

## Влияние Sm на оптическое поглощение в тонких пленках твердого электролита RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>

© 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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> 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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Sm, а также с окислением Sm. В окрашенных пленках ионная электропроводность  $\sigma \simeq 0.9\sigma_0$ , а в обесцвеченных она близка к исходной  $\sigma_0$ .

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  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ , 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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> с проводимостью по Ag<sup>+</sup>- и Cu<sup>+</sup>-ионам ([3–7]) — путем растворения в них редкоземельных элементов при 293 К, и в спектрах тонкопленочной системы RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>–Sm обнаружена полоса (полушириной  $\Delta H = 0.4 \text{ eV}$ ) поглощения с максимумом 2.4 eV, где абсорбция достигает  $\approx 0.5$  от скачка на краю собственного поглощения RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. 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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>–Sm исследовано более подробно. Система охарактеризована также данными ионной электропроводности  $\sigma$ .

2. Пленки ТЭ RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> 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  $\sigma$ . 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  $\Delta k$  — по формуле  $\Delta k = 2.3\Delta D/l$ . Величина  $\sigma$  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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, 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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> 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  $\Delta D_s$  и  $\sigma_s$  достигаются при  $t_v \simeq 10 \text{ h}$ . Значения  $\Delta D_s$  согласуются с данными Specord на воздухе. Через несколько минут после напыления Sm  $\Delta D$  оказывается  $\simeq 0.7\Delta D_s$ , а  $\sigma$  уменьшается до  $(0.7\text{--}0.85)\sigma_0$ . Затем  $\sigma$  возрастает до  $\sigma \simeq 0.9\sigma_0$ . В обесцвеченных образцах  $\sigma = \sigma_0$  с точностью 1%.

Найдено, что  $\Delta D_s$  перестают зависеть от  $l_{\text{Sm}}$  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  $\Delta D_s$  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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>-Sm. При  $l < 120$  nm и  $l_{Sm} = 3-4$  nm скачок  $D$  в области края поглощения RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> 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),  $\sigma$  уменьшается в 3-5 раз. К исходным значениям  $D$  и  $\sigma$  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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Поэтому делается вывод о том, что в образцах с повышенным содержанием Sm выделяется фаза с низкой  $\sigma$  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  $\sigma$  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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> 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

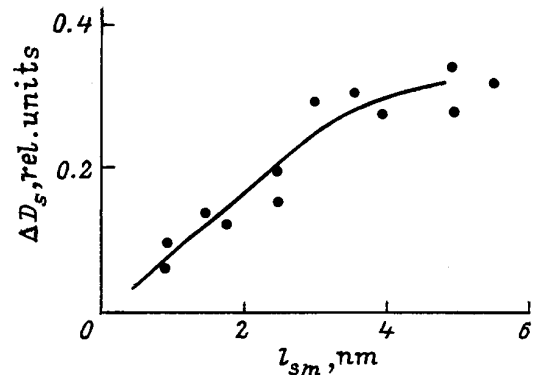


Рис. 2. Зависимость  $\Delta D_s$  в максимуме 2.4 eV от  $l_{Sm}$ .  $T = 293$  K.

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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>  $D$  зависит от количества ТЭ, и уменьшение  $D$  на 25% (рис. 1) можно приписать некоторой фазе с долей 0.25. Образование в системе RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>-Sm фазы с высокой  $\sigma$  маловероятно, поскольку даже в ТЭ на основе AgI  $\sigma$  в 10-1000 раз меньше рекордно высокой  $\sigma$  в RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. На примере системы RbI-AgI видно, что примесная фаза в RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> резко уменьшает  $\sigma$  пленочных и массивных образцов. Например, при доле RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>  $0.85\sigma < 0.5\sigma_0$  [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  $\sigma$  в системе RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>-Sm и в окрашенных иодом или световым облучением нестехиометрических (дефицитных по Ag<sup>+</sup>) кристаллах RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> (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<sup>+</sup>. Объяснение распространяется на ТЭ с дефицитом галоида.

Данные по F-центрам RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> 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<sup>+</sup> и I<sup>-</sup>  $\alpha = 2.86 \cdot 10^{-8}$  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 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>: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.

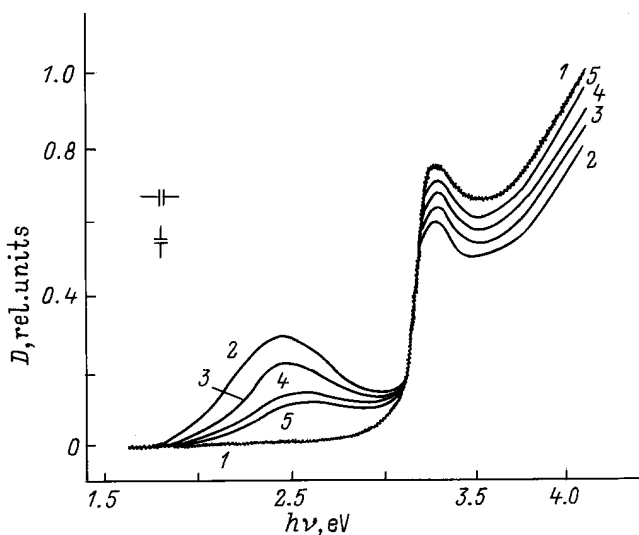
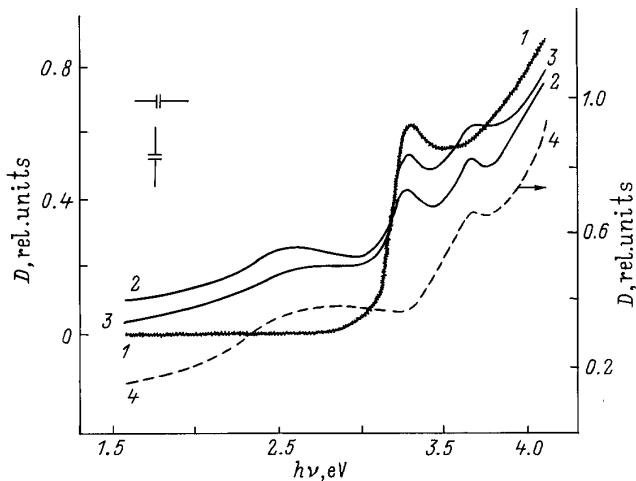


Рис. 1. Характерные трансформации спектров  $D$  в пленках ТЭ RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> при 293 K. 1 — спектр  $D$  в исходной пленке RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> толщиной 130 nm, 2 — на пленку RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> (130 nm, 293 K) напылена пленка Sm весовой толщиной 3 nm, 3 — образец (130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



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

Согласно оценкам настоящей работы (см. далее) и обобщенным результатам в [16], концентрация  $N$  равновесных при  $293 \text{ K}$  оптически активных электронных центров в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{:Sm}$  может быть рекордно высокой среди других, содержащих точечные дефекты, кристаллогалогенидов. Представленный на рис. 1 пример показывает, что в максимуме  $2.4 \text{ eV}$   $\Delta D \approx 0.3$ , что сравнимо с  $D \approx 0.65$  при межзонном поглощении  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . При окраске  $\text{KBr}$  ( $920 \text{ K}$ ) в атмосфере паров, калия, плотность которых отвечает  $680 \text{ K}$ , концентрация  $N$  неравновесных при  $293 \text{ K}$   $F$ -центров достигает  $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Они создают полосу поглощения с  $\Delta H = 0.2 \text{ eV}$ , где в максимуме  $2.05 \text{ eV}$   $\Delta k = 150 \text{ cm}^{-1}$  [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  $\text{KBr}$ . Аналогично для  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{:Sm}$  находим  $N \sim 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . В исходном  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  концентрация частиц  $3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , так как элементарная ячейка ТЭ кубическая с ребром  $1.1 \text{ nm}$  и содержит четыре формульные единицы состава [4]. Отсюда следует, что в модифицированном самарием  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  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  $2.4 \text{ eV}$  оказывается  $\sim 0.3$  (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  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . 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  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  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  $\text{M} = \text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  и  $\text{Al}$  ( $l_{\text{M}} = 1\text{--}7 \text{ nm}$ ), 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  $293 \text{ K}$ . При наличии движущей силы процесса (разность между свободными энергиями образования продуктов и исходных реагентов) атомы  $\text{Sm}$  на поверхности ТЭ диссоциируют на ионы и электроны. Ионы размещаются в каналах проводимости ТЭ, а электроны термически диффундируют в вакансии  $\text{I}^-$ . В силу сохранения электронейтральности часть ионов  $\text{Ag}^+$  вместе с высвобождаемыми ионами  $\text{I}^-$  покидает ТЭ. В исследуемых пленках  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  кристаллиты имеют средний размер  $\sim 500 \text{ nm}$  [19]. Выделение нескольких процентов вещества в таких образцах может происходить путем наращивания тонких пленок  $\text{AgI}$  на внутренних поверхностях. Спектр поглощения таких образований неизвестен. Другая возможность — формирование кристаллитов  $\text{AgI}$ . Экситоны  $Z_{1,2}$  или  $W_1$  и  $W_2$  в  $\text{AgI}$  создают полосы поглощения с максимумом в окрестности  $3.0 \text{ eV}$ . 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  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  с толщинами  $l_1 \approx l_2$  наблюдались слабая полоса с максимумом  $3.7 \text{ eV}$  и спадающий от  $6 \text{ eV}$  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  $3.7 \text{ eV}$  накладывается на край поглощения фазы с низкой  $\sigma$ , выделяющейся при повышенном содержании  $\text{Sm}$ . Более подробно  $UV$ -поглощение  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-Sm}$  рассматривается нами в другой работе.

В сухом воздухе окисление  $\text{Sm}$  на поверхности пленки ТЭ обеспечивается реакцией  $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^{2-} + 4h^+$ . Аналогичной реакции приписывают аддитивное окрашивание  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  в парах  $\text{I}_2$  (см. [12,21]). По мере связывания  $\text{Sm}$  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 Ionecs. 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).