

03,11

## Фазовый переход полупроводник–суперионик в кристаллах AgI

© А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин<sup>¶</sup>

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

<sup>¶</sup> E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 4 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 мая 2023 г.

Принята к публикации 18 мая 2023 г.

Обсуждается электронная конфигурация химических связей между ионами, образующими структуру суперионика AgI, существующего в трех различных кристаллических модификациях:  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазах. На базе сформулированных схем гибридизации орбиталей ионов рассматриваются структурные фазовые переходы  $\gamma \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha$ , происходящие при повышении температуры. Показано, что в высокотемпературной суперионной  $\alpha$ -фазе кристалла AgI во внешнем электрическом поле наряду с повышением электронной проводимости возникает прыжковая проводимость, обусловленная ослаблением координационных связей между ионами вещества и перескоками ионов серебра вдоль ион-проводящих каналов.

**Ключевые слова:** фазовый переход, полупроводник, суперионик, AgI, гибридизация.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56245.54

### 1. Введение

В научной литературе имеется достаточно большое количество сведений о кристаллической структуре, физических свойствах и механизмах фазовых превращений в суперионных кристаллах и, в частности, в кристаллах галогенидов серебра. В последнее время к ним добавились новые результаты по исследованию диэлектрических спектров таких супериоников, как AgI и Ag<sub>2</sub>S, которые позволяют решить проблему раздельного контроля параметров электронной и ионной проводимости тонких пленок суперионных материалов [1]. Однако в настоящий момент в литературе практически отсутствуют сведения об электронной конфигурации химических связей между ионами, образующими кристаллическую структуру веществ с суперионной проводимостью. С целью устранения данного пробела в настоящей работе проведены последовательное рассмотрение и анализ электронных конфигураций химических связей между ионами, определяющих физические свойства такого типичного суперионика, как иодид серебра (AgI), который, как известно [2], существует в трех различных кристаллических модификациях, а именно, в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазах.

На первом этапе анализа рассматривается низкотемпературная  $\gamma$ -фаза. Эта фаза имеет гранецентрированную кубическую структуру кристаллической решетки, для которой формулируется схема гибридизации атомных орбиталей ионов серебра и иода, обеспечивающих стабильность кристаллической решетки за счет  $\sigma$ -связей между ионами Ag<sup>+</sup> и I<sup>-</sup>, обладающих различной энергетикой. На следующем этапе анализируются электронные конфигурации ионов Ag<sup>+</sup> и I<sup>-</sup>, определяющих физические свойства  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз с учетом того, что термический фазовый переход (ФП) из  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу является переходом полупроводник–суперионик в отличие от

предшествующего ему по температуре перехода  $\gamma \rightarrow \beta$ , который является стандартным ФП первого рода типа полупроводник–полупроводник с изменением симметрии решетки, но без добавления нового типа проводимости в результате совершения ФП. В процессе анализа обсуждаются схемы гибридизации атомных орбиталей для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз, сформированные на основе данных рентгеноструктурного анализа по симметрии кристаллических решеток фаз. На базе сформулированных схем гибридизации на микроуровне обсуждаются физические причины:

1) отсутствия ион-проводящих каналов в  $\beta$ -фазе после совершения ФП ( $\gamma \rightarrow \beta$ ) типа полупроводник–полупроводник и присутствия ион-проводящих каналов в  $\alpha$ -фазе после совершения ФП ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) типа полупроводник–суперионик;

2) формирования электронного и ионного типов проводимости различных фаз;

3) стабильности структуры кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы, сохраняющейся в процессе реализации суперионной проводимости, несмотря на температурную дестабилизацию части химических связей ионов серебра с ионами йода.

### 2. Электронная структура гибридных орбиталей $\gamma$ -фазы AgI

При  $T = 293$  К ( $20^\circ\text{C}$ ) для AgI имеет место, как показывает рентгеноструктурный анализ [3], двухфазная композиция гранецентрированной кубической  $\gamma$ -фазы (пр.гр.  $F43m$ , параметр решетки  $a = 6.495$  Å, число ионов в элементарной ячейке  $Z = 4$ ) и гексагональной  $\beta$ -фазы со структурой вюрцита (пр.гр.  $P63mc$ , параметры решетки  $a = 4.592$  Å,  $c = 7.510$  Å,  $Z = 2$ ). Главной

**Таблица 1.** Электронные конфигурации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  в  $\gamma$ -фазе  $\text{AgI}$  (квадратными скобками выделены орбитали, участвующие в гибридизации)

Элемент № 47 в таблице Менделеева: Ag (серебро); сокращенное обозначение конфигурации: $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$					
Атомные орбитали	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$	$4s^24p^64d^{10}(5)4f^0(7)$	$5s^1(1)5p^0(3)5f^0(1)$
Число электронов на орбитали	2	8	18	18	1
Элемент № 53 в таблице Менделеева: I (йод); сокращенное обозначение конфигурации: $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2(1)5p^5(3)$					
Атомные орбитали	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$	$4s^24p^6(3)4d^{10}(5)$	$5s^2(1)5p^5(3)$
Число электронов на орбитали	2	8	28	18	7

по занимаемому объему фазой является  $\gamma$ -фаза, а  $\beta$ -фаза занимает приблизительно 2% объема  $\text{AgI}$ . В  $\gamma$ -фазе атомы расположены в центрах граней и вершинах простой кубической решетки. Она соответствует одной из возможных плотнейших упаковок шаров в пространстве. Ближайшие друг к другу ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  формируют тетраэдры и октаэдры, система которых представляет собой квазирегулярную мозаику. Структура ее состоит из чередующихся правильных октаэдров и тетраэдров в соотношении 1:2. При этом позиции ионов серебра в кристаллической решетке  $\text{AgI}$  неэквивалентны. Так, в низкотемпературной  $\gamma$ -фазе имеется два типа позиций: тетраэдрические и октаэдрические (см. рис. 1).

Рассмотрим по отдельности с позиции теории валентных связей формирование кристаллической структуры  $\gamma$ -фазы ( $T < 384 \text{ K}$ ),  $\beta$ -фазы ( $384 < T < 420 \text{ K}$ ) и  $\alpha$ -фазы ( $T > 420 \text{ K}$ ) решетки  $\text{AgI}$ . В данном разделе обсуждается  $\gamma$ -фаза. Ниже в таблицах для сравнения приведены сведения об электронной структуре атомов Ag и I.

При пространственной конфигурации, показанной на рис. 1, в  $\gamma$ -фазе в гибридизации участвуют двенадцать атомных орбиталей атома Ag —  $4f^0(7)5s^1(1)5p^0(3)5f^0(1)$  — с единственным электроном на них (табл. 1). Здесь в скобках указано число атомных орбиталей, участвующих в суммарных конфигурациях гибридных орбиталей. Верхние индексы указывают число электронов на соответствующей атомной орбитали, использованной для построения гибридной орбитали. Например, обозначение  $4f^0(7)$  указывает на то, что при построении гибридной орбитали использованы 7 свободных от электронов атомных орбиталей атома серебра.

В  $\gamma$ -фазе в гибридизации участвуют двенадцать атомных орбиталей атома I, имеющих исходную электронную конфигурацию  $4p^6(3)4d^{10}(5)5s^2(1)5p^5(3)$  с 23 электронами.

Таким образом, на двенадцать гибридных орбиталей ионов серебра и йода приходится суммарно 24 электрона, что позволяет образовывать двенадцать полноценных

$\sigma$ -связей между ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  в гранцентрированной кубической решетке  $\gamma$ -фазы  $\text{AgI}$ . Однако следует обратить внимание на тот важный факт, что из указанных двенадцати  $\sigma$ -связей одиннадцать являются координационными  $\sigma$ -связями, поскольку одиннадцать гибридных орбиталей иона  $\text{I}^-$  отдают 22 электрона на одиннадцать пустых орбиталей иона  $\text{Ag}^+$ . Энергия связи координационных  $\sigma$ -связей как минимум на порядок меньше энергии стандартных  $\sigma$ -связей [4], при формировании которых каждый из ионов делегирует на связь по одному электрону. Это создает предпосылки для совершения термического ФП материала из  $\gamma$ -фазы в  $\beta$ -фазу, которая является более термически стабильной, поскольку доля координационных  $\sigma$ -связей пониженной прочности уменьшается с 92% (в  $\gamma$ -фазе) до 75% (в  $\beta$ -фазе; см. ниже). Это обстоятельство определяет более высокую температуру второго ФП в  $\text{AgI}$  ввиду необходимости термического разрушения более прочной кристаллической структуры. Однако условий для возникновения ион-проводящих каналов в  $\beta$ -фазе при совершении ФП  $\gamma \rightarrow \beta$  не возникает в связи с особенностями политипии данного материала, что отличает переход  $\gamma \rightarrow \beta$  от перехода  $\beta$ -фазы в суперионную  $\alpha$ -фазу  $\text{AgI}$ , где такие каналы возникают. Причем сохранение целостности кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы  $\text{AgI}$ , несмотря на формирование ион-проводящих каналов, обеспечивается за счет существования  $\sigma$ -связи стандартного типа, на порядок более прочной, чем координационная  $\sigma$ -связь, поскольку для ее образования каждый из ионов, участвующих в образовании связи, делегирует по одному электрону [5]. Это принципиально отлично от принципа образования координационной связи, когда один из ионов делегирует два электрона на пустую орбиталь второго иона. Отсутствие ион-проводящих каналов в  $\beta$ -фазе определяется характером гибридизации ионов в решетке  $\beta$ -фазы  $\text{AgI}$  с гексагональной симметрией, для которой отсутствует возможность образования политипов с гексагональной симметрией, необходимых для формирования ион-проводящих каналов (рис. 1). Таким образом, переход

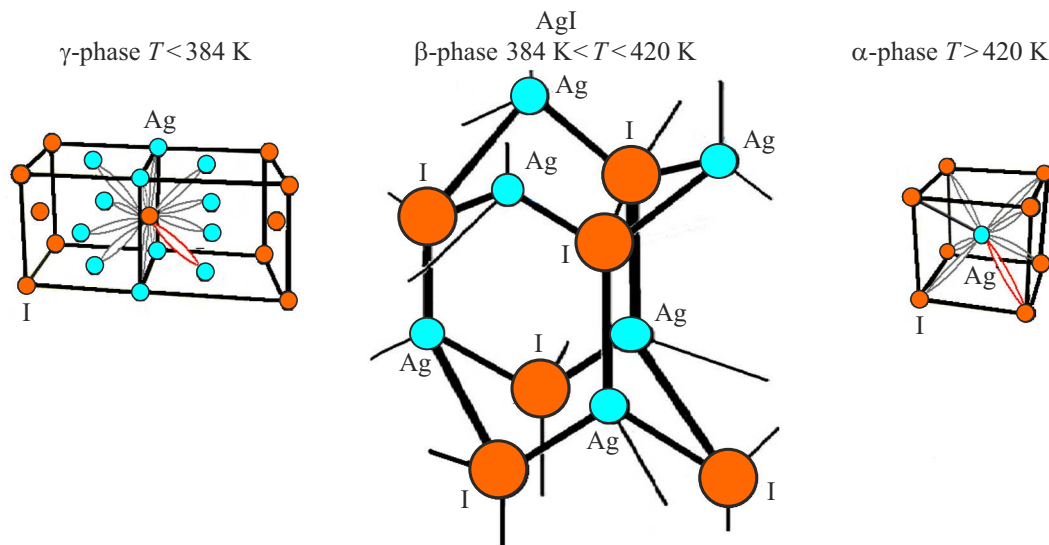


Рис. 1. Фрагменты кристаллической решетки AgI в  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазах.

$\gamma \rightarrow \beta$  обусловлен термическим разрушением в первую очередь одиннадцати координационных  $\sigma$ -связей между ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$ . Это приводит к перестройке кристаллической решетки из гранцентрированной кубической структуры в гексагональную.

Обратим внимание на то, что переход  $\gamma \rightarrow \beta$  проявляется не только в рентгеноструктурных измерениях, но и в оптических экспериментах [6]. Так, при возбуждении фемтосекундным лазерным импульсом  $\gamma$ -фазы AgI обнаружено формирование короткоживущей полосы просветления в спектральной области экситонного поглощения нанокристаллов AgI, синтезированных в матрице из нанопористого силикатного стекла. Формирование полосы просветления авторы [6] связывают с фотоиндуцированным ФП  $\gamma$ -фаза  $\rightarrow$   $\beta$ -фаза, поскольку нестабильная  $\gamma$ -фаза имеет более высокий коэффициент поглощения в видимой области спектра, чем  $\beta$ -фаза, и может с ней сосуществовать при комнатной температуре.

### 3. Электронная структура гибридных орбиталей $\beta$ -фазы AgI

С ростом температуры  $\beta$ -фаза AgI с гексагональной структурой вюрцита  $P63mc$  становится стабильной фазой при  $T = 384\text{ K}$  ( $111^\circ\text{C}$ ) и при этой температуре занимает 100% объема.  $\beta$ -фаза имеет три различных типа позиций ионов: шесть тетраэдрических, двенадцать тригональных и три октаэдрические позиции ( $6 + 12 + 3 = 21$ ) [2]. Эти три типа позиций кристаллографически и энергетически неэквивалентны. Катионы серебра занимают данные позиции с разными степенями вероятности.

В  $\beta$ -фазе AgI с гексагональной симметрией решетки каждый ион серебра, как и каждый ион йода, имеет четыре связи с ближайшими соседями (рис. 1). При

этом ион  $\text{Ag}^+$  делегирует, как и в  $\gamma$ -фазе, единственный электрон на четыре гибридные орбитали  $5s^1(1)5p^0(3)$ , как показано в табл. 2.

Ион  $\text{I}^-$  делегирует семь электронов на четыре гибридные орбитали  $5s^2(1)5p^5(3)$  (табл. 2).

Таким образом, на четыре гибридные орбитали каждого иона  $\beta$ -фазы приходится в целом восемь электронов, то есть по два электрона на пару орбиталей, что позволяет образовать полноценные  $\sigma$ -связи в решетке. Однако энергетически эти связи, как и в  $\gamma$ -фазе, неэквивалентны друг другу, так как семь из восьми электронов делегируются на  $\sigma$ -связи ионами  $\text{I}^-$ . Из них шесть электронов делегируются ионом  $\text{I}^-$  на пустые орбитали иона  $\text{Ag}^+$ . Отсюда следует, что три из четырех  $\sigma$ -связей в  $\beta$ -фазе являются координационными связями пониженной прочности и только одна является высокопрочной  $\sigma$ -связью стандартного типа. Это создает условия для первоочередной дестабилизации указанных координационных связей при повышении температуры образца и совершения, тем самым, суперионного ФП  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу.

Итак, энергетическая неэквивалентность связей определяется электронными конфигурациями соответствующих гибридных орбиталей ионов серебра и ионов йода  $\beta$ -фазы. При этом три орбитали иона йода и связанные с ними орбитали ионов серебра расположены почти в одной плоскости гексагона (шестиугольника, рис. 1) с небольшим угловым напряжением связей согласно идеологии Полинга [7]. Четвертая связь соединяет плоскости гексагонов между собой. Отсюда следует, что резкое различие энергетической „прочности“ связей обеспечивает термическое разрушение связей пониженной прочности при сравнительно высокой температуре (420 K) и, тем самым, суперионный ФП  $\beta \rightarrow \alpha$ . В  $\alpha$ -фазе образуются  $\text{Ag}^+$ -проводящие каналы при одновременном сохране-

**Таблица 2.** Электронные конфигурации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  в  $\beta$ -фазе  $\text{AgI}$  (квадратными скобками выделены орбитали, участвующие в гибридизации)

Элемент № 47 в таблице Менделеева: Ag (серебро); сокращенное обозначение конфигурации: $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$										
Атомные орбитали	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}(5)$	$[5s^1(1)5p^0(3)]$
Число электронов на орбитали	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1
Элемент № 53 в таблице Менделеева: I (йод); сокращенное обозначение конфигурации: $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^5$										
Атомные орбитали	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$	$4s^24p^6(3)4d^2(1)4d^8(4)$				$[5s^2(1)5p^5(3)]$		
Число электронов на орбитали	2	8	18	18				7		

нии целостности кристаллической решетки за счет существования в  $\alpha$ -фазе высокопрочных  $\sigma$ -связей  $\text{Ag}^+ - \text{I}^-$  и высокопрочных  $\sigma$ -связей  $\text{I}^- - \text{I}^-$ , принцип формирования которых описан ниже.

Таким образом, координационные связи, соединяющие плоскости гексагонов, а также координационные связи в плоскости гексагонов, разрушаются в первую очередь при повышении температуры вблизи точки суперionного ФП ( $T_c = 420 \text{ K}$ ). Это приводит к перестройке кристаллической структуры от гексагональной к объемноцентрированной кубической структуре ( $\beta$ -фаза  $\text{AgI}$  переходит в  $\alpha$ -фазу  $\text{AgI}$ ).

Экспериментально совершение структурного ФП  $\beta \rightarrow \alpha$  первого рода мартенситного типа [8] подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, а также проявляется в наличии петли температурного гистерезиса электропроводности пленок  $\text{AgI}$  [9].

При ФП  $\beta \rightarrow \alpha$  проводимость возрастает как минимум на два порядка, петля гистерезиса приобретает сложный вид и появляется ионная проводимость, обусловленная дрейфом положительно заряженных ионов серебра во внешнем электрическом поле. Наблюдается также появление металлического серебра на отрицательном электроде в экспериментах при постоянном токе. Впервые ионная проводимость  $\text{AgI}$  наблюдалась, по видимому, еще в 1928 г. в опытах, в которых таблетка из спрессованного  $\text{AgI}$  помещалась между серебряным анодом и платиновым катодом, массы которых были заранее известны [10]. После протекания постоянного тока в течение фиксированного промежутка времени масса катода увеличивалась, а анода уменьшалась на одну и ту же величину, равную массе выделившегося на катоде металлического серебра. Однако в отношении численного значения соотношения вкладов в проводимость электронной и ионной составляющей в настоящее время единое мнение отсутствует. Проблема разделения электронного и ионного вкладов в электрическую проводимость ионных проводников остается, таким образом, актуальной, несмотря на усилия, прилагаемые в данном

направлении. В частности, при исследовании диэлектрических спектров тонких пленок  $\text{AgI}$  [1] и нанокмполитов „ $\text{AgI}$ -нанопроволоки-стекло“ [11] удается разделить электронный и ионный вклады в электропроводность суперионика благодаря существенному различию времен релаксации „подвижных“ электронов и „медлительных“ ионов серебра. При этом центры с большим временем релаксации появляются при температурах, близких к температуре ФП, и обусловлены полевой миграцией ионов  $\text{Ag}^+$  в кристаллите  $\text{AgI}$ , когда последний находится в суперионной  $\alpha$ -фазе. Однако вопрос о численном соотношении электронного и ионного вкладов в электропроводность остается открытым [12].

#### 4. Электронная структура гибридных орбиталей $\alpha$ -фазы $\text{AgI}$

В  $\alpha$ -фазе в гибридизации участвуют восемь орбиталей атома  $\text{Ag} - 4f^0(7)5s^1(1)$ , с единственным электроном на них, исходная электронная конфигурация представлена в табл. 3.

В этом случае в гибридизации участвуют восемь атомных орбиталей атома  $\text{I} - 4d^8(4)5s^2(1)5p^5(3)$ , с 15 электронами на них. Исходная электронная конфигурация также приведена в табл. 3. Доля низкоэнергетических координационных  $\sigma$ -связей здесь выше, чем в  $\beta$ -фазе, и составляет 87%. Поэтому при переходе в  $\gamma$ -фазу общая стабильность кристаллической решетки  $\text{AgI}$  понижается, что приводит после совершения ФП к формированию ион-проводящих каналов, а стабильность решетки поддерживается образованием высокопрочных димеров  $\text{I}^- - \text{I}^-$  (см. ниже).

Эта фаза становится стабильной выше температуры 420 K и является, как указывалось, суперионной фазой. Характерным свойством суперионной фазы является наличие в ней, наряду с электронной, также и ионной электропроводности: в  $\alpha$ -фазе  $\text{AgI}$  ионная проводимость

**Таблица 3.** Электронные конфигурации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  в  $\alpha$ -фазе AgI (квадратными скобками выделены орбитали, участвующие в гибридизации)

Элемент № 47 в таблице Менделеева: Ag (серебро); сокращенное обозначение конфигурации: $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$					
Атомные орбитали	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$	$4s^24p^64d^{10}(5)[4f^0(7)]$	$[5s^1(1)]$
Число электронов на орбитали	2	8	18	18	1
Элемент № 53 в таблице Менделеева: I (йод); сокращенное обозначение конфигурации: $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^5$					
Атомные орбитали	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$	$4s^24p^6(3)4d^2(1)[4d^8(4)]$	$[5s^2(1)5p^5(3)]$
Число электронов на орбитали	2	8	18	18	7

осуществляется положительно заряженными ионами серебра.

Обобщая, можно сказать, что в кристалле AgI при его нагреве от комнатной температуры до температуры, превышающей 420 К, совершаются два последовательных ФП:  $\gamma \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha$ . Каждая из трех фаз ( $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ ) имеет энергетически неравноценные химические  $\sigma$ -связи: а) высокопрочные стандартные  $\sigma$ -связи, при формировании которых ион каждого типа (тип  $\text{Ag}^+$  и тип  $\text{I}^-$ ) делегирует на образование  $\sigma$ -связи по одному электрону, и б) донорно-акцепторные  $\sigma$ -связи пониженной прочности, при формировании которых ион  $\text{I}^-$  делегирует по паре своих электронов на каждую пустую гибридную орбиталь иона  $\text{Ag}^+$ . При температурах  $T = 384$  К и  $T = 420$  К, при которых совершаются ФП, наименее прочные связи дестабилизируются, и система переходит в новую кристаллическую модификацию, пространственное положение ионов в которой однозначным образом формируется при дестабилизации допереходной фазы. Следует заметить, что в каждой из трех фаз имеется указанная выше доля низкоэнергетических координационных связей, различная в каждой фазе. Это обстоятельство определяет способность кристалла AgI к совершению обоих ФП при 384 и 420 К, причем без возможности образования в  $\beta$ -фазе ион-проводящих каналов. Это обусловлено, как показывает анализ симметрии кристаллической решетки, пространственной конфигурацией связей. В то же время в  $\alpha$ -фазе возможность формирования ион-проводящих каналов, как показал детальный анализ симметрии решетки, имеет место (рис. 2).

Отметим, что кристаллическая структура суперионной  $\alpha$ -фазы представляет собой две одинаковые вставленные друг в друга объемо-центрированные кубические подрешетки, состоящие из ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  соответственно. В центрах кубов каждой из решеток находятся ионы противоположного знака: так в центре куба, по углам которого расположены ионы  $\text{Ag}^+$ , находится ион

$\text{I}^-$ . И наоборот: в центре куба, по углам которого расположены ионы  $\text{I}^-$ , расположены ионы  $\text{Ag}^+$ . В этом отношении обе подрешетки полностью эквивалентны друг другу.

При этом правомочным является вопрос о приоритете в миграции лишь одного типа ионов в процессе ионной проводимости  $\alpha$ -фазы, несмотря на полную эквивалентность подрешеток  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$ . Прежде всего, укажем на то, что процесс протекания обеспеченного ионами  $\text{Ag}^+$  ионного тока при прочих равных условиях обусловлен, помимо дестабилизации координационных связей, тем, что ионный радиус иона  $\text{Ag}^+$  (0.074 нм) существенно меньше ионного радиуса иона  $\text{I}^-$  (0.133 нм) [13]. При этом главным фактором сохранения стабильности решетки  $\alpha$ -фазы, несмотря на дестабилизацию низкоэнергетических координационных связей, является формирование высокоэнергетических  $\sigma$ -связей внутри димеров  $\text{I}^- - \text{I}^-$ , процесс образования которых детально описан в следующем разделе.

Движение мигрирующих ионов серебра в кристалле суперионика в процессе протекания тока является комплексным и сочетает в себе фоновые колебания ионов в неглубоких минимумах потенциальной энергии и перескоки ионов серебра во внешнем электрическом поле из одного положения равновесия в другое по типу дрейфовой прыжковой проводимости. То есть суммарная проводимость  $\alpha$ -AgI связана как с прыжковым, так и с пролетным механизмами. В литературе установлено, что в  $\alpha$ -AgI отношение времен пролета  $\tau_f$  и времени „оседлой жизни“ иона серебра в потенциальной яме  $\tau_s$  порядка единицы [14,15]. Следует иметь в виду, что изменение кристаллической структуры материала в результате термической дестабилизации доли химических связей при любом суперионном ФП приводит к изменению, кроме ионной, электронной структуры материала и сопровождается скачкообразным ростом электронной части проводимости при совершении ФП [16].

## 5. Политипы $\alpha$ -фазы AgI

Тот факт, что одна из семи химических связей  $\alpha$ -AgI требует на порядок большей энергии для ее разрыва, чем остальные шесть, играет принципиально важную роль. Эксперимент показывает [15,17], что при ФП полупроводник–суперионик  $\alpha$ -фаза формируется после ФП при сравнительно высоких температурах (420 К), когда происходит эффективная термическая генерация свободных электронов (их концентрация увеличивается на два-три порядка по сравнению с концентрацией электронов до перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ ).

Температурная зависимость проводимости  $\sigma(1/T)$  при этом имеет термоактивационный характер [18]. Вблизи ФП функция  $\sigma(1/T)$ , имея в логарифмическом масштабе вид прямой линии, изменяет после ФП угол наклона, что говорит об изменении энергии активации проводимости при суперионном ФП. Так в низкотемпературной фазе энергия активации равна 0.46 eV, тогда как в высокотемпературной фазе она существенно ниже и равна 0.1 eV. Степенная зависимость  $\sigma(\omega) = A\omega^s$  проводимости от частоты  $\omega$  и изменение показателя степени  $s$  с ростом температуры позволяют утверждать, что имеет место прыжковый механизм проводимости. При этом носители заряда (ионы, электроны) совершают термически активированные прыжки через потенциальные барьеры между ячейками кристаллической решетки.

Сказанное означает, что значительное число химических связей  $\alpha$ -фазы дестабилизировано, то есть формируется „рыхлая“ кристаллическая решетка и появляются способные к миграции по кристаллической решетке в присутствии внешнего электрического поля „свободные“ ионы серебра. При этом увеличивается вероятность образования дефектов в структуре решетки и, кроме того, создаются условия для формирования политипии, которая вообще характерна для соединений серебра [19]. При этом гибридизация атомных орбиталей внутри политипов и внутри разделяющих их кристаллических слоев различна. Остановимся на этом вопросе подробнее.

Пространственное расположение химических связей в кристаллической решетке не является хаотичным, что диктуется общим требованием минимизации термодинамического потенциала кристаллической системы [20]. Так, стандартные  $\sigma$ -связи, имея на порядок более высокую энергию по сравнению с донорно-акцепторными связями, имеют, согласно теории, длину на 10% меньшую, чем донорно-акцепторные связи [21,22]. Условие минимизации термодинамического потенциала диктует необходимость такого пространственного расположения высокоэнергетических  $\sigma$ -связей в соседних кристаллических ячейках, при котором высокоэнергетические  $\sigma$ -связи пространственно располагаются после совершения ФП максимально далеко друг от друга [19]. Это показано на рис. 2. Данное условие создает ситуацию, при которой определенное число ионов вдоль ион-проводящего канала оказывается лишенным высокоэнергетических  $\sigma$ -связей, удерживаясь в своей по-

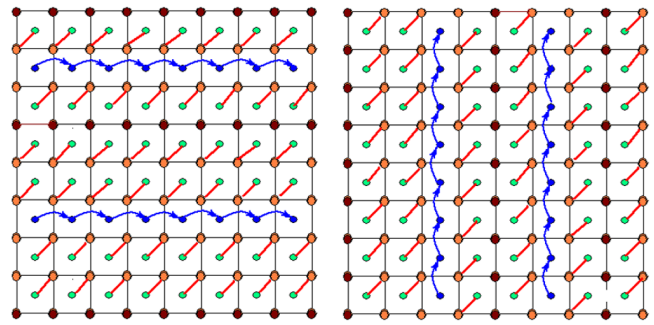


Рис. 2. Схематическое изображение политипов и ион-проводящих каналов.

зиции лишь низкоэнергетическими координационными (донорно-акцепторными) связями. Отсюда следует, что при формировании политипов в кристалле AgI формируются разделяющие политипы плоскости слабо связанных с соседями ионов, открывающих возможность миграции ионов вдоль таких плоскостей на макроскопические расстояния под действием внешнего электрического поля. Необходимым условием возникновения миграции является достижение температуры, при которой тепловая энергия оказывается достаточной для термической дестабилизации упомянутых низкоэнергетических связей. В таких слабосвязанных плоскостях имеет место отличная от описанной выше гибридизация ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$ .

А именно, ион  $\text{I}^-$ , находясь в центре куба, по углам которого расположены ионы  $\text{Ag}^+$ , имеет восемь гибридных орбиталей с 16 электронами на них. В этом случае гибридизация описывается конфигурацией  $[4d^{10}(5)5s^2(1)5p^4(2)]\{5p_z^1(1)\}$ , где обозначения гибридных орбиталей заключены в квадратные скобки. Обращает на себя внимание стоящая особняком (выделенная фигурными скобками в обозначении конфигурации) орбиталь  $\{5p_z^1(1)\}$ , содержащая один электрон. Кристаллическая решетка AgI, будучи симметричной по отношению к ионам йода и серебра, может равным образом, как указано выше, описываться как объемно-центрированная, состоящая из кубов ионов  $\text{I}^-$ , в центрах которых находятся ионы  $\text{Ag}^+$ . В этом случае гибридизация атомных орбиталей атома Ag соответствует конфигурации  $[4f^0(7)5p_z^0(1)]\{5s^1(1)\}$ , включающей восемь пустых орбиталей и одну стоящую особняком орбиталь  $\{5s^1(1)\}$ .

Одиночные электроны на орбиталях  $\{5p_z^1(1)\}$  иона  $\text{I}^-$  и орбиталях  $\{5s^1(1)\}$  иона  $\text{Ag}^+$  не могут, согласно теории [21], оставаться свободными внутри кристалла и с помощью соответствующих  $\sigma$ -связей формируют при температурах  $T < 420$  К образования, представляющие собой димеры  $\text{I}^- - \text{I}^-$  и  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ , аналогично подобным димерам  $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ , образующимся в полупроводниковой фазе кристалла  $\text{VO}_2$  [23]. Принципиальным является то, что энергии связи таких димеров в AgI существенно отличаются друг от друга в связи с различием сте-

пени перекрытия орбиталей ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  внутри димеров, что, в свою очередь, определяется различием пространственной симметрии орбиталей  $5s^1(1)$  (сферическая симметрия) и  $5p_z^1(1)$  (аксиальная симметрия). Перекрытие сфер  $5s$  оказывается в несколько раз меньшим перекрытия аксиальных „восьмерок“  $5p_z$  ввиду различия ионных радиусов ионов серебра и йода в решетке AgI [13], а также различия формы  $5s$ - и  $5p_z$ -орбиталей. Сферически симметричные  $5s$ -орбитали соседних ионов серебра перекрываются лишь единственными своими сегментными зонами — сегментами шаровых объемов  $5s$ -орбиталей. В то же время „восьмерки“  $5p_z$  иона йода перекрываются двумя своими лепестками, расположенными в положительной и отрицательной областях оси  $OZ$  (при положении нуля в наиболее узком месте „восьмерки“). С учетом различия ионных радиусов можно легко показать, что объем зон перекрытия орбиталей ионов йода в димерах  $\text{I}^- - \text{I}^-$  приблизительно в 7–9 раз больше объема зон перекрытия ионов серебра в аналогичных димерах  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ . Это, согласно теории [4], во столько же раз увеличивает энергию химических связей димеров  $\text{I}^- - \text{I}^-$  по сравнению с энергией связи аналогичных димеров  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ .

Из сказанного следует, что достижение температуры  $T = 420 \text{ K}$  суперионного ФП будет сопровождаться ростом вероятности перескоков в соседние кристаллические ячейки лишь ионов  $\text{Ag}^+$  за счет дестабилизации внутри ион-проводящих каналов всех восьми низкоэнергетических координационных связей данных ионов с кристаллической решеткой и разрушения слабосвязанных димеров  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$  аналогично тому, как это происходит с димерами  $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$  в  $\text{VO}_2$  при достижении температуры ФП [24]. При этом во внешнем электрическом поле в кристалле AgI возникает дрейфовая ионная проводимость, обусловленная направленными перескоками „подвижных“ ионов серебра между кристаллическими ячейками, расположенными вдоль ион-проводящих каналов, параллельных вектору внешнего электрического поля. В то же время целостность димеров  $\text{I}^- - \text{I}^-$  при достижении  $T_c = 420 \text{ K}$  сохраняется благодаря высокой энергии их связи, что стабилизирует кристаллическую решетку суперионика AgI при температурах выше температуры суперионного ФП  $T_c = 420 \text{ K}$ .

## 6. Заключение

Таким образом, сравнение физических свойств трех кристаллических модификаций AgI, проведенное на базе сформулированных схем гибридизации, показало, что, несмотря на различия рассмотренных фаз по строению кристаллической решетки, они имеют общие характеристики, играющие принципиально важную роль в формировании физических свойств материала. Сюда относятся: высокая темновая электропроводность обеих фаз и совершение в них структурных фазовых превращений, сопровождающихся изменением симметрии

кристаллической решетки, а также ростом проводимости на несколько порядков. И, что принципиально, имеет место наличие у всех трех фаз AgI химических связей, различающихся как минимум на порядок по энергии их дестабилизации. Анализ позволил не только прояснить микропричины отсутствия возможности формирования проводящих каналов после совершения ФП полупроводник–полупроводник ( $\gamma \rightarrow \beta$ ), но и возникновения такой возможности после совершения ФП полупроводник–суперионик ( $\beta \rightarrow \alpha$ ). Удалось также установить причины формирования электронной проводимости  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз и сосуществующей с ней в  $\alpha$ -фазе ионной проводимости материала. Наконец, проведенный анализ позволил выявить природу сохраняющейся стабильности структуры кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы, несмотря на температурную дестабилизацию части ее химических связей, обеспечивающую реализацию суперионной проводимости.

Отметим характерную для AgI особенность, состоящую в том, что все ФП совершаются при сравнительно высоких температурах:  $T_c = 384 \text{ K}$  (переход  $\gamma$ -фаза  $\rightarrow \beta$ -фаза) и  $T_c = 420 \text{ K}$  (переход  $\beta$ -фаза  $\rightarrow \alpha$ -фаза), поскольку в каждой из трех фаз решетку в низкосимметричном состоянии стабилизируют высокоэнергетические  $\sigma$ -связи.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, И.О. Попова, Е.Б. Шадрин. ФТТ **62**, 12, 2138 (2020).
- [2] Т.Ю. Вергентьев, Е.Ю. Королева, Д.А. Курдюков, А.А. Набережнов, А.В. Филимонов. ФТТ **55**, 1, 157 (2013).
- [3] Д.С. Нефёдова, Е.В. Николаева, А.С. Поплавной, Т.П. Федорова. Вестн. КемГУ **3**, 3, 22 (2013).
- [4] Дж. Марелл, С. Кеттл, Дж. Теддер. Теория валентности. Мир, М. (1968). 520 с.
- [5] К. Хаускрофт, Э. Констебл. Современный курс общей химии 1. (2002). 539 с.
- [6] О.В. Андреева, О.В. Буганов, А.А. Ким, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, Д.И. Стаселько, С.А. Тихомиров. Оптика и спектроскопия **112**, 4, 599 (2012).
- [7] Л. Полинг. Общая химия. Мир, М. (1974). 846 с.
- [8] В.В. Томаев, Ю.С. Тверьянович, М.Д. Бальмаков. Межвуз. сб. науч. тр. **3**, 252 (2011).
- [9] И.О. Попова, Н.Ю. Гуния. Изв. РГПУ им. А.И. Герцена. Физика **51** (2012).
- [10] С. Tubandt, H. Reinhold, W. Jost. Z. Anorg. Chem. **177**, 253 (1928).
- [11] A.I. Sidorov, A.V. Nashchekin, R.A. Castro, I.N. Anfimova, T.V. Antropova. Physica B: Condens. Matter **603**, 412764 (2021). doi.org/10.1016/j.physb.2020.412764.
- [12] Е.Б. Шадрин, И.О. Попова, Н.В. Кириков. Матер. XII Межд. конф. „Физика диэлектриков“. (2011). С. 1.33.
- [13] Л.Т. Бугаенко, А.Л. Бугаенко, С.М. Рябых. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия **49**, 6, 363 (2008).



- [14] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Саламона. Изд-во „Знание“, Рига (1982).
- [15] Ю.Я. Гуревич, Ю. Харкац. Суперионные проводники. Наука, М. (1992). 361 с.
- [16] А.Е. Лукин, Е.Н. Иванова, С.В. Панькова, В.Г. Соловьев, В.Л. Вейсман. Вестн. Псков. гос. ун-та. Сер. Естественные и физико-математические науки 311 (2013).
- [17] R.A. Castro, I.O. Popova, A.V. Ilinskiy, E.B. Shadrin. Phys. Complex Systems 3, 4, 202 (2022).
- [18] R.A. Castro, A.V. Ilinskiy, M.E. Pashkevich, V.A. Klimov, E.B. Shadrin. Phys. Complex Systems 3, 1, 21 (2022).
- [19] В.С. Урусов. Теоретическая кристаллохимия. Изд-во МГУ, М. 275 с.
- [20] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [21] А.С. Давыдов. Теория твердого тела. Мир, М. (1972). 639 с.
- [22] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Госатомиздат, М. (1976). 788 с.
- [23] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ФТП 54, 4, 331 (2020).
- [24] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, Е.И. Никулин, Е.Б. Шадрин. ЖТФ 88, 6, 877 (2018).

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*