

Влияние Sm на оптическое поглощение в тонких пленках твердого электролита RbAg₄I₅

© А.Л. Деспотули, Л.А. Деспотули

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 12 марта 1997 г.)

У пленок твердого электролита RbAg₄I₅ после вакуумного напыления на них пленок Sm уменьшается (примерно на 25%) собственное оптическое поглощение, а в области энергий запрещенной зоны возникает широкая полоса сильного поглощения с максимумом 2.4 eV. В сухом воздухе пленки обесцвечиваются за 5–10 дней. Наблюдаемые явления связываются с высокой концентрацией ($\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) точечных дефектов, в том числе *F*-центров, в нестехиометрическом RbAg₄I₅:Sm, а также с окислением Sm. В окрашенных пленках ионная электропроводность $\sigma \simeq 0.9\sigma_0$, а в обесцвеченных она близка к исходной σ_0 .

1. В проекте [1] рассмотрены возможности поиска высокопроводящих твердых электролитов (ТЭ) с высокой, сравнимой с исходным количеством частиц, концентрацией точечных дефектов в "жесткой" подрешетке ТЭ. Согласно проекту, подходящие условия для синтеза новых веществ складываются в наногетероструктурах ТЭ/металл. Растворение металлов в каналах катионной проводимости ТЭ, где концентрация вакантных кристаллографических позиций разных типов выше 10^{22} см^{-3} , должно менять свойства пленок ТЭ. Модифицированные ТЭ будут отличаться нестехиометрией, неизовалентными замещениями, высокими и равновесными при 293 К концентрациями разнообразных точечных дефектов. Наномасштаб гетероструктур обеспечивает гомогенность состава ТЭ при предельно высокой концентрации дефектов, возможность характеристики и воспроизводимости свойств. В [1,2] сделаны попытки модифицировать структуру изоморфных ТЭ — суперионных проводников семейства RbAg₄I₅ с проводимостью по Ag⁺- и Cu⁺-ионам ([3–7]) — путем растворения в них редкоземельных элементов при 293 К, и в спектрах тонкопленочной системы RbAg₄I₅–Sm обнаружена полоса (полушириной $\Delta H = 0.4 \text{ eV}$) поглощения с максимумом 2.4 eV, где абсорбция достигает ≈ 0.5 от скачка на краю собственного поглощения RbAg₄I₅. Аномально сильная абсорбция света в области энергий запрещенной зоны ТЭ связывалась с рекордно высокой ($\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) концентрацией *F*-центров. В настоящей работе поглощение света в системе RbAg₄I₅–Sm исследовано более подробно. Система охарактеризована также данными ионной электропроводности σ .

2. Пленки ТЭ RbAg₄I₅ толщиной $l = 80\text{--}200 \text{ nm}$ на подложках из плавящихся кварца или сапфира получались методом вакуумного термического испарения [8]. Толщина пленок определялась профилометром Talystep фирмы Teylor-Hobson. Sm с содержанием примесей $\sim 10^{-2} \text{ mol.}\%$ испарялся в вакууме $2 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ (серийная установка ВУП-5) с нагретой до 2000 К пластинки VN и осаждался на ТЭ (293 К). Оптическая плотность D пленок ТЭ ($D = \lg(J_{\text{stand}}/J_{\text{SE}})$) до и после напыления Sm определялась на воздухе при 293 К с помощью двухлучевого спектрофотометра Specord UV, VIS в области

энергий фотонов $h\nu = 1.6\text{--}4.1 \text{ eV}$. Найдено, что пленки Sm (весовой толщиной $l_{\text{Sm}} = 3\text{--}7 \text{ nm}$) на кварцевых подложках имеют $D < 0.02$.

Изменения D в пленках ТЭ после напыления Sm регистрировались в вакууме тремя селективными фотоприемниками (максимумы чувствительности 1.8, 2.4 и 3.4 eV) одновременно с регистрацией σ . В области собственного поглощения ТЭ коэффициент поглощения k находился по формуле $k = 2.3D_r/(l_1 - l_2)$, где D_r — относительная оптическая плотность образцов с толщинами $l_1 \simeq 2l_2$ ($kl_1, kl_2 > 1$), а Δk — по формуле $\Delta k = 2.3\Delta D/l$. Величина σ определялась в вакууме и на воздухе с помощью двухэлектродной схемы на частоте 400 Hz. Вклад границ ТЭ/электрод в импеданс тонкопленочных ячеек не учитывался. Исходные пленки ТЭ имели $\sigma > 0.2 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

3. На рис. 1 приведены характерные трансформации спектров D пленок RbAg₄I₅, у которых время t_v выдержки в вакууме после напыления Sm составляло 1–10 h. Спектры содержат полосу экситонного поглощения с максимумом 3.3 eV (см. [9]). Напыление Sm уменьшает D в области собственного поглощения RbAg₄I₅ на 25%, а при меньших $h\nu$ в спектрах появляется полоса с максимумом 2.4 eV и $\Delta H > 0.4 \text{ eV}$ сильного поглощения ($\Delta k \approx 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$). После взаимодействия с Sm (293 К) образцы приобретают малиновую окраску, суперионная проводимость сохраняется. В сухом воздухе образцы обесцвечиваются за время t_a , зависящие от t_v . Например, при $t_v = 10 \text{ h}$ t_a оказывается 5–10 дней, а при $t_v = 10 \text{ min}$ t_a сокращается до нескольких часов, что можно объяснить диффузией Sm в ТЭ. Стационарные значения ΔD_s и σ_s достигаются при $t_v \simeq 10 \text{ h}$. Значения ΔD_s согласуются с данными Specord на воздухе. Через несколько минут после напыления Sm ΔD оказывается $\simeq 0.7\Delta D_s$, а σ уменьшается до $(0.7\text{--}0.85)\sigma_0$. Затем σ возрастает до $\sigma \simeq 0.9\sigma_0$. В обесцвеченных образцах $\sigma = \sigma_0$ с точностью 1%.

Найдено, что ΔD_s перестают зависеть от l_{Sm} при $l > 160 \text{ nm}$, $l_{\text{Sm}} > 3\text{--}4 \text{ nm}$ (293 К). Вероятно, это связано с нарушением контакта ТЭ и Sm после растворения нескольких монослоев металла в условиях вакуума

$2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Зависимость ΔD_s в максимуме полосы 2.4 eV от l_{Sm} показана на рис. 2.

На рис. 3 приведены примеры трансформаций спектров D при повышенном содержании Sm в системе RbAg₄I₅-Sm. При $l < 120$ nm и $l_{Sm} = 3-4$ nm скачок D в области края поглощения RbAg₄I₅ уменьшается в 1.5–2 раза, а в области больших $h\nu$ (3.6–3.8 eV) появляется новый скачок D . Полоса 2.4 eV исчезает, сменяясь размытым спектром с максимумом в области 2.7 eV. Образцы приобретают матовый оттенок (для пленок, показанных на рис. 1, блеск образцов сохраняется), σ уменьшается в 3–5 раз. К исходным значениям D и σ возвращаются при $t_a \approx 10-15$ дней. Напыление достаточно толстой пленки Sm на нагретую до 350 K пленку ТЭ ведет к полному исчезновению спектра поглощения RbAg₄I₅. Поэтому делается вывод о том, что в образцах с повышенным содержанием Sm выделяется фаза с низкой σ и краем поглощения в области 3.6–3.8 eV. Данная фаза может выделяться также в поверхностном слое пленок ТЭ, где в течение некоторого времени концентрация Sm всегда будет повышенной. Отмеченное выше возрастание σ с $(0.7-0.85)\sigma_0$ до $0.9\sigma_0$ может определяться диффузией Sm из этого слоя. О нестехиометричности фазы свидетельствуют максимум 2.7 eV и достаточно сильное поглощение в области $h\nu = 1.6-3.6$ eV. Для идентификации фазы необходимо провести специальное исследование.

При малой скорости напыления Sm спектры D пленок RbAg₄I₅ изменений не претерпевают, а при интенсивном испарении Sm наблюдается специфическое свечение в объеме вакуумной камеры. Это указывает на быстрое окисление свободных и поверхностных атомов Sm в

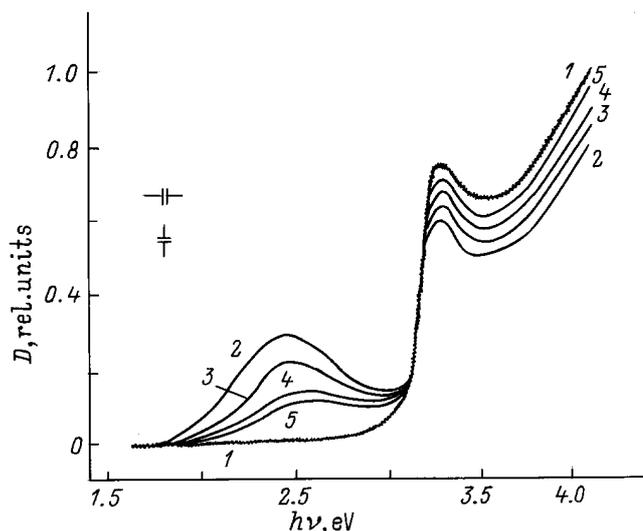


Рис. 1. Характерные трансформации спектров D в пленках ТЭ RbAg₄I₅ при 293 K. 1 — спектр D в исходной пленке RbAg₄I₅ толщиной 130 nm, 2 — на пленку RbAg₄I₅ (130 nm, 293 K) напылена пленка Sm весовой толщиной 3 nm, 3 — образец (130 nm/3 nm), 5 h хранения в сухом воздухе, 4 — 30 h хранения в сухом воздухе, 5 — 50 h хранения в сухом воздухе.

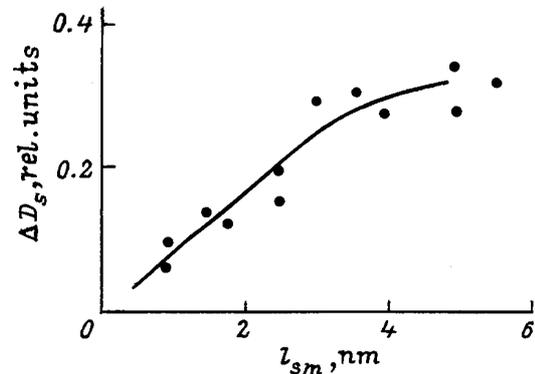


Рис. 2. Зависимость ΔD_s в максимуме 2.4 eV от l_{Sm} . $T = 293$ K.

условиях вакуума $2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Вывод об окислении Sc в аналогичных условиях сделан в [10].

4. Полоса с максимумом 2.4 eV принадлежит ТЭ. Обратное утверждение опровергается следующим образом. В области собственного поглощения RbAg₄I₅ D зависит от количества ТЭ, и уменьшение D на 25% (рис. 1) можно приписать некоторой фазе с долей 0.25. Образование в системе RbAg₄I₅-Sm фазы с высокой σ маловероятно, поскольку даже в ТЭ на основе AgI σ в 10–1000 раз меньше рекордно высокой σ в RbAg₄I₅. На примере системы RbI-AgI видно, что примесная фаза в RbAg₄I₅ резко уменьшает σ пленочных и массивных образцов. Например, при доле RbAg₄I₅ $0.85\sigma < 0.5\sigma_0$ [8,11]. В случае рис. 1 ТЭ приписывалась доля 0.75 и ожидалось, что $\sigma < 0.5\sigma_0$. В действительности $\sigma \approx 0.9\sigma_0$. Следует отметить сходство поведения σ в системе RbAg₄I₅-Sm и в окрашенных иодом или световым облучением нестехиометрических (дефицитных по Ag⁺) кристаллах RbAg₄I₅ (см. [12,13]). В работах [12,13] большие величины $\Delta\sigma$ ($\sim 0.1\sigma_0$) при нестехиометрии всего $\sim 10^{-4}-10^{-2}$ at.% объяснялись влиянием упругих полей точечных дефектов на потенциальный рельеф, в котором движутся подвижные ионы Ag⁺. Объяснение распространяется на ТЭ с дефицитом галоида.

Данные по F -центрам RbAg₄I₅ в литературе отсутствуют. По аналогии с щелочно-галоидными кристаллами (ЩГК) для нахождения максимума полосы поглощения (2.4 eV) может быть использована формула $h\nu_{max} = 2.08 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2/\alpha^2$ (см. [14,15]). Для расстояния между соседними ионами Ag⁺ и I⁻ $\alpha = 2.86 \cdot 10^{-8}$ cm [4] формула дает с обычной для F -центров ЩГК точностью $h\nu_{max} = 2.54$ eV.

Полученные результаты удовлетворяют следующей схеме процессов: растворение пленки Sm в ТЭ (возможно, через слой какого-то адсорбата), образование нестехиометрического RbAg₄I₅:Sm с высокой концентрацией оптически активных электронных центров (вероятно, F -центров), выделение непроводящей фазы при превышении предела растворимости Sm в ТЭ, окисление Sm в вакууме $\sim 10^{-6}$ Торр и в сухом воздухе.

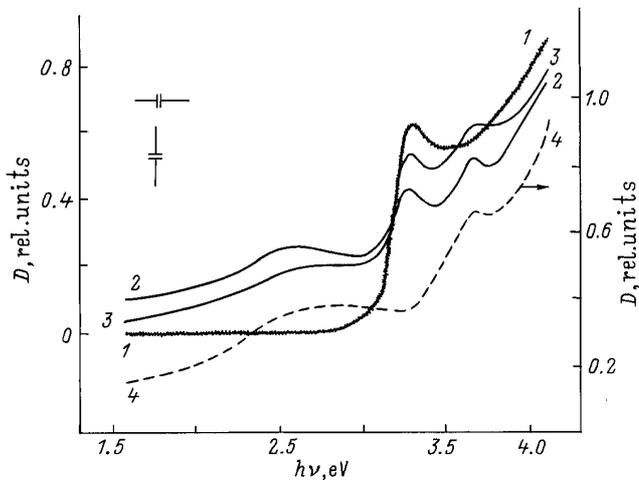


Рис. 3. Характерные трансформации спектров D в тонкопленочной системе $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-Sm}$ при повышенном содержании Sm . $T = 293 \text{ K}$. 1 — спектр D в исходной пленке ТЭ RbAg_4I_5 толщиной 110 nm , 2 — на пленку RbAg_4I_5 (110 nm , 293 K) напылена пленка Sm весовой толщиной 5 nm , 3 — образец ($110 \text{ nm}/5 \text{ nm}$), 24 h хранения в сухом воздухе, 4 — на пленку RbAg_4I_5 (100 nm , 350 K) напылена пленка Sm весовой толщиной 10 nm .

Согласно оценкам настоящей работы (см. далее) и обобщенным результатам в [16], концентрация N равновесных при 293 K оптически активных электронных центров в $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$ может быть рекордно высокой среди других, содержащих точечные дефекты, кристаллогаллоидов. Представленный на рис. 1 пример показывает, что в максимуме 2.4 eV $\Delta D \approx 0.3$, что сравнимо с $D \approx 0.65$ при межзонном поглощении RbAg_4I_5 . При окраске KBr (920 K) в атмосфере паров, калия, плотность которых отвечает 680 K , концентрация N неравновесных при 293 K F -центров достигает $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Они создают полосу поглощения с $\Delta H = 0.2 \text{ eV}$, где в максимуме 2.05 eV $\Delta k = 150 \text{ cm}^{-1}$ [15]. В абсорбционном анализе концентрация центров N определяется из уравнения $N = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \Delta k \cdot \Delta H$, которое дает правильные оценки для F -центров в KBr . Аналогично для $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$ находим $N \sim 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. В исходном RbAg_4I_5 концентрация частиц $3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, так как элементарная ячейка ТЭ кубическая с ребром 1.1 nm и содержит четыре формульные единицы состава [4]. Отсюда следует, что в модифицированном самарием RbAg_4I_5 почти каждая вторая элементарная ячейка содержит оптически активный электронный центр. Подобный вывод можно сделать и путем оценки количества частиц в пленках при $l = 140 \text{ nm}$ и $l_{\text{Sm}} = 3 \text{ nm}$. Тогда по формуле Смакулы сила осциллятора полосы 2.4 eV оказывается ~ 0.3 (показатель преломления $n \approx 2$ [8]), т.е. того же порядка, что и у F -центров ЩГК [14].

Подтверждением высоких значений N в пленках $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$ является изменение D в области собственного поглощения RbAg_4I_5 . Локальные нарушения периодической структуры тел влияют обычно незначи-

тельно на ряд свойств, в том числе на собственное поглощение света [17], что делает возможным введение структурно-устойчивых свойств. Согласно [18], в RbAg_4I_5 верхние уровни валентной зоны образованы $5p$ -орбиталями иода, а дно зоны проводимости — $5s$ -орбиталями серебра. При высоких N орбитали испытывают возмущения в достаточно большой части объема ТЭ, следствием этого может быть уменьшение квадратов модулей матричных элементов в стандартном выражении для k межзонных переходов.

Следует отметить, что спектры D наногетероструктур $\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{M}$, где $\text{M} = \text{Au}$, Pt и Al ($l_{\text{M}} = 1\text{--}7 \text{ nm}$), в области $h\nu = 1.6\text{--}4.1 \text{ eV}$ не имеют особенностей, подобных описанным выше.

5. В заключение остановимся на предполагаемых химических превращениях в системе $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-Sm}$ при 293 K . При наличии движущей силы процесса (разность между свободными энергиями образования продуктов и исходных реагентов) атомы Sm на поверхности ТЭ диссоциируют на ионы и электроны. Ионы размещаются в каналах проводимости ТЭ, а электроны термически диффундируют в вакансии I^- . В силу сохранения электронейтральности часть ионов Ag^+ вместе с высвобождаемыми ионами I^- покидает ТЭ. В исследуемых пленках RbAg_4I_5 кристаллиты имеют средний размер $\sim 500 \text{ nm}$ [19]. Выделение нескольких процентов вещества в таких образцах может происходить путем наращивания тонких пленок AgI на внутренних поверхностях. Спектр поглощения таких образований неизвестен. Другая возможность — формирование кристаллитов AgI . Экситоны $Z_{1,2}$ или W_1 и W_2 в AgI создают полосы поглощения с максимумом в окрестности 3.0 eV . Остальные возбуждения происходят в UV -диапазоне [20]. В исследуемых образцах полосы $Z_{1,2}$, W_1 и W_2 маскируются поглощением $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$. В UV -диапазоне при регистрации D , пленок $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$ и RbAg_4I_5 с толщинами $l_1 \approx l_2$ наблюдались слабая полоса с максимумом 3.7 eV и спадающий от 6 eV в область меньших энергий хвост поглощения, которые уменьшались при обесцвечивании образцов. Особенности соотносятся с возбуждениями Z_3 и E'_0 $\gamma\text{-AgI}$, хотя полоса с максимумом 3.7 eV накладывается на край поглощения фазы с низкой σ , выделяющейся при повышенном содержании Sm . Более подробно UV -поглощение $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-Sm}$ рассматривается нами в другой работе.

В сухом воздухе окисление Sm на поверхности пленки ТЭ обеспечивается реакцией $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^{2-} + 4h^+$. Аналогичной реакции приписывают аддитивное окрашивание RbAg_4I_5 в парах I_2 (см. [12,21]). По мере связывания Sm в оксиде зарядовая компенсация в объеме ТЭ поддерживается диффузией дырок h^+ , а переход серебра и иода в кристаллиты ТЭ восстанавливает стехиометрию образцов.

Работа частично поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 95-02-06322-а) и МНТ программой России "Физика твердотельных наноструктур" (грант № 1-023).

Список литературы

- [1] А.Л. Деспотули. Информ. бюл. РФФИ **3**, 51 (1995).
- [2] А.Л. Деспотули, Л.А. Деспотули. Физика твердотельных наноструктур. Сборник результатов МНТП России. ФИАН, М. (1996). 207 с.
- [3] V.V. Owens, G.R. Argue. Science **157**, 308 (1967).
- [4] S. Geller. Science **157**, 310 (1967).
- [5] S.Geller, J.K. Akridge, S.A. Vilber. Phys. Rev. **B19**, 10, 5396 (1979).
- [6] А.Л. Деспотули, В.Н. Загороднев, Н.В. Личкова, Н.А. Миненкова. ФТТ **31**, 9, 242 (1989).
- [7] Н.В. Личкова, А.Л. Деспотули, В.Н. Загороднев, Н.А. Миненкова. Электрохимия **25**, 12, 1636 (1989).
- [8] А.Л. Деспотули, Н.В. Личкова, Н.А. Миненкова, С.В. Носенко. Электрохимия **26**, 11, 1524 (1990).
- [9] И.Х. Акоюян, Т.А. Воробьева, Д.Н. Громов, В.В. Новиков. ФТТ **32**, 4, 1038 (1990).
- [10] В.Н. Сивков, А.С. Виноградов, С.В. Некипелов, А.В. Угловский, Л.В. Ширяева. ФТТ **38**, 5, 1631 (1996).
- [11] V.V. Owens, Adv. Electrochem. Electrochemical Eng. **8**, 1 (1971).
- [12] С.И. Бредихин, Н.Н. Ковалева, Н.В. Личкова. ЖЭТФ **96**, 2(8), 735 (1989).
- [13] S. Bredikhin, M. Bogatirenko. 3rd Euroconf. Solid State Ionics. Abstracts. Italy (1996). 67 p.
- [14] B.S. Gourary, F.J. Adrian. Sol. Stat. Phys. **10**, 127 (1960).
- [15] Р.В. Поль. Оптика и атомная физика. Наука, М. (1966). 552 с.
- [16] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [17] Ф.Ф. Волькенштейн. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. Наука, М. (1987). 438 с.
- [18] R.S. Bauer, V.A. Huberman. Phys. Rev. **B13**, 8, 3344 (1976).
- [19] V.I. Nikolaichic, A.L. Despotuli. Phil. Mag. Lett. **67**, 1, 19 (1993).
- [20] M. Cardona. Phys. Rev. **129**, 1, 69 (1963).
- [21] М.М. Афанасьев, В.Г. Гоффман, М.Е. Компан. ФТТ **29**, 3, 940 (1987).