

Нанокристаллиты Ag_2S в каналах пористого стекла как модельный объект изучения фазового превращения полупроводник-суперионик

*А. В. Ильинский¹, Р. А. Кастро², И. О. Попова²,
А. И. Сидоров³, Е. Б. Шадрин¹*

¹Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.

²Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: timof-ira@yandex.ru

Введение

При организации научно-исследовательской деятельности студентов-физиков требуется тщательный отбор объектов и методов исследования. Этому критерию отвечает изучение материалов с фазовым переходом (ФП) полупроводник-суперионик, которое в настоящее время переживает второе рождение в связи с интересом к суперионикам со стороны как фундаментальной, так и прикладной науки. В связи с этим нанокристаллиты сульфида серебра в каналах пористого стекла (ПС) оказываются удобными модельными объектами для исследования студентами механизма ФП. В данной работе рассмотрена возможность организации учебной исследовательской деятельности, в ходе которой обучающиеся осваивают основы работы на диэлектрическом спектрометре «Novoscontrol Concept 81» и методы измерения диэлектрических спектров применительно к материалам с ФП. Кроме этого, проводится численное моделирование экспериментальных данных и их интерпретация методом сравнения результатов расчета с экспериментом. При этом студенты участвуют в моделировании всех основных этапов исследования от постановки эксперимента до интерпретации полученных результатов.

Методика эксперимента

Пористые стекла ПС-17, были синтезированы в Университете ИТМО. Пространственная структура ПС-17 характеризуется системой сквозных каналов диаметром 17 nm. Доля SiO_2 -заполнения матрицы равна 50%. Кристаллиты Ag_2S образуют в стекле ПС-17 сетку Ag_2S -нитей. Типичный размер образцов стекла ПС-17 составлял 10x10x1 mm. Синтез кристаллов Ag_2S в каналах пластин ПС-17 выполнялся методом «пошагового» наращивания. Для синтеза использовались хлориды или нитраты серебра с

последующей их обработкой в парах сероводорода и химическим удалением образующейся кислоты.

Импедансметрия выполнялась на спектрометре «Concept 81» фирмы Novoscontrol Technologies с анализатором «Alpha-Beta Impedance Analyzer». Образец ПС-17 + Ag_2S находился в ячейке диэлектрического спектрометра между электродами диаметром 15 мм. Электрическая емкость пустой ячейки равна $C_0 = 1,7$ пФ. Измерялись амплитуда I_0 тока и разность фаз φ колебаний между синусоидальным напряжением $U(t)$ ($U_0 = 1$ В) и протекающим сквозь образец током $\hat{I}^*(t)$. Анализатор преобразовывал данные в частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и параметры диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ (i - мнимая единица). ДС $\text{tg}\delta(f)$, $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$ были исследованы в интервале 10^1 Гц ÷ 10^6 Гц. Температура образца ПС-17 изменялась в интервале $0 \div 250$ °С с шагом 10 °С.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены частотные зависимости $\text{tg}\delta(f)$, полученные при температурах в диапазоне от 0 до 100°С для образцов ПС с порами, заполненными водой (контрольные эксперименты). Частотные зависимости $\text{tg}\delta(f)$ и Коул-Коул-диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$, полученные при температурах T в диапазоне от 0 до 200°С для образцов нанопористого стекла (НПС) с порами, заполненными Ag_2S представлены на рис. 2.

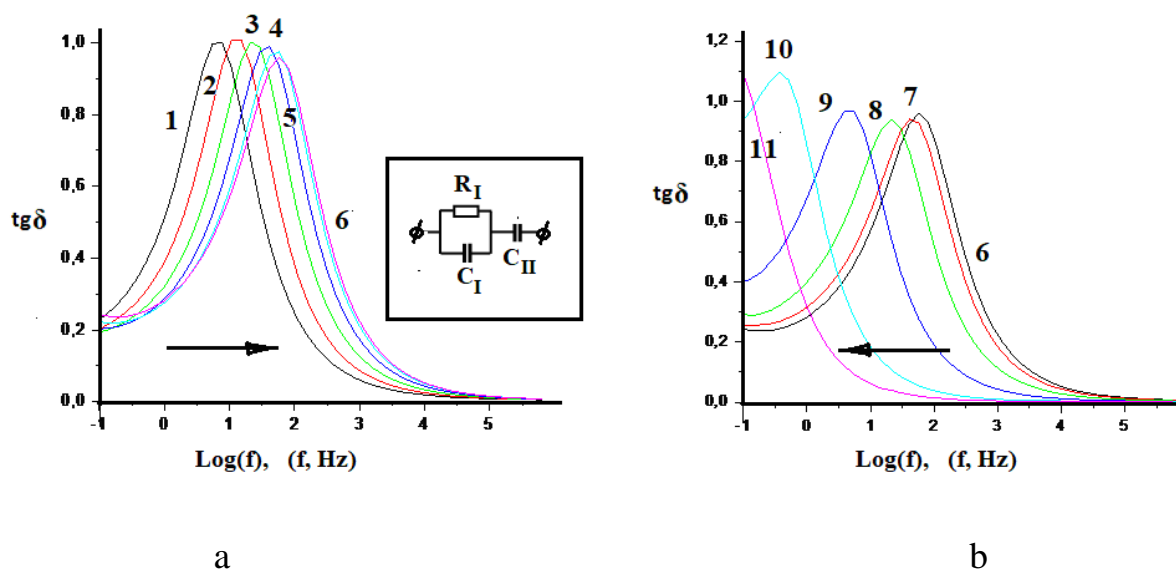


Рис.1. Частотные зависимости $\text{tg}\delta(f)$, полученные при температурах в диапазоне от 0 до 100°С для образцов ПС с порами, заполненными водой. С ростом T изначально наблюдается движение максимума $\text{tg}\delta$ в сторону высоких частот (стрелка вправо на рис.1, а), по достижении $T > 50$ °С - в сторону низких частот- (стрелка влево на рис.1, б). $T = 0^\circ\text{C}$ (1), 10°C (2), 20°C (3), 30°C (4), 40°C (5), 50°C (6), 60°C (7), 70°C (8), 80°C (9), 90°C (10), 100°C (11).

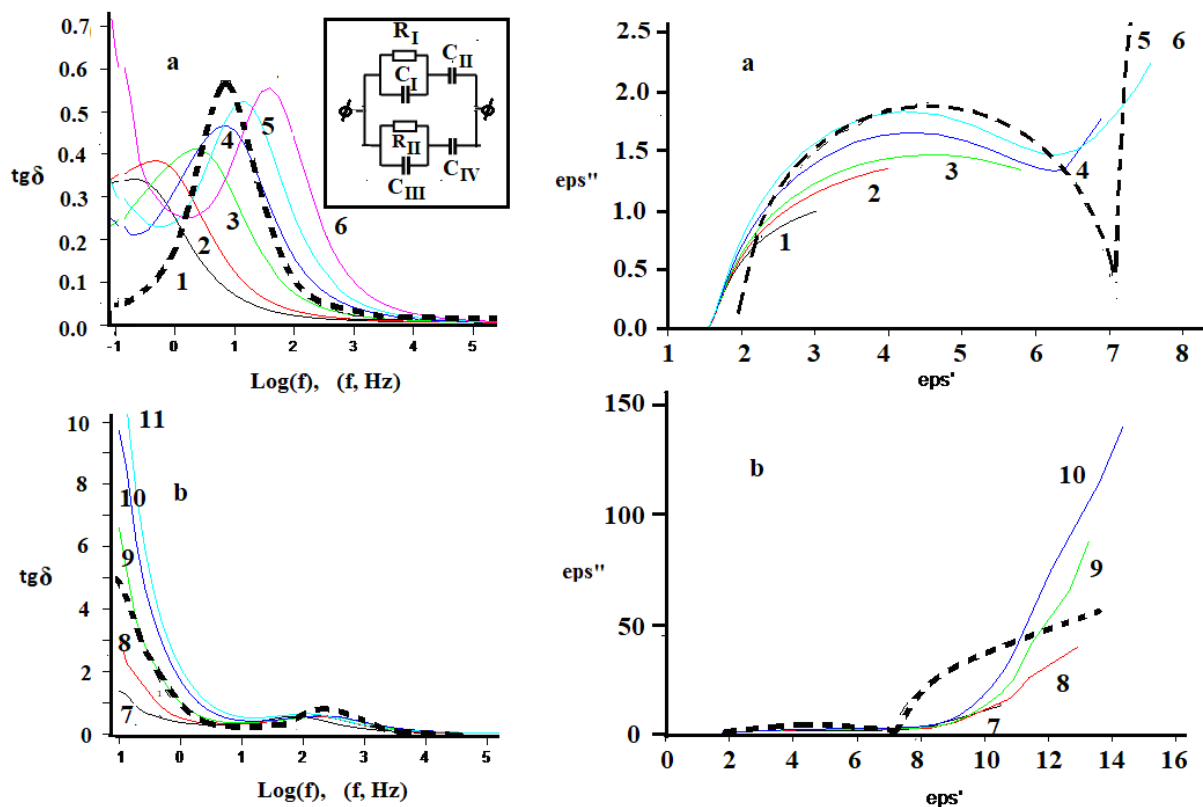


Рис. 2. Частотные зависимости $\text{tg}\delta(f)$ и Коул-Коул-диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$, полученные при температурах T в диапазоне от 0 до 200°C для образцов НПС с порами, заполненными Ag_2S . С ростом T сначала наблюдается движение одного максимума $\text{tg}\delta$ в сторону высоких частот (кривые 1-6 – а), затем при $T > 100^\circ\text{C}$ в области низких частот появляется второй максимум $\text{tg}\delta$ (кривые 7-11 – б). С ростом T также формируется полуокружность в области высоких частот (кривые 1-6 – а), затем при $T > 100^\circ\text{C}$ появляется вторая полуокружность в области низких частот (кривые 7-10 – б). $T = 0^\circ\text{C}$ (1), 20°C (2), 40°C (3), 60°C (4), 80°C (5), 100°C (6), 120°C (7), 140°C (8), 160°C (9), 180°C (10), 200°C (11).

Пунктирные кривые – результаты расчета: а – $C_I = 2\text{pF}$, $C_{II} = 10\text{pF}$, $R_I = 2 \cdot 10^9 \Omega$, $C_{III} = 2\text{pF}$, $C_{IV} = 800\text{pF}$, $R_{II} = 2 \cdot 10^{12} \Omega$ (пунктирные кривые соответствует кривым 4 при $T = 60^\circ\text{C}$); б - $C_I = 2\text{pF}$, $C_{II} = 10\text{pF}$, $R_I = 10^8 \Omega$, $C_{III} = 2\text{pF}$, $C_{IV} = 800\text{pF}$, $R_{II} = 2 \cdot 10^{10} \Omega$ (пунктирные кривые соответствует кривым 9 при $T = 160^\circ\text{C}$).

Интерпретация результатов контрольных экспериментов

Электропроводность жидкой дистиллированной воды на низкочастотном переменном токе определяется смещением ионов кислорода и водорода под действием внешнего электрического поля в пределах гидратных оболочек ионов кислорода. С ростом температуры подвижность ионов увеличивается ввиду термического разрыхления и постепенного разрушения пространственных гидратных оболочек, сформированных на базе водородных связей. Этим определяется термическое уменьшение низкочастотного омического сопротивления R_I образца, определяемое ростом тока дрейфа ионов. При достижении

температуры 50°C разрушение пространственной структуры оболочек полностью заканчивается, и остаются лишь плоские структуры, целостность которых также обеспечивается водородными связями, но которые, тем не менее, не препятствуют началу процесса испарения воды из пор за счет ухода быстродвижущихся ионов.

Конкуренция описанных противоположно действующих факторов обеспечивает в нашем случае минимум функции $R_1(T)$ на 50°C . С ростом температуры выше 50°C вода интенсивно испаряется (в системе совершается ФП первого рода), причем ее количество в порах быстро уменьшается с нагревом вплоть до полного исчезновения. Поэтому при $T > 50^{\circ}\text{C}$ наблюдается существенный температурный рост сопротивления R_1 образца ПС+ H_2O и сдвиг максимума $\text{tg}\delta$ в сторону низких частот, определяемый ростом постоянной времени $\tau = RC$ ($C \approx \text{Const}$).

Интерпретация результатов экспериментов по ДС с обезвоженными образцами ПС с порами, заполненными монокристаллитами Ag_2S

Электропроводность полупроводниковой фазы Ag_2S носит электронный характер, увеличиваясь с ростом температуры. Этим объясняется монотонное смещение «электронного» максимума $\text{tg}\delta$ в сторону высоких частот с последующим прекращением смещения при высоких температурах ($160\text{-}250^{\circ}\text{C}$). Это означает, что происходит постепенное уменьшение сопротивления R_1 нанокристаллитов, заполняющих поры, поскольку электроемкость, как указывалось, меняется мало. Однако с ростом температуры при $T = T_c$ происходит суперионный ФП: кристаллическая модификация $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ переходит в модификацию $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. При этом возникает «жидкая» фракция ионов серебра, и суммарная проводимость приобретает в основном ионный характер, что дополнительно уменьшает сопротивление образца и тем самым многократно увеличивает величину $\text{tg}\delta$ на низких частотах. Естественно также ожидать того, что данный ФП будет обладать температурным гистерезисом. Поэтому нами регистрировались ДС как при увеличении температуры, так и при ее уменьшении. ФП происходит в температурной области $160\text{-}220^{\circ}\text{C}$, то есть представляет собой суперионный переход $\alpha \rightarrow \beta$, а его свойства в основном определяются ионной, а не электронной проводимостью образца. Это обусловлено изменением структуры кристаллической решетки с одновременным появлением в решетке жидкой фазы ионов серебра, что для «расплавляющейся» компоненты кристаллической структуры представляет собой ФП типа «порядок-беспорядок», при котором неупорядоченная фаза всегда лежит по

температуре выше упорядоченной. Укажем, что для этого типа перехода характерен широкий температурный гистерезис.

Обсуждение

Сульфид серебра совершает суперионный ФП из моноклинной α -модификации в кубическую β -модификацию при температуре $T_c=176^\circ\text{C}$. При нагреве происходит термический разрыв связей октакоординированных ионов серебра (окта-Ag) с ионами серы. Связи ионов тетра-Ag-S при этом сохраняются ввиду большей их энергетической прочности. Из-за разрыва связей ионы окта-Ag могут двигаться по решетке как жидкость большой вязкости. При достижении критической плотности разорванных окта-Ag-S-связей решетка меняет свою симметрию с моноклинной на кубическую, то есть совершается структурный ФП. Сама решетка остается стабильной за счет сохраненных тетра-Ag-S- σ -связей.

Низкотемпературная (моноклинная) фаза является прямозонным полупроводником с $E_g=0,9$ eV. Энергия $k_B T$ при $T_c=176^\circ\text{C}$ равна 40 meV. Тем не менее, заброс электронов через $E_g=0,9$ eV с разрывом окта-связей эффективен. Отсюда следует, что перед структурным ФП происходит постепенное корреляционное уменьшение E_g . Это соответствует концепции, согласно которой протяженный по температуре электронный корреляционный переход Мотта инициирует структурный ФП (в случае Ag_2S - суперионный). Кроме электронного, имеет место протяженный по температуре ионный ФП типа «порядок-беспорядок». Он описывается в рамках идеи, согласно которой при 110°C начинается разрыв связей окта – подрешетки Ag_2S , причем концентрация разорванных связей достигает критического значения при $160-170^\circ\text{C}$, что приводит к совершению структурного α - β ФП.

Заключение

Таким образом, в результате выполнения указанного исследования студенты, во-первых, изучают комплексный механизм совершения ФП, при котором имеют место три типа фазовых превращений:

- в предкритической температурной области совершается протяженный по температуре корреляционный электронный переход Мотта;

- в предкритической температурной области одновременно с этим совершается протяженный по температуре ионный ФП типа «порядок-беспорядок» в окта-подрешетке Ag_2S ;

- при достижении критической температуры T_c совершается структурный суперионный ФП из α -фазы в β -фазу.

И во-вторых, студенты приобретают исследовательские навыки, необходимые для их дальнейшей профессиональной деятельности.