

04,08,16

## Диэлектрическо-спектроскопическая сепарация характеристик механизмов проводимости в нанокристаллических пленках AgI

© А.В. Ильинский<sup>1</sup>, Р.А. Кастро<sup>2</sup>, А.А. Кононов<sup>2</sup>, М.Э. Пашкевич<sup>3</sup>, Е.Б. Шадрин<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Российский государственный политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 13 июня 2023 г.

В окончательной редакции 13 июня 2023 г.

Принята к публикации 27 июня 2023 г.

При исследовании частотной зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости тонких (100 нм) нанокристаллических пленок йодида серебра (AgI) установлено наличие двух различных типов релаксационных процессов, резко отличающиеся своими временами релаксации:  $\tau_1 \ll \tau_2$ . Установлено, что малое время релаксации  $\tau_1$  представляет собой время формирования устойчивой конфигурации внутреннего электрического поля при экранировке внешнего высокочастотного синусоидального электрического поля системой свободных электронов проводимости. Напротив, большое время релаксации  $\tau_2$  характеризует процесс экранировки низкочастотного внешнего поля системой квазисвободных ионов серебра. Показано, что температурная зависимость численного значения  $\tau_1(T)$  обладает термическим гистерезисом с петлей, положение нагревательной и охлаждающей ветвей которой совпадает с температурной областью совершения в пленке AgI прямого и обратного фазовых переходов: полупроводник-суперионик и суперионик-полупроводник. Приведены результаты расчета параметров диэлектрических спектров в рамках теории Дебая, демонстрирующих хорошее согласие с рассчитанными методом комплексного импеданса параметрами предложенной электрической схемы пленочного образца.

**Ключевые слова:** диэлектрические измерения, суперионики, йодид серебра, фазовый переход полупроводник-суперионик.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56149.109

### 1. Введение

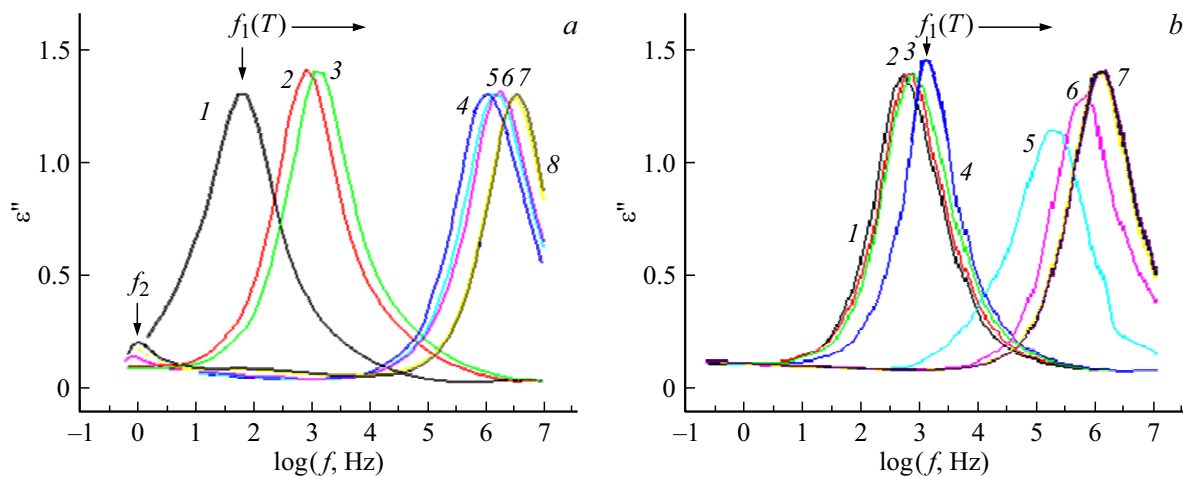
Актуальность получения детальной информации об электрических свойствах супериоников определена не только востребованностью применения в широком спектре прикладных устройств пленочных материалов, созданных на основе супериоников, но и недостаточностью сведений о методах управления физическими параметрами протекающих в супериониках процессов. Последнее обусловлено дефицитом детальной информации о совершающихся в указанных материалах суперионных фазовых переходов (ФП).

Восполнение данного пробела возможно на пути применения диэлектрического метода измерений характеристик тонких нанокристаллических пленок супериоников, который оказался, как показывает опыт, весьма информативным в связи с использованием в процессе исследований высокочувствительных промышленных диэлектрических спектрометров с современным компьютерным оснащением. В настоящей статье изучены диэлектрические спектры (ДС) тонких пленок такого суперионика, как йодид серебра, в котором совершаются два термических ФП: полупроводник-полупроводник

при температуре  $T_c = 384$  К (111°C) и полупроводник-суперионик при температуре  $T_c = 420$  К (147°C).

Известно [1], что AgI существует в трех различных кристаллических модификациях:  $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ -фазах. При  $T_c = 147^\circ\text{C}$  происходит термический суперионный ФП:  $\beta$ -фаза превращается при  $147^\circ\text{C}$  в стабильную  $\alpha$ -фазу. Данная фаза, при  $T > T_c$  являясь суперионной фазой, обладает, наряду с электронной, также и ионной проводимостью.  $\beta$ -фаза имеет решетку гексагональной симметрии,  $\alpha$ -фаза — объемноцентрированную кубическую решетку.

Исследованные в настоящей работе ДС представляют собой частотные зависимости действительной  $\varepsilon'(f)$  и мнимой  $\varepsilon''(f)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости материала  $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$  в области низких (20 Hz–1 MHz) и сверхнизких (0.1 Hz–10 Hz) частот [2]. Полученные на основе этих зависимостей частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(f) = \varepsilon''/\varepsilon'$  и Коул–Коул-диаграммы  $\varepsilon''(\varepsilon')$  также позиционируются в научной литературе как ДС. Значимость экспериментального определения параметров отклика материала на воздействие внешнего переменного электрического поля различных частот, полу-



**Рис. 1.** Частотные зависимости мнимой части  $\varepsilon''$  диэлектрической проницаемости пленки AgI в диапазоне температур *a* — 70–250°C (*1* — 70, *2* — 130, *3* — 140, *4* — 150, *5* — 160, *6* — 170, *7* — 240, *8* — 250°C); *b* — 140–160°C (*1* — 140, *2* — 143, *3* — 146, *4* — 149, *5* — 152, *6* — 155, *7* — 158, *8* — 161°C).

чаемых в процессе измерений ДС, определяется тем, что их численные значения несут фундаментальную информацию об электрических свойствах исследуемого материала.

Целью настоящей статьи явилось изучение особенностей электрического отклика совокупности нанокристаллических зерен йодида серебра, синтезированной на слюдяной подложке и образующей практически однослойную тонкопленочную структуру. Изучены такие характеристики электрического отклика пленок AgI, как частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(f)$ , и, кроме того, Коул–Коул — диаграммы пленочных образцов (КК-диаграммы). Проведенные исследования позволили определить электрические характеристики пленок AgI (тип проводимости, времена релаксации диэлектрического отклика) до, во время и после свершения в них термического ФП полупроводник-суперионник. Предложена эквивалентная электрическая схема образца пленки AgI, определены методом расчета комплексного импеданса параметры предложенной эквивалентной электрической схемы, проведено сравнение расчетных данных с данными эксперимента ДС и на этом основании сделан вывод о правомочности использования предложенной эквивалентной схемы.

## 2. Методика эксперимента

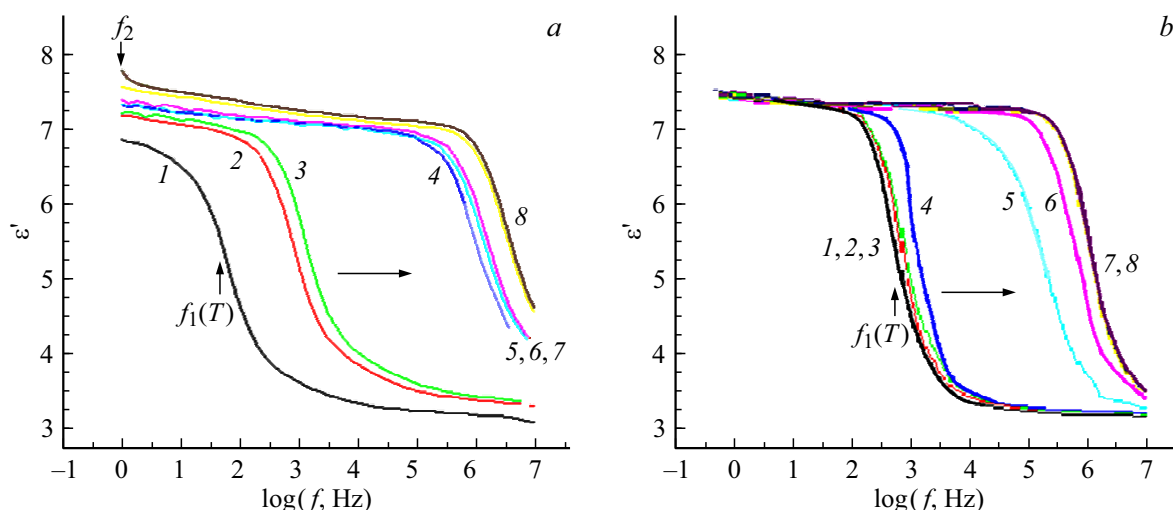
**Образцы AgI** представляли собой тонкие ( $\sim 100$  nm) нанокристаллические пленки, синтезированные на слюдяных подложках. Первая стадия синтеза состояла в нанесении на высококачественную (оптическую) слюду толщиной  $40 \mu\text{m}$  методом испарения в вакууме тонкого ( $80$  nm) слоя серебра, после чего нагретая до  $150^\circ\text{C}$  слюда помещалась на  $45$  min в атмосферу паров йода. Пары создавались возгонкой кристаллического йода при

температуре  $110^\circ\text{C}$ . При химическом взаимодействии йода с серебром на слюде синтезировалась практически монослойная нанокристаллическая пленка AgI.

**Диэлектрические измерения** были выполнены на спектрометре фирмы Novoscontrol Technologies. Ячейка спектрометра представляла собой конденсатор с электродами из двух плоских золоченых пластин диаметром  $15$  mm, между которыми помещался исследуемый образец толщиной  $d \sim 40 \mu\text{m}$ . Емкость  $C_0$  пустой ячейки определялась выражением  $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ . ДС измерялись в частотном диапазоне  $10^{-1} - 10^7$  Hz. Температура  $T$  образца монотонно изменялась в интервале  $70 - 240^\circ\text{C}$ , причем в фиксированных точках с шагом  $10^\circ\text{C}$  выполнялись диэлектрические измерения. В области совершения суперинного ФП в AgI, а именно, в интервале  $140 - 160^\circ\text{C}$ , шаг с целью получения дополнительных деталей уменьшался до  $3^\circ\text{C}$ . В качестве ДС регистрировались частотные зависимости действительной  $\varepsilon'(f)$  и мнимой  $\varepsilon''(f)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости. Для наглядности представления и удобства анализа результатов измерений зависимости  $\varepsilon'(f)$  и  $\varepsilon''(f)$  перестраивались в виде Коул–Коул-диаграмм. А именно, в виде зависимостей  $\varepsilon''(\varepsilon')$ .

## 3. Экспериментальные результаты

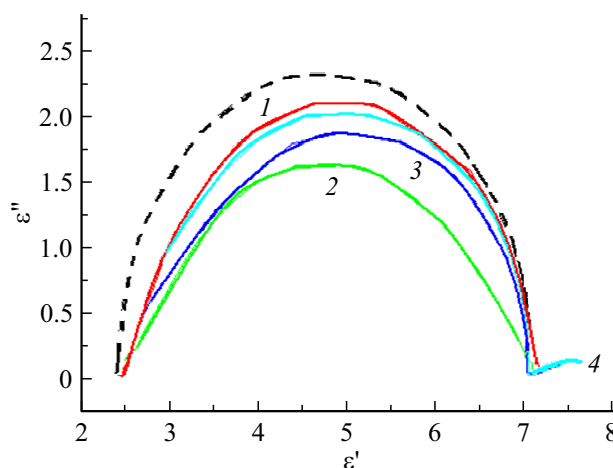
На рис. 1, *a* представлены частотные зависимости мнимой  $\varepsilon''(f)$  части диэлектрической проницаемости пленочного образца йодида серебра. При  $T = 70^\circ\text{C}$  максимум функциональной зависимости  $\varepsilon''(f)$  располагается на частоте  $f_{\text{max}1} = 32$  Hz. Значение функции  $\varepsilon''(f)$  в максимуме составляет  $\varepsilon''(f_{\text{max}1}) = 1.25$ . С ростом температуры в интервале  $(70 - 140)^\circ\text{C}$  частота, на которой расположен максимум функции  $\varepsilon''(f)$ , монотонно увеличивается от  $32$  Hz до  $0.91$  kHz, причем численное



**Рис. 2.** Частотные зависимости действительной части  $\epsilon'$  диэлектрической проницаемости пленки AgI в диапазоне температур. *a* — 70–250°C (1 — 70, 2 — 130, 3 — 140, 4 — 150, 5 — 160, 6 — 170, 7 — 240, 8 — 250°C); *b* — 140–160°C (1 — 140, 2 — 143, 3 — 146, 4 — 149, 5 — 152, 6 — 155, 7 — 158, 8 — 161°C).

значение его величины при изменении частоты практически не меняется. В интервале температур 140–600°C (кривые 3, 4 рис. 1, *a*) максимум скачкообразно смещается в сторону высоких частот и при 160°C располагается уже при 1 МГц. В связи с малостью температурного интервала скачкообразного роста частоты максимума на рис. 1, *b* приведены результаты более детального исследования термической вариации частотных зависимостей  $\epsilon''(f)$  в интервале температур 140–160°C: температура здесь изменялась с шагом 3°C, что позволило точнее определить частотные положения  $f_{\max 1}$  максимума функции  $\epsilon''(f)$  при различных температурах, причем как при нагреве, так и при охлаждении пленочного образца. Кроме того, оказалось, что при более высоких температурах ( $T > 170^\circ\text{C}$ ) в низкочастотной области ДС появляется дополнительный слабо выраженный максимум  $\epsilon''(f)$  (кривые 7, 8 на рис. 1, *a*). Численное значение функции  $\epsilon''(f)$  во втором дополнительном максимуме невелико:  $\epsilon''(f_{\max 2} = 0.2, f_{\max 2} = 1 \text{ Hz}$ . Укажем, что при  $T > 160^\circ\text{C}$  частотное максимумов стабилизировалось, т. е. их смещение прекращалось.

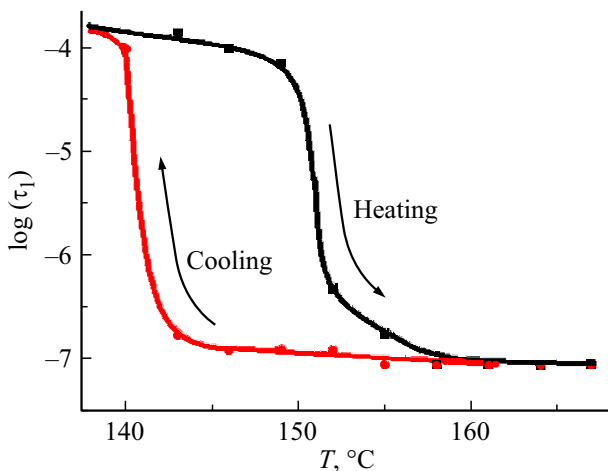
На рис. 2, *a* представлены частотные зависимости действительной части  $\epsilon'(f)$  комплексной диэлектрической проницаемости. При  $T = 70^\circ\text{C}$  на этой зависимости наблюдается одна ступенька, расположенная своей средней частью на частоте  $f_1 = 32 \text{ Hz}$ . С ростом температуры она синхронно с термическим смещением максимума функции  $\epsilon''(f)$  смещается в сторону высоких частот. При температурах  $T > 170^\circ\text{C}$  в низкочастотной области спектра ( $f_2 = 1 \text{ Hz}$ ) появляется слабая дополнительная ступенька. При росте температуры в диапазоне от 140°C до 160°C частотное положение первой (главной) ступеньки функции  $\epsilon'(f)$  также, как и положение первого максимума функции  $\epsilon''(f)$ , скачкообразно увеличивается: для функции  $\epsilon'(f)$  от 0.89 kHz до 1 МГц, для функ-



**Рис. 3.** Коул–Коул-диаграммы пленки AgI для температур в области ФП (1 — 149, 2 — 152, 3 — 155, 4 — 158°C). Пунктирная кривая — „дебаевская“ полуокружность с радиусом 2.25.

ции  $\epsilon''(f)$  от 0.91 kHz до 1 МГц. Параметры функции  $\epsilon'(f)$  в этом температурном интервале измерены более подробно — при изменении температуры с шагом 3°C (рис. 2, *b*). При понижении температуры приведенные на рис. 1, 2 особенности ДС возвращаются в своё исходное положение на частотной шкале, но с запаздыванием по температуре на 12°C.

На рис. 3 приведены Коул–Коул-диаграммы  $\epsilon''(\epsilon')$ . Они представляют собой полуокружности, вид которых слабо зависит от температуры во всем температурном интервале, за исключением области высоких температур: при  $T > 160^\circ\text{C}$  в правой части рис. 3, которая соответствует низким частотам, появляется часть дополнительной второй полуокружности малого радиуса.



**Рис. 4.** Петля температурного гистерезиса  $\text{Log}(\tau_1)$ , где  $\tau_1 = 1/(2\pi f_1)$  определяется по положению максимума 1-й мнимой части  $\epsilon'(f)$  диэлектрической проницаемости.

Тщательное измерение ДС в интервале температур 140–160°C обнаруживает небольшие изменения в этом интервале вида главной полуокружности. Она приобретает неправильную форму (по сравнению с идеальной формой „дебаевской“ полуокружности — пунктирная кривая на рис. 3), а ее центр располагается ниже оси абсцисс на 9% длины радиуса. Но при  $T = 152^\circ\text{C}$  главная полуокружность вновь принимает практически правильную форму, хотя центр ее при этом ( $\Delta\epsilon'' = 0.5$ ) опускается еще на 20% ниже длины радиуса.

Таким образом, на эксперименте наблюдаются следующие особенности ДС:

- резкое смещение частотного положения высокочастотного максимума функции  $\epsilon''(f)$  и частотного положения главной ступеньки функции  $\epsilon'(f)$  в интервале  $T = 140\text{--}160^\circ\text{C}$ ;

- появление дополнительного второго максимума функции  $\epsilon''(f)$  и дополнительной второй ступеньки функции  $\epsilon'(f)$  на низких частотах (кривые 8) при температурах выше 140°C;

- возникновение на Коул–Коул-диаграммах при высоких температурах второй дополнительной полуокружности.

Забегая вперед, заметим, что приведенные особенности ДС свидетельствуют о том, что в пленках AgI при  $T \sim 140^\circ\text{C}$  совершается ФП полупроводник–суперионик. По этой причине на рис. 4 для интервала 140–160°C представлены две группы значений времени релаксации  $\tau_1 = 1/(2\pi f_1)$ , определяемого по частотному положению  $f_{\text{max}1}(T)$  максимума функции  $\epsilon''(f)$ . Одна группа соответствует нагреву, другая — охлаждению пленочного образца AgI. Рисунок показывает, что кривые, сглаживающие разброс численных значений времени релаксации в последовательно расположенных температурных точках, образуют характерную петлю — петлю термического гистерезиса, геометрический центр

которой, расположенный на половине размаха петли по вертикальной шкале, приходится на температуру  $T_c = 147^\circ\text{C}$ , т. е. на температуру равновесия полупроводниковой и суперионной фаз.

#### 4. Результаты расчетов

С целью построения адекватной модели электрического отклика нанокристаллической пленки AgI на воздействие внешнего переменного электрического поля низких частот в настоящей работе выполнены расчеты частотных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости пленки в рамках теории Дебая [3].

Расчеты ДС проведены для двух типов релаксаторов с характерными временами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , что позволяет записать, согласно теории, комплексную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon^*$  в виде

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_\infty$  — высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$ ,  $\Delta\epsilon_1$  и  $\Delta\epsilon_2$  — высоты ступенек действительной части  $\epsilon^*$ ,  $\omega = 2\pi f$  — угловая частота.

При расчете в рамках данной модели предполагается, что распределение релаксаторов по временам релаксации внутри каждого типа релаксаторов представляет собой дельта-функцию, т. е. каждый тип релаксаторов характеризуется единственным временем релаксации.

На рис. 5 приведены в логарифмическом масштабе графики функций  $\epsilon'(f)$  и  $\epsilon''(f)$ , построенные по формуле (1), а также соответствующая им Коул–Коул-диаграмма. Рис. 5 показывает, что функциональная зависимость  $\epsilon''(f)$  имеет два максимума на частотах  $f_{\text{max}1}$  и  $f_{\text{max}2}$ , зависимость  $\epsilon'(f)$  имеет две ступеньки на тех же частотах. КК-диаграмма  $\epsilon''(\epsilon')$  имеет две правильные полуокружности различных диаметров. Параметры формулы (1) подобраны таким образом, чтобы построенные расчетные кривые соответствовали экспериментальным кривым, полученным при температуре 250°C, т. е. при той температуре, при которой на эксперименте одновременно наблюдается высокочастотная и низкочастотная особенности ДС. Сравнение рассчитанных по формуле (1) графиков указанных функций (рис. 5) с экспериментальными, представленными на рис. 1–3, показывает, что теория Дебая качественно объясняет вид ДС пленок йодида серебра.

Заметим, что все величины ( $\epsilon_\infty$ ,  $\Delta\epsilon_1$ ,  $\Delta\epsilon_2$ ,  $\tau_1 = 1/(2\pi f_1)$  и  $\tau_2 = 1/(2\pi f_2)$ ), входящие в формулу (1), определяются из экспериментальных графиков рис. 1–3. Поэтому сам факт совпадения расчетных кривых с измеренными кривыми не информативен в должной мере. Дополнительную информацию о механизмах физических процессов, обуславливающих вид ДС,

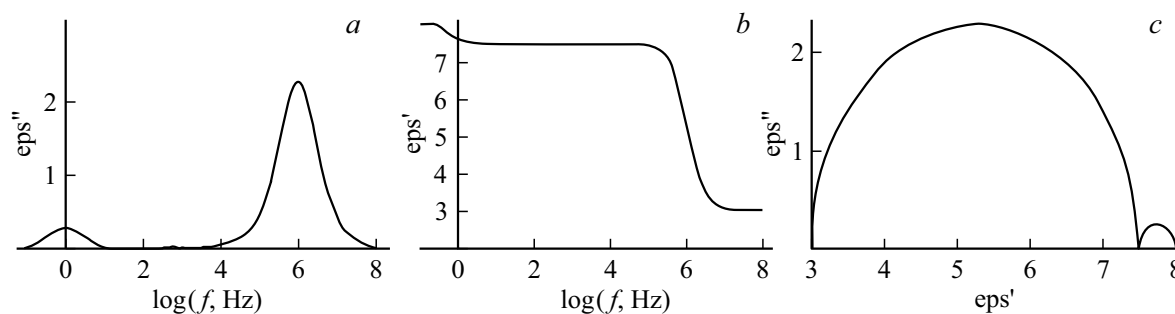


Рис. 5. Расчитанные по формуле (1) частотные зависимости (а) мнимой  $\epsilon''$  и (б) действительной  $\epsilon'$  частей диэлектрической проницаемости, (с) КК-диаграмма — зависимость  $\epsilon''(\epsilon')$ .

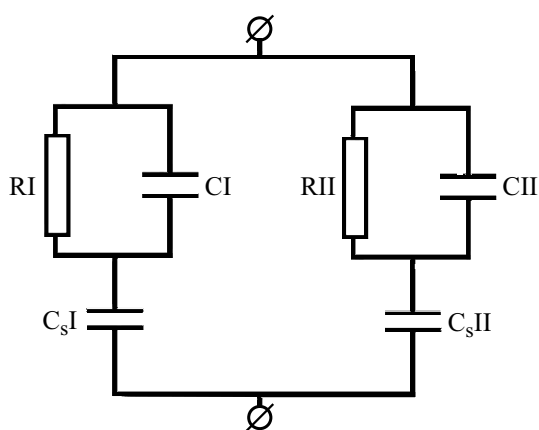


Рис. 6. Эквивалентная схема.  $C_{sI}, C_{sII}$  — емкости частей диэлектрической (слюдяной) подложки, на которой синтезирована полупроводниковая пленка AgI,  $C_I, C_{II}$  — емкости частей пленки,  $R_I, R_{II}$  — сопротивления пленки при электронной и ионной проводимости соответственно.

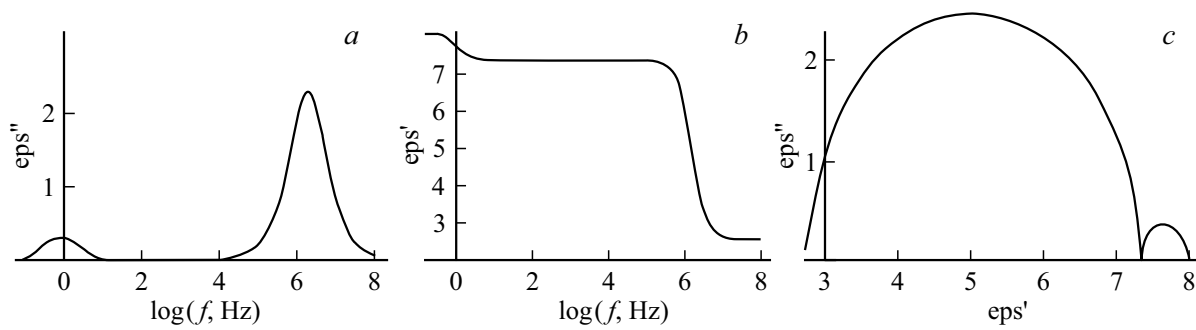
можно получить при использовании адекватной условиям эксперимента эквивалентной электрической схемы. На рис. 6 представлена возможная, по нашему мнению, эквивалентная схема. Результаты расчетов, выполненные на основании этой схемы, представлены на рис. 7. Значения параметров схемы приведены в подписи к рисунку. Методика расчетов приведена в [4]. Сравнение графиков указанных выше функций (рис. 7), полученных при расчете на основе эквивалентной схемы рис. 6, показывают, что эквивалентная схема также удовлетворительно объясняет вид ДС, представленных на рис. 1–3.

### 5. Обсуждение результатов

Мы полагаем, что в нашем случае значения параметров ДС (частотное положение ступеней  $\epsilon'(f)$ , максимумов  $\epsilon''(f)$ , форма и положение центров полуокружностей на КК-диаграммах) обусловлены конкретным типом релаксаторов. А именно: высокочастотные особенности обусловлены временем релаксации массива свободных электронов, а низкочастотные — массива положительно

заряженных свободных ионов серебра. Характерным временем релаксации в этом случае являются времена максвелловской релаксации  $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma$  [5], где  $\sigma$  — удельная электропроводность кристаллического вещества.

В полупроводниковой пленке, помещенной в измерительную ячейку, смонтированную в виде плоского конденсатора, к которому приложено постоянное внешнее электрическое поле неизменной полярности, происходит перенос свободных электронов в направлении положительного электрода. У отрицательного блокирующего электрода (слюдяной подложки) в результате блокировки является преобладание темпа термической генерации электронов над темпом их захвата на ловушки. Поэтому здесь накапливается положительный объемный заряд. Время накопления объемного заряда плотностью  $\rho$  и скорость экранирования им внешнего поля определяется временем Максвелла:  $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma = \epsilon\epsilon_0/(e\mu n)$ , где  $e, \mu, n$  — заряд, дрейфовая подвижность и концентрация свободных электронов, соответственно. В стационарном случае ( $f = 0$ ) толщина слоя объемного заряда определяется формулой Шотки:  $w = (2\epsilon\epsilon_0 U_{sem}/\rho)^{1/2}$ . Приложенное к диэлектрической ячейке напряжение  $V$  распределяется между несущей пленку AgI слюдяной подложкой (падение напряжения на слюде равно  $U_s$ ) и полупроводниковой пленкой (падение напряжения на пленке AgI равно  $U_{sem}$ ):  $V = U_s + U_{sem}$ . Другими словами, внутри полупроводниковой пленки при экранировании внешнего поля массивом свободных электронов это поле частично вытесняется в диэлектрическую подложку, однако в области объемного заряда поле не оказывается равным нулю ( $\text{div}\vec{E} = \rho/(\epsilon\epsilon_0)$  — уравнение Пуассона). Поскольку общая емкость измерительной диэлектрической ячейки определяется двумя последовательно соединенными емкостями:  $C_{общ} = C_s C_{sem}/(C_s + C_{sem})$ , то при почти полной экранировке внешнего поля полупроводниковым слоем ( $C_{sem} \rightarrow \infty$ ) имеет место  $C_{общ} \rightarrow C_s$ . Отсюда следует, что вещественная часть комплексной диэлектрической проницаемости ячейки определяется свойствами блокирующей слюдяной подложки:  $\epsilon' \rightarrow C_s/C_0$ . Тем не менее, эксперимент показывает, что  $\epsilon' < C_s/C_0$ , т.е. при нулевой частоте колебаний внешнего поля ( $f = 0$ )



**Рис. 7.** Расчетные для схемы рис. 6 частотные зависимости (а) мнимой  $\varepsilon''$  и (б) действительной  $\varepsilon'$  частей диэлектрической проницаемости, (с) КК-диаграмма — зависимость  $\varepsilon''(\varepsilon')$ .  $C_0 = 35$  pF,  $C_s I = 245$  pF,  $CI = 120$  pF,  $RI = 400$   $\Omega$ ,  $C_s II = 35$  pF,  $CI = 12$  pF,  $RII = 3 \cdot 10^9$   $\Omega$ .

полного экранирования внешнего электрического поля не происходит (см. например, кривые 1 на рис. 2, 3).

При приложении к ячейке (при  $T < T_c$ ) переменного электрического напряжения объемный положительный заряд накапливается в полупроводниковой пленке со стороны отрицательного электрода попеременно с одной или другой стороны пленки. При приложении внешнего напряжения низкой частоты экранирование поля является, как указано выше, неполным. При приложении напряжения высокой частоты ( $f \rightarrow \infty$ ), максимально достижимой в диэлектрическом спектрометре ( $10^7$  Hz), практически не происходит дрейфа свободных электронов по причине наличия низкой подвижности электронов в AgI, что обусловлено высокой концентрацией электронных ловушек [6]. Объемный заряд при этом практически не накапливается, и благодаря этому не происходит экранирования внешнего поля. В этом случае эксперимент обнаруживает значение  $\varepsilon' = C_s/C_0 = 2.5$ , откуда следует, что полупроводниковый слой обладает электрической емкостью  $C_{sem} = 3.6C_0$ .

С ростом температуры темп термической генерации электронов увеличивается, толщина слоя объемного заряда уменьшается, уменьшается и максвелловское время релаксации  $\tau_{M1} = \tau_1$ . Это означает, что с ростом температуры степень экранирования внешнего поля растет благодаря наличию тонкого, но мощного слоя объемного заряда. Обратим внимание на тот факт, что для свободных электронов в AgJ при температуре  $T = 70^\circ\text{C}$ , т.е. значительно ниже температуры  $\gamma \rightarrow \beta$  ФП, время максвелловской релаксации составляет большую величину  $\tau_{M1} = \tau_1 = 4.9 \cdot 10^{-3}$  s ( $f_{max1} = 1/(2\pi\tau_1) = 32$  Hz (кривые 1 на рис. 1, 2)). При  $T = 140\text{--}150^\circ\text{C}$ , т.е. в области  $\beta \rightarrow \alpha$  ФП, максвелловское время в узком температурном интервале уменьшается на порядки с  $\tau_{M1} = \tau_1 = 1.6 \cdot 10^{-4}$  до  $1.6 \cdot 10^{-7}$  s ( $f_{max1} = 10^3$  или  $10^6$  Hz — см. кривые 3, 4 на рис. 1, 2), соответственно. Другими словами на порядки возрастает электронная проводимость полупроводникового слоя.

Сказанное позволяет предложить следующую простую эквивалентную схему — левая часть рис. 6.  $C_s I$  — емкость диэлектрической (слоистой) подложки,  $CI$  и

$RI$  — емкость и омическое сопротивление полупроводниковой пленки AgI при низких температурах  $T < T_c$ .

Однако, в области высоких температур, когда  $\beta \rightarrow \alpha$  ФП полупроводник-суперионик совершен, т.е. при  $T > T_c = 147^\circ\text{C}$ , в низкочастотной области величина  $\varepsilon$  изменяется достаточно резко — наблюдается рост  $\varepsilon'(f \sim 0)$  и появление ступеньки  $\varepsilon'(f)$ , а также появление второго максимума функции  $\varepsilon''(f)$  и второй полуокружности на КК диаграмме — кривые 8 рис. 1, 2 и кривая 4 рис. 3. Такие изменения ДС в низкочастотной области мы связываем с дополнительным экранированием в полупроводниковой пленке „остаточного“ поля в области объемного заряда. Такое экранирование обусловлено „медленным“ дрейфом большей совокупности положительно заряженных ионов серебра. Дополнительное экранирование вызывает уменьшение толщины слоя объемного заряда и в еще большей степени способствует вытеснению электрического поля в диэлектрическую подложку. По радиусу малой низкочастотной полуокружности на КК-диаграмме, равной 0.25, можно оценить диэлектрическую проницаемость слюды:  $\varepsilon' = 8$  (напомним, что при  $T < T_c$  имеет место  $\varepsilon' = 2, 5$ ). Для свободных ионов серебра при  $T = 250^\circ\text{C}$ , т.е. в области температур, существенно превышающих температуру суперионного ФП, время максвелловской релаксации в системе ионов  $\text{Ag}^+$  составляет весьма большую величину:  $\tau_{M2} = \tau_2 = 1.6 \cdot 10^{-1}$  s ( $f_{max2} = 1$  Hz, кривые 8 на рис. 1, 2). Подчеркнем, что максимум  $\tau_{M2}$  функции  $\varepsilon'(f)$  проявляет себя лишь при  $T > T_c$  суперионного ФП (рис. 1, 2).

Существенное различие значений времен  $\tau_{M1}$  и  $\tau_{M2}$  ( $\tau_{M1} \ll \tau_{M2}$ ) связано с характером электропроводности пленки AgI. Если величины зарядов и концентрации положительных и отрицательных носителей заряда в первом приближении после  $\beta \rightarrow \alpha$  ФП совпадают друг с другом при одной и той же температуре (в предположении пренебрежимо малой концентрации электронов до  $\beta \rightarrow \alpha$  ФП), то подвижность свободных электронов на несколько порядков выше подвижности почти свободных, но массивных, ионов серебра. Считая, что подвижность  $\mu$  микрочастиц в первом приближении обратно

пропорциональна их массе и сравнивая массы иона  $\text{Ag}^+$  и электрона, получаем величину  $\tau_{M1}/\tau_{N2} \sim 10^5$ , что с учетом выражения  $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/(e^-)n\mu$ , дает величину, наблюдаемую на опыте (рис. 1) в виде разницы в 5 порядков между частотами положения максимумов  $f_{\max}$  функции  $\varepsilon'(f)$  для электронов и ионов  $\text{Ag}^+$  ( $\tau_M = 1/2\pi f_{\max}$ ). Дополнительные изменения ДС, возникающие после совершения ФП в суперионную фазу, можно описать с помощью эквивалентной схемы (рис. 6), усложненной вторым контуром.  $R_{II}$  представляет собой низкочастотное омическое сопротивление полупроводника вдоль каналов, по которым происходит дрейф ионов серебра при высоких температурах ( $T > T_c$ ) суперионного ФП.  $C_{II}$  — это емкость узкого слоя положительно заряда, который возникает в результате дрейфа электронов и который дополнительно сужается по мере появления в нем дополнительного положительного заряда ионов серебра.  $C_{II}$  — это часть емкости диэлектрической подложки, суммарно примыкающей к общей совокупности проводящих каналов в нанокристаллитах  $\text{AgI}$ . На рис. 7 приведены, как указывалось, результаты расчета, выполненные в соответствии с приведенной на рис. 6 эквивалентной схемой. Как видим, имеется хорошее качественное согласие между данными эксперимента и результатами расчета. Количественные характеристики физических параметров приведены в подписи к рисунку.

Несмотря на хорошее качественное согласие, тщательное детальное сравнение показывает, что максимумы и ступеньки на экспериментальных кривых несколько шире, чем на расчетных кривых, а измеренные КК-диаграммы не имеют вида правильных полуокружностей: „высоты“ полуокружностей экспериментальных КК-диаграмм меньше половины их „полуширин“. Установленное при тщательном сравнении несоответствие между экспериментальными и расчетными данными естественным образом объясняется, по нашему мнению, тем, что реальный образец содержит набор отдельных релаксаторов с близкими, но не совпадающими друг с другом, как предполагает теория Дебая, временами релаксации в пределах каждого типа релаксаторов. Т.е. несоответствие связано, по нашему мнению, с определенным распределением временной плотности релаксаторов по численным значениям их времен, что отличается от случая дельта-функции. В этом более сложном варианте модели разные типы релаксаторов проявятся в виде системы близко расположенных по частоте максимумов функции  $\varepsilon'(f)$  и ступенек функции  $\varepsilon''(f)$ , а также нескольких близких по характеристикам полуокружностей на КК-диаграмме. При этом наличие набора отдельных релаксаторов с близкими временами релаксации для каждого типа релаксаторов проявится в искажении формы кривых  $\varepsilon'(f)$ ,  $\varepsilon''(f)$  и вида полуокружностей на КК-диаграмме.

В качестве возможных причин разброса численных значений времен релаксации мы можем назвать следующие.

Поскольку эксперименты проводились нами на тонкопленочных нанокристаллических образцах  $\text{AgI}$ , имеющих сильный разброс по поперечникам слагающих пленку нанокристаллитов [7], то отдельные нанокристаллиты существенно различаются по радиусам  $r$  кривизны своей поверхности. Энергия поверхностного натяжения нанокристаллитов, обратно пропорциональная, согласно теореме Лапласа, среднему радиусу кривизны поверхности кристалла ( $E_s \sim 1/r$ ), оказывает сильное влияние на энергетику фазовых превращений в монокристаллах, сопровождающихся изменением симметрии решетки [8]. Механическое напряжение, вызванное поверхностным натяжением, вызывает изменение глубины залегания электронных ловушек и, тем самым, меняет подвижность электронов, влияя на проводимость материала [9]. Кроме того, механическое напряжение изменяет также значение эффективной массы носителей [10], что опять-таки приводит к изменению их подвижности. Дополнительная причина изменения проводимости нанокристаллических пленок по отношению к проводимости монокристаллов состоит в том, что на границах раздела нанокристаллитов пленки  $\text{AgI}$  возникают локализованные электронные состояния — приповерхностные ловушки электронов [11]. Наличие приповерхностных ловушек приводит к „залипанию“ на поверхности нанокристаллитов свободно движущихся в их объеме электронов с образованием поверхностного электростатического заряда. Этот заряд формирует сильное ( $\sim 10^5$  В/см) электрическое поле, проникающее в глубину нанокристаллита и влияющее на численное значение электропроводности. И, наконец, следует учитывать то, что галогениды серебра — соединения переходного элемента, подверженного сильным электронным корреляциям [12], характеризующиеся значительной зависимостью положения энергетических уровней от их заселенности электронами, что также вносит коррективы в численное значение подвижности носителей.

В предлагаемой в настоящей статье модели время релаксации  $\tau_1$  представляет собой максвелловское время релаксации в системе свободных электронов проводимости. Оно дается выражением  $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$ , где  $\sigma = (e^-)n\mu$  — удельная электропроводность материала. Поэтому все перечисленные причины могут влиять на разброс численных значений времен релаксации и, тем самым, вызывать искажения характеристик ДС по отношению к идеальному случаю распределения релаксаторов в виде дельта-функции.

## 6. Заключение

Резюмируя, можно констатировать, что наблюдаемое в настоящей работе смещение особенностей ДС в сторону высоких частот с ростом температуры объясняется увеличением темпа термической генерации свободных

электронов и, как следствие, увеличением электропроводности полупроводника, сопровождаемым уменьшением времени максвелловской релаксации. Кроме того, совершение при температуре  $T > T_c$  суперионного ФП приводит к появлению в нанокристаллитах пленки AgI „жидкой“ фракции ионов  $Ag^+$ , в результате чего электропроводность, помимо электронного, дополнительно приобретает ионный характер. Подчеркнем, что „жидкая“ фракция ионов  $Ag^+$  не включает в себя всю подрешетку ионов серебра, а занимает относительно малую долю кристалла в виде ион-проводящих каналов между кристаллическими политипами [13]. При этом малая подвижность ионов серебра обуславливает низкую ионную проводимость вещества, большое время максвелловской релаксации для ионного массива и появление второй особенности в ДС на низких частотах, соответствующих большому времени  $\tau_{M2}$ . Данный результат ярко демонстрирует тот факт, что метод ДС позволяет, в отличие от других методов исследования, отдельно изучать (сепарировать) электронные и ионные процессы, протекающие при суперионном ФП.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] T.Yu. Vergent'ev, E.Yu. Koroleva, D.A. Kurdyukov, A.A. Naberezhnova, A.V. Filimonov. Phys. Solid State **55**, 1, 175 (2013).
- [2] Физическая энциклопедия. Сов. энциклопедия, М. **1**, 700 (1988).
- [3] Kittel. Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons, Inc. John Wiley & Sons (2005). 680 p. ISBN 0-471-41526-X.
- [4] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ФТП **54**, 4, 331 (2020).
- [5] Д.Н. Зубарев. Физическая энциклопедия / Под ред. А.М. Прохорова. Большая рос. энциклопедия, М. (1992). Гл. 5.
- [6] И.О. Попова, Н.Ю. Гуния. Изв. РГПУ им. А.И. Герцена **144**, 51 (2012).
- [7] Е.С. Бочкарева, А.И. Сидоров, А.В. Нашекин. ЖТФ **7**, 1067 (2018).
- [8] Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, А.И. Сидоров, С.Д. Ханин. ФТТ **44**, 11, 2269 (2010).
- [9] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Ю.И. Поликарпов. ЖТФ **78**, 11, 60 (2008).
- [10] Г.И. Зебрев. Физические основы кремниевой наноэлектроники. БИНОМ. Лаборатория знаний, М. (2011). 240 с. ISBN 978-5-9963-0181-2
- [11] Б.И. Бедный. Электронные ловушки на поверхности полупроводников. Соросов. образ. журн. Физика **7**, 114 (1998).
- [12] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. ФИЗМАТЛИТ, М. (2013). 288 с.
- [13] R.V. Marija, S.V. Dragan, G.M. Vesna, J. Serb. Chem. Soc. **72**, 8–9, 857 (2007).

Редактор Т.Н. Василевская