

Особенности фазового перехода в тонких пленках суперионного полупроводника AgI

© А.А. Кононов¹, А.В. Ильинский², Р.А. Кастро¹, В.А. Климов²,
М.Э. Пашкевич³, И.О. Попова¹, Е.Б. Шадрин²

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Российский государственный политехнический университет им. Петра Великого,
195291 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kononov_aa@icloud.com

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 12 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Рассмотрены особенности релаксационных процессов, характеризующих фазовый переход в суперионном полупроводнике AgI. На спектрах тангенса угла диэлектрических потерь и на диаграммах Коул–Коула обнаружены два максимума, соответствующие релаксации массивов свободных электронов и положительно заряженных ионов серебра. Показано, что исследуемый материал характеризуется температурным гистерезисом, выражающимся в отставании по температуре обратного фазового перехода из суперионной фазы в полупроводниковую.

Ключевые слова: фазовый переход, суперионник, иодид серебра, релаксационные процессы.

DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56956.5097C

В последние годы большой интерес вызывают исследования твердотельных материалов с ионной проводимостью, которые получили название „суперионники“ [1–3]. Перспективная для практического использования особенность таких материалов заключается в том, что они имеют высокие значения ионной проводимости в твердом состоянии после совершения суперионного фазового перехода (ФП). Изучение ФП в твердых телах является предметом многочисленных исследований, и одним из высокоинформативных методов в данном направлении является метод диэлектрической спектроскопии (ДС) [4,5]. Метод ДС крайне чувствителен даже к незначительным изменениям в структуре и свойствах материалов, а анализ экспериментальных результатов значительно расширяет представления о механизме фазовых превращений в исследуемых образцах. Большой интерес для исследования ФП полупроводник — суперионник представляет иодид серебра AgI. Иодид серебра находит применение в фотографии [6], фотокалитических реакциях, оптоэлектронике и фотонике; кроме того, он используется при конструировании миниатюрных конденсаторов со сверхвысокой электрической емкостью [7–10]. В данной работе внимание уделено выявлению особенностей процессов релаксации в массиве свободных носителей заряда (электронов и ионов серебра) в AgI в области температур суперионного ФП.

Образцы AgI представляли собой тонкие (100 нм) кристаллические пленки, синтезированные на слюдяных подложках. Полуширина гистограммы распределения зерен AgI по размерам составляла 40 нм при максимуме на 96 нм. Первая стадия синтеза состоя-

ла в нанесении на высококачественную (оптическую) слюду толщиной 40 мкм методом испарения в вакууме тонкого слоя серебра, после чего нагретая до 150°C слюда помещалась на 45 мин в атмосферу паров иода. Пары создавались возгонкой кристаллического иода при температуре 110°C. При химическом взаимодействии иода с серебром на слюде синтезировалась монослойная нанокристаллическая пленка Ag. Монослойность была подтверждена исследованием среза пленки методом атомно-силовой микроскопии.

Измерения диэлектрических спектров проводились на спектрометре Novoscontrol concept 41 центра коллективного использования РГПУ им. А.И. Герцена. Спектры проводимости измерялись в частотном диапазоне 10^{-1} – 10^7 Гц. Температура образца T варьировалась в интервале 140–250°C.

На рис. 1, *a* и *b* представлены частотные спектры тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ и Коул–Коул-диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$ (КК-диаграмма) образца иодида серебра (AgI) при температурах вблизи ФП. При этом образец вначале нагревался от 140 до 164°C с шагом в 3°, а затем охлаждался до начальной температуры. Таким образом, ФП изучался как в прямом, так и в обратном направлении. На рис. 1, *c* приведена петля температурного гистерезиса для $\log(\tau_1)$, где $\tau_1 = 1/(2\pi f_1)$ представлял собой частотное положение максимума функции $\text{tg } \delta(f)$.

Анализ рис. 1, *a* показывает, что с ростом температуры частота f_1 расположения максимума $\text{tg } \delta(f)$ постепенно увеличивается, причем численное значение его величины при изменении частоты практически не изме-

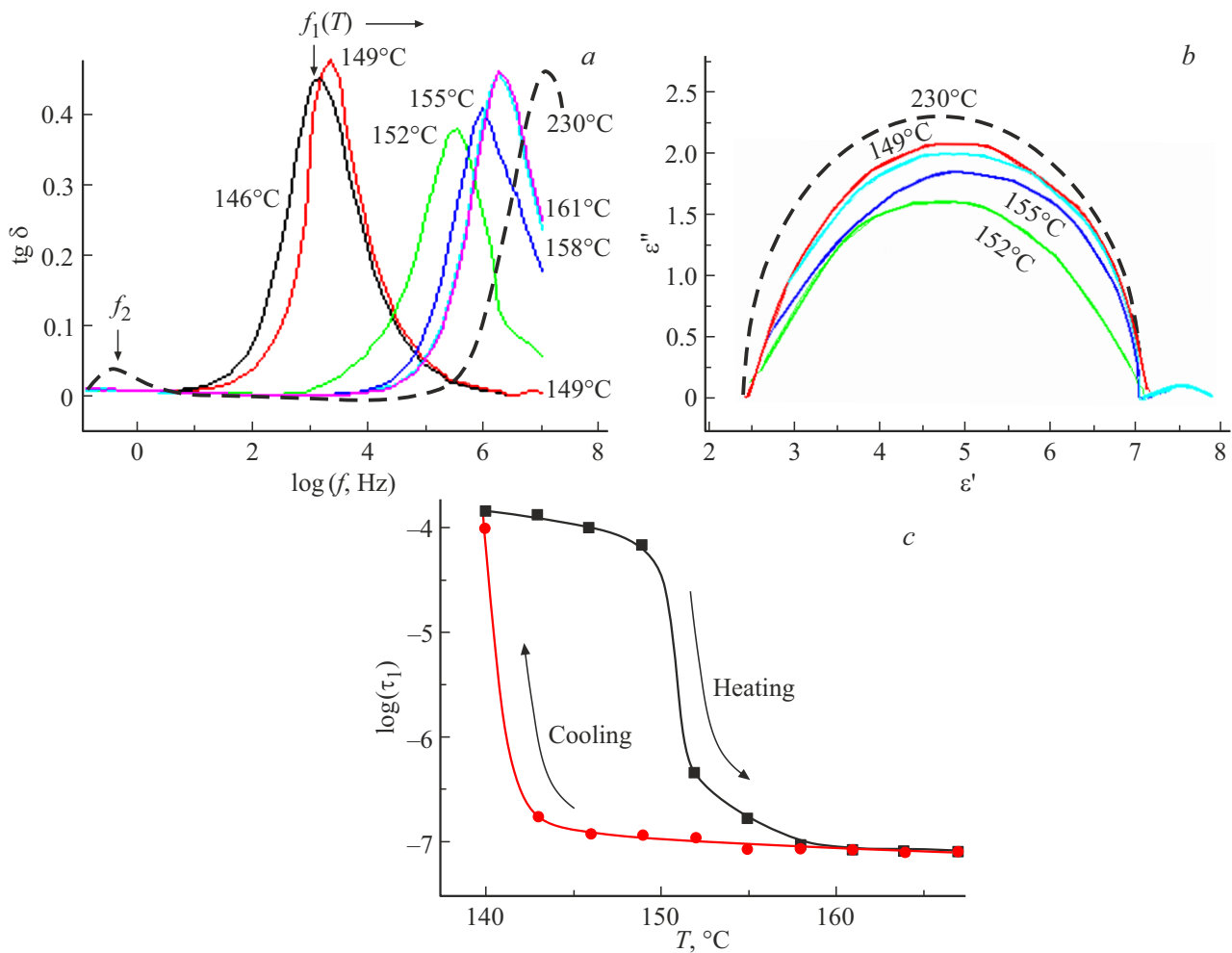


Рис. 1. Частотные спектры $\text{tg } \delta(f)$ (a) и Коул–Коул-диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$ для пленки AgI; (c) петля температурного гистерезиса $\log(\tau_1)$. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

няется. В интервале температур 140–160°C максимум скачкообразно смещается в сторону высоких частот. При высоких температурах ($T > 170^\circ\text{C}$) в низкочастотной области появляется второй слабый максимум функции $\text{tg } \delta(f)$ (кривая при $T = 230^\circ\text{C}$ на рис. 1, a). Значение функции $\text{tg } \delta(f)$ во втором максимуме невелико: $\text{tg } \delta(f_2) = 0.05$, $f_2 \approx 1$ Гц.

На рис. 1, b приведены Коул–Коул-диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$, построенные по данным диэлектрических спектров пленки AgI. Они представляют собой полуокружности, вид которых слабо зависит от температуры во всем температурном интервале, за исключением области высоких температур: при $t > 160^\circ\text{C}$ в правой части рис. 1, b, которая соответствует низким частотам, появляется часть дополнительной второй полуокружности малого радиуса. Тщательное измерение диэлектрических спектров в интервале температур 140–160°C обнаруживает небольшие изменения вида главной полуокружности. Она имеет неправильную форму (по сравнению с идеальной формой «дебаевской» полуокружности: пунктирная кривая на рис. 1, b), а ее центр расположен ниже

оси абсцисс. Но при $T = 152^\circ\text{C}$ главная полуокружность принимает правильную форму, однако центр ее при этом ($\Delta\epsilon'' = 0.5$) опускается еще несколько ниже.

Детальное изучение температурных зависимостей частотного положения $f_1(T)$ максимума $\text{tg } \delta(f)$ в температурном интервале (140–155)°C обнаруживает термический гистерезис (см. рис. 1, c). Температурный гистерезис, выражающийся в отставании по температуре обратного ФП перехода из суперионной фазы в полупроводниковую, характерен для всего класса подобных материалов. Авторы работы [4] при исследовании ФП в Ag_2S считают, что наличие гистерезиса связано с изменением симметрии кристаллической решетки, сопровождающимся скачком геометрических параметров элементарной ячейки, что в свою очередь диктует необходимость отступления от температуры равновесия фаз для обеспечения перемещения ионов решетки в новые устойчивые положения. Причем такое отступление имеет место как для нагревательных, так и для охлаждающих ветвей термического гистерезиса.

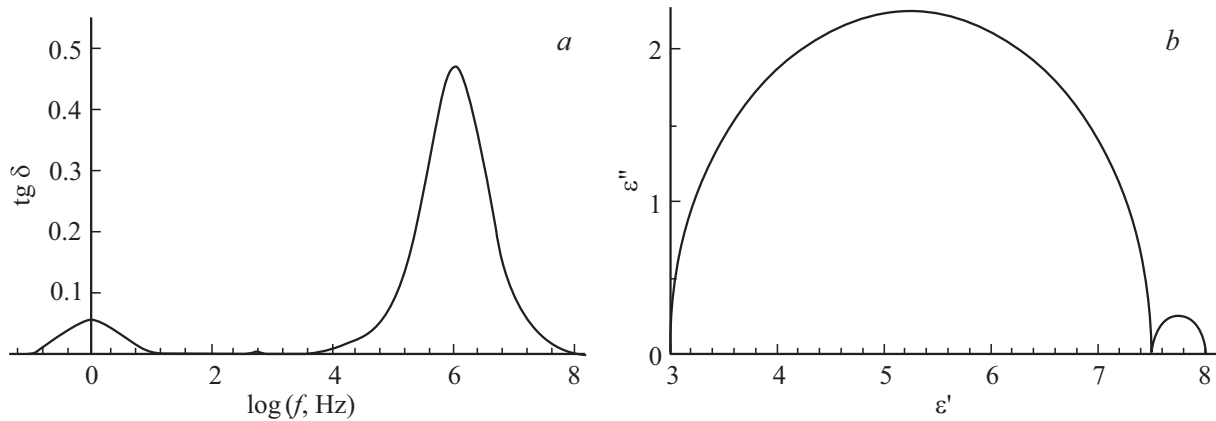


Рис. 2. Рассчитанные по формуле (1) частотные зависимости $\text{tg } \delta(f)$ и КК-диаграмма — зависимость $\varepsilon''(\varepsilon')$.

В работе выполнены расчеты диэлектрических спектров пленки AgI в рамках теории Дебая. Расчеты проведены для двух типов релаксаторов с характерными временами τ_1 и τ_2 , что позволяет записать комплексную диэлектрическую проницаемость ε^* в виде

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)}, \quad (1)$$

где ε_∞ — высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости ε^* , $\Delta\varepsilon_1$ и $\Delta\varepsilon_2$ — высоты ступенек действительной части ε^* , $\omega = 2\pi f$ — угловая частота.

На рис. 2 приведены рассчитанный согласно формуле (1) график $\text{tg } \delta(f)$ и соответствующая ему Коул–Коул-диаграмма.

Зависимость $\text{tg } \delta(f)$ имеет два максимума на частотах f_1 и f_2 , КК-диаграмма $\varepsilon''(\varepsilon')$ имеет вид правильных полуокружностей разных диаметров. Параметры формулы (1) подобраны так, чтобы построенные расчетные кривые соответствовали экспериментальным кривым, полученным при температуре 180°C , т.е. при такой температуре, при которой в эксперименте наблюдается высокочастотная и низкочастотная особенности диэлектрических спектров. Сравнение графиков рис. 1 и 2 показывает, что теория Дебая качественно объясняет вид диэлектрического спектра иодида серебра.

Анализ результатов показывает, что в нашем случае значения параметров диэлектрических спектров (частотное положение максимумов $\text{tg } \delta(f)$, форма и положение центров полуокружностей на КК-диаграммах) обусловлены конкретным типом релаксаторов, а именно высокочастотные особенности обусловлены временем релаксации массива свободных электронов, а низкочастотные — массива положительно заряженных свободных ионов серебра. Для обоих массивов характерным временем релаксации являются времена максвелловской релаксации $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$, где σ — удельная электропроводность материала.

Обратим внимание на тот факт, что при $t = 140\text{--}150^\circ\text{C}$, т.е. в области ФП, максвелловское

время в узком температурном интервале уменьшается на 3 порядка: с $\tau_{M1} = \tau_1 = 1.6 \cdot 10^{-4}$ до $1.6 \cdot 10^{-7}$ с соответственно ($f_1 = 10^3$ и 10^6 Гц — см. кривые для $T = 140$ и 152°C на рис. 1, а). Другими словами, на порядки возрастает электронная проводимость полупроводникового слоя. Однако в области высоких температур, когда произошел ФП полупроводник–суперионник, т.е. при $T > T_c$, в низкочастотной области появляется второй максимум $\text{tg } \delta(f)$ и вторая полуокружность на КК-диаграмме. Такие изменения диэлектрических спектров в низкочастотной области связаны с дополнительным экранированием внешнего поля медленным дрейфом массива положительно заряженных ионов серебра. Для свободных ионов серебра при $T = 230^\circ\text{C}$, т.е. в области температур, существенно превышающих температуру суперионного ФП, время максвелловской релаксации составляет весьма большую величину: $\tau_{M2} = \tau_2 = 1.6 \cdot 10^{-1}$ с ($f_2 = 1$ Гц).

Механизм различия значений времен τ_{M1} и τ_{M2} ($\tau_{M1} \ll \tau_{M2}$) связан с характером электропроводности пленки AgI. Так, если величины зарядов и концентрации положительных и отрицательных носителей заряда практически одинаковы при данной температуре, то подвижность свободных электронов на несколько порядков выше подвижности свободных, но массивных ионов серебра. Предполагая, например, что подвижность микрочастиц в грубом приближении обратно пропорциональна их массе, и сравнивая массы иона Ag и электрона, получаем величину $\tau_{M1}/\tau_{M2} \sim 10^5$, наблюдаемую на опыте (рис. 1).

Представленные результаты демонстрируют тот важный факт, что метод ДС позволяет разделять электронные и ионные процессы, протекающие при суперионном ФП. Такое разделение выявило и позволило определить характерные времена максвелловской релаксации свободных носителей заряда (электронов и ионов серебра) в области температур суперионного ФП в AgI.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения Российской Федерации (государственное задание № VRFY-2023-0005).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Т.Ю. Вергентьев, Е.Ю. Королева, Д.А. Курдюков, А.А. Набережнов, А.В. Филимонов. ФТТ, **55** (1), 157 (2013). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/907>
- [2] Р.Р. Абдулгафаров, Л.В. Цыганкова, Д.Н. Бухарбаев. Сб. тезисов: *Матер. Двадцать шестой Всеросс. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-26, Уфа, Башкортостан)* (ООО „Альтаир“, Уфа, 2020) с. 321. https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/103805/1/978-5-91951-593-7_2020_225.pdf
- [3] Н.Н. Биккулова, Ю.М. Степанов, Л.В. Биккулова, А.Р. Курбангулов, А.Х. Кутов, Р.Ф. Карагулов. Кристаллография, **58** (4), 603 (2013). DOI: 10.7868/S0023476113040061
- [4] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, И.О. Попова, Е.Б. Шадрин. ФТТ, **62** (12), 2138 (2020). DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56956.5097C
- [5] A.A. Kononov, R.A. Castro, Y. Saito, P. Fons, G.A. Bordovsky, N.I. Anisimova, A.V. Kolobov. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **32** (10), 14072 (2021). DOI: 10.1007/s10854-021-05986-4
- [6] Т.Х. Джеймс. *Теория фотографического процесса* (Л., Химия, 1980).
- [7] A.V. Dotsenko, L.B. Glebov, V.A. Tsekhomsky. *Physics and Chemistry of Photochromic Glasses* (CRC Press LLC, 1998). DOI: 10.1201/9781003067986
- [8] A.I. Gavrilyuk. *Phys. Rev. B*, **75**, 195412 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.195412
- [9] R. Khaton, S. Kashiwagi, T. Iimori, N. Ohta. *Appl. Phys. Lett.*, **93** (23), 234102 (2008). DOI: 10.1063/1.3044385
- [10] Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, В.А. Цехомский. *Оптический журн.*, **75** (12), 61 (2008).

Редактор А.Н. Смирнов

Features of the phase transition in thin films of AgI superionic semiconductor

A.A. Kononov¹, A.V. Ilinskiy², R.A. Castro¹,
V.A. Klimov², M.E. Pashkevich³,
I.O. Popova¹, E.B. Shadrin²

¹ Herzen State Pedagogical University of Russia,
191186 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russian

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
195291 St. Petersburg, Russia

Abstract The paper considers the features of relaxation processes that characterize the phase transition in the superionic semiconductor AgI. Two maxima correspond to the relaxation of arrays of free electrons and positively charged silver ions were found on the spectra of the dielectric loss tangent and on the Cole-Cole diagrams. It is shown that the material under study is characterized by a temperature hysteresis, which is expressed in the lag in temperature of the reverse phase transition from the superionic phase to the semiconductor one.