

12,04

Импедансметрия нанокристаллитов Ag_2S , внедренных в нанопористые стекла

© А.В. Ильинский¹, Р.А. Кастро², М.Э. Пашкевич³, И.О. Попова²,
А.И. Сидоров⁴, Е.Б. Шадрин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
Санкт Петербург, Россия

² Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Университет ИТМО,
Санкт Петербург, Россия

E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 июля 2021 г.

В окончательной редакции 25 июля 2021 г.

Принята к публикации 4 августа 2021 г.

Исследованы температурные зависимости диэлектрических спектров нанокристаллитов Ag_2S , синтезированных внутри каналов нанопористых стекол НПС-17 со средним диаметром нитевидных пор 17 nm. Предложен макроскопический механизм формирования частотной зависимости электрического отклика нанопористой структуры на базе НПС-17 + Ag_2S , основанный на анализе ее эквивалентной электрической схемы. Обсуждается качественная микроскопическая модель совершения термического суперинионного фазового перехода в нанокристаллитах Ag_2S , фиксированных внутри каналов нанопористого стекла.

Ключевые слова: сульфид серебра, Ag_2S , нанопористые стекла, наноструктурированные материалы, импедансметрия.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51682.176

1. Введение

Сульфид серебра — это суперинионик с двумя типами фазовых переходов (ФП), поскольку он существует в трех кристаллических модификациях: α (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$), β (кубическая сингония, пространственная группа $Im\bar{3}m$) и γ (кубическая сингония, пространственная группа $Pn\bar{3}$) [1]. Температуры ФП в объемном монокристалле: 176°C для перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и 592°C для $\beta \rightarrow \gamma$. Отметим интересное свойство кристаллической структуры Ag_2S : объем элементарной ячейки при суперинионном ФП ($\alpha \rightarrow \beta$) уменьшается практически вдвое.

Особенности кристаллической структуры Ag_2S обуславливают его необычные свойства, изучение которых представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Как выяснилось, нанокристаллиты Ag_2S устойчивы к механическим деформациям и действию давления сложного профиля, что обусловлено их поверхностным натяжением [2], способствующим формированию миниатюрных суперконденсаторов со сверхвысокой плотностью сконцентрированной в них энергии [3]. Актуальным также является фундаментальное исследование ФП „полупроводник-суперинионик“ в нанокристаллах Ag_2S , поскольку суперинионный ФП в наноэлементе начинается с появления на его поверхности высокотемпературной суперинионной фазы. По мере уве-

личения температуры граница раздела фаз постепенно перемещается внутрь наноэлемента, причем физический механизм размерной зависимости параметров ФП остается невыясненным [4]. Еще один аспект применения суперинионники, которую иначе называют твердыми электролитами: суперинионные материалы широко используются в качестве рабочей среды с комбинированной электронно-ионной проводимостью [5].

Интересные результаты исследований супериниоников получены с помощью метода диэлектрической спектроскопии (ДС), который в литературе часто называют импедансной спектроскопией [6]. Этим методом исследуются температурные зависимости особенностей функций частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и распределения диэлектрических релаксаторов по временам релаксации (функции Гавриляка–Негами). Кроме того, импедансметрический метод позволяет исследовать размерную зависимость релаксационных параметров нанокристаллитов тонких пленок [7]. Новый аспект исследований методами ДС открывается при изучении нанокристаллитов Ag_2S , внедренных в нанопористые стекла (НПС).

Целью настоящей работы явилось выявление особенностей механизма совершения ФП полупроводник-суперинионик в нанокристаллических Ag_2S -элементах, фиксированных в каналах НПС. Для этого были исследованы температурные зависимости ДС пористых

стекло марки НПС-17 с нанокристаллитами Ag_2S внутри каналов, проведено численное моделирование экспериментальных результатов на основе соответствующих эквивалентных электрических схем, а также выполнена интерпретация полученных данных путем сравнения результатов расчета с параметрами экспериментальных ДС.

2. Методика

2.1. Образцы

НПС представляют собой класс твердых наноструктурированных систем. НПС были синтезированы в университете ИТМО. Каркас НПС-17 состоит из SiO_2 . Пространственная структура характеризуется наличием сквозных разветвленных нанонитей, толщина которых 17 nm. Объемная доля заполненного пространства 50%. Развитая пористая структура стекла позволяет использовать НПС для синтеза нанокристаллитов Ag_2S , образующих в совокупности тонкие нити, что служит основой для получения композиционных материалов с размернозависимыми свойствами. Типичный размер образцов НПС составлял $10 \times 10 \times 1$ mm.

Для пластинок НПС со сквозной пористостью была использована процедура „пошагового наращивания“, обеспечивающая заполнение пор нанокристаллитами Ag_2S . Для этого использовались хлориды/нитраты серебра с последующей их обработкой в парах сероводорода с удалением образующейся кислоты [8].

2.2. Диэлектрическая спектроскопия

Импедансметрические измерения выполнялись на спектрометре „Concept 81“ фирмы Novocontrol Technologies с использованием анализатора „Alpha-Beta Impedance Analyzer“. Образец НПС с Ag_2S помещался в ячейку спектрометра между плоскими позолоченными электродами в форме круга диаметром 15 mm. Геометрическая емкость пустой ячейки — $C_0 = 1.7$ pF. Измерялись амплитуда I_0 тока и разность фаз φ колебаний $U(t)$ и $I(t)$, где $I(t)$ — ток, протекающий через образец при подаче на него эталонного синусоидального напряжения $U(t)$ амплитудой 1 V. С помощью анализатора эти данные преобразовывались в частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ϵ . В преобразовании использовались компьютерные программы, разработанные фирмой Novocontrol Technologies.

ДС тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$, действительной $\epsilon'(f)$ и мнимой $\epsilon''(f)$ частей ϵ были выполнены в диапазоне от 10^{-1} Hz до 10^6 Hz. Температура образца НПС изменялась в интервале $0 < T < 250^\circ\text{C}$ с шагом 10°C .

3. Экспериментальные результаты и их интерпретация

3.1. Результаты предварительных экспериментов по ДС с образцами НПС, поры которых заполнены монокристаллитами Ag_2S

В качестве предварительных опытов при различных температурах были получены частотные зависимости $\text{tg } \delta(f)$ образцов НПС с Ag_2S в порах. При 0°C на частоте 0.1 Hz наблюдался максимум $\text{tg } \delta$, величина которого $(\text{tg } \delta)_{\text{max}} \cong 0.3$. С ростом температуры максимум, не меняя своего численного значения, смещался в сторону высоких частот и при 40°C оказывался расположенным на частоте 1 Hz. При дальнейшем повышении температуры максимум смещался в обратном направлении, то есть в сторону низких частот, и при температуре 80°C вновь оказывался на частоте 0.1 Hz. Дальнейшее повышение температуры сопровождалось появлением нового дополнительного максимума, который с ростом T начинал двигаться в сторону высоких частот, увеличиваясь по величине от 0 до значения $\text{tg } \delta = 2$ при $f = 7$ Hz и $T = 250^\circ\text{C}$. При последующем понижении температуры вновь до 0°C величина $\text{tg } \delta$ оказывалась на порядок меньше исходного значения ($\text{tg } \delta \cong 0.01$), а сам ДС оказывался сильно уширенным, отличаясь по форме от первоначального ДС $\text{tg } \delta(f)$ в виде четкого максимума. Столь сложные температурные изменения ДС в области $T = 40\text{--}50^\circ\text{C}$, далекой от T_c ФП (176.3°C) в Ag_2S , привели к заключению о том, что особенности ДС НПС + Ag_2S могут быть в значительной степени искажены влиянием некоторого стороннего фактора. Наиболее вероятной причиной искажений является влияние воды, проникающей в поры стекла благодаря атмосферному воздействию [9].

В связи с возможностью адсорбции атмосферной влаги внутри пор НПС, что могло приводить к искажению экспериментальных результатов, нами были выполнены контрольные исследования ДС образцов НПС с порами, заранее заполненными водой. Вслед за этим выполнялись исследования образцов с порами, заполненными монокристаллами Ag_2S , но предварительно обезвоженными прогревом.

3.2. Результаты контрольных экспериментов по ДС с образцами НПС, поры которых заполнены водой

В опытах использовались образцы НПС, поры которых были заполнены дистиллированной деионизованной водой. На рис. 1 представлены ДС данных образцов: частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ при различных температурах. При 0°C на частоте 9 Hz наблюдался максимум $\text{tg } \delta$, величина которого $\cong 1$. С ростом температуры максимум, не

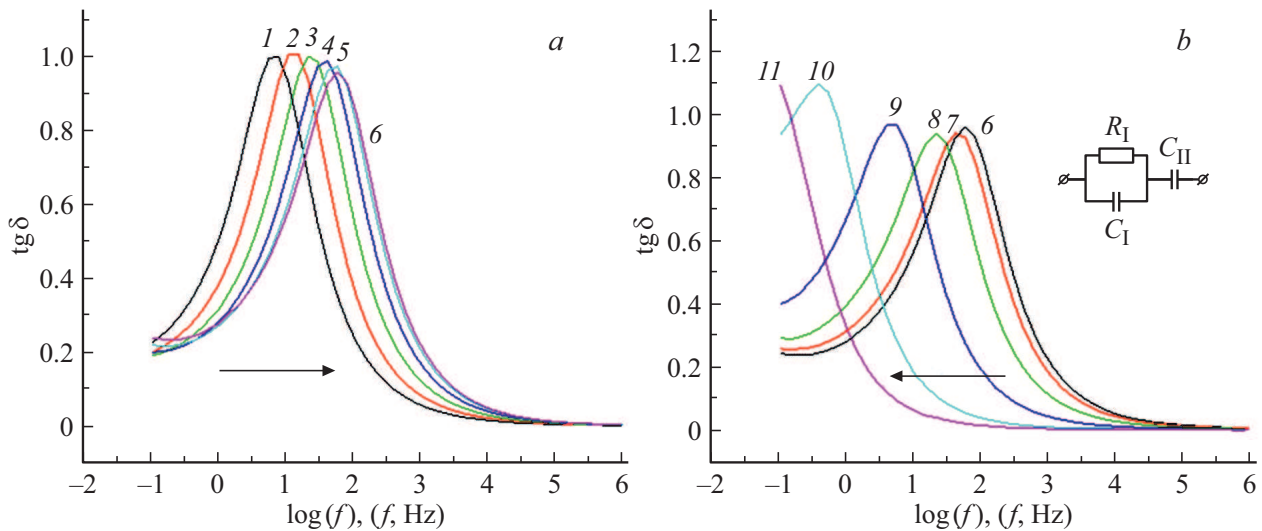


Рис. 1. Частотные зависимости $\text{tg } \delta(f)$, полученные при температурах T в диапазоне от 0 до 100°C для образцов НПС с порами, заполненными водой. С ростом T сначала наблюдается движение максимума $\text{tg } \delta$ в сторону высоких частот (стрелка вправо (a)), затем при $T > 50^\circ\text{C}$ в сторону низких частот — (стрелка влево (b)). $T = 0^\circ\text{C}$ (1), 10°C (2), 20°C (3), 30°C (4), 40°C (5), 50°C (6), 60°C (7), 70°C (8), 80°C (9), 90°C (10), 100°C (11).

меняя своего численного значения, смещался в сторону высоких частот и при 50°C оказывается расположенным на частоте 100 Hz. При дальнейшем повышении температуры максимум смещался обратном направлении, то есть в сторону низких частот, и при температуре 110°C выходил за пределы частотного диапазона работы диэлектрического спектрометра. При повторном понижении температуры до 0°C описанный максимум уже не наблюдается.

Математическое моделирование. Применима одноконтурная схема — вставка на рис. 1. Она включает две последовательные емкости: емкость образца НПС — C_I и емкость его приэлектродной области C_{II} . Параллельно емкости образца включено сопротивление утечки R_I , моделирующее омическое сопротивление воды, заполняющей поры стекла. Частотная зависимость $\text{tg } \delta(\omega)$ в одноконтурной схеме дается выражением [10]:

$$\text{tg } \delta(\omega) = (R_I \omega C_{II}) / [1 + R_I^2 \omega^2 C_I (C_I + C_{II})], \quad \omega = 2\pi f.$$

Приравнивая к нулю производную по частоте функции $\text{tg } \delta(f)$, обнаруживаем, что положение максимума на оси частот f_{max} линейно зависит от электрической проводимости воды $1/R_I$, заполняющей поры ($f_{\text{max}} \sim 1/R_I$). С уменьшением R_I максимум смещается в сторону высоких частот, а с увеличением R_I — в сторону низких частот.

Интерпретация. Электропроводность жидкой дистиллированной воды носит ионный характер, и с ростом температуры подвижность ионов увеличивается ввиду термического разрыхления структуры пространственных гидратных оболочек ионов кислорода, сформированных на базе водородных связей. Этим определяется термическое уменьшение низкочастотного оми-

ческого сопротивления R_I образца. К 50°C разрушение пространственной структуры оболочек полностью заканчивается, и остаются лишь плоские структуры, целостность которых также обеспечивается водородными связями, но которые, тем не менее, не препятствуют началу процесса интенсивного испарения воды из пор стекла.

Дело в том, что вода смачивает внутреннюю поверхность специально очищенных пор, а избыточное давление поверхностного натяжения при столь малом диаметре пор (17 nm) чрезвычайно велико (согласно теореме Лапласа). Отсюда следует, что при данной абсолютной влажности рост давления насыщения с ростом кривизны требует увеличения испаряемости. Поэтому капли малого радиуса кривизны испаряются весьма интенсивно. Кроме того, процесс испарения дополнительно интенсифицируется благодаря росту температуры T . Таким образом, интенсивное испарение воды приводит, начиная с некоторой температуры $T_{\text{кр}}$, к росту суммарного сопротивления R_I образца НПС с водой в порах, поскольку процесс потери суммарной водной массы доминирует, начиная с $T_{\text{кр}}$.

Конкуренция описанных противоположно действующих факторов обеспечивает в нашем случае минимум функции $R_I(T)$ на 50°C. С ростом температуры выше 50°C вода интенсивно испаряется (в системе совершается ФП первого рода), причем ее количество в порах быстро уменьшается с нагревом вплоть до полного исчезновения. Поэтому при $T > 50^\circ\text{C}$ наблюдается существенный температурный рост сопротивления R_I образца НПС + H_2O и сдвиг максимума $\text{tg } \delta$ в сторону низких частот.

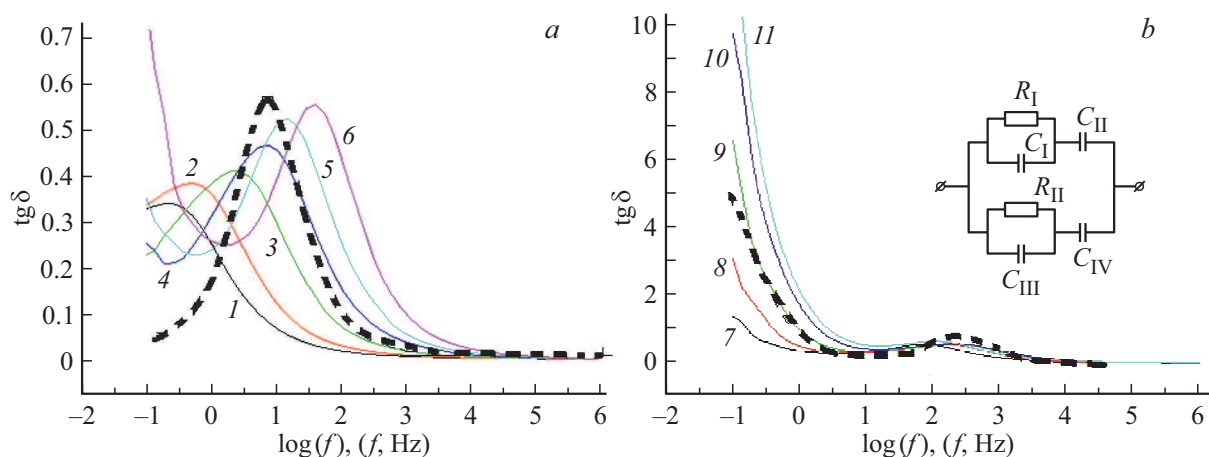


Рис. 2. Частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta(f)$, полученные при температурах T в диапазоне от 0 до 200°C для образцов НПС с порами, заполненными Ag_2S . С ростом T сначала наблюдается движение максимума $\operatorname{tg} \delta$ в сторону высоких частот (кривые 1–6 — *a*), затем при $T > 100^\circ\text{C}$ в области низких частот появляется второй максимум $\operatorname{tg} \delta$ (кривые 7–11 — *b*). $T = 0^\circ\text{C}$ (1), 20°C (2), 40°C (3), 60°C (4), 80°C (5), 100°C (6), 120°C (7), 140°C (8), 160°C (9), 180°C (10), 200°C (11). Пунктирные кривые — результаты расчета: *a* — $C_1 = 2 \text{ pF}$, $C_{II} = 10 \text{ pF}$, $R_I = 2 \cdot 10^9 \Omega$, $C_{III} = 2 \text{ pF}$, $C_{IV} = 800 \text{ pF}$, $R_{II} = 2 \cdot 10^{12} \Omega$ (пунктирная кривая соответствует кривой 4 при $T = 60^\circ\text{C}$); *b* — $C_1 = 2 \text{ pF}$, $C_{II} = 10 \text{ pF}$, $R_I = 10^8 \Omega$, $C_{III} = 2 \text{ pF}$, $C_{IV} = 800 \text{ pF}$, $R_{II} = 2 \cdot 10^{10} \Omega$ (пунктирная кривая соответствует кривой 9 при $T = 160^\circ\text{C}$).

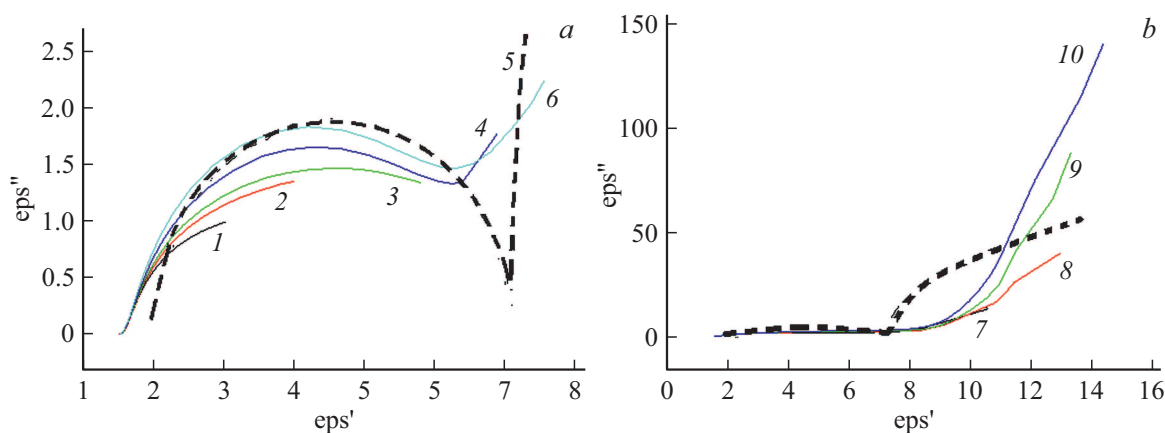


Рис. 3. Коул–Коул-диаграммы, полученные экспериментально при температурах T в диапазоне от 0 до 200°C для образцов НПС с порами, заполненными Ag_2S . С ростом T формируется полуокружность в области высоких частот (кривые 1–6 — *a*), затем при $T > 100^\circ\text{C}$ появляется вторая полуокружность в области низких частот (кривые 7–10 — *b*). $T = 0^\circ\text{C}$ (1), 20°C (2), 40°C (3), 60°C (4), 80°C (5), 100°C (6), 120°C (7), 140°C (8), 160°C (9), 180°C (10). Пунктирные кривые — результаты расчета: *a* — $C_1 = 2 \text{ pF}$, $C_{II} = 10 \text{ pF}$, $R_I = 2 \cdot 10^9 \Omega$, $C_{III} = 2 \text{ pF}$, $C_{IV} = 800 \text{ pF}$, $R_{II} = 2 \cdot 10^{12} \Omega$ (пунктирная кривая соответствует кривой 4 при $T = 60^\circ\text{C}$); *b* — $C_1 = 2 \text{ pF}$, $C_{II} = 10 \text{ pF}$, $R_I = 10^8 \Omega$, $C_{III} = 2 \text{ pF}$, $C_{IV} = 800 \text{ pF}$, $R_{II} = 2 \cdot 10^{10} \Omega$ (пунктирная кривая соответствует кривой 9 при $T = 160^\circ\text{C}$).

3.3. Результаты экспериментов по ДС предварительно обезвоженных образцов НПС с порами, заполненными монокристаллитами Ag_2S

Таким образом, как показали проведенные в настоящей работе предварительные эксперименты, поры нанопористого стекла эффективно адсорбируют пары атмосферной воды, затрудняя получение информации о параметрах нанокристаллов Ag_2S , локализованных в каналах стекла. В связи с этим, нами были приняты

меры по устранению негативного воздействия воды на результаты экспериментов.

В опытах использовались НПС, в порах которых были синтезированы нанокристаллиты Ag_2S . Образцы были предварительно прогреты до 110°C с целью удаления воды, могущей проникать в поры стекла при хранении образцов в лабораторных условиях.

На рис. 2, 3 представлены частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta(f)$ и Коул–Коул-диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ образцов НПС с Ag_2S в порах. При 0°C наблюдался максимум функции $\operatorname{tg} \delta(f)$, располагавшийся на частоте 0.5 Hz, а его числен-

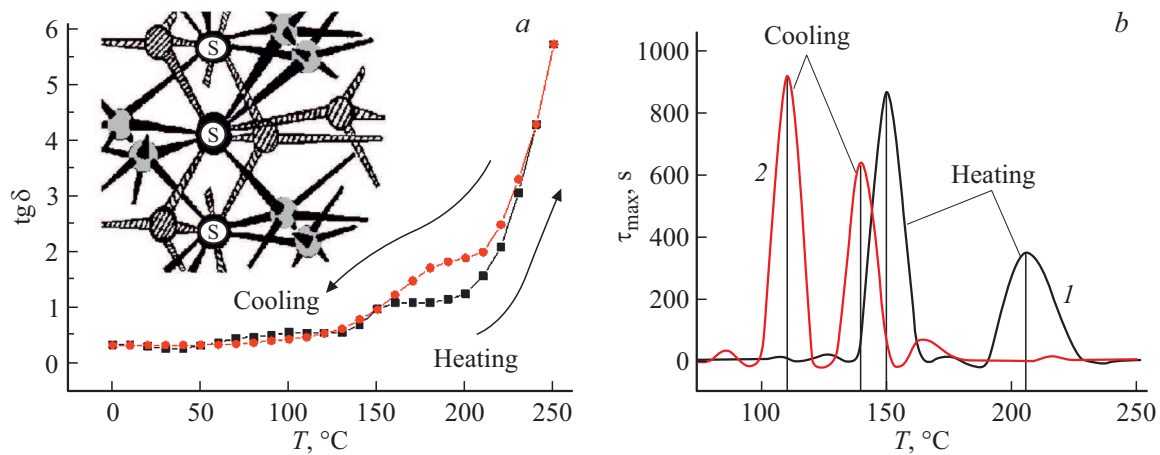


Рис. 4. *a*) — температурный гистерезис величины $\text{tg } \delta$ обезвоженных образцов НПС + Ag_2S на частоте $f = 0.1$ Hz, *b*) — температурные зависимости значений характерных времен релаксации τ_{max} при нагревании (кривая 1) и охлаждении (кривая 2). На вставке — фрагмент решетки Ag_2S с тетракоординированными (заштрихованные кружки) и октакоординированными (тонированные кружки) ионами Ag^+ .

ное значение $\text{tg } \delta(f_{\text{max}}) = 0.35$. С ростом температуры в интервале $0-200^\circ\text{C}$ максимум монотонно смещался в сторону высоких частот в интервале $0.5-300$ Hz, при этом его величина постепенно увеличивалась от 0.35 до 0.6. При высоких температурах в диапазоне $160-200^\circ\text{C}$ смещение прекращалось. При понижении температуры частотные положения этих максимумов воспроизводились, что исключало возможность измерения температурного гистерезиса частотных положений.

Однако при высоких температурах ($110-250^\circ\text{C}$) в области низких частот f ($0.1-1$ Hz) величина $\text{tg } \delta$ существенно возрастала с ростом T (от значения 0.5 до 10), то есть начинал проявляться склон второго максимума $\text{tg } \delta(f)$, частотное положение которого выходило за пределы измерения спектрометра. С понижением T на частоте 0.1 Hz величина $\text{tg } \delta(f)$ оказывалась иной, что позволяло зарегистрировать термический гистерезис величины $\text{tg } \delta(f)$.

На рис. 4, *a* представлена петля температурного гистерезиса численного значения функции $\text{tg } \delta(T)$ на частоте 0.1 Hz. Петля расположена в области температур $160-220^\circ\text{C}$ и имеет ширину 60°C , что свидетельствует о совершении в данной температурной области ФП. Отметим, что Коул–Коул–диаграммы на высоких частотах практически неизменны в области температур $0-250^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Кроме того, для образцов НПС + Ag_2S были получены температурные зависимости характерных времен τ_{max} для релаксаторов, формирующих функцию Гавриляка–Негами (ГН) — рис. 4, *b*. В НПС + Ag_2S имеется, как показано на рис. 4, *b*, два релаксатора ионного типа, так как их частоты в нагревных максимумах функции ГН весьма низки ($1/850$ Hz и $1/300$ Hz соответственно). Релаксаторы электронного типа также присутствуют, но их времена τ_{max} малы и в линейном масштабе они не проявляются (их частоты лежат

в области $1-100$ Hz). Рис. 4, *b* демонстрирует наличие температурного гистерезиса особенностей функции Гавриляка–Негами: пики τ_{max} на нагревной кривой расположены по температуре выше, чем на охладительной кривой.

Математическое моделирование. Поскольку на эксперименте выявлены 2 максимума $\text{tg } \delta(f)$ и 2 полуокружности, то для моделирования мы воспользовались 2-х контурной схемой, представленной на вставке к рис. 2. Контурны включены параллельно друг другу. Расчеты параметров данной схемы, выполненные символическим методом, приведены в [10].

При низких температурах ($0-110^\circ\text{C}$) все нанокристаллиты Ag_2S находятся в полупроводниковой фазе, и для описания ДС может использоваться первый контур, в котором параллельно емкости стекла C_I включено сопротивление R_I полупроводника Ag_2S , заполняющего каналы пористого стекла. Емкость C_{II} — емкость тонких диэлектрических слоев между электродами диэлектрического спектрометра и образцом. Частотное положение единственного максимума $\text{tg } \delta$ в этом случае определяется исключительно величиной активного сопротивления R_I . При повышении T происходит заброс электронов в зону проводимости полупроводниковых кристаллитов, сопротивление R_I уменьшается — максимума $\text{tg } \delta(f)$ смещается в сторону высоких частот. Второй контур, „ответственный“ за появление второго максимума $\text{tg } \delta(f)$, на данном этапе роли не играет, т.к. сопротивление R_{II} очень велико.

При высоких температурах ($110-250^\circ\text{C}$) постепенно происходит суперинный ФП, и для описания ДС „работают“ сначала оба контура, а затем только второй. Существенное отличие второго контура от первого: высокие значения емкости C_{IV} ($C_{IV} \gg C_{II}$) и сопротивления R_{II} ($R_{II} \gg R_I$). При повышении T появляются „свободные“ ионы Ag^+ , высокое сопротивление R_{II} уменьшается, в

области низких частот в ДС появляется второй максимум $\text{tg } \delta(f)$. Высокое значение C_{IV} мы связываем с появлением при ФП тонкого слоя металлического серебра в приэлектродных областях образца.

На рис. 2, 3 пунктирными линиями приведены ДС, полученные в результате расчета эквивалентной электрической схемы. Численные значения параметров схемы — емкостей и сопротивлений — подобраны для ДС при температурах 60 и 160°C и приведены в подписи к рисунку. Кривые расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Интерпретация. Электропроводность полупроводниковой фазы Ag_2S носит электронный характер, увеличиваясь с ростом температуры. Этим объясняется монотонное смещение „электронного“ максимума $\text{tg } \delta$ в сторону высоких частот с последующей его остановкой при высоких температурах (160–250°C), т.е. происходит постепенное уменьшение сопротивления R_1 нанокристаллитов, заполняющих поры. Однако с ростом температуры при $T = T_c$ происходит суперионный ФП: кристаллическая модификация $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ переходит в модификацию $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. При этом возникает „жидкая“ фракция ионов серебра, проводимость теперь носит в основном ионный характер, что дополнительно и уменьшает сопротивление образца и многократно увеличивает величину $\text{tg } \delta$ на низких частотах. Естественно также ожидать, что данный ФП будет обладать температурным гистерезисом. Поэтому нами регистрировались ДС как при увеличении температуры, так и при ее уменьшении. На рис. 4, а представлена петля температурного гистерезиса величины $\text{tg } \delta$ на частоте 0.1 Hz. Из этого рисунка следует, что ФП происходит в температурной области 160–220°C, т.е. то есть представляет собой суперионный переход $\alpha \rightarrow \beta$, а его свойства в основном определяются ионной, а не электронной проводимостью образца. Это обусловлено изменением структуры кристаллической решетки с одновременным появлением в решетке жидкой фазы ионов серебра, что для расплавляющейся компоненты кристаллической структуры представляет собой ФП типа „порядок-беспорядок“, при котором неупорядоченная фаза всегда лежит по температуре выше упорядоченной. Укажем, что для этого типа перехода характерен широкий температурный гистерезис.

Низкотемпературный (147°C) нагревный пик τ_{max} для функции ГН (рис. 4, б) разумно связать с нерасплавленной частью решетки Ag_2S , предполагая, что он обусловлен ионной релаксацией тяжелых ионов серебра (начало суперионного ФП при 150°C в нанокристаллитах, свободных от компрессионного действия стенок пор). Высокотемпературный пик τ_{max} связан с диэлектрической релаксацией ионов серебра расплавленной (жидкой) фазы, поскольку он совпадает по температуре с нагревной ветвью гистерезиса $\text{tg } \delta$, величина которого для жидкостей обычно относительно велика. Термический гистерезис этого пика функции ГН весьма широк (73°C) и представляет собой случай дополнительного

уширения петли термического гистерезиса ввиду образования переохлажденной жидкости внутри кристаллической решетки Ag_2S .

4. Обсуждение

Как было отмечено во введении, сульфид серебра претерпевает суперионный ФП из моноклинной кристаллической α -модификации в кубическую β -модификацию при температуре $T_c = 176^\circ\text{C}$. На рис. 4, а представлен фрагмент кристаллической решетки Ag_2S с тетракоординированными и октакоординированными ионами Ag^+ [11].

В нашей работе [11] показано, что с ростом температуры происходит разрыв связей в первую очередь ионов окта-Ag, чем ионов тетра-Ag, которые остаются незатронутыми нагревом. Могут двигаться по решетке кристалла ионы окта-Ag подобно жидкости с высокой степенью вязкости. При достижении критической концентрации разорванных менее прочных окта-Ag-S-связей кристаллическая решетка меняет свою симметрию с моноклинной на кубическую — происходит структурный ФП с характерным температурным гистерезисом. В то же время сама решетка остается стабильной за счет более прочных тетра-Ag-S- σ -связей.

Низкотемпературная (моноклинная) фаза является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.9\text{ eV}$ [12]. Энергия kT , соответствующая температуре $T_c = 176^\circ\text{C}$, составляет только 40 meV. Тем не менее, разрыв окта-связей происходит вследствие корреляционных свойств соединения Ag_2S . Дело в том, что обладающий сильными корреляционными свойствами атом серебра [13] инициирует способность зон кристалла понижать свое энергетическое положение при их заселении электронами. Вследствие этого в сильно коррелированном соединении термическое возбуждение небольшого количества электронов в зону проводимости приводит к заметному уменьшению ширины запрещенной зоны E_g .

Из сказанного следует, что структурному ФП предшествует протяженное по температуре (в предкритической области) корреляционное уменьшение E_g . Это соответствует принятой в литературе концепции, согласно которой протяженный по температуре корреляционный переход Мотта [14] инициирует структурный (в случае Ag_2S — суперионный) ФП. Для расплавляющейся подрешетки серебра, кроме того, имеет место протяженный по температуре ионный ФП типа „порядок-беспорядок“, процесс совершения которого качественно может быть описан следующим образом. При 110°C начинается разрыв окта-Ag-S-связей подрешетки окта-координированных ионов Ag^+ , причем концентрация разорванных связей в которой достигает критического значения при 160–170°C (решетка полностью „расплавляется“), что приводит к совершению структурного ФП $\alpha\text{-}\beta$.

Укажем, что электрическое сопротивление R_{II} образца НПС, имеющее большое численное значение, слабо падает с ростом температуры, тогда как одновременно с этим тангенс угла диэлектрических потерь при увеличении T сильно возрастает. Причина различного воздействия нагрева на численные значения указанных физических величин состоит в следующем.

В предкритической области температур (110–150°С) электрическое сопротивление R_{II} слабо падает в низкочастотной области ввиду малого термического роста сквозного ионного тока, что обусловлено малым ростом концентрации разорванных окта- Ag -связей и, соответственно, свободных ионов Ag^+ . В то же время даже незначительное термическое разрыхление Ag - S -связей окта-подрешетки сильно увеличивает способность экранировки образцом НПС внешнего электрического поля на низких частотах (0.1 Hz–1 Hz) благодаря термическому росту деформационной поляризуемости разрыхляющейся окта-подрешетки. Для данного процесса не требуется рост концентрации полностью свободных ионов серебра, которое необходимо для роста сквозного тока, а достаточно лишь термического роста деформационной поляризуемости подрешетки серебра, готовящейся к расплавлению. Рост экранирующей способности приводит к росту электроемкости образца. Это, в свою очередь, сопровождается ростом произведения $R_{II}C_{IV}$ и росту численного значения функции $tg \delta(f)$. Дополнительным подтверждением ионного характера описанных процессов является наличие чрезвычайно длинных времен релаксации, соответствующих пикам функции Гавриляка–Негами (рис. 4, *b*).

5. Заключение

В работе исследованы температурные зависимости ДС нанокристаллитов Ag_2S , внедренных в пористые стекла (НПС) с размерами пор 17 nm. Предложен макроскопический механизм частотной зависимости электрического отклика пористой структуры на базе Ag_2S , включающий эквивалентную электрическую схему пористой структуры. Наряду с макроскопической анализируется микро-модель совершения термического ФП „полупроводник-суперионик“ в кристаллитах Ag_2S , фиксированных в наноканалах пористого стекла. На базе качественного анализа энергии Ag - S -связей высказано предположение о том, что окта-координированные ионы Ag являются основными претендентами на составные элементы высоковязкой жидкости, инициированной возникновением „расплавленной“ части решетки после совершения суперионного ФП. При анализе ДС установлено, что, наоборот, тетра-координированные ионы Ag являются основными элементами „нерасплавленной“ части кристаллической структуры, стабилизирующей кристаллическую решетку.

Показано, что в Ag_2S имеют место три типа фазовых превращений:

– в предкритической температурной области совершается протяженный по температуре корреляционный электронный переход Мотта;

– в предкритической температурной области совершается протяженный по температуре ионный ФП типа „порядок–беспорядок“ в окта-подрешетке Ag_2S ;

– при достижении критической температуры T_c совершается структурный суперионный ФП из α -фазы в β -фазу.

Диэлектрическая спектроскопия позволяет, таким образом не только прояснять макроскопические особенности электрического отклика НПС с порами, заполненными супериониками, на воздействие переменного электрического поля, но и формирует базу для создания микроскопической модели процесса фазовых превращений в супериониках. Примененная в настоящей работе методика ДС и полученные на ее основе сведения могут быть использованы при изучении и других материалов с суперионным ФП, таких как AgI , $AgSe$, $AgTe$ или Ag_2GeS_3 .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Zhenwei Wang, Kaifa Luo, Jianzhou Zhao, Rui Yu. Phys. Rev. B **100**, 205117 (2019).
- [2] И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **36**, 6, 1643 (1994).
- [3] Z.K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z.J. Wang, Y. Zhang, H.M. Weng, D. Prabhakaran, S-K. Mo, H. Peng, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z.X. Shen, D.L. Feng, P. Dudin, ZY.L. Chen. Nature Mater. **13**, 677 (2014).
- [4] Jun Liu, Lu Chen, Hangsheng Yang, Ze Zhang, Yong Wang. Prog. Nature Sci.: Mater. Int. **29**, 397 (2019).
- [5] Е.А. Укше, Н.Г. Букун. Твердые электролиты. Наука, М. (1977). 176 с.
- [6] O. Alekperov, O. Samedov, R. Paucar, N. Abdulzade, E. Nakhmedov, A. Nadjafov, K. Wakita, N. Mamedov. Phys. Status Solidi C **12**, 6, 610 (2015).
- [7] А.С. Волков, Г.Д. Копосов, Р.О. Перфильев, А.В. Тягунин. Оптика и спектроскопия **124**, 2, 206 (2018).
- [8] О.П. Виноградова, И.Е. Обыкновенная, А.И. Сидоров, В.А. Климов, Е.Б. Шадрин, С.Д. Ханин, Т.А. Хрущева. ФТТ **50**, 4, 734, (2008).
- [9] С.Б. Вахрушев, А.В. Филимонов, Е.Ю. Королева А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров. Физика наноконструктивных материалов. Изд-во Политехн. ун-та, СПб (2010). 177 с.
- [10] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ЖТФ **89**, 12, 1884, (2019).
- [11] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, И.О. Попова, Е.Б. Шадрин. ФТТ **62**, 12, 2138, (2020).
- [12] Д.И. Блещкан, В.В. Вакульчак, А.В. Лукач, И.П. Студеняк. Науч. вестн. Ужгородского ун-та. Сер. физ. **40**, 30 (2016).
- [13] А.С. Давыдов. Квантовая механика. Наука, М. (1973). 703 с.
- [14] А.В. Ильинский, О.Е. Квашенкина, Е.Б. Шадрин. ФТП **45**, 9, 1197, (2011).

Редактор К.В. Емцев