.Ю. Фазовые переходы в монокристаллах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  // *ФТТ.* – 1986. – Т.28. – №8. – С. 2555-2557.
6. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Kranjčec M., Desnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. Raman scattering studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal=Cl,Br,I) fast-ion conductors // *Solid State Ionics.* – 1997. – Vol.95. – P. 221-225.
7. Gagor A., Pietraszko A., Kaynts D. Diffusion paths formation for  $\text{Cu}^+$  ions in superionic  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  single crystals studied in terms of structural phase transition // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178. – P. 3366-3375.
8. Fiechter S., Gmelin E. Thermochemical data of argyrodite-type ionic conductors:  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal= Cl, Br, I) // *Thermochimica Acta.* – 1985. – Vol.85. – P. 155-158.
9. Студеняк І.П., Ковач Д.Ш., Орлюка А.С., Ковач Е.Т. Температурные изменения диэлектрических и оптических свойств в области фазовых переходов в супериониках-сегнетоэластиках  $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{Hal}$  // *Изв. АН: сер.*

- физическая. – 1992. – Т.56. – №10. – С. 86-93.
10. Samulionis V., Banys J., Vysochanskii Y., Studenyak I. Investigation of ultrasonic and acoustoelectric properties of ferroelectric-semiconductor crystals // *Ferroelectrics*. – 2006. – Vol.336. – P. 29-38.
  11. Студеняк І.П., Ковач Д.Ш., Панько В.В., Ковач Е.Т., Борец А.Н. Край поглощения и фазовые переходы в суперионных кристаллах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  ( $\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$ ) // *ФТТ*. – 1984. – Т.26, – №9. – С. 2598-2602.
  12. Studenyak I.P., Kranjcec M., Kovacs Gy.S., Panko V.V., Desnica I.D., Slivka A.G., Guranich P.P. The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) crystals // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1999. – Vol.60. – №12. – P. 1897–1904.
  13. Fontana A., Rocca F., Fontana M.P. Direct experimental determination of the crossover frequency between phonon and fraction regimes and its scaling behaviour in superionic silver borate glasses // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – Vol.58. – №5. – P. 503-506.
  14. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: Мир, 1981. – 583 с.
  15. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids // *Phys. Rev.* – 1953. – Vol.92. – P. 1324-1326.
  16. Sumi H., Sumi A. The Urbach-Martienssen rule revisited // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1987. – Vol. 56. – №6. – P. 2211-2220.
  17. Beaudoin M., DeVries A.J.G., Johnson S.R., Laman H., Tiedje T. Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol.70. – P. 3540-3542.
  18. Yang Z., Homewood K.P., Finney M.S., Harry M.A., Reeson K.J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting  $\text{FeSi}_2$  // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol.78. – №3. – P. 1958-1963.
  19. Cody G.D., Tiedje T., Abeles B., Brooks B., Goldstein Y. Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon // *Phys. Rev. Lett.* – 1981. – Vol.47. – №20. – P. 1480-1483.

## INFLUENCE OF ION IMPLANTATION ON STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ SUPERIONIC CONDUCTORS

V.Yu. Izai<sup>1</sup>, I.P. Studenyak<sup>1</sup>, V.O. Stephanovich<sup>1</sup>, V.V. Panko<sup>1</sup>,  
P. Kúš<sup>2</sup>, A. Plecenik<sup>2</sup>, M. Zahoran<sup>2</sup>, T. Roch<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, Pidhirna Str. 46, 88000 Uzhhorod

<sup>2</sup>Comenius University, Mlynska dolina, 84248 Bratislava, Slovakia

Sulfur ionic implantation of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  crystals and its structural investigations by scanning electron microscopy and X-ray diffraction methods are carried out. An influence of ionic implantation on Raman scattering spectra depending from fluence values is studied. Ellipsometric investigations are performed, ellipsometric parameters values of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  implanted crystals are obtained, and refraction index dependence of implanted samples from fluence values is studied. Due to isoabsorption investigations influence of ionic implantation on realization of superionic phase transition and superionic state is studied. Spectral measurements of optical absorption edge are carried out, influence of ionic implantation on Urbach absorption edge parameters and crystal lattice disorder processes is studied.

## **ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$**

**В.Ю. Изай<sup>1</sup>, И.П. Студеняк<sup>1</sup>, В.О. Стефанович<sup>1</sup>, В.В. Панько<sup>1</sup>,  
П. Куш<sup>2</sup>, А. Плещеник<sup>2</sup>, М. Загоран<sup>2</sup>, Т. Роч<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

<sup>2</sup>Университет им. Коменского, Словакия, 84248, Братислава, ул. Млинска долина

Проведено ионную имплантацию серой кристаллов  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  и их структурные исследования методами сканирующей электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей. Изучено влияние ионной имплантации на поведение спектров рамановского рассеивания света в зависимости от величины флуенса. Проведены эллипсометрические исследования, получены значения эллипсометрических параметров имплантированных кристаллов  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , а также изучена зависимость показателя преломления в имплантированных образцах от величины флуенса. По результатам изобсорбционных исследований края оптического поглощения изучено влияние ионной имплантации на реализацию суперионного фазового перехода и суперионного состояния. Проведены спектральные исследования края оптического поглощения, изучено влияние ионной имплантации на параметры урбаховского края поглощения и процессы разупорядочения кристаллической решетки.