08

Особенности диэлектрических спектров пленок йодида серебра, легированных медью

© А.В. Ильинский[1], Р.А. Кастро[2], В.А. Климов[1], А.А. Кононов[2], С.В. Сенкевич[1,2], И.О. Тимофеева[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 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

В работе обнаружена и проанализирована тонкая структура диэлектрических спектров в области температур, соответствующей суперионному фазовому переходу (ФП) нанокристаллитов AgI:Cu из β-фазы в α-фазу. Исследовано влияние легирования ионами Cu на температуру ФП и форму петли термического гистерезиса.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, йодид серебра, фазовый переход полупроводник-суперионик, пленки AgI, легирование медью.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62435.8028k-25

1. Введение

Твердотельные ионные проводники, в частности, йодид серебра (AgI), активно изучаются в связи с перспективностью их практического применения. Примером может служить весьма актуальный в настоящее время процесс создания энергоемких электрических аккумуляторов, а также конденсаторов с большой удельной электроемкостью [1–2]. Известно, что в нелегированной пленке AgI фазовый переход (ФП) происходит вблизи $T_c = 147\,^{\circ}\mathrm{C}$ и является комплексным мотт-пайерлсовским ФП полупроводник — суперионник (ФППС) [3–4]. Йодид серебра, как известно [4], существует в трех различных кристаллических модификациях, а именно, в α-, β- и γ-фазах: γ-фаза имеет гранецентрированную кубическую структуру кристаллической решетки, для которой соответствующая схема гибридизации атомных орбиталей ионов серебра и йода, обеспечивает стабильность кристаллической решетки за счет σ-связей между ионами Ag^+ и I^-, обладающих различной энергетикой [5]. Электронные конфигурации ионов Ag^+ и I^- определяют физические свойства β- и α-фаз с учетом того, что термический ФП из β-фазы в α-фазу является ФППС 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. Принципиально важными для анализа последующего экспериментального материала являются следующие физические свойства монокристаллов йодида серебра: 1) отсутствие ион-проводящих каналов в β-фазе после совершения ФП ($\gamma \rightarrow \beta$) типа полупроводник–полупроводник и присутствие ион-проводящих каналов в α-фазе после совершения ФП ($\beta \rightarrow \alpha$) типа полупроводник–суперионик; 2) формирование сосуществующих электронного и ионного типов проводимости различных фаз; 3) стабильность структуры кристаллической решетки α-фазы, сохраняющейся в процессе возникновения после ФП суперионной проводимости, несмотря на температурную дестабилизацию части химических связей ионов серебра с ионами йода. Настоящая работа является продолжением цикла работ авторов по исследованию особенностей механизма ФП в пленках AgI и посвящена исследованию влияния легирования примесью Cu на механизм ФП кристаллических зерен AgI из гексагональной β-фазы в кубическую объемоцентрированную α-фазу.

2. Методика эксперимента

Исследованные пленки AgI и AgI:Cu представляли собой тонкие ($0.2-0.8\,\mu$m) поликристаллические пленки, синтезированные методом испарения в вакууме на подложках из оптической слюды толщиной $40\,\mu$m либо слоя Ag, либо слоя из смеси Ag и 5 vol.% Cu. После указанного процесса нагретая до $150\,^{\circ}\mathrm{C}$ металлическая пленка помещалась на 45 min в атмосферу паров йода (возгонка кристаллического йода при температуре $110\,^{\circ}\mathrm{C}$). В результате взаимодействия паров йода с зернами металла синтезировались нанокристаллические пленки AgI или AgI:Cu. Монослойность подтверждалась методом атомно-силовой микроскопии (AFM) на приборе NT-MDT Solver путем контроля топографии

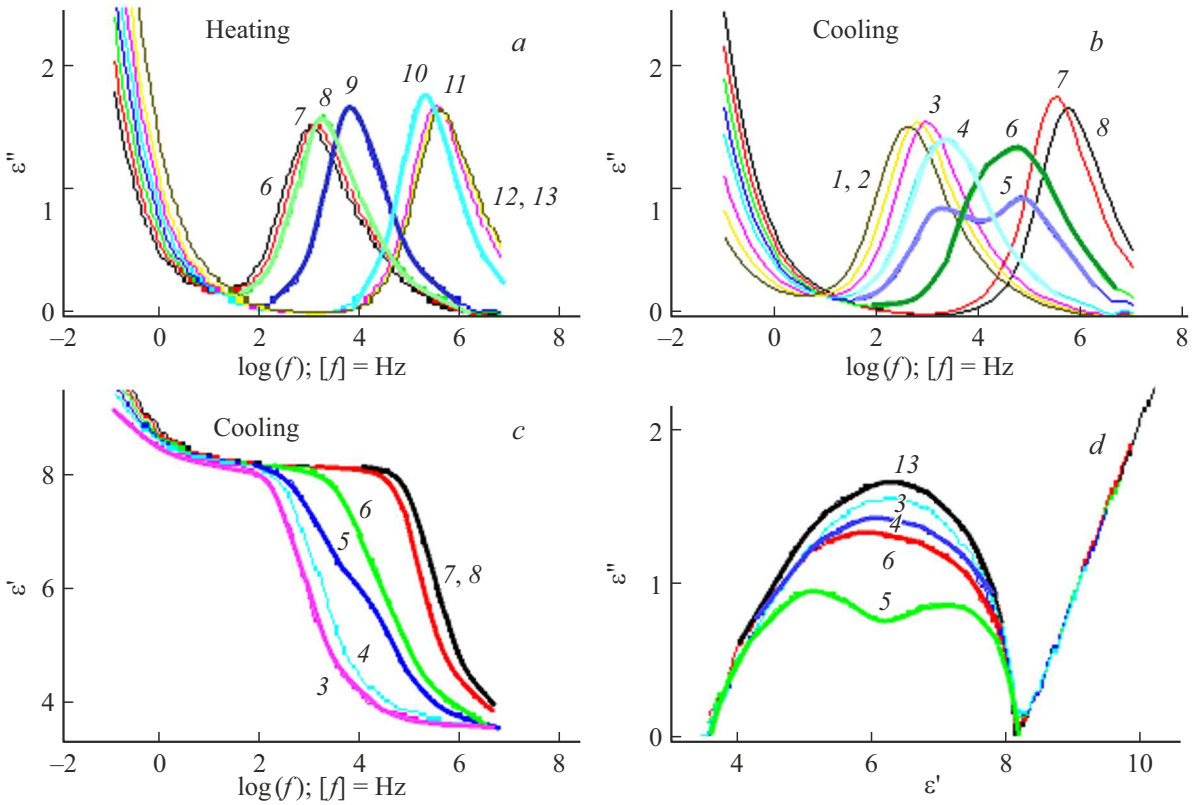

Рис. 1. Диэлектрические спектры пленки AgCuI ($\varepsilon''(f)$ при нагреве образца (a), $\varepsilon''(f)$ — (b), $\varepsilon'(f)$ — (c) и диаграмма Коул–Коула — (d) при его охлаждении), демонстрирующие тонкую структуру в области температур суперионного ФП из β-фазы в α-фазу: $T(^\circ\mathrm{C}) = 100$ (*1*), 110 (*2*), 120 (*3*), 130 (*4*), 135 (*5*), 140 (*6*), 145 (*7*), 150 (*8*), 155 (*9*), 160 (*10*), 165 (*11*), 170 (*12*), 180 (*13*).

поверхности пленок, проводившегося в Центре коллективного пользования AFM — микроскопии и вакуумного напыления РГПУ им. А.И. Герцена. Исследования ДС выполнялись в интервале температур 40–190 °C на спектрометре Novocontrol concept 41 Центра коллективного пользования РГПУ им. А.И. Герцена. Важно, что измерительная ячейка диэлектрического спектрометра представляла собой два плоских металлических электрода, между которыми помещался образец в виде поликристаллической пленки со средней толщиной порядка 250 nm, синтезированной на относительно толстой подложке из оптической слюды толщиной 40 μm. В процессе измерения ДС к ячейке прикладывалось переменное напряжение амплитудой 1 V, частота которого изменялась в пределах 10^{-1}–10^7 Hz.

3. Экспериментальные результаты

Сравнение полученных в работе AFM изображений показывает, что в процессе йодирования кристаллические зерна йодида серебра укрупняются: от 0.1 μm (для нелегированного AgI) до 0.8 μm (для AgI:Cu), наиболее мелкие зерна исчезают, а сама пленка становится более однородной. Процессы укрупнения зерен, а также анализ физических причин и последствий подобного рода изменений фактуры нанокристаллических зерен, представляют несомненный интерес для дальнейшего изучения, планируемого как развитие настоящих исследований.

На рис. 1 приведены частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$ пленок AgI:Cu. Для всех температур, за исключением области ФП 130–160 °C, наблюдается единственный максимум функции частотной зависимости $\varepsilon''(f)$. Данная особенность ДС в виде максимума $\varepsilon''(f)$ монотонно смещается с ростом температуры в сторону высоких частот. Однако в температурном интервале 140–160 °C в области частот 10^3–10^6 Hz происходит ускоренное термическое смещение данного максимума. Обращает на себя внимание то, что с ростом температуры в низкочастотной области спектра 10^{-1}–1 Hz появляется второй максимум функции $\varepsilon''(f)$. При охлаждении образца данные особенности ДС смещаются в низкочастотную сторону спектра, причем с запаздыванием по температуре приблизительно на 10 °C, т.е. имеет место термический гистерезис частотного положения максимумов. Более детальное измерение ДС в области температур 130–160 °C демонстрирует появление тонкой структуры спектров. Она проявляется в виде возникновения двух максимумов функции $\varepsilon''(f)$, двух

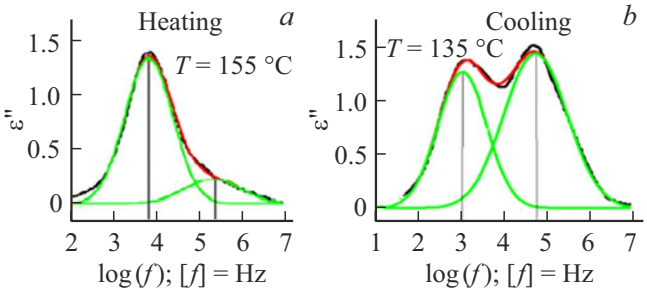

Рис. 2. Разложение тонкой структуры ДС на гауссовы компоненты при нагреве (a) и охлаждении (b) образца AgI:Cu.

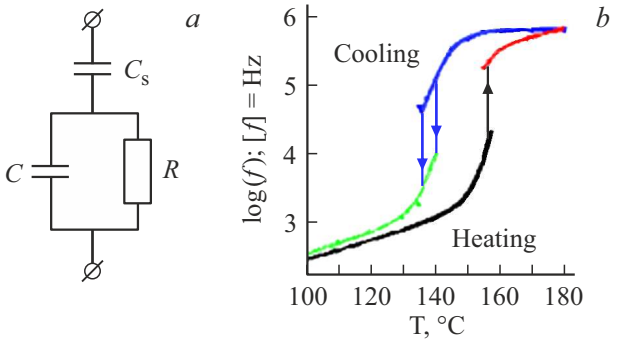

Рис. 3. (a) Эквивалентная схема пленок AgI:Cu; (b) Петля термического гистерезиса частотного положения максимумов $\varepsilon''(f)$.

ступенек функции $\varepsilon'(f)$ и двух полуокружностей на диаграммах Коул–Коула (рис. 1). Наиболее отчетливо данная структура проявляется при охлаждении образца для температуры $T = 135\,^{\circ}\mathrm{C}$ — кривые *5*. Более точно положение максимумов компонент тонкой структуры определялось методом разложения максимумов на гауссовы компоненты — рис. 2.

Измеренные ДС адекватно описываются формулой Дебая. Все реперные точки формулы Дебая в данном случае могут быть связаны с элементами относительно простой эквивалентной схемы (рис. 3, a). Так, C_s представляет собой электрическую емкость изолирующей слюдяной подложки, электроемкость C и сопротивление R суть характеристики пленки AgI:Cu. В частности, максимум функции $\varepsilon''(f)$ в такой эквивалентной схеме достигается на частоте f_0:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RICI\sqrt{\frac{C_sI}{CI}+1}},$$

и после преобразования имеем:

$$f_0 = 1/(2\pi\tau_m) = \sigma/(2\pi\varepsilon\varepsilon_0),$$

где τ_m — время максвелловской релаксации, σ — удельная проводимость материала кристаллического зерна. Т. е., частотное положение особенностей ДС прямо пропорциональным величине удельной проводимости нанокристаллитов пленки и не зависит от их полного омического сопротивления.

На основании экспериментальных данных построена петля температурного гистерезиса частотного положения максимума $\varepsilon''(f)$ для исследуемых образцов (AgI:Cu) (рис. 3, b). Детальный анализ обнаруживает ее тонкую структуру, которая проявляется при нагреве образца в наличии двух характерных частот для каждой фиксированной температуры $T = 145\,^{\circ}\mathrm{C}$, $150\,^{\circ}\mathrm{C}$ — рис. 2, a, а при его охлаждении для температур $T = 140\,^{\circ}\mathrm{C}$, $135\,^{\circ}\mathrm{C}$ — рис. 2, b. Пары точек, соответствующие одной фиксированной температуре, на рис. 2 связаны вертикальными стрелками, направленными вверх при нагреве образца и вниз при его охлаждении.

Наблюдаются следующие различия AgI и AgI:Cu: температура ФП у легированных пленок AgI:Cu на $5\,^{\circ}\mathrm{C}$ выше, чем у нелегированных, и составляет $T_c = 155\,^{\circ}\mathrm{C}$; при легировании уменьшается резонансная частота особенностей ДС, но возрастает амплитуда этих особенностей. Это свидетельствует об уменьшении удельной проводимости материала при легировании Cu при одновременном росте концентрации свободных равновесных электронов. Можно утверждать, что оно обусловлено падением подвижности свободных равновесных электронов при увеличении степени легирования образца Cu. Также легирование увеличивает размах ε'' в максимуме (у нелегированного 0–0.3; у легированного 0–2.0) и ε' в максимуме (у нелегированного 0–4.5; у легированного 0–13.0); кроме этого происходит смещение положение максимума у легированного образца в область низких частот.

4. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось во введении, ФП в йодиде серебра носит сложный комплексный характер, характеризующийся тем, что структурному ФППС предшествует электронный переход Мотта, который совершается в температурном интервале. С ростом температуры разрушается набор наименее прочных кристаллических связей (координационных σ-связей Ag–I), увеличивается концентрация свободных электронов в зоне проводимости полупроводника, растет удельная проводимость нанокристаллитов и наблюдаемые особенности ДС монотонно смещаются в сторону высоких частот. При достижении критической степени разрушения связей совершается структурный ФП из β-фазы в α-фазу. В низкочастотной области спектра (10^{-1}–1 Hz) появляются второй максимум $\varepsilon''(f)$ и вторая ступенька $\varepsilon'(f)$, которые обусловлены низкой подвижностью и потому медленным дрейфом во внешнем электрическом поле ионов серебра, освободившихся в результате совершения ФП. В высокочастотной области спектра (10^3–10^6 Hz) при росте температуры происходит достаточно резкое увеличение удельной проводимости кристаллических зерен, причем

для пленок иодида серебра, легированных медью, наблюдается тонкая структура спектра. Эти изменения обусловлены характерными физическими особенностями ФППС. Остановимся на них подробнее. Легирование кристалла AgI атомами Cu с конечной электронной конфигурацией $3p^6(3)3d^{10}(5)4s^1(1)$ при образовании соединения AgI : Cu приводит к замене иона йода в центре куба α-фазы на ион Cu^-. Ион меди также способен, как и ион йода, делегировать в β-фазе семь электронов на четыре гибридные орбитали $3d^2_{xy}(1)3d^2_{xz}(1)3d^2_{yz}(1)4s^1(1)$. Однако принципиально важно то, что ион меди, занимая 29 клетку Периодической системы (а не 53, как ион йода), образует как минимум вдвое более прочные свои связи, чем ион йода, поскольку у иона Cu^- существенно меньше по сравнению с ионом йода экранировка наружной электронной оболочки его внутренними оболочками. Согласно теории валентных связей [6], такие связи в несколько раз прочнее связей, создаваемых элементами с сильной экранировкой внешней оболочки внутренними электронными оболочками. Результатом такого положения является увеличение на 5 °C температуры T_c суперионного ФП из β-фазы в α-фазу в кристалле AgI : Cu по сравнению с T_c в кристалле AgI.

5. Заключение

В заключение укажем на то, что суперионный ФП в пленках AgI : Cu демонстрирует как возможность измерения ДС, так и тонкую структуру ветвей петли термического гистерезиса частотного положения особенностей ДС. Причина расщепления ветвей состоит в том, что данный переход имеет, как и ФП полупроводник–металл в VO_2 [7], мартенситную природу. А именно, лапласовское давление поверхности нанокристаллита пленки AgI уширяет элементарную петлю каждого нанокристаллита на величину ΔT, обратно пропорциональную квадратному корню из его среднего поперечника [7]. Поэтому как нагревная, так и охладительная ветви петли в области ФП содержат информацию и о совокупностях зерен AgI, совершивших ФП, и о совокупностях зерен, его не совершивших. А поскольку при суперионном ФП удельная проводимость каждого зерна увеличивается, как указано выше, почти на 2 порядка, то обе ветви петли расщепляются, одновременно содержа сведения об обеих совокупностях зерен. Данное обстоятельство приводит к расщеплению максимумов функции $\varepsilon''(f)$ в ДС (рис. 1), поскольку частотное положение особенностей ДС зависит от удельной проводимости зерен. Укажем особо, что ветви петель гистерезиса, будучи весьма „крутыми“ по температуре, занимают каждая температурный интервал не более 10 °C (рис. 3). Поэтому фиксация ДС, регистрируемых с температурным интервалом 2.5 °C, позволяет получить не более двух спектров с выраженной тонкой структурой (рис. 2).

Таким образом, новизна представленных результатов сводится к установлению: факта восьмикратного роста размера зерен пленки Ag : Cu при их йодировании; факта увеличения на 5 °C температуры ФП при легировании пленки AgI ионами Cu; факта появления тонкой структуры ДС и термической петли гистерезиса.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.И. Сидоров, В.А. Цехомский, О.В. Виноградова, Н.В. Никоноров. Оптический журн., **75**, *12*, 61 (2008).
[2] R. Khaton, S. Kashiwagi, T. Iimori, N. Ohta. Appl. Phys. Lett., **93**, *23*, 234102 (2008). DOI: 10.1063/1.3044385
[3] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, В.А. Климов, М.Э. Пашкевич, И.О. Попова, Е.Б. Шадрин, ФТП, **57**, *8*, 624 (2023). DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56956.5097C
[4] Т.Ю. Вергентьев, Е.Ю. Королева, Д.А. Курдюков, А.А. Набережнов, А.В. Филимонов, ФТТ, **55**(1), 157 (2013). https://journals.ioffe.ru/articles/907
[5] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. ФТТ, **65**, *9*, 1507 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56245.54
[6] Дж. Марелл, С. Кеттл, Дж. Теддер. *Теория валентности.* (М.: Изд-во: Мир1968). 520 с.
[7] И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ФТТ, **36**, *6*, 1643 (1994) https://journals.ioffe.ru/articles/16516

Редактор В.В. Емцев