08

Диэлектрическая спектроскопия пленок AgI, легированных Cu

© А.В. Ильинский[1], Р.А. Кастро[2], В.А. Климов[1], А.А. Кононов[2], И.О. Попова[2], Е.Б. Шадрин[1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия.
[2] Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: timof-ira@yandex.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 28 октября 2024 г.
Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Установлено, что легирование пленок AgI атомами Cu существенно уменьшает концентрацию равновесных электронов. Она оказывается столь малой, что массив свободных электронов в зоне проводимости нанокристаллитов пленки не в состоянии полностью экранировать внешнее зондирующее электрическое поле, прикладываемое к образцу в методе диэлектрической спектроскопии. Показано, что данное обстоятельство позволяет наблюдать при исследовании ДС AgI:Cu дрейф свободных электронов, свободных дырок, массивных ионов серебра. Определены параметры петли термического гистерезиса частотного положения максимума функции диэлектрических потерь. Определены времена максвелловской релаксации для электронов, дырок и системы „расплавленных“ ионов серебра.

Ключевые слова: диэлектрические спектры, суперионики, йодид серебра, пленки AgI, фазовый переход полупроводник-суперионик.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59567.6543PA

1. Введение

Иодид серебра (AgI) существует в трех различных кристаллических модификациях: γ, β и α-фазах, между которыми могут совершаться термические фазовые переходы. Наиболее интересен β-α-переход, который характерен тем, что при $T_c = 147\,^{\circ}\mathrm{C}$ β-фаза превращается в стабильную α-фазу, то есть происходит термический суперионный фазовый переход (ФП). Исследованные в настоящей работе пленки AgI:Cu, толщиной 80 nm, были синтезированы на слюдяной подложке, что исключало протекание сквозного тока через образец в процессе исследований. Синтез пленок AgI:Cu, легированных медью с содержанием Cu около 4 и 8 объемных %, выполнялся двухстадийным методом, на первой стадии которого лазерной абляцией при температуре слюдяной подложки 50°C выполнялось нанесении на неё слоя металла в комбинации Ag-Cu, а на второй стадии синтеза при 170°C выполнялось йодирование комбинированного металлического слоя.

Диэлектрические спектры (ДС) были измерены на спектрометре фирмы Novocontrol Technologies, в частотном диапазоне $10^{-2}\,\mathrm{Hz}-10^{7}\,\mathrm{Hz}$. Температура T образца монотонно изменялась в интервале 70−180°C, с шагом 5°C.

Настоящая статья продолжает изучение особенностей электрического отклика тонких пленок AgI [1]. Ее целью является исследование влияния легирования пленок акцепторной примесью (медью) на такие характеристики электрического отклика пленок AgI:Cu, как частотные зависимости вещественной $\varepsilon'(F)$ и мнимой $\varepsilon''(F)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$, а также на возможность совершения в легированной пленке AgI:Cu суперионного ФП. Выбор обозначения степени легирования в виде „слабого“ или „сильного“ осуществлен авторами на базе принципа различий степени воздействия легирующей примеси на диэлектрические спектры образцов.

2. Результаты

2.1. ДС пленок AgI:Cu, слабо легированных медью (4 at.%).

На рис. 1 представлены зависимости действительной $\varepsilon'(F)$ и мнимой $\varepsilon''(F)$ частей диэлектрической проницаемости слабо легированного медью пленочного образца AgI:Cu от частоты F прикладываемого к образцу электрического поля. Частотная зависимость $\varepsilon'(F)$ содержит ярко выраженную высокочастотную ступеньку и появляющуюся с ростом температуры низкочастотную ступеньку. Этим ступенькам соответствуют два максимума $\varepsilon''(F)$. Рис. 1 демонстрирует экспериментальные диаграммы Коул-Коула — зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$: высокочастотные полуокружности и начала низкочастотных полуокружностей. Как показывает данный рисунок, форма диаграмм практически не зависит от температуры. Также были исследованы петли термического гистерезиса частотного положения максимума $(F_{\max}(T))$ функции частотной зависимости $\varepsilon''(F)$ для слабо легированной медью пленки AgI:Cu. Резкий подъем нагревной ветви наблюдается при 160°C, спуск охладительной ветви — при 145°C. Характерной особенностью слабо легированных

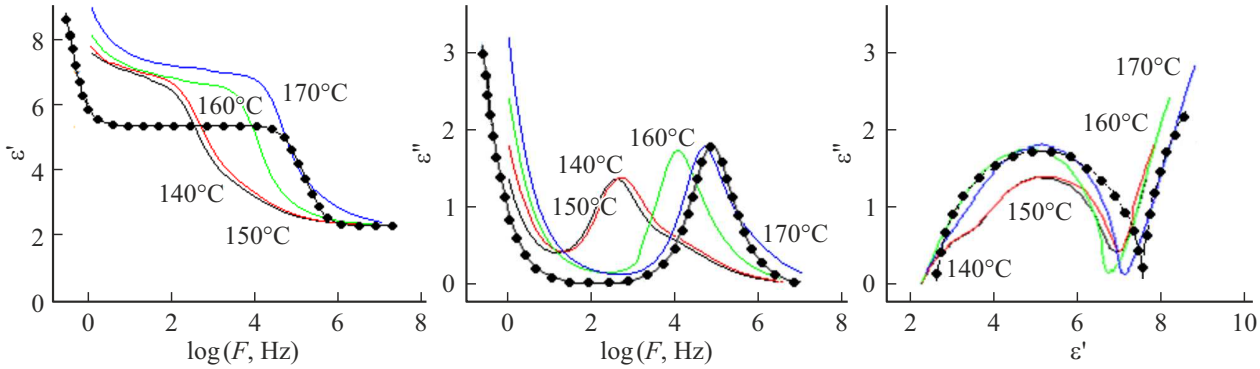


Рис. 1. ДС и диаграмма Коул-Коула тонкой пленки AgI:Cu, слабо (4 at.%) легированной медью. Точками показаны рассчитанные по формуле (1) частотные зависимости действительной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрической проницаемости, диаграмма КК — зависимость $\varepsilon''(\varepsilon')$. Расчеты проведены для $T = 170^\circ$C

пленок AgI:Cu является то, что параметры петель термического гистерезиса частотного положения особенностей ДС близки к аналогичным характеристикам нелегированных пленок [2–4]. Однако для легированной пленки AgI:Cu резонансная частота высокочастотной ступеньки оказывается на порядок ниже, а ее размах в 1.5 раза меньше, чем для нелегированной, что говорит о существенном влиянии примеси меди на характеристики ДС.

2.2. ДС пленок AgI:Cu, более сильно легированных медью (8 at.%).

На рис. 2 представлены ДС пленочного образца AgI:Cu с более высокой по сравнению с описанным выше случаем концентрацией (8 at.%) легирования. Оказалось, что в этом случае ДС содержат не две, а три ступеньки на графике функции $\varepsilon'(F)$ и три максимума на графике функции $\varepsilon''(F)$.

Диаграммы Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ сильно легированной (8 at.%) пленки AgI:Cu представляют собой искаженные полуокружности, они практически неизменны во всем температурном интервале за исключением области высоких температур: при $T > 160^\circ$C на низких частотах отчетливо выявляется значительная доля третьей полуокружности.

Отмеченное смещение высокочастотных особенностей ДС легированных пленок AgI:Cu в области $T = 150-160^\circ$C, а также проявление дополнительной ступеньки функции $\varepsilon'(F)$ и максимума функции $\varepsilon''(F)$ на низких частотах ($10^{-2}-10^{-1}$ Hz) и появление дополнительной полуокружности на диаграммах Коул-Коула при температурах выше 160°C, свидетельствуют о совершении в AgI:Cu ФП полупроводник - суперионик при смещенной $T \approx 155^\circ$C [5,6].

3. Расчет диэлектрических спектров

Расчеты ДС проведены нами с позиций теории Дебая. Для двух типов релаксаторов с временами τ_1 и τ_2 для каждого типа выражение для комплексной диэлектрической проницаемости имеет вид:

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

где ω-угловая частота ($\omega = 2\pi F$), ε_∞ — высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости ε^*, $\Delta\varepsilon$ — разность между низкочастотным и высокочастотным пределами действительной части ε^*.

Графики, построенные по формуле (1), представлены на рис. 1. Частотная зависимость $\varepsilon'(F)$ имеет две ступеньки, зависимость $\varepsilon''(F)$ — два максимума на тех же частотах, диаграмма Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ — две правильные полуокружности разных диаметров.

Сравнение рассчитанных по формуле (1) графиков с результатами измерений рис. 1 показывает, что теория Дебая качественно объясняет вид ДС пленок иодида серебра, слабо легированных медью (4 at.%). Для расчета ДС пленок, сильно легированных медью (8 at.%), в формулу (1) следует добавить еще одно слагаемое с характерным временем τ_3 ввиду появления в ДС сильно легированных пленок дополнительных особенностей.

4. Обсуждение

1. Для слаболегированных пленок AgI:Cu (4 at.%) значения параметров ДС обусловлены конкретным типом релаксаторов. Характеристики высокочастотных особенностей ДС обусловлены физическими свойствами массива свободных электронов, а низкочастотные — положительно заряженных свободных ионов серебра. Смещение с ростом T особенностей ДС в сторону высоких частот объясняется увеличением проводимости полупроводника вследствие увеличения темпа термической генерации свободных электронов, то есть уменьшением времени максвелловской релаксации.

Медь является примесью акцепторного типа, и концентрация свободных электронов в легированных пленках AgI:Cu оказывается меньшей, чем в нелегированных. Это приводит к тому, что резонансная частота электронной компоненты при легировании медью понижается, а

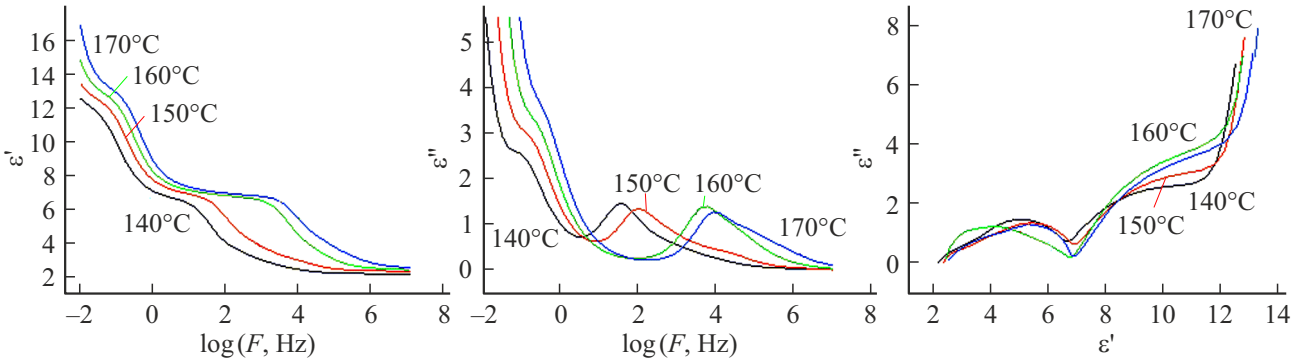


Рис. 2. Частотные зависимости действительной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрической проницаемости, а также диаграмма Коул-Коула сильно легированной (8 at.%) медью пленки AgI:Cu в диапазоне температур 140–170°C

размах высокочастотных ступенек вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости ($\Delta\varepsilon' = 5$) оказываются меньшим разности $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = 7$, необходимой для полного экранирования внешнего зондирующего электрического поля внутри нанокристаллита пленки и его вытеснения в диэлектрическую подложку — рис. 1. Неполное экранирование обеспечивает возможность отчетливого наблюдения как дрейфа свободных электронов, так и дрейфа массивных ионов серебра, освобождающихся при частичном расплавлении подрешетки серебра при температурах выше суперионного ФП. Это проявляется в продолжающемся термическом росте величины $\Delta\varepsilon'$ в области температур выше T_c суперионного перехода.

2. Для сильно легированных пленок AgI:Cu (8 at.%) максвелловское время релаксации для электронов при $T = 140$°C на порядок больше по сравнению со слабо легированными пленками и на два порядка больше по сравнению с нелегированными. Кроме того, появление дополнительных особенностей ДС на средних частотах связано, по нашему мнению, с медленным дрейфом тяжелых дырок, появившихся в некотором ограниченном количестве при сильном легировании медью.

Что касается гистерезисных явлений, то можно констатировать, что снижение температуры на 15°C от $T_c = 155$°C, выполненное в данной работе, не сопровождается изменением частотного положения особенностей ДС. Отсюда следует, что ширина петель гистерезиса особенностей ДС заведомо больше указанных 15°C. Детальное исследование гистерезисных явлений явится предметом дальнейших исследований.

В целом можно констатировать, что легирование пленок AgI медью приводит к смещению высокочастотных особенностей ДС в сторону низких частот. Это объясняется уменьшением электропроводности полупроводника (увеличением времени максвелловской релаксации) вследствие уменьшения концентрации свободных электронов из-за их частичного захвата на акцепторные уровни меди. Более того, при сильном легировании медью при температурах ниже ФП диэлектрическая спектроскопия фиксирует появление амбиполярной проводимости, то есть в дополнение к электронной появляется также и дырочная проводимость. Помимо прочего, ДС позволяет получать информацию также и о параметрах переохлажденной ионной жидкости, что недоступно иным методам исследования.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересо

Список литературы

[1] А.А. Кононов, А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, В.А. Климов, М.Э. Пашкевич, И.О. Попова, Е.Б. Шадрин, ФТП, 2023, **57**, *8*, 624 (2023).
[2] A.V. Ilinskiy, E.B. Shadrin, R.A. Castro, I.O. Popova, Phys. Complex Systems, **3**, *4*, 202 (2023).
[3] Т.Ю. Вергентьев, Е.Ю. Королева, Д.А. Курдюков, А.А. Набережнов, А.В. Филимонов. ФТТ, **55**, *1*, 157 (2013).
[4] Н.Н. Биккулова, Ю.М. Степанов, Л.В. Биккулова, А.Р. Курбангулов, А.Х. Кутов, Р.Ф. Карагулов. Кристаллография, **58**, *4*, 603 (2013).
[5] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, И.О. Попова, Е.Б. Шадрин. ФТТ, **62**, *12*, 2138 (2020).
[6] 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).

Редактор К.В. Емцев