

11,12

Поведение низкочастотной проводимости нанокompозитного иодида серебра в области суперионного фазового перехода

© Т.Ю. Вергентьев¹, Е.Ю. Королева^{1,2}, Д.А. Курдюков², А.А. Набережных^{1,2}, А.В. Филимонов¹

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2012 г.
В окончательной редакции 25 июня 2012 г.)

В температурном интервале от 300 до 500 К исследовано поведение удельной проводимости композитов на основе иодида серебра, внедренного в пористые стекла со средним диаметром пор 7 ± 1 nm и в искусственные опалы с порами диаметром 40–100 nm. Показано, что при уменьшении характерного диаметра пор род фазового перехода не изменяется, температура перехода в суперионное состояние AgI в пористом стекле и в опале при нагреве близка к температуре перехода T_c в массивном материале (~ 420 K). При охлаждении T_c существенно понижается, а сам переход размывается. При уменьшении диаметра пор область, где наблюдается температурный гистерезис перехода, увеличивается. Из годографов импеданса оценены значения проводимости композитов на постоянном токе (DC-проводимость). Температурная зависимость DC-проводимости обоих композитов, имеет термоактивационный вид, причем вблизи фазового перехода изменяется наклон кривой $\sigma(1/T)$, что свидетельствует об изменении энергии активации. Оценены энергии активации в низко- (~ 450 – 470 meV) и высокотемпературной (~ 100 meV) фазах. Предложена эквивалентная электрическая схема, описывающая процессы переноса заряда в исследуемых образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-00230, 11-02-00687, 11-02-00739) и Минобрнауки России.

1. Введение

В последние годы все большее внимание привлекают новые твердотельные ионопроводящие материалы (суперионики) или твердотельные электролиты — материалы, обладающие высокой ионной проводимостью при температурах, существенно более низких, чем температура плавления. Удельная проводимость супериоников достигает тех же величин, что и проводимость расплавов или растворов (т.е. значений, характерных для жидкостей), но при этом они обладают свойствами твердых тел.

Такие материалы являются очень перспективными для практического использования в различных электронных устройствах, однако в связи с развитием микроэлектроники и переходом в область нанометровых масштабов возникает вопрос о сохранении и модификации свойств супериоников при таком переходе. Действительно, в настоящее время существует большое число работ, указывающих на существенное влияние размерных эффектов на макроскопические свойства материалов и происходящие в них фазовые переходы.

Иодистое серебро является модельным твердотельным электролитом благодаря простому химическому составу и кубической кристаллической структуре в суперионной фазе (α -фаза). В суперионной фазе проводимость AgI $\sigma = 1.3$ S/cm (температура фазового перехода равна 147° C) сравнима с электропроводностью концентрированных жидких электролитов. При комнатной

температуре AgI обладает низкой электропроводностью $\sigma = 10^{-8}$ S/cm. AgI имеет две низкотемпературные фазы — β и γ ; кинетика и механизм перехода между фазами были изучены в [1,2].

В высокотемпературной суперионной фазе анионы иода I^{-1} образуют кубическую объемноцентрированную решетку (пр. гр. $Im\bar{3}m$, $a = 5,062$ Å при 180° C [3], а для двух катионов Ag^+ в решетке существуют 42 возможных положения трех типов ($12d$ — тетраэдрических, $24h$ — тригональных, $6b$ — октаэдрических положений). Эти три типа позиций кристаллографически (и энергетически) неэквивалентны, катионы серебра занимают их с разной вероятностью. Как показывает анализ распределения электронной плотности [4], подвижные катионы относительно свободно двигаются по всему объему кристалла, за исключением объема, занятого неподвижными анионами, что позволяет говорить о существовании в кристалле „связного проводящего пространства“ [4].

В работе [5] исследовалась проводимость нанокompозита на основе AgI, внедренного в нанопористые матрицы MCM-41 и SBA-15 с различным средним диаметром пор (2.0–5.2 nm); было обнаружено, что удельная проводимость таких композитных материалов соизмерима с проводимостью массивного иодида серебра. Показано, что с уменьшением размера пор температура суперионного фазового перехода как при нагреве, так и при охлаждении монотонно повышается. Существует работа, посвященная созданию трехмерных фотонных кристаллов на основе AgI, внедренного в

опалы [6], в которой было также исследовано поведение DC-проводимости (проводимости на постоянном токе) данного композита и обнаружено снижение температур фазового перехода по сравнению с массивным иодидом серебра. Таким образом, имеются некоторые противоречия между результатами этих работ. В связи с этим представляется важным провести дополнительные более подробные исследования проводимости нанокompозитов с иодидом серебра на основе пористых матриц с диаметрами пор, близкими к использованным в [5,6], в области суперионного фазового перехода в широком частотном диапазоне. Эти исследования позволят также выявить влияние размерного эффекта на параметры фазового перехода и проводящие свойства данных нанокompозитов. Наиболее привлекательным типом матриц для подобных исследований являются пористые стекла, так как в этом случае можно варьировать средний диаметр пор в очень широком диапазоне (от сотен до единиц нанометров) с узким распределением пор по диаметру.

2. Приготовление образцов и методика эксперимента

Пористое стекло было получено путем фазового разделения с последующим травлением из стандартного натрий-боросиликатного стекла (75% SiO₂, 20% B₂O₃ и 5% Na₂O). После вытравливания нестойкой обогащенной бором фазы остается практически чистый скелет SiO₂, который формирует трехмерную дендритную систему каналов с узким распределением по диаметрам. Диаметр каналов определяется параметрами термической обработки. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки размером порядка 5 × 5 × 1 мм со средним диаметром пор около 7 ± 1 нм. Пористость около 25% от полного объема образца.

Также в работе использовались искусственные опалы — структуры, образованные шарами SiO₂ со средним диаметром около 250 ± 5 нм. Такая структура обладает регулярной связанной трехмерной подрешеткой пор переменного диаметра (40–100 нм), занимающих около 26% от полного объема. Технология роста и особенности структуры опалов достаточно подробно описываются в [7]. Образцы представляли собой пластины размером 4 × 4 × 1 мм, вырезанные вдоль плоскости опала (111). Синтез AgI внутри пор осуществлялся методом осаждения солевого осадка при использовании водных растворов AgNO₃ и KI, при этом происходит реакция AgNO₃ + KI = AgI ↓ + KNO₃. Для удаления KNO₃ и непрореагировавшего KI проводилось многократное промывание образца дистиллированной водой. Заполнение обеих матриц (~ 10% от общего объема пор) определялось по разнице масс до и после заполнения.

Измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности проводились в диапазоне частот от 0.1 Гц до 10 МГц с помощью диэлектрического спектрометра с криосистемой Novocontrol BDS[®]80 в

температурном интервале 270–500 К, перекрывающем область фазовых переходов. Амплитуда измерительного поля составляла 10 В/см. Относительные погрешности измерения импеданса и емкости были ~ 3 · 10⁻⁵. Стабильность поддержания температуры составляла 0.1 К. Для диэлектрических исследований на образцы напылялись золотые электроды. Традиционные контакты, наносимые с помощью серебряной пасты, не могут быть использованы при работе с пористыми материалами вследствие того, что серебро диффундирует из области контакта в образец и вносит дополнительную паразитную проводимость.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости удельной проводимости σ иодистого серебра в опале и в пористом стекле, полученные при нагревании и охлаждении образцов на низких (0.1 Гц), средних (1.5 кГц) и высоких частотах (10 МГц), показаны на рис. 1. У обоих композитов наблюдается аномалия проводимости в районе 420 К, обусловленная фазовым переходом иодида серебра в суперионное состояние. Однако температурное пове-

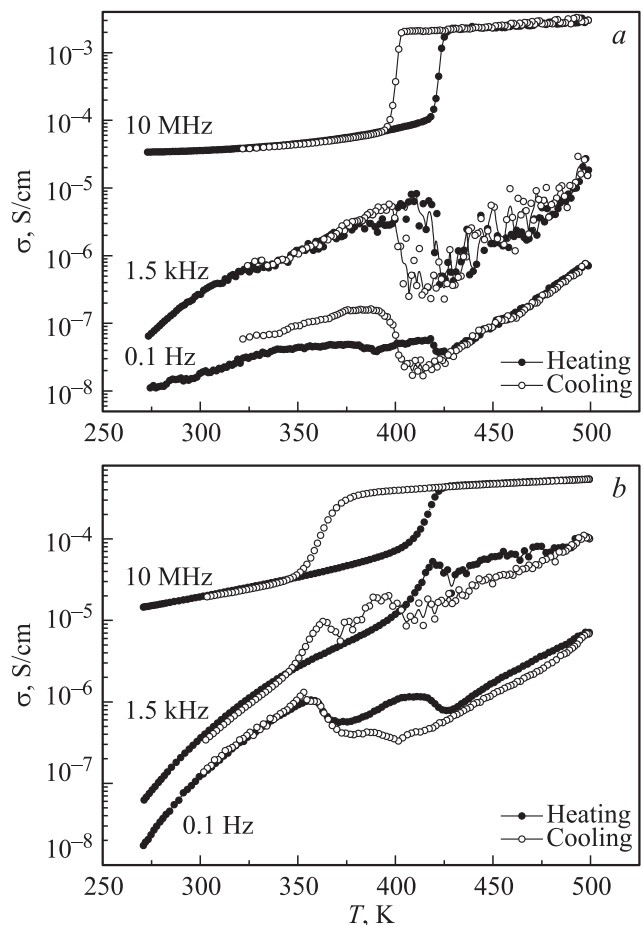


Рис. 1. Температурные зависимости удельной проводимости AgI в опале (а) и в пористом стекле (б) на частотах 10 МГц, 1.5 кГц и 0.1 Гц.

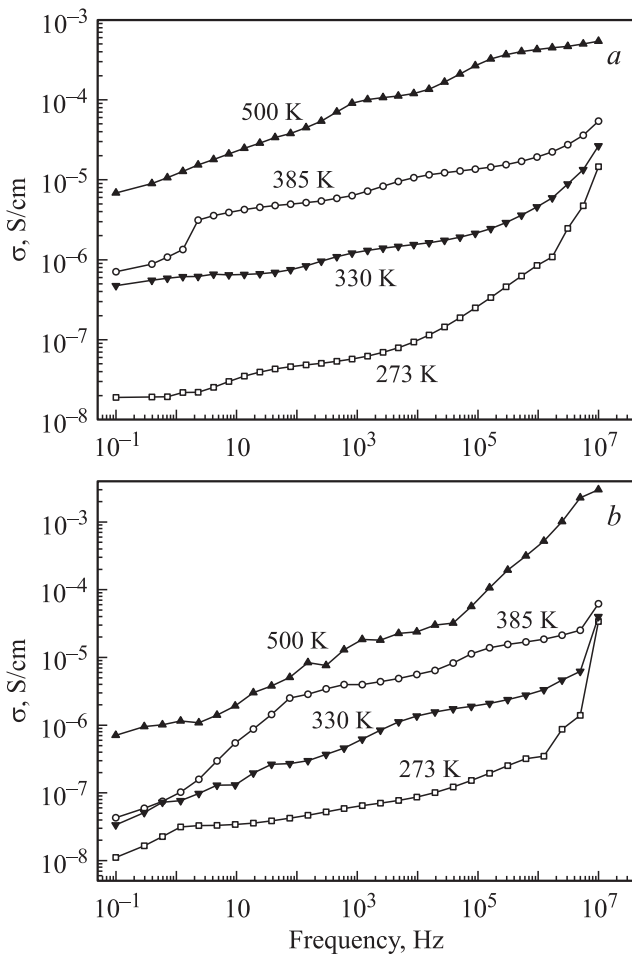


Рис. 2. Частотные зависимости удельной проводимости AgI в пористом стекле (a) и в опале (b) при различных температурах.

дение проводимости композитов на разных частотах существенно различается. На низких и средних частотах (от долей Hz до нескольких kHz) удельная проводимость композитов экспоненциально растет с температурой до и после фазового перехода за счет неоднородной проводимости композита. Увеличение проводимости композита до фазового перехода настолько значительно, что в области фазового перехода AgI мы наблюдаем некоторое уменьшение проводимости композита, а не скачок вверх, который наблюдается в массивном иодиде серебра и на высоких частотах (MHz) в композите. Также следует отметить заметный разброс экспериментальных значений σ на низких и средних частотах вблизи и выше температуры фазового перехода, который может быть связан с большим количеством различных каналов проводимости по дефектам на границах раздела матрица–иодид серебра, имеющих несколько различную величину проводимости. На высоких частотах влияние неоднородной проводимости на эффективный отклик существенно снижается и рост σ до перехода существенно менее выражен, а после перехода почти отсутствует.

На высоких частотах хорошо виден температурный гистерезис перехода, который характерен для фазовых переходов первого рода.

Дисперсионные зависимости удельной проводимости композитов при разных температурах представлены на рис. 2. Наблюдается заметная частотная дисперсия, удельная проводимость увеличивается с ростом частоты. Такое поведение известно как „универсальный динамический отклик“ [8], при котором проводимость σ описывается следующей степенной зависимостью: $\sigma(\omega) = \sigma + B\omega^s$, где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, B — константа, s — показатель степени, величина которого находится в пределах от 0.6 до 1 для большинства ионопроводящих материалов в супер-ионной фазе. Следует отметить, что при низких температурах на дисперсионных кривых хорошо видны два участка с разными наклонами: в области низких частот (до 10^5 Hz при ~ 300 K) наблюдается медленный рост проводимости, а в высокочастотной области происходит резкое увеличение удельной проводимости. С ростом температуры участок с меньшим наклоном смещается в сторону более низких частот и уходит из исследуемого „частотного окна“.

Наиболее ярко разницу в температурном поведении проводимости AgI в стекле и опале можно наблюдать на высоких частотах (рис. 3). На рисунке приведены для сравнения температурные зависимости σ двух исследованных композитов на частоте 10 MHz. Хорошо видны скачки проводимости в области фазового перехода и их температурный гистерезис. Скачок проводимости при нагревании в обоих композитах наблюдается примерно при той же температуре, что и для массивного иодида серебра ($T_c = 420$ K). Однако при охлаждении температура фазового перехода для AgI в опале составляет ~ 400 K, а для AgI в пористом стекле ~ 360 K. Таким образом, на основании полученных результатов можно

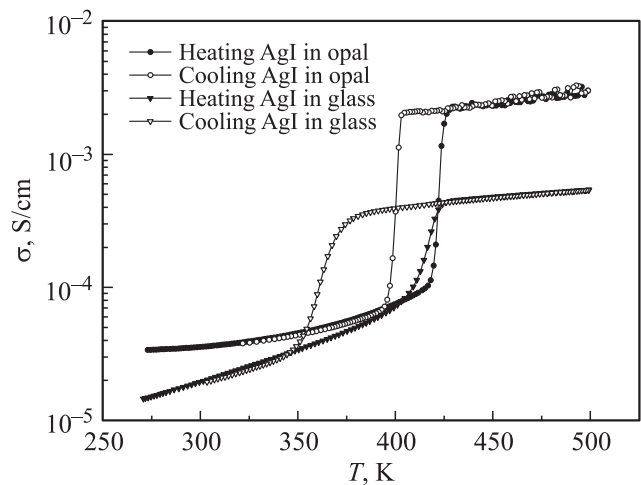


Рис. 3. Температурная эволюция удельной проводимости AgI при нагревании и охлаждении в опале и пористом стекле диаметром 7 nm на частоте 10 MHz.

утверждать, что уменьшение размера кластера приводит к существенному понижению температуры фазового перехода при охлаждении и расширению области температурного гистерезиса $\sigma(T)$. Кроме того, из сравнения кривых $\sigma(T)$ для AgI в опале и стекле при 10 МГц видно, что сам фазовый переход для малых кластеров иодида серебра (AgI в пористом стекле) становится более затянутым (размытым) по температуре как при нагреве, так и при охлаждении. Следует отметить также, что удельная проводимость композита на основе иодида серебра, внедренного в опал, в суперионной фазе почти на порядок превышает проводимость AgI в пористом стекле.

Для оценки величины DC-проводимости были построены годографы импеданса для всех исследованных температур. На рис. 4, *a, b* приведены годографы для двух композитов при нескольких температурах, построенные в комплексной плоскости $Z'' = f(Z')$. Проанализируем годографы импеданса на примере иодида серебра в пористом стекле. Можно выделить две дуги полуокружности и отрезок наклонной прямой. Дуга первой полуокружности связана с проводимостью самого материала (в нашем случае иодистого серебра), а дуга второй полу-

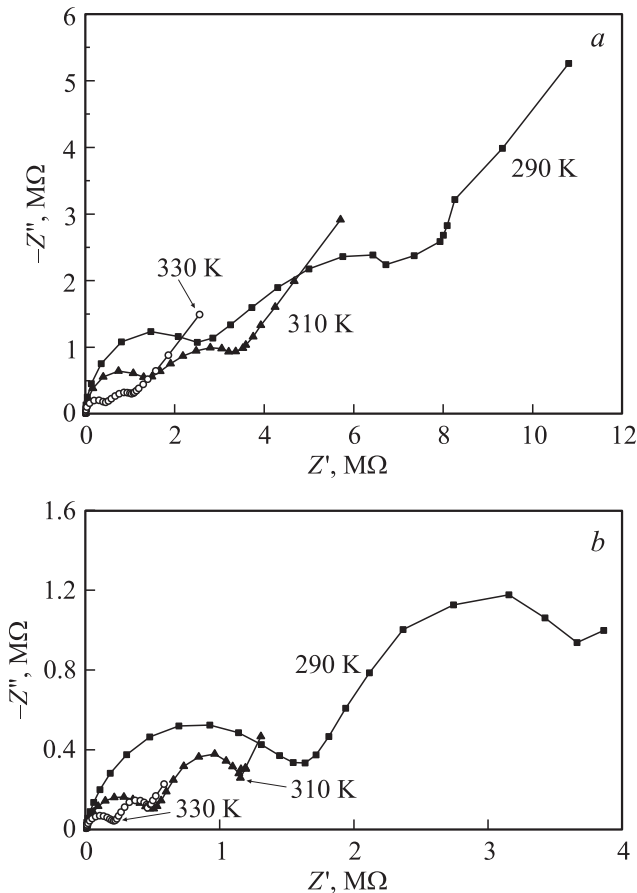


Рис. 4. Годографы импеданса композита на основе иодида серебра в опале (*a*) и в пористом стекле (*b*) при различных температурах.

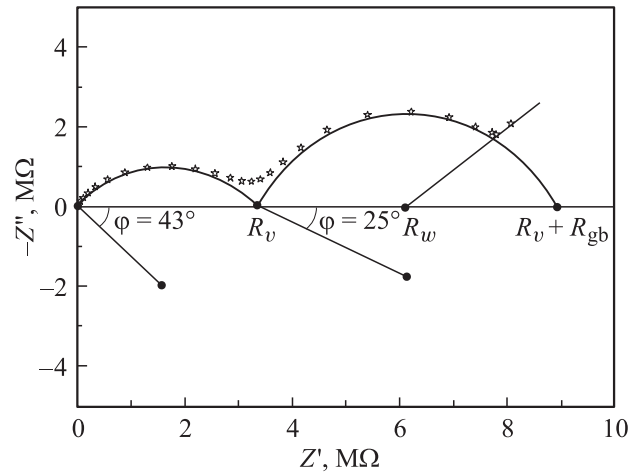


Рис. 5. Годограф импеданса AgI, внедренного в пористое стекло, при 280 К. Звездочки — экспериментальные точки, сплошная линия — результат подгонки с использованием выбранной эквивалентной схемы.

окружности — с межкластерным взаимодействием [9]. Отрезок наклонной прямой на годографе, т.е. увеличение как активной, так и реактивной части сопротивления с уменьшением частоты, связан с образованием двойного электрического слоя и диффузией носителей вблизи контактов [9]. При увеличении температуры диаметры обеих окружностей достаточно сильно уменьшаются, а отрезок прямой увеличивается, т.е. контактные явления определяют проводимость образца все в большем диапазоне частот.

В соответствии с видом годографов импеданса можно подобрать эквивалентную схему, используя метод импедансной спектроскопии (см., например, [4,10]). Для наглядности на рис. 5 показан результат подгонки годографа импеданса двумя полуокружностями и отрезком прямой (звездочки — экспериментальные точки, сплошные линии — подгонка). На высоких частотах регистрируется объемная емкость C_v , т.е. емкость, связанная с диэлектрическими свойствами иодида серебра, которая шунтируется проводимостью кластера иодида серебра R_v (R_v можно найти графически как точку пересечения дуги первой полуокружности с осью абсцисс). В области средних частот начинает проявляться проводимость между отдельными кластерами, соответственно импеданс системы возрастает. Эта область частот может быть представлена параллельным соединением межкластерного сопротивления R_{gb} и емкости межкластерной границы C_{gb} , которые последовательно соединены с объемным сопротивлением R_v и емкостью C_v . Пара R_v и C_v ответственна за возникновение первой полуокружности на годографе импеданса, а R_{gb} и C_{gb} — за возникновение второй полуокружности (точка пересечения второй окружности с осью абсцисс — $R_v + R_{gb}$). Смещение центров полуокружностей на годографе ниже оси абсцисс свидетельствует о том, что нашу систему нельзя опи-

сать сочетанием чистым сопротивлений и емкостей, а необходимо заменить все емкости на модифицированные частотно-зависимые элементы [4]. В таком случае на эквивалентной схеме следует использовать не C_v и C_{gb} , а элементы постоянного угла сдвига фаз (constant phase element — CPE), импеданс которых записывается в виде

$$Z_{CPE}^* = Z_0(j\omega)^n = (Z_0/\omega^n)[\cos(\pi n/2) - j \sin(\pi n/2)],$$

где $0 \leq n \leq 1$. В предельном случае $n = 0$ Z_{CPE}^* не зависит от частоты и $Z_0 = R$, при $n = 1$ величина Z_0 отвечает емкостному сопротивлению $Z_0 = (1/C)$ и $Z_{CPE}^* = -1/\omega C$. Таким образом смещение центра полуокружности ниже оси абсцисс на некоторый угол φ удовлетворяет равенству $\varphi = (1 - n) \cdot 90^\circ$. Для первой полуокружности графически был определен угол $\varphi_1 = 43^\circ$, отсюда можно вычислить значение параметра $n_1 = 0.52$; для второй — $\varphi_2 = 25^\circ$ и $n_2 = 0.72$ (рис. 5). На низких частотах основной вклад в импеданс вносят приэлектродные процессы, образование двойного диффузионного электрического слоя. На импедансной диаграмме такому эффекту будет соответствовать отрезок наклонной прямой, описываемый на эквивалентной схеме CPE-элементом. По пересечению наклонной прямой с осью абсцисс можно определить величину коэффициента диффузии к приэлектродной границе W (R_w — точка пересечения прямой с осью абсцисс: $R_w = R_v + R_{gb} - 2W^2 C_{gb}$). На рис. 6 приведена построенная нами эквивалентная схема, адекватно описывающая протекающие в системе процессы. Эквивалентная схема для иодида серебра в опале имеет аналогичный вид.

Из анализа годографов импеданса были получены температурные зависимости DC-проводимости исследованных композитов (величина DC-проводимости оценивалась как абсцисса точки пересечения первой полуокружности годографа с осью абсцисс), которые вместе с аналогичной зависимостью для массивного иодида серебра [4] представлены на рис. 7 для наглядности в аррениусовских координатах. На всех зависимостях можно наблюдать два линейных участка с разными наклонами. Изменение наклона наблюдается вблизи температуры перехода в суперионное состояние. Как ниже,

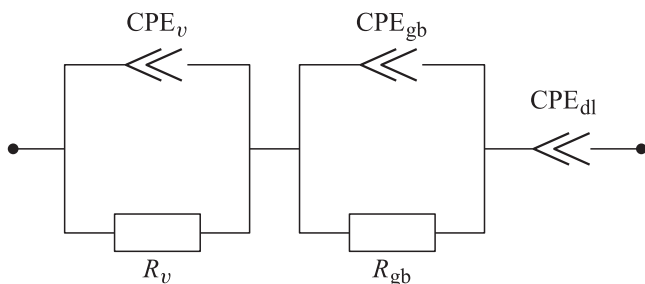


Рис. 6. Эквивалентная электрическая схема, описывающая процессы переноса заряда в AgI в пористом стекле. R_v и CPE_v — сопротивление и емкость кластера AgI, R_{gb} — сопротивление границы кластера, CPE_{gb} — емкость межкластерных границ, CPE_{dl} — приэлектродные процессы.

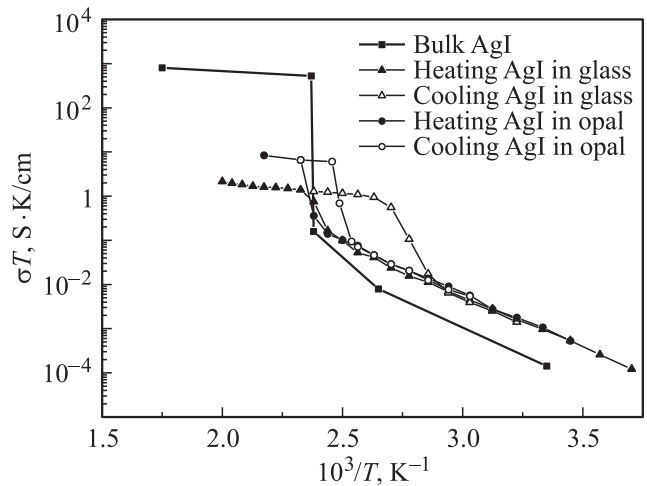


Рис. 7. Температурные зависимости DC-проводимости AgI в опале и пористом стекле, а также массивного AgI [4].

так и выше перехода зависимости хорошо описываются законом Аррениуса–Френкеля, т.е. процессы являются термоактивационными. Энергии активации проводимости в температурной области ниже фазового перехода $\sim 450\text{--}470$ meV, что несколько меньше, чем соответствующее значение для массивного иодида серебра (~ 495 meV). В суперионном состоянии (при температурах выше точки фазового перехода) энергия активации композитов ~ 100 meV, что несколько больше, чем у массивного материала (~ 60 meV).

Следует отметить также, что величина удельной проводимости массивного иодида серебра на несколько порядков выше, чем проводимость нанокompозитов. Нам не удалось получить соизмеримую по величине с массивным образцом проводимость. Возможно, это обусловлено тем, что у матриц нет строго упорядоченных каналов проводимости и заполняемость матриц составляет около 10%.

4. Заключение

В работе исследовано поведение удельной низкочастотной и DC-проводимости иодида серебра, внедренного в поры нанопористых матриц с разным средним диаметром каналов (искусственного опала и пористого стекла). Показано, что при уменьшении диаметра каналов род фазового перехода не изменяется, температура фазового перехода AgI в пористом стекле диаметром 7 nm и AgI в опале (в порах размером 40–100 nm) при нагреве близка к температуре перехода для массивного материала (~ 420 K). При охлаждении температура перехода существенно понижается, а сам переход размывается. Температурный гистерезис увеличивается с уменьшением диаметра каналов пористой матрицы.

Построены и проанализированы годографы импеданса на разных температурах для обоих композитов. Годо-

графы представляют собой две дуги полуокружностей, центры которых смещены ниже оси абсцисс, и отрезок наклонной прямой. Дуга первой полуокружности описывает проводимость внутри кластера иодида серебра, вторая соответствует взаимодействию между кластерами, а прямая связана с приэлектродными эффектами. На основании вида импедансных спектров предложена эквивалентная электрическая схема, описывающая процессы переноса заряда в исследуемых образцах.

Из анализа годографов импеданса были получены температурные зависимости ДС-проводимости исследованных композитов. Как ниже, так и выше перехода зависимости хорошо описываются законом Аррениуса–Френкеля, т. е. проводимость имеет термоактивационную природу. Величина энергии активации меняется в районе фазового перехода. Определены энергии активации в низко- и высокотемпературной фазах. Обнаружено, что энергия активации проводимости нанокompозитного иодида серебра в диэлектрической фазе уменьшается, а в суперионной фазе растет по сравнению с энергией активации массивного иодида серебра.

Список литературы

- [1] G. Burley. *J. Phys. Chem.* **68**, 5, 1111 (1964).
- [2] Н.А. Боровой, А.З. Жмудский, В.И. Шияковский. *УФЖ* **29**, 4, 625 (1984).
- [3] A.F. Wright, B.E.F. Fender. *J. Phys. C* **10**, 13, 2261 (1977).
- [4] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мулин. *Ионика твердого тела*. Изд-во СПбГУ, СПб. (2000). Т. 1. 617 с.
- [5] С.В. Барышников, Cheng Tien, Е.В. Чарная, М.К. Lee, D. Michel, W. Bohlmann, Н.П. Андриянова. *ФТТ* **50**, 7, 1290 (2008).
- [6] A.V. P'inskii, R.A. Aliev, D.A. Kurdyukov, N.V. Shartenkova, E.B. Shadrin, V.G. Golubev. *Phys. Status Solidi A* **203**, 8, 2073 (2006).
- [7] Н.Д. Денискина, Д.В. Калинин, Л.К. Казанцева. *Благородные опалы*. Наука, Новосибирск (1987). 183 с.
- [8] M.M. Ahmad, K. Yamada, T. Okuda. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 7233 (2002).
- [9] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **41**, 2, 310 (1996).
- [10] В.М. Жуковский, О.В. Бушкова. *Импедансная спектроскопия твердых электролитических материалов*. Методическое пособие УрГУ им. А.М. Горького. Екатеринбург (2000). 35 с.