

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

СЕМКІВ ІГОР ВОЛОДИМИРОВИЧ

Ігор Семків

УДК 535.3:538.9:624.315.592

**СТРУКТУРНО-ДОПЕНТНА МОДИФІКАЦІЯ АРГІРОДИТУ Ag_8SnSe_6 ДЛЯ
ЕЛЕМЕНТІВ РЕЗИСТИВНОЇ ПАМ'ЯТІ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики Національного університету "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Ільчук Григорій Архипович,
Національний університет „Львівська політехніка”,
професор кафедри фізики

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Студеняк Ігор Петрович,
Ужгородський національний університет,
проректор з наукової роботи


доктор технічних наук, професор
Ціж Богдан Романович,
Львівський національний університет ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького,
завідувач кафедри загально-технічних дисциплін і
контролю якості продукції

Захист відбудеться "22" березня 2018 р. о 14³⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д35.052.13 у Національному університеті "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12)

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розіслано "13" лютого 2018 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д35.052.13
д.ф.-м.н, професор



Д.М. Заячук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Швидкий розвиток електроніки стимулює тенденцію до збільшення продуктивності та можливостей комп'ютерних технологій. Особливе місце у цьому напрямку посідає розвиток та оптимізація покоління енергонезалежних елементів пам'яті на основі твердотільних напівпровідникових матеріалів. На цей час домінуючими є технології пам'яті з довільним доступом (Random Access Memory (RAM)) та флеш-пам'яті.

Відповідно до технології створення RAM поділяється на декілька типів, проте однією з найбільш перспективних є резистивна пам'ять із довільним доступом (ReRAM), що базується на явищі резистивного перемикавання в комірках типу метал/твердий електроліт/метал. Як твердий електроліт використовують бінарні оксиди перехідних металів, потрійні оксиди чи халькогеніди металів з високою іонною провідністю відносно іонів Ag чи Cu.

Серед твердих електролітів чільне місце посідає родина напівпровідникових сполук аргіродитів із загальною формулою $Ag_8M^V X^{VI}_6$ ($M = Si, Ge, Sn; X = S, Se, Te$). Ці матеріали характеризуються змішаною іонно-електронною провідністю. Іонна компонента забезпечується мобільними іонами срібла Ag^+ , які, відповідно до механізму резистивного перемикавання в комірках, беруть участь у формуванні каналу провідності в твердому електроліті. Окрім цього, зацікавленість комірками на основі аргіродитів зумовлена низьким енергоспоживанням, порівняно з іншими халькогенідами.

Останні публікації свідчать, що аргіродити також перспективні внаслідок можливості застосування у фотоелектрохімічних комірках для розщеплення води. Тут функцію фотоелектрода можуть виконувати різні напівпровідникові матеріали, зокрема сульфіди та селеніди металів, у тому числі сполука Ag-Sn-Se. Для термоелектричних перетворювачів придатні сполуки, що можуть функціонувати за високих температур. Аргіродит Ag_8SnSe_6 має високу температуру плавлення та хімічні нетоксичні екологічні та економні елементи, внаслідок чого матеріал перспективний для виготовлення таких перетворювачів.

Ag_8SnSe_6 – напівпровідниковий матеріал зі змішаною іонно-електронною провідністю, низькотемпературним фазовим переходом та значним оптичним поглинанням, що привертає особливий інтерес науковців. Проте цей матеріал мало вивчений, а літературні дані щодо таких аргіродитів фрагментарні і стосуються переважно структурних і теплофізичних властивостей. Такий стан речей спричинений складністю вирощування гомогенного кристалічного та тонкоплівкового аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Тому, аналізуючи різні сфери можливого використання аргіродитів, актуальним як у прикладному, так і у фундаментальному розумінні, є синтез та з'ясування механізмів утворення сполуки, дослідження її структурних, оптичних та електричних властивостей.

Важливим кроком у дослідженні є перехід від масивних кристалів до тонких плівок, що дозволяє мініатюризувати елементи, створені на їх основі. Це дозволить наблизити їх до промислового використання у технології створення пристроїв сучасної електроніки.

Тому для полікристалів і плівок сполуки Ag_8SnSe_6 з родини аргіродитів проведено синтез та досліджено комплекс фізичних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертацію виконано на кафедрі фізики Національного університету “Львівська політехніка”, тема дисертації відповідає науковому напрямку “Синтез, структура і фізичні властивості напівпровідникових матеріалів” кафедри фізики. Дисертація виконана в межах науково-дослідних робіт:

– “Сонячні елементи на основі гетеропереходів CdS/CdTe з вбудованими масивами металічних наночастинок”, номер державної реєстрації 0113U001368 (2013–2014 рр.).

– “Текстуровані сонячні елементи CdS/CdTe з наночастинками золота і розширеним спектром fotocутливості та системи відбору енергії”, номер державної реєстрації 0115U000437 (2015–2016 рр.).

Метою дисертаційного дослідження було вивчення фізичних (структурних, оптичних та електрофізичних) властивостей та закономірностей росту кристалів і плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 для реалізації ефекту резистивного перемикавання в комірках на їх основі.

Для досягнення мети виконано наступні **завдання**:

- розрахунок зонно-енергетичної структури та фононних мод Ag_8SnSe_6 ;
- модифікування фізико-хімічних основ технології одержання кристалів аргіродиту Ag_8SnSe_6 та дослідження структури синтезованих матеріалів;
- розроблення методики одержання тонких плівок Ag_8SnSe_6 ;
- дослідження оптичного поглинання, відбивання, комбінаційного розсіяння світла та температурної залежності спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) Ag_8SnSe_6 ;
- створення твердотільних резистивних комірок $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ і дослідження їх електричних властивостей та моделювання комірки еквівалентними схемами.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні процеси синтезу, фізичні явища в кристалах та тонких плівках аргіродиту Ag_8SnSe_6 та резистивно перемикаючих комірках на їх основі.

Предмет дослідження – фізико-технологічні основи одержання кристалів і структурно-допентне модифікування тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 , їх структурні, оптичні характеристики та електричні властивості комірок резистивної пам'яті на їх основі.

Методи дослідження. Для вирішення завдань використано комплекс методів дослідження аргіродиту Ag_8SnSe_6 , серед яких рентгеноструктурний аналіз, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, комп'ютерне моделювання, оптичні методи, фотолюмінесценція, спектроскопія комбінаційного розсіяння світла (КРС), імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

1. Установлено зонно-енергетичну структуру низькотемпературної β -фази Ag_8SnSe_6 та орбіталі атомів, що формують зону провідності та валентну зону, вершини яких локалізовані в Γ -точці зони Бріллюена. Показано, на основі спектрів оптичного поглинання, що аргіродит є прямозонним напівпровідником із шириною забороненої зони 0,82 еВ.

2. Проведено класифікацію фононних мод Ag_8SnSe_6 та встановлено, що аргіродит характеризується 90 коливними модами. Показано, що у спектрах КРС та ІЧ-спектрах будуть проявлятися 87 та 66 коливань відповідно, що віднесені до коливних мод A_1 , A_2 , B_1 та B_2 . Одержано фононний спектр β -фази аргіродиту.

3. На основі оцінки термодинамічних параметрів сполуки встановлено, що використання чотирьох температурно-часових інтервалів та застосування обертання і вібрації в процесі синтезу аргіродиту Ag_8SnSe_6 з елементарних компонент забезпечує одержання гомогенного кристалічного матеріалу.

4. На основі аналізу термодинамічних даних компонент сполуки встановлено температурно-часові режими допування селеном плівок Ag-Sn та отримано тонкі плівки аргіродиту Ag_8SnSe_6 стехіометричного складу.

5. Показано, що ФЛ Ag_8SnSe_6 формується рекомбінацією, пов'язаною з зона-зонними переходами та переходами донор-акцептор. Такі переходи дають свічення на енергіях 0,85 еВ та 0,74 еВ відповідно.

6. Дослідженнями вольт-амперних характеристик виготовлених резистивно-перемикаючих комірок на основі Ag_8SnSe_6 показано, що такі структури можна використовувати за нижчих прикладених напруг порівняно з відомими халькогенідами. Резистивно перемикаючу комірку $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ на основі тонких плівок аргіродиту, можна описати еквівалентною схемою з п'яти RC-елементів, що характеризують процеси і явища в комірці та на межі розділу електрод-електроліт.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що:

1. Розроблені і запропоновані модифікації фізико-хімічних основ одержання потрійних сполук аргіродиту Ag_8SnSe_6 з елементарних компонент, що дозволяє проводити менш часо- та енергозатратний синтез матеріалу.

2. Розроблено методик одержання тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 , яка сприяє мініатюризації елементів та збільшенню їх кількості на одиницю площі у пристроях електроніки та іоніки твердого тіла.

3. Реалізовано конструкцію та проведено дослідження методом циклічної вольтамперометрії комірки на основі тонкоплівкових зразків аргіродиту $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$, які показали наявність ефекту резистивного перемикання, що може бути використано для створення елементів резистивної пам'яті з довільним доступом та функціональних пристроїв на їх основі.

4. Експериментальні дані оптичних досліджень Ag_8SnSe_6 можуть бути використані для створення пристроїв оптоелектроніки.

Особистий внесок здобувача

Спільно з науковим керівником обрано напрям роботи, сформульовано мету, завдання та методи їх виконання, проведено аналіз отриманих результатів.

Експериментальні та теоретичні результати дисертант отримав особисто або за участі на всіх етапах досліджень. Усі результати було обговорено зі співавторами публікацій.

Дисертант особисто або у співпраці: 1) вдосконалив експериментальну установку, провів аналіз та встановлення технологічних режимів синтезу полікристалів аргіродиту Ag_8SnSe_6 [3, 7, 9, 10]; 2) провів симетрійну класифікацію фононних мод β -фази кристала Ag_8SnSe_6 та встановив типи коливань у фононному спектрі [1, 4, 11, 13]; 3) змодельовав зонно-енергетичну структуру та спектр густини

станів аргіродиту та пояснив генезу формування зони провідності та валентної зони цього матеріалу орбіталями відповідних атомів [2, 5, 12, 14, 19]; 4) проаналізував спектри оптичного поглинання та відбивання, встановив тип переходів, які формують край фундаментального поглинання β - Ag_8SnSe_6 [7, 16, 17, 19]; 5) встановив вплив температури на люмінесцентні характеристики та провів ідентифікацію переходів, що відповідають за піки фотолюмінесценції. Встановив тип коливних мод, що проявляються у спектрах комбінаційного розсіяння світла аргіродиту [7, 15, 18, 19]; 6) на основі аналізу термодинамічних даних компонент сполуки встановлено температурно-часові режими одержання тонких однорідних плівок аргіродиту [6, 20]; 7) підібрав основні структурні параметри та методи створення комірок резистивного перемикачання на основі тонкоплівкових зразків Ag_8SnSe_6 [6, 8, 20], провів аналіз електричних параметрів аргіродиту та описав основні елементи еквівалентної електричної схеми, якою моделюється електрохімічна комірка [6].

Апробація результатів дисертації.

Основні результати дисертації було представлено на дванадцяти наукових конференціях (сім міжнародних), серед яких: III Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (Кременчук, Україна, 2014); XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015); Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених і студентів “Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп’ютерних систем” MEICS-2015 (Дніпропетровськ, Україна, 2015); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання 2016” з міжнародною участю (Київ, Україна, 2016); Научно-технические конференции Физика, электроника, электротехника 2016 (ФЭЭ 2016) (Сумы, Украина, 2016); IX International conference “Topical problems of semiconductor physics” (Truskavets, Ukraine, 2016); IV Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (НМІТФ-2016) (Кременчук, Україна, 2016); VIII Міжнародна наукова конференція Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси та матеріали (РНАОПМ-2016) (Луцьк, Україна, 2016); 12-та Відкрита наукова конференція ІМФН (Львів, Україна, 2016); VII International conference for young scientists “Low Temperature Physics” (Kharkiv, Ukraine, 2016); VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7) (Дніпро, Україна, 2016); XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (XVI – ICPTTFN) (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017).

Публікації. Матеріали дисертації опубліковано у 20 наукових працях, із яких 7 статей у наукових фахових виданнях, 4 з яких входять до наукометричних баз даних, 1 патент України на корисну модель, 12 тез доповідей на конференціях (з них сім – міжнародні).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (231 найменування) та додатків. Основний зміст роботи викладено на 187 сторінках, вона містить 67 рисунків і 20 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету і основні завдання дослідження, описано наукову новизну отриманих результатів та їх практичну цінність, наведено відомості щодо апробації роботи на наукових конференціях.

Перший розділ присвячено літературному огляду тематики роботи, а саме аналізу діаграм фазових станів систем подвійних сполук Ag-Se, Sn-Se та системи потрійних сполук $\text{Ag}_2\text{Se-SnSe}_2$, кристалічної структури та фізичних властивостей аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Особливу увагу приділено особливостям утворення потрійної сполуки аргіродиту. Детально описано оптичні, електричні та теплофізичні особливості Ag_8SnSe_6 . Проведено аналіз методів осадження тонких плівок багатокомпонентних сполук.

У **другому розділі** описано методику вирощування полікристалів аргіродиту, що полягає у сплавленні елементарних компонент срібла, олова та селену, взятих у стехіометричних співвідношеннях. Представлено методику селенізації під час одержання тонких плівок Ag_8SnSe_6 , тобто витримка в парах елементарного селену тонких плівок Ag-Sn стехіометричного складу, одержаних методом магнетронного осадження. Представлено результати напилення плівок аргіродиту іншими методами, що використовуються для одержання багатокомпонентних сполук. Дослідження елементного складу отриманих матеріалів виконували на енергодисперсійному рентгенофлуоресцентному аналізаторі за кімнатної температури. Структурні дослідження полікристалів та тонких плівок проводились на рентгенівському дифрактометрі STOE STADI P у випромінюванні $\text{CuK}\alpha_1$. Кристалічну структуру визначали методом Рітвельда.

Дослідження оптичного поглинання та відбивання проводили допомогою спектрофотометра Shimadzu UV3600 у діапазоні 900–1800 нм та Bentham PVE300. Фотолюмінесцентні характеристики вимірювали за гелієвих температур при збудженні лазером 514 нм.

Описано методику симетрійного аналізу фононних мод низькотемпературної β - фази Ag_8SnSe_6 . Розрахунок зонно-енергетичної структури β - Ag_8SnSe_6 проводили на основі перших принципів у наближенні функціоналу локальної густини (LDA) та узагальненої градієнтної апроксимації (GGA). Для розрахунку зонної структури було використано також метод проєкційних приєднаних хвиль (PAW). Розрахунки проводились з використанням пакету математичних програм.

Показано методику виготовлення електрохімічних комірок на основі аргіродиту Ag_8SnSe_6 з активним до іонів Ag^+ срібним та блокувальним графітовим електродом. Електричні параметри визначали за допомогою імпедансного вимірювального комплексу “AUTOLAB PGSTAT100” фірми “ECO CHEMIE” (Голландія), укомплектованого програмами FRA-2 та GPES.

У **третьому розділі** описано результати рентгеноструктурних досліджень аргіродиту та результати розрахунку зонно-енергетичних діаграм та фононного спектру Ag_8SnSe_6 .

Результати рентгеноструктурного аналізу полікристалічного Ag_8SnSe_6 (рис. 1а) показали, що отриманий аргіродит кристалізується у β -модифікації

орторомбічної структури з просторовою групою $Pmn2_1$ (№ 31). Параметри кристалічної ґратки: $a = 7,91299(17)$, $b = 7,81808(18)$ та $c = 11,0422(3)$ Å, $V = 683,12(3)$ Å³.

Рентгеноструктурний аналіз тонкої плівки Ag_8SnSe_6 (рис. 1б) показав, що вона є аргіродитом Ag_8SnSe_6 β -модифікації. Як і полікристалічний зразок, належить до орторомбічної сингонії (просторова група $Pmn2_1$) (№ 31) з параметрами кристалічної ґратки $a = 7,9081(6)$, $b = 7,8189(7)$ та $c = 11,0464(9)$ Å, $V = 683,03(10)$ Å³, що узгоджуються з параметрами полікристалічного аргіродиту.

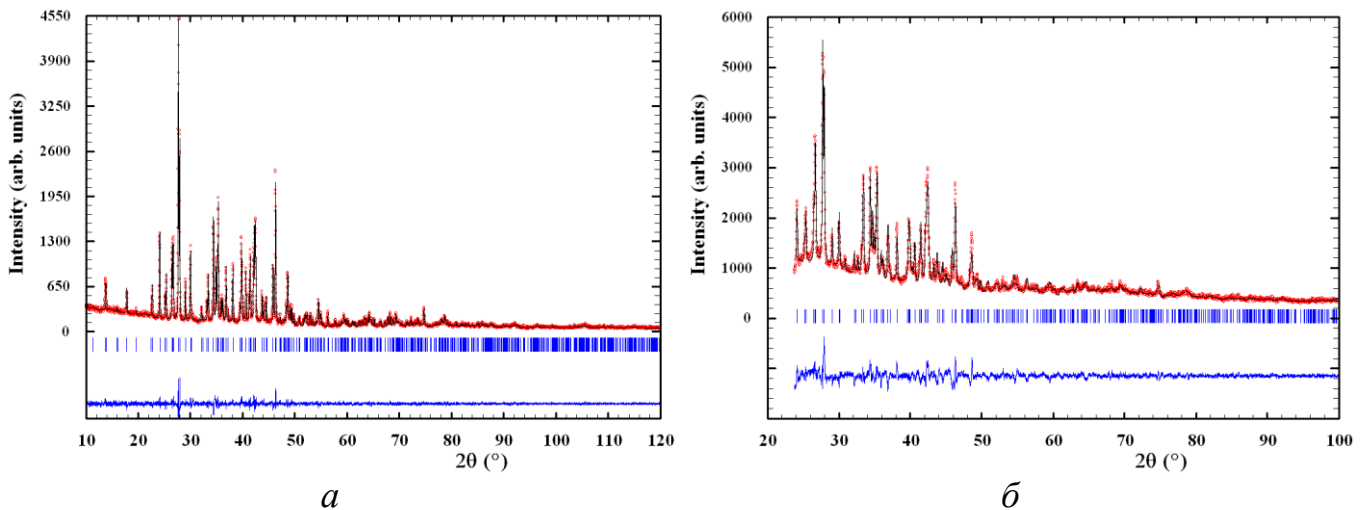


Рис. 1. Експериментальна та розрахована рентгенівські дифрактограми β - Ag_8SnSe_6 полікристала (а) та плівки (б) з розрахованими позиціями Бреґа (вертикальні лінії) та різницевою кривою (нижня суцільна лінія).

Використовуючи сталі ґратки проведено обчислення зонної структури β - фази кристала Ag_8SnSe_6 із застосуванням ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта електрон–іонної взаємодії. Для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів використовували апроксимації наближення локальної густини (LDA) та узагальнено градієнтної апроксимації (GGA) (рис. 2).

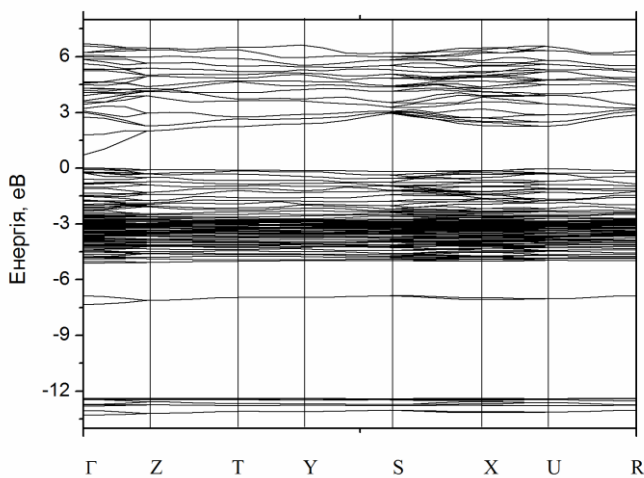


Рис. 2. Зонно-енергетична діаграма, розрахована з використанням обмінно-кореляційного потенціалу GGA.

На рис. 2 зображено зонну енергетичну діаграму β -фази кристала Ag_8SnSe_6 уздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена. Енергія відрахована від рівня Фермі.

Зони, які формують заборонену щілину, проявляють слабку дисперсію, окрім напрямків до центру зони Бріллюена. Найменші енергетичні інтервали забороненої зони локалізовані в точці Γ зони Бріллюена, тому кристал є прямозонним напівпровідником.

Ширина забороненої зони E_g , розрахована із використанням LDA, становить 0,765 eV, а у наближенні GGA – $E_g = 0,705$ eV.

Із порівняння діаграм стану з енергетичним розподілом густини станів, перетин декількох кривих на зонно-енергетичній діаграмі відповідає положенням основних піків на графіку залежності густини станів.

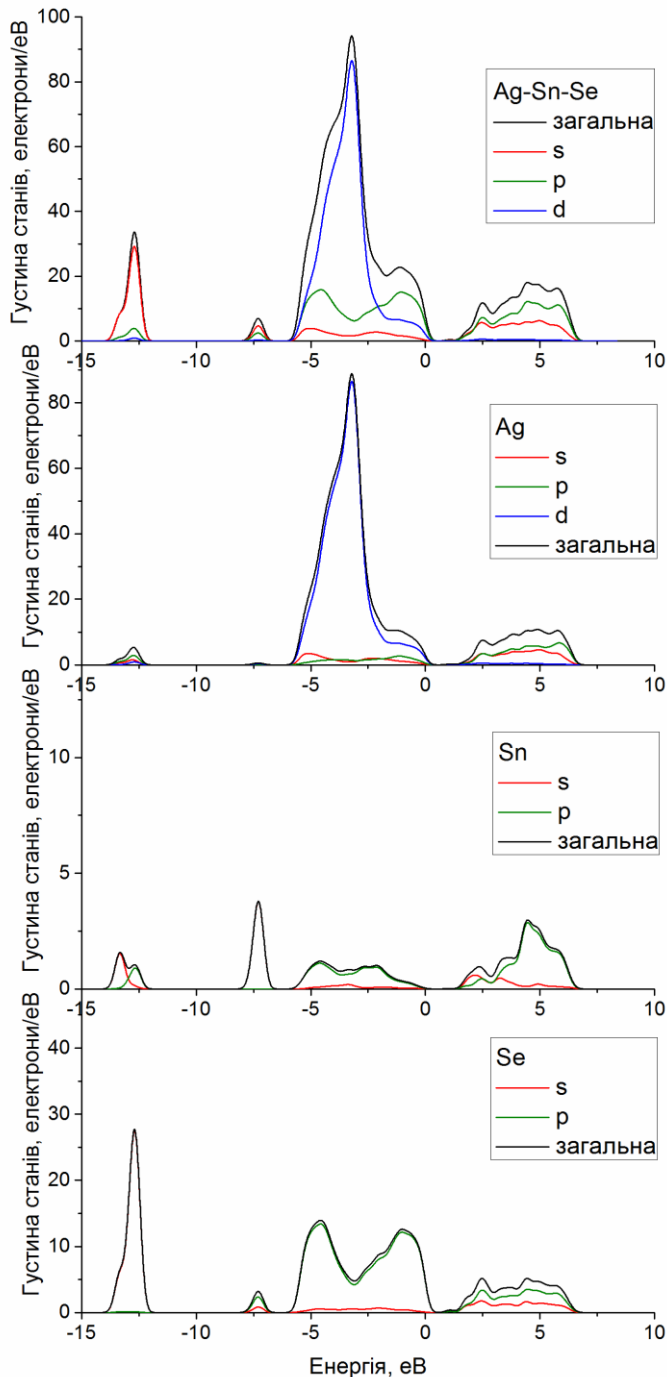


Рис. 3. Енергетичний розподіл внесків іонів та їх комбінації до зонної структури Ag_8SnSe_6 .

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей до повної густини станів (рис. 3) та парціальних внесків окремих зон до електронної густини дозволяє визначити типи формування валентних зон кристала. Зони, розміщені поблизу -13 eV, зумовлені перемішуванням s -станів Se та Sn. Валентні зони, поблизу -7 eV, сформовані p -станами Se та Sn. Формування зон в околі енергій від -6 до $-0,5$ eV для аргіродиту, в основному відбувається d -орбіталями Ag.

У всьому k -просторі зазначено валентні зони, зв'язані з p -станами електронів аргентуму, селену та стануму із “підмішуванням” s -станів. Енергетичні стани зони провідності значною мірою формують p -орбіталі Ag з вкладом p -орбіталей Se та Sn.

Припускаючи, що $4d$ -електрони Ag можуть бути локалізованими у вузьких енергетичних смугах валентної зони, використання локального обмінно-кореляційного потенціалу до такої системи може приводити до завищеного положення зонних енергій $E_{4d}(k)$ та значень ширини забороненої зони $E_g \leq 0$.

Розрахунки зонно-енергетичної діаграми методом приєднаних проекційних хвиль виконувались за таких значень варіаційного коефіцієнта розкладу функції Блоха за плоскими функціями α : 0,0; 0,25 та 0,33.

У випадку енергетичного спектру, отриманого з використанням обмінно-кореляційного потенціалу у варіанті GGA (застосування коефіцієнта $\alpha = 0$) значення ширини забороненої зони E_g кристала Ag_8SnSe_6 становить 0,05 еВ (рис. 4а). Урахування локальних кулонівських кореляцій $4d$ електронів Ag (розрахунок з використанням коефіцієнта $\alpha = 0,33$) приводить до кількісних та якісних змін параметрів енергетичних зон (рис. 4б). Зокрема, ширина забороненої зони E_g кристала Ag_8SnSe_6 в точці Γ першої зони Бріллюена становить 0,66 еВ. Для порівняння також представлено значення ширини забороненої зони $E_g = 0,54$ еВ, отримане з використанням параметра $\alpha = 0,25$. Верх валентної зони формується p -станами Se, а дно зони провідності домінуючими s -станами Sn, тому дозволений є дипольний міжзонний оптичний перехід $s-p$, що характеризує значення оптичної щільності кристала.

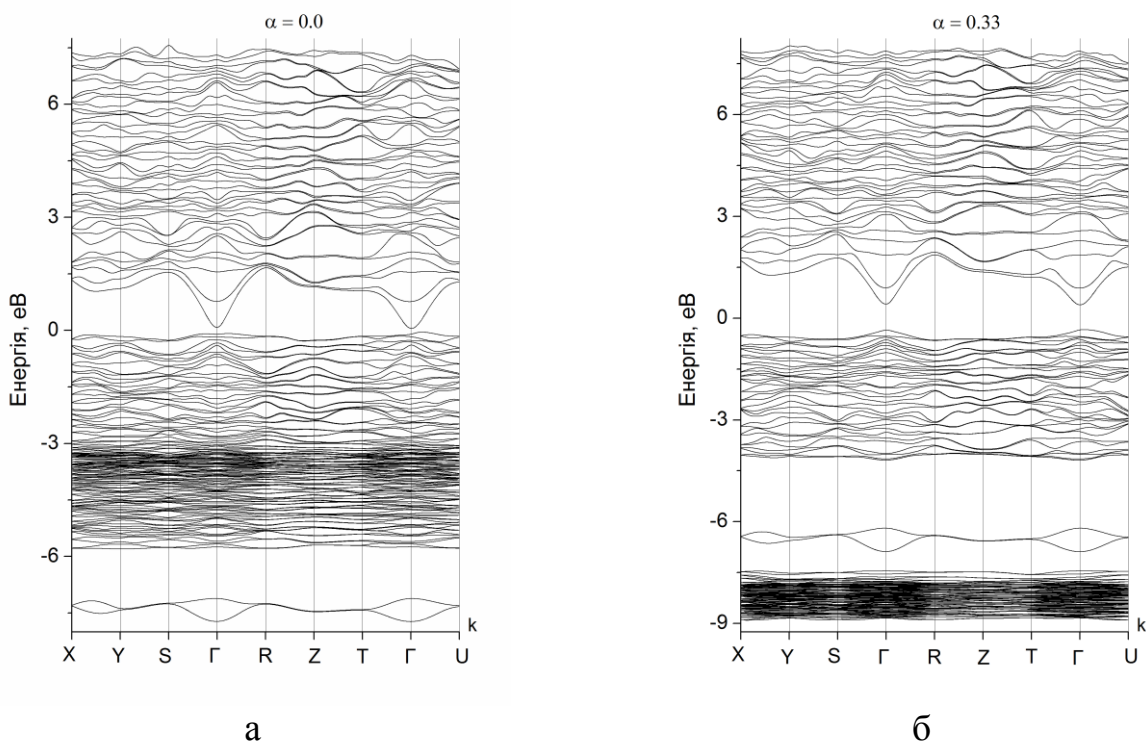


Рис. 4. Зонно-енергетична структура кристала аргіродиту Ag_8SnSe_6 розрахована з параметром $\alpha = 0$ (а) та $\alpha = 0.33$ (б).

Порівнюючи рис. 4а та 4б, бачимо значну зміну валентних зон. На рис. 4а, нижче рівня Фермі, в інтервалі енергії $0 \leq E \leq 6$ еВ спостерігається сукупність електронних станів. Урахування в розрахунках сильних кореляцій $4d$ -електронів Ag спричиняє розщеплення цієї широкої смуги на дві групи енергетичних зон. Це зумовлено тим, що при використанні відмінного від нуля коефіцієнта α для обмінно-кореляційного потенціалу частково усувається кулонівська самодія. Електрони $4d$ Ag характеризуються великими значеннями густини станів і знаходяться у досить вузьких інтервалах енергії. З розрахунків у наближенні GGA значення ширини цього інтервалу $\Delta E_{4d} \approx 3$ еВ. Вилучення самодії внаслідок використання параметра $\alpha = 0,25$ у рівнянні обмінно-кореляційного потенціалу спричиняє його помітне зменшення ($\Delta E_{4d} \approx 2$ еВ). Центр смуги $4d$ -електронів Ag у таких розрахунках зсувається в бік нижчих енергій приблизно на 3,5 еВ.

На рис. 5 представлено парціальні густини електронних станів на атомах Ag, Sn, Se та аргіродиту Ag_8SnSe_6 , отримані зі значенням коефіцієнта обмінно-кореляційного потенціалу $\alpha = 0,33$. У структурах густин станів електронів спостерігається домінування у верхній частині валентної зони p -станів Se та Sn з незначним внеском s - та p -станів Ag. Дно зони провідності характеризується гібридизованими s - та p -станами Sn та Se, а $4d$ -електрони Ag, які є підсистемою сильно скорельованих електронів, локалізовані у вузьких енергетичних зонах.

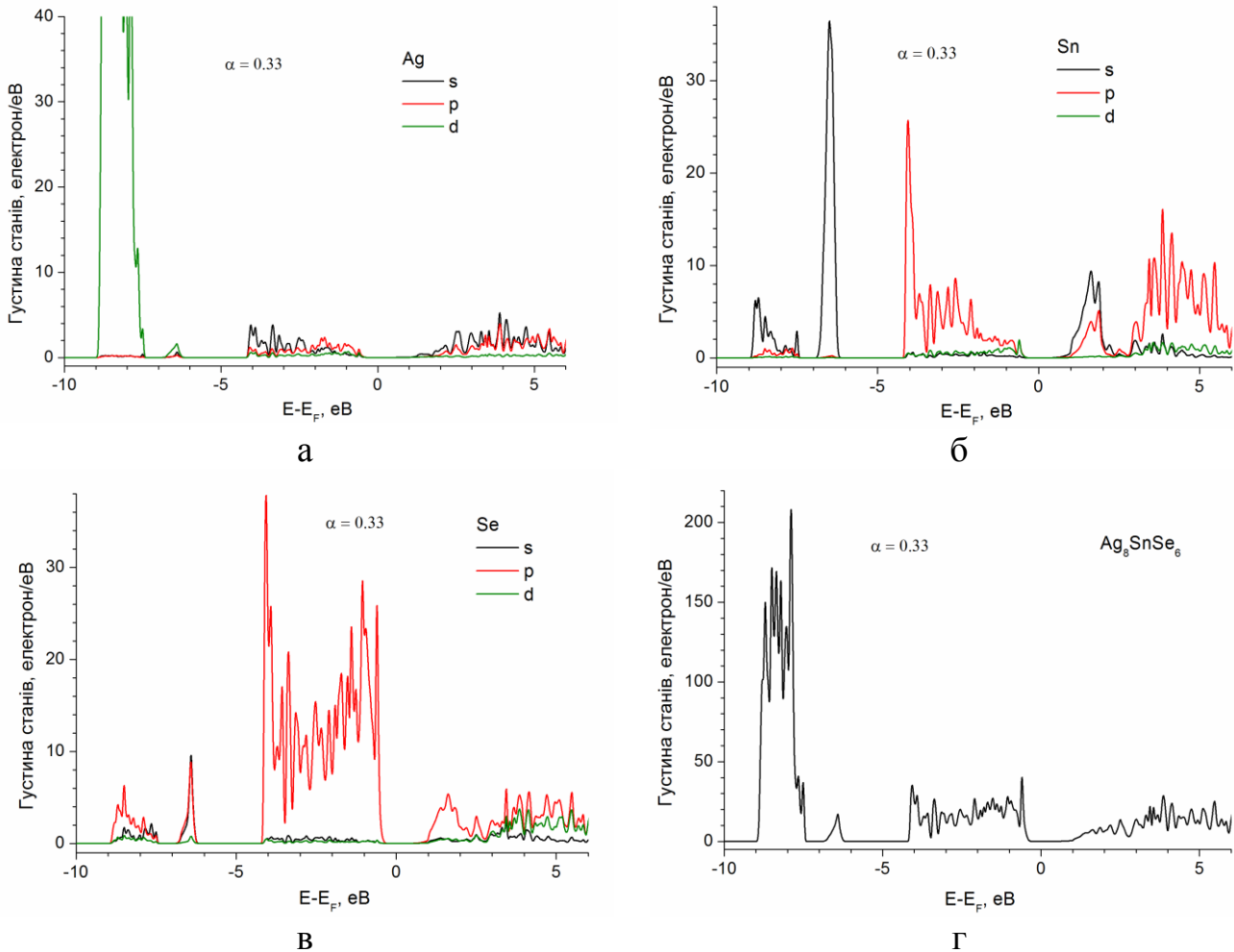


Рис. 5. Парціальні густини електронних станів для атомів Ag (а), Sn (б), Se (в) та повна густина станів (г) у кристалі аргіродиту Ag_8SnSe_6 з урахуванням сильних кореляцій $4d$ електронів Ag ($\alpha = 0,33$).

Для аргіродиту проведено теоретико-груповий аналіз $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ для встановлення рівнянь характеристик представлення коливань, та визначення правил відбору для фононних спектрів аргіродиту. За допомогою цього аналізу встановлено класифікацію коливних мод ґратки $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$: $\Gamma_v = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2$; $\Gamma_{\text{ак.}} = A_1 + B_1 + B_2$; $\Gamma_{\text{опт.}} = 25A_1 + 25B_1 + 19A_2 + 18B_2$. Акустичні гілки формують фононні моди, що відповідають трансляціям, а оптичні моди відповідають сукупності нормальних коливань.

Активними в ІЧ-спектрах аргіродиту будуть 66 коливань. Коливання типу B_1 і B_2 в ІЧ-спектрі аргіродиту будуть інтенсивними, як і коливання симетрії A . У спектрах КРС Ag_8SnSe_6 будуть проявлятися коливання, симетрія яких збігається зі

симетрією компонент тензора поляризованості (87 коливань). У спектрах КРС найбільш інтенсивними будуть повносиметричні коливання типу A_1 . Інші дозволені моди, порівняно з A_1 , будуть слабшими.

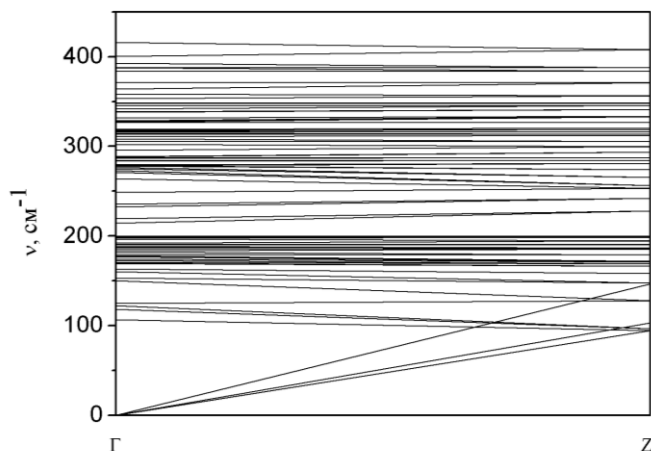


Рис. 6. Фононний спектр аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

У спектрі КРС аргіродиту β - Ag_8SnSe_6 проявляється один пік за частоти $214,3 \text{ cm}^{-1}$, який можна описати шестипіковою апроксимацією функцією Лоренца (рис. 7).

Із результатів апроксимації експериментального спектру КРС та теоретичної класифікації фононних мод, можна вважати, що смуги з частотами $119,08$, $168,43$, $200,05$, $216,73 \text{ cm}^{-1}$ відповідають коливній моді A_1 , що дозволена, та найбільш інтенсивна порівняно з іншими у спектрах КРС, а піки за частот $150,73$ та $212,75 \text{ cm}^{-1}$ відповідають коливним модам B_1 та B_2 відповідно, що також є дозволеними у спектрах КРС.

У **четвертому розділі** представлено результати дослідження оптичних характеристик полікристалів та тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 , а також електричних параметрів створених резистивно перемикаючих комірок на основі плівок цієї сполуки з несиметричними електродами.

Дослідження спектральної залежності поглинання плівок Ag_8SnSe_6 показує наявність краю фундаментального поглинання (рис. 8). Екстраполяцією лінійних ділянок цієї кривої встановлено, що значення оптичної ширини забороненої зони аргіродиту E_g становить $0,82 \text{ eV}$. Формування краю оптичного поглинання формується прямими міжзонними переходами, що впливає з лінійного характеру залежності кривої в інтервалі $1,1$ – $1,4 \text{ eV}$.

У розрахованому спектрі дисперсії фононів β -фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 (рис. 6) спостерігається 90 коливних гілок, що відповідають 30 атомам елементарної комірки аргіродиту. Три нижні гілки стосуються акустичних коливань, інші є оптичними модами. Установлено відповідні частоти цих коливань та тип коливних мод, що їм відповідають із зазначенням активності у спектрах комбінаційного розсіяння та ІЧ-спектрах.

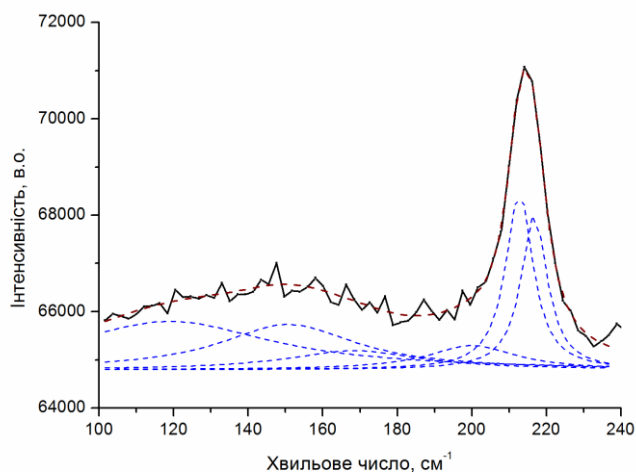


Рис. 7. Апроксимація функцією Лоренца спектра комбінаційного розсіяння світла аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

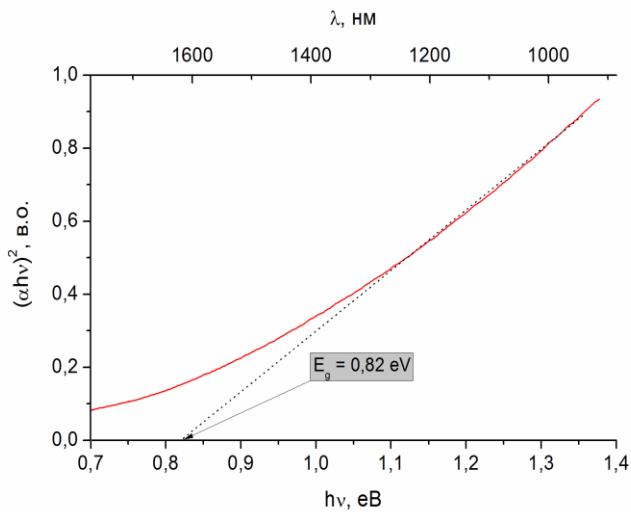


Рис. 8. Експериментальна спектральна залежність поглинання плівки у координатах $(\alpha \cdot hv)^2$ від hv .

На основі отриманих спектральних залежностей краю фундаментального оптичного поглинання та зонно-енергетичних діаграм аргіродиту встановлено, що основними переходами, що характеризують заборонену щілину та край оптичного поглинання є $p-s$ -переходи.

У діапазоні довжин хвиль 800–1750 нм отримано спектри оптичного відбивання полікристалічних зразків Ag_8SnSe_6 . На спектрах відбивання не спостерігається чітко вираженого краю поглинання, що може бути спричинено неоднорідністю структури поверхні зразка. Проте зі спектру відбивання можна оцінити положення краю поглинання, яке лежить у діапазоні 1413–1540 нм (0,87 – 0,81 eV). На графіку залежності пропускання полікристалічного аргіродиту не спостерігається чіткого положення краю поглинання внаслідок високого ступеня поглинання матеріалу в досліджуваному діапазоні та неоднорідності поверхні.

У спектрах ФЛ отриманих за гелієвих температур та різної потужності збудження спостерігається один асиметричний пік із центром 0,85 eV (рис. 9). Зміну інтегральної інтенсивності $I_{ФЛ}$ ФЛ можна описати законом $I_{PL} \sim P^m$, де P – потужність збудження, а m – параметр апроксимації, який для ФЛ аргіродиту за температури 17 К набуває значення 0,75, що дозволяє віднести природу такої люмінесценції до рекомбінаційних процесів із впливом дефектів. Зсув максимуму піку $E_{\text{макс}}$ на спектрі як функцію потужності збудження можна описати емпіричним рівнянням:

$$E_{\text{макс}}(P) = E_{\text{макс}}(P_0) + \beta \log_{10} \left(\frac{P_{\text{ex}}}{P_0} \right) \quad (1)$$

де P_0 – стала величина, а β – параметр апроксимації, що описує зміщення максимуму піку $E_{\text{макс}}$ за десятикратної зміни потужності збудження. Для спектру залежності інтенсивності ФЛ від потужності збудження значення параметра β змінюється на 1,2 меВ. Можна припустити, що отримане низьке значення параметра зміщення β зв'язане з переходом донор – акцептор. Проте, поверхня піка асиметрична зі стрімкою високоенергетичною і пологою низькоенергетичною сторонами, що є типовим для рекомбінаційних процесів між краями зони провідності і валентної зони.

На основі даних про зонно-енергетичну структуру β -фази аргіродиту Ag_8SnSe_6 теоретично змодельовано залежність краю власного поглинання. Значення ширини забороненої зони E_g , визначене з розрахованого спектру поглинання, становить 0,82 eV. Узгодженість експериментальних даних та теоретичних розрахунків дає підстави вважати, що модель розрахунку та побудови спектральної залежності краю оптичного поглинання коректно описує оптичні та структурні параметри кристала аргіродиту.

Зміщення положення піку ФЛ на спектрі, а також значення параметра β для такого типу сполук повинні бути більшими порівняно з отриманими для Ag_8SnSe_6 . Такий ефект може бути спричинений зонними флуктуаціями, що можуть бути результатом хімічної і/або структурної неоднорідності. Інше пояснення низького значення β дозволяє припустити, що спектр складається з двох піків, що можуть бути зв'язані з переходом донор – акцептор і зміщуються відповідно зі збільшенням потужності лазера збудження. Однак підвищення температури та швидке гасіння ФЛ не привело до виявлення двох окремих переходів у діапазоні енергій від 0,7 до 0,9 еВ.

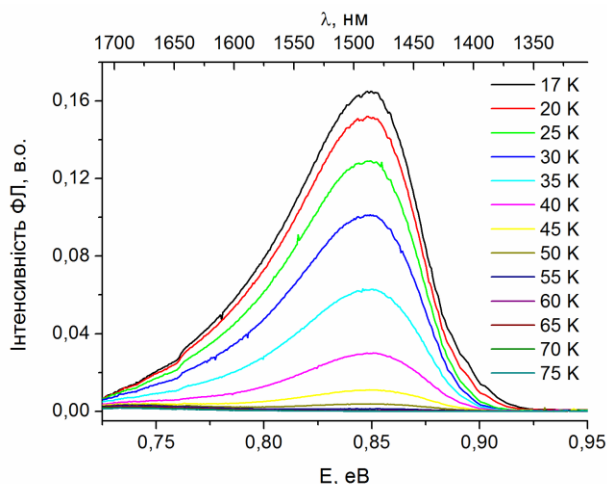


Рис. 9. Спектри фотолюмінесценції аргіродиту зняті за різних значень температури.

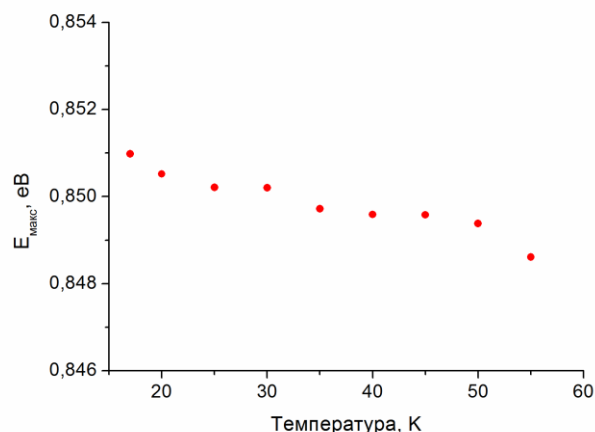


Рис. 10. Положення основного піку фотолюмінесценції Ag_8SnSe_6 як функція температури.

Підвищення температури спричиняє активацію безвипромінювальної рекомбінації, що зумовлює неможливість реєстрації сигналу вище 70 К. Під час загасання ФЛ починає проявлятися новий рекомбінаційний пік на довжині хвилі 1460 нм (0,74 еВ) (рис. 9), який можна пов'язати з глибоким переходом донор–акцептор.

Температурну залежність позиції основного піка у спектрах ФЛ при 0,85 еВ зображено на рис. 10. Положення піка проявляє незначний зсув з температурою, що може бути зв'язано з флуктуаціями енергетичних зон унаслідок високої концентрації заряджених дефектів.

Температурні залежності ФЛ апроксимовано функцією Гаусса, що дозволило отримати положення, півширину та інтегральну інтенсивність піків у спектрах. На рис. 11а бачимо зміну положення піка (П2 за 0,851 еВ) від 17 до 55 К. Зміна відбувається лінійно зі значенням коефіцієнта $-3,78 \cdot 10^{-5}$ еВ/К, що характеризує зміну положення краю поглинання для низькотемпературної β -фази, тоді як для γ -фази такий коефіцієнт має значення $-5 \cdot 10^{-4}$ еВ/К. Лінійна екстраполяція залежності до 0 К дає значення положення піка П2 0,851 еВ.

За температур вище 70 К спектр ФЛ проявляє слабку інтенсивність, що спричиняє значні похибки визначення положення та значення півширини піка. Температурну залежність піків апроксимовано феноменологічним рівнянням Варшні.

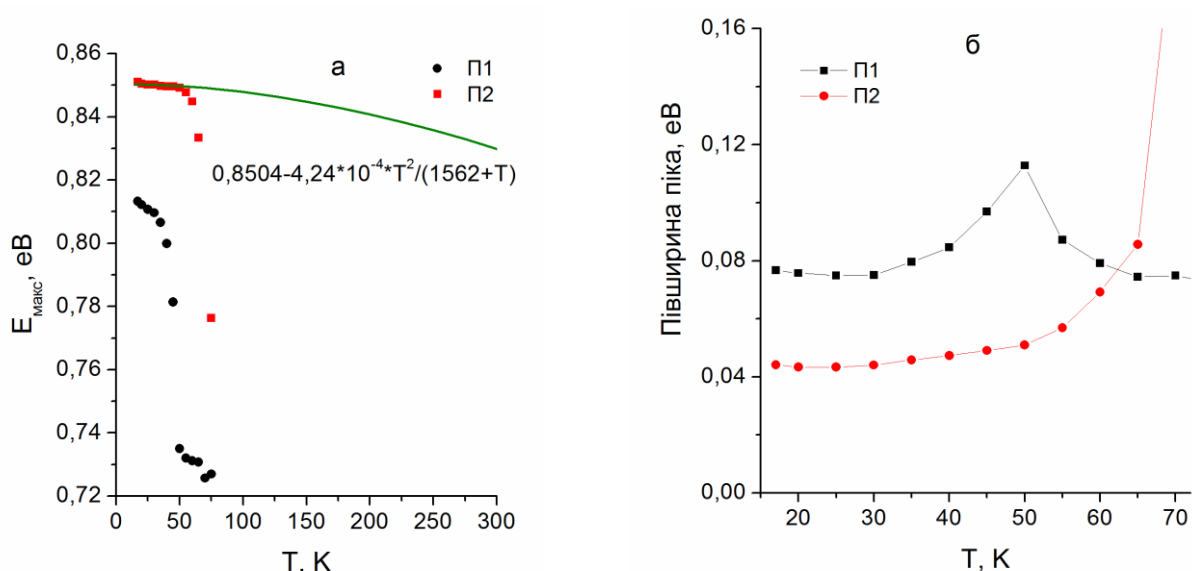


Рис. 11. Положення піків П1 (0,74 eV) та П2 (0,85 eV) ФЛ (а) та їх півширина (б) як функція температури. Лінії – криві апроксимації.

Електричні властивості плівок Ag_8SnSe_6 досліджували з використанням створених твердотільних електрохімічних комірок на їх основі. Інертним до іонів срібла Ag^+ електродом була підкладка з графіту, на яку нанесено плівку аргіродиту, що виконував функцію твердого електроліту. Активним до іонів срібла електродом була срібна плівка, напилена на Ag_8SnSe_6 .

Імпедансні дослідження створеної комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ побудовані у вигляді діаграм Найквіста (рис. 12), характеризуються великим низькочастотним та значно меншим високочастотним півколами. За допомогою еквівалентної схеми (рис. 13) отриману діаграму було змодельовано у пакеті Zview2.

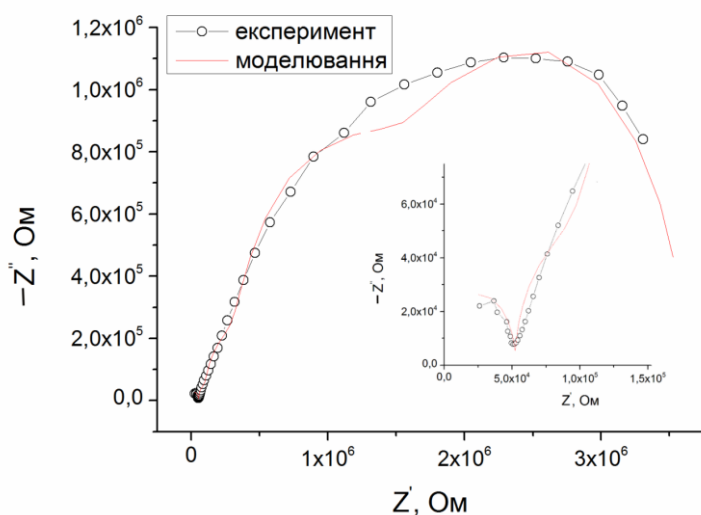


Рис. 12. Експериментальна та змодельована діаграми Найквіста для комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$. На вставці високочастотна частина діаграм.

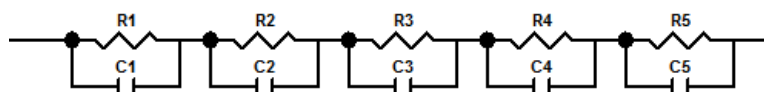


Рис. 13. Еквівалентна схема комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$.

Для моделювання годографів іонно-електронних провідників доцільно використовувати схему, що складається з елементів опору та ємності. Еквівалентна

електрична схема, що дозволила змодельовати діаграму Найквіста, складається з п'яти послідовних RC-ланок, що відповідають за певні процеси у комірці та її складові частини. Ланка R1–C1 описує височастотне півколо діаграми і відповідає носіям заряду, присутнім в інертному графітовому електроді. Інші чотири структурні елементи схеми, яким можна поставити у відповідність наступні процеси у комірці, моделюють велике півколо діаграми: ланки R2–C2 та R5–C5 відповідають за процеси, що відбуваються на межах розділу срібного і графітового електродів з електролітом. Ланка R3–C3 моделює процеси у твердому електроліті Ag_8SnSe_6 , а ланка R4–C4 відповідає процесам, що відбуваються на межі границь зерен плівки Ag_8SnSe_6 . Кожна окрема ланка характеризується своїми параметри опору та ємності. Відповідні параметри поданих елементів і, відповідно процесів, за які вони відповідають, подано у табл. 1.

Таблиця 1

Параметри елементів еквівалентної схеми, використаної для моделювання комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$.

| | Значення параметра | Похибка, % | | Значення параметра | Похибка, % |
|----|-------------------------|------------|----|------------------------|------------|
| R1 | 52,4 кОм | 1,42 | C3 | $4,87 \cdot 10^{-9}$ Ф | 8,15 |
| C1 | $9,45 \cdot 10^{-12}$ Ф | 4,47 | R4 | 214,1 кОм | 7,27 |
| R2 | 2,04 МОм | 4,99 | C4 | $1,75 \cdot 10^{-8}$ Ф | 7,91 |
| C2 | $4,02 \cdot 10^{-7}$ Ф | 10,56 | R5 | 1,27 МОм | 5,33 |
| R3 | 48,56 кОм | 9,46 | C5 | $5,13 \cdot 10^{-8}$ Ф | 5,19 |

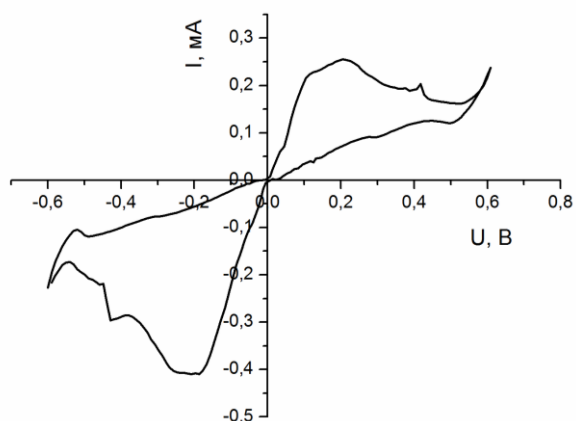


Рис. 14. Циклічна вольт-амперограма комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$.

Ефект резистивного перемикання комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ досліджували з використанням методу циклічної вольтамперометрії. Під час вимірювання до комірки прикладали напругу в інтервалі $(-0,6) - (+0,6)$ В. Вольт-амперна характеристика (ВАХ) представлена на рис. 14.

При прикладанні напруги в межах $(-0,6) - (+0,6)$ В, на ВАХ спостерігаються три значення напруги, за яких відбувається перемикання, а саме 0,15; 0,42 та 0,6 В.

На експериментальному графіку після цих точок спостерігається спад струму, що є типовим для біполярного резистивного перемикання.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вперше на основі розрахунку зонно-енергетичної структури встановлено, що аргіродит у β -фазі є прямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони $E_g = 0,765$ eВ, вершиною валентної зони та дном зони провідності, локалізованими в Γ -точці зони Бріллюена. Показано, що вершину валентної зони

формують d -орбіталі Ag, а дно зони провідності сформоване p -орбіталями Ag із вкладом p -орбіталей Se та Sn. Установлено, що врахування впливу сильних кореляцій $4d$ -електронів Ag приводить до значного усунення самодії і спричинює збільшення ширини забороненої зони до 0,66 еВ. Тому можна зробити висновок про значне перекриття хвильових функцій $4d$ електронів Ag зі станами, локалізованими у верхній частині валентної зони та у нижчих смугах зони провідності, тобто з p -станами Se та з s - та p -станами Sn.

2. Вперше за допомогою теоретико-групового аналізу β -фази Ag_8SnSe_6 проведено класифікацію фононних мод, яку можна записати наступним чином: $\Gamma_0 = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2$. Показано, що трьома акустичним модами є A_1 , B_1 та B_2 , інші 87 мод є оптичними.

3. Удосконалено фізико-хімічні основи технології синтезу полікристалічного Ag_8SnSe_6 методом прямого сплавлення елементарних компонент Ag, Sn, Se у відповідних стехіометричних співвідношеннях. Із даних рентгеноструктурного аналізу встановлено, що одержані полікристали Ag_8SnSe_6 характеризуються орторомбічною сингонією кристалічної структури $Pmn2_1$ з параметрами ґратки $a = 7,91299(17)$, $b = 7,81808(18)$ та $c = 11,0422(3)$ Å, $V = 683,12(3)$ Å³.

4. Вперше відпрацьовано фізико-хімічні основи технології отримання тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 методом магнетронного осадження плівок Ag-Sn, у стехіометричних співвідношеннях, та їх подальшим допуванням, тобто витримкою в парах елементарного селену за температури 480 °С. Результати рентгенофазного аналізу підтвердили синтез сполуки Ag_8SnSe_6 . Параметри кристалічної ґратки плівок: $a = 7,9081(6)$, $b = 7,8189(7)$, та $c = 11,0464(9)$ Å, $V = 683,03(10)$ Å³ близькі до параметрів полікристалічних зразків.

5. Із аналізу спектрів поглинання аргіродиту Ag_8SnSe_6 в інфрачервоному інтервалі виявлено край фундаментального поглинання, що перебуває у околі 1512 нм та відповідає електронному переходу з енергією 0,82 еВ. Теоретично змодельовано спектр поглинання, який узгоджується з експериментальними результатами. Спектр оптичного відбивання характеризується нечітким краєм поглинання, проте дозволяє оцінити його положення, що знаходиться у діапазоні довжин хвиль 1413 – 1540 нм (0,87 – 0,81 еВ).

6. Експериментально встановлено, що у спектрі комбінаційного розсіяння світла аргіродиту Ag_8SnSe_6 проявляється одна інтенсивна смуга з максимумом за частоти 214,3 см⁻¹, яка є комбінацією піків за частот 119,08; 168,43; 200,05; 216,73 см⁻¹, які можна пов'язати з високосиметричною коливною модою A_1 , та піків за частот 150,73 та 212,75 см⁻¹, що відповідають коливним модам B_1 та B_2 відповідно. Цей результат збігається з отриманою теоретичною класифікацією активності та інтенсивності коливних мод у спектрах КРС та ІЧ-спектрах.

7. Уперше досліджено низькотемпературну залежність фотолюмінесценції Ag_8SnSe_6 . У спектрах спостерігається один асиметричний пік, який за допомогою мультипікової апроксимації функціями Гаусса розділено на дві складові з енергетичними максимумами 0,85 та 0,74 еВ. Пік за 0,85 еВ відповідає за випромінювальну рекомбінацію носіїв заряду, які перебувають біля дна зони провідності та у валентній зоні, а пік за 0,74 еВ є випромінювальною рекомбінацією донор–акцептор.

8. Уперше створено тонкоплівкову резистивно перемикаючу комірку сандвіч-типу на основі аргіродиту Ag_8SnSe_6 зі срібним та графітовим електродами. Виявлено ефект резистивного перемикання у тонкоплівкових комірках $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ за результатами вимірювання вольт-амперних характеристик, які характеризуються трьома значеннями напруги перемикання – 0,15; 0,42 та 0,6 В. Дослідження отриманої комірки на основі Ag_8SnSe_6 методом імпедансної спектроскопії, дозволило змоделювати годограф відповідними елементами та проаналізувати процеси, що відбуваються у комірці, за допомогою електричної еквівалентної схеми, яка складається з п'яти послідовних RC-ланок.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Семків І.В. Симетрійний аналіз фононних мод кристалу $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ / І.В. Семків, А.І. Кашуба, Г.А. Ільчук, М.В. Чекайло // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, №2. – С. 257–260.
2. Семків І.В. Енергетична структура β -фази кристалу Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків, Б.А. Лукіянець, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь, А.І. Кашуба, М.В. Чекайло // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, №1. – С. 01011-1–01011-5.
3. Семків І.В. Структурні та оптичні властивості β' -фази Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, №3. – С. 346–349.
4. Семків І.В. Динаміка ґратки кристалу Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків, Г.А. Ільчук, А.І. Кашуба, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, №3. – С. 03005-1–03005-6.
5. Syrotyuk S.V. Influence of strong correlation effects on the band structure of Ag_8SnSe_6 argyrodite / S.V. Syrotyuk, I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, V.M. Shved // Condensed Matter Physics. – 2016. – V. 19, № 4. – P. 43703-1–43703-6.
6. Семків І.В. Синтез та електричні властивості тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 / І.В. Семків, Г.А. Ільчук, Т.О. Дубів, Р.Ю. Петрусь, Е.О. Змійовська, В.В. Кусьнеж / Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т. 18, №1. – С. 78–83.
7. Semkiv Ihor. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties / Ihor Semkiv, Hryhoriy Ilchuk, Marek Pawlowski, Viktor Kusnezkh // Opto-Electronics Review. – 2017. – V. 25 – P. 37–40.
8. Пат. 111131 Україна, МПК (2016.01) H01C 7/00. Застосування аргіродиту Ag_8SnSe_6 як резистивного матеріалу / Чекайло М.В., Українець В.О., Ільчук Г.А., Семків І.В., Українець Н.А., Родич В.М.; власник Національний університет “Львівська політехніка”. – № a201406222; заявл. 05.06.2014; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.
9. Чекайло М.В. Фізико-хімічні засади синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) / М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, І.В. Семків, Н.А. Українець, А.В. Пашук // III Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”: тези доповідей. – Кременчук, 2014, 20–23 травня. – С. 141–142.
10. Chekaylo M.V. Structure and Channels of Cationic Conduction of Ag_8SnSe_6 Argyrodite / Chekaylo M.V., Ukrainets V.O., Il'chuk G.A., Akselrud L.G., Ukrainets N.A., Semkiv I.V. // Materials of XV International Conference “Physics and

Technology of Thin Films and Nanosystems”. – Ivano-Frankivsk, 2015, 11-16 May. – P. 342.

11. **Семків І.В.** Фононні моди кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків** // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп’ютерних систем (MEICS-2015). Тези доповідей на Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів. – Дніпропетровськ, 2015, 25–27 листопада. – С. 197–198.

12. **Семків І.В.** Зонно-енергетична структура кристалу аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Р.Ю. Петрусь // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2016” з міжнародною участю. – Київ, 2016, 6–8 квітня. – С. 86.

13. **Семків І.В.** Дисперсія фононів аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків І.В.** // Матеріали та програма науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ 2016)”. – Суми, 2016, 18–22 квітня. – С. 144.

14. **Semkiv I.V.** Density of state of Ag_8SnSe_6 argyrodite / **I.V. Semkiv**, В.А. Lukiyanets, Н.А. Ilchuk, R.Yu. Petrus // Topical Problems of Semiconductor Physics. IX International Conference. Abstract Book. – Truskavets, 2016, 16–20 May. – P. 67.

15. **Семків І.В.** Люмінесцентні властивості аргіродиту Ag_8GeSe_6 / **Семків І.В.**, Ільчук Г.А., Кусьнеж В.В., Петрусь Р.Ю., Чекайло М.В., Pawlowski M. // IV Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”: Тези доповідей. – Кременчук, 2016, 26–28 травня. – С. 158.

16. **Семків І.В.** Дослідження оптичного поглинання аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків І.В.**, Петрушка І.М., Коваль Н.М., Українець Н.А., Змійовська Е.О. // Матеріали VIII Міжнародної конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” – РНАОПМ’2016. – Луцьк, 2016, 1–5 червня. – С. 172–174.

17. **Семків І.В.** Оптичні властивості аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **Семків І.В.**, Змійовська Е.О. // Дванадцята відкрита наукова конференція ІМФН: Збірник матеріалів та програма конференції [«PSC-IMFS-12»]. – Львів, 2016, 2–3 червня. – С. 109.

18. **Semkiv I.V.** Temperature dependence luminescence of Ag_8SnSe_6 argyrodite / **I.V. Semkiv**, Н.А. Ilchuk, V.V. Kusnezha // Conference Program & Book of Abstracts. VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2016”. – Kharkiv, 2016, 6–10 June. – P. 102.

19. **Семків І.В.** Енергетичні та оптичні характеристики низькотемпературної модифікації аргіродиту Ag_8SnSe_6 / **І.В. Семків**, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж, В.М. Родич, Е.О. Змійовська // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції. – Дніпро, 2016, 26–30 вересня. – С. 434–435.

20. **Semkiv I.V.** Synthesis of Ag_8SnSe_6 Argyrodite thin films / **Semkiv I.V.**, Dubiv T.O., Rodych V.M., Zmiiovska E.O., Lopatynskiy I.Ye., Honchar F.M. // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik). Materials. Ed. by Prof. Prokopiv V. – Ivano-Frankivsk, 2017, 15–20 May. – P. 197.

АНОТАЦІЯ

Семків І.В. Структурно-допентна модифікація аргіродиту Ag_8SnSe_6 для елементів резистивної пам'яті. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Національний університет "Львівська політехніка", Міністерство освіти і науки України, Львів, 2017.

Дисертацію присвячено дослідженню фізичних властивостей полікристалів і тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 , фізико-хімічних основ технології їх одержання та створенню резистивно перемикаючих комірок на їх основі.

Оптимізовано фізико-хімічні основи одержання полікристалічного Ag_8SnSe_6 та розроблено ефективну технологію отримання тонких плівок аргіродиту методом селенізації металічної плівки Ag-Sn.

Одержані полікристали та тонкі плівки характеризуються орторомбічною структурою просторової групи $Pmn2_1$ з близькими за значенням параметрами кристалічної ґратки за даними рентгеноструктурного аналізу.

Розраховано зонно-енергетичну структуру аргіродиту Ag_8SnSe_6 та показано генезис утворення зони провідності та валентної зони. Отримано значення ширини забороненої зони 0,75 еВ у наближенні функціоналу локальної густоти та 0,66 еВ у методі проекційно приєднаних хвиль.

Проведено теоретико-групову класифікацію фононних мод Ag_8SnSe_6 . Показано активність та частоти коливань у спектрах комбінаційного розсіяння та ІЧ-спектрах. Досліджено спектри КРС, у яких спостерігається один пік, що є комбінацією піків при 119,08; 168,43; 200,05 та 216,73 cm^{-1} , які відповідають високосиметричним коливанням симетрії A_1 та піків при 150,73 та 212,75 cm^{-1} , що відповідають коливним модам B_1 та B_2 відповідно.

У спектрах поглинання в інфрачервоному діапазоні край фундаментального оптичного поглинання знаходиться при 1512 нм та відповідає міжзонному переходу з енергією 0,82 еВ.

Отримано температурну залежність фотолюмінесценції аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Спектри характеризуються одним асиметричним піком, який є комбінацією двох рекомбінаційних піків з максимумами за 0,85 та 0,74 еВ.

Створено твердотільну електрохімічну комірку на основі тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 з активним до іонів Ag^+ срібним та блокувальним до них графітовим електродами. Виявлено ефект резистивного перемикання. Проведено імпедансні дослідження комірки та моделювання відповідних процесів електричними еквівалентними схемами.

Ключові слова: аргіродити, тонкі плівки, рентгеноструктурний аналіз, зонно-енергетична структура, фононні моди, край поглинання, фотолюмінесценція, твердотільна електрохімічна комірка, резистивне перемикання.

АННОТАЦИЯ

Семкив И.В. Структурно-допэнтная модификация аргиродита Ag_8SnSe_6 для элементов резистивной памяти. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Национальный университет "Львiвська полiтэхника", Министерство образования и науки Украины, Львов, 2017.

Диссертация посвящена исследованию физических свойств поликристаллов и тонких пленок аргиродита Ag_8SnSe_6 и физико-химических основ технологии их получения и созданию резистивно переключаемых ячеек на основе аргиродита.

Оптимизированы физико-химические основы получения поликристаллического Ag_8SnSe_6 и разработана эффективная технология получения тонких пленок аргиродита методом селенизации металлической пленки Ag-Sn.

Полученные поликристаллы и тонкие пленки характеризуются орторомбической структурой пространственной группы $Pmn2_1$ с близкими параметрами кристаллической решетки по данным рентгеноструктурного анализа.

Рассчитано зонно-энергетическую структуру аргиродита Ag_8SnSe_6 и показано генезис образования зоны проводимости и валентной зоны. Получено значение ширины запрещенной зоны 0,75 эВ в приближении функционала локальной плотности и 0,66 эВ в методе проекционно присоединенных волн.

Проведена теоретико-групповая классификация фононных мод Ag_8SnSe_6 . Показано активность и частоты колебаний в спектрах комбинационного рассеяния света и ИК-спектрах. Исследованы спектры КРС, в которых наблюдается один пик, что является комбинацией пиков при 119,08; 168,43; 200,05 и 216,73 cm^{-1} , которые соответствуют высокосимметричным колебаниям симметрии A_1 и пиков при 150,73 и 212,75 cm^{-1} , которые отвечают колебательным модам B_1 и B_2 соответственно.

В спектрах поглощения в инфракрасной области край фундаментального оптического поглощения находится при 1512 нм и соответствует межзонному переходу с энергией 0,82 эВ.

Показано температурную зависимость фотолюминесценции аргиродита Ag_8SnSe_6 . Спектры характеризуются одним асимметричным пиком, который является комбинацией двух рекомбинационных пиков с максимумами при 0,85 и 0,74 эВ.

Создана твердотельная электрохимическая ячейка на основе тонких пленок аргиродита Ag_8SnSe_6 с активным к ионам Ag^+ серебряным и блокирующим к ним графитовым электродами. Установлено наличие эффекта резистивного переключения. Проведены импедансные исследования ячейки и моделирование соответствующих процессов электрическими эквивалентными схемами.

Ключевые слова: аргиродиты, тонкие пленки, рентгеноструктурный анализ, зонно-энергетическая структура, фононные моды, край поглощения, фотолюминесценция, твердотельная электрохимическая ячейка, резистивное переключение.

ANNOTATION

Semkiv I.V. Structure doping modification of Ag_8SnSe_6 argyrodites for resistive memory elements. – On the right of manuscript.

The thesis for scientific degree of candidate of technical sciences, speciality 01.04.07 – Solid State Physics. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2017.

The thesis is devoted to the physical properties, physical and chemical technology of synthesis Ag_8SnSe_6 argyrodite polycrystals and thin films and creation of resistive switching cells based on them.

The technology of crystal growth by direct melting of elemental Ag, Sn and Se was improved. It was developed the effective selenization method for synthesis Ag_8SnSe_6 argyrodite thin films

According to X-ray analysis the polycrystals and thin film characterized by orthorhombic space group $Pmn2_1$ with similar lattice parameters.

First time calculated energy-band structure of Ag_8SnSe_6 argyrodite shows the genesis of the conduction and valence bands. Energy band gap obtained by local density functional theory is 0.75 eV. By projector augmented wave method obtained energy band gap value is 0.66 eV.

A group-theoretical classification of phonon modes in Ag_8SnSe_6 argyrodite carried out. Activity and frequency of modes in Raman scattering and IR spectra are presented. Raman scattering spectra shows one peak, which is a combination of peaks at 119,08, 168,43, 200,05, 216,73 cm^{-1} , which correspond to high symmetric mode A_1 and peaks at 150,73 and 212,75 cm^{-1} , which correspond to modes B_1 and B_2 .

In the infrared region of absorption spectra measured fundamental absorption edge of Ag_8SnSe_6 argyrodite locates at 1512 nm and corresponds to interband electronic transition with the energy band gap of 0.82 eV.

First time investigated low temperature photoluminescence of Ag_8SnSe_6 argyrodite. The spectra are characterized by one asymmetric peak, which consists of two recombination peaks at 0.85 eV and 0.74 eV. Peak at 0.74 eV refer to the donor-acceptor recombination, while the peak at 0.85 eV is associated with radiative recombination between the charges carriers in conduction and valence bands.

First time fabricated solid state electrochemical cell based on the Ag_8SnSe_6 argyrodite thin films with silver (active to Ag^+ ions) and blocking (to Ag^+ ions) graphite electrodes. In the cell $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ found resistive switching effect by the voltammetry measurement. Fabricated cell characterization by Impedance Spectroscopy is carried out. Electrical equivalent circuit of the cell process is identified.

Key words: argyrodites, thin films, X-ray analysis, energy band structure, phonon modes, absorption edge, photoluminescence, solid electrochemical cell, resistive switching.

Підписано до друку 03.01.2018 р.
Формат 60×90 1/16. Папір офсетний.
Друк на різнографі. Умовн. друк. арк. 1,5. Обл.-видав. арк. 0,89.
Тираж 100 прим. Зам. 172086.

Поліграфічний центр
Видавництва Національного університету “Львівська політехніка”
вул. Ф.Колесси, 4, 79013, Львів
Реєстраційне свідоцтво серії ДК № 4459 від 27.12.2012 р.