

## REFERENCES

1. Novikov Ju. N., Gricenko V. A., Nasyrov K. A. Mnogofononnyj mehanizm ionizacii lovushek v  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : jeksperiment i chislennoe modelirovanie // Pis'ma v ZhJETF. 2009. T. 89. № 10. S. 599–602.
2. Perevalov T. V., Shaposhnikov A. V., Gricenko V. A., Vong H., Han Zh. H., Kim hH.V. Elektronnaja struktura  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : ab initio modelirovanie i sravnenie s eksperimentom // Pis'ma v ZHJETF. 2007. T. 85. № 3. S. 197–201.
3. Tuma F. A. Elektricheski-aktivnye defekty v nanokristallicheskih plenkah perehodnym materialov: // Avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. M., 2007. 19 s.
4. Ahmed Farag I. S., Battisha I. K., El-Rafaay M. M. Study of dielectric properties of  $\alpha$ -alumina doped with MnO, CdO and MoO // Indian Journal of Pure & Applied Physics. 2005. № 43. P. 446–458.
5. Choong-Ki Lee, Eunae Cho, Hyo-Sug Lee, Kwang Soo Seol, and Seungwu Han. Comparative study of electronic structures and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods // Physical review. 2007. № 76. P. 1–7.
6. Robertson J. High dielectric constant oxides // Eur. Phys J. Appl. 2004. № 28. P. 265–291.
7. Yakovleva N. M., Anicai L., Yakovlev A. N., Dima L., Khanina E. Ya., and Chupakhina E. A. Structure and Properties of Anodic Aluminum Oxide Films Produced in  $\text{HNO}_3$  Solutions // Inorganic Materials. 2003. №1 (39). P. 50–56.

*И. О. Попова, Н. Ю. Гуния*

### ТЕРМОИМПЕДАНСМЕТРИЯ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОЛУПРОВОДНИК—СУПЕРИОННЫЙ ПРОВОДНИК В ПЛЕНКАХ ЙОДИДА СЕРЕБРА

*Представлены результаты исследования тонких (около 160 нм) поликристаллических пленок AgI, демонстрирующие возможности метода термоимпедансметрии для разделения электронного и ионного вкладов в электрическую проводимость ионных проводников, обладающих фазовым переходом полупроводник—суперионик.*

**Ключевые слова:** суперионные проводники, йодид серебра, фазовый переход.

*I. Popova, N. Gunia*

### THERMOIMPEDANSMETRY OF PARAMETERS OF THE SEMICONDUCTOR-SUPERIONIC CONDUCTOR PHASE TRANSITION IN SILVER IODIDE FILMS

*The results of thermoimpedansmetry investigations of polycrystalline AgI thin films are presented. These results show good possibilities for the separation of both electron and ion contributions to the electrical conductivity of ionic conductors.*

**Keywords:** superionic conductors, silver iodide, phase transition.

Решение проблемы разделения электронного и ионного вкладов в электрическую проводимость ионных проводников остается актуальным по настоящее время несмотря на значительные усилия, прилагаемые в данном направлении. Особенно остро эта проблема встает при исследованиях фазовых превращений в суперионных проводниках вследствие больших скачкообразных изменений проводимости при фазовых переходах.

В настоящей работе объектами исследования являлись пленки йодида серебра, в которых наряду со скачком электронной проводимости имеет место также и скачок ионной проводимости, связанный с разупорядочением структуры, в которой атомы серебра могут занимать не одно фиксированное в элементарной ячейке положение, а нескольких таких положений, и легко мигрировать между ними [6].

Хорошо известно [1], что в пленках AgI при фазовом переходе при температуре 150 °С из полупроводниковой  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу с высокой проводимостью по ионам серебра суммарная проводимость возрастает как минимум на два порядка, однако в отношении численного значения соотношения вкладов электронного и ионного скачков при таком переходе единое мнение отсутствует [8; 9]. Разброс мнений обусловлен различными значениями электрических параметров пленок AgI, выращенных различными способами и получаемых с помощью различных измерительных методик.

Вследствие большой разницы масс ионов серебра и электронов можно надеяться на успех в экспериментальном исследовании таких различий при изучении частотной зависимости параметров фазового перехода в суперионное состояние. В этом отношении, как показывает опыт, перспективен емкостный метод исследования перколяционных свойств пленок суперионных материалов на мегагерцевых частотах при температурах, соответствующих области термического фазового перехода. Причем наиболее чувствительным в этом отношении параметром является фазовый сдвиг между колебаниями входного напряжения, приложенного ко всей измерительной ячейке в целом, и напряжения, снимаемого с образца пленки AgI. Дело в том, что, вследствие резко различающихся инерционностей электронного и ионного вкладов в скачок диэлектрической проницаемости материала при фазовом превращении, запаздывание по фазе упомянутых колебаний должно сильно зависеть от частоты регистрации, если только частота выбрана вблизи характерных температурных изменений свойств материала.

Предварительные исследования показали, что для уверенной регистрации изменений параметров перехода следует выбрать диапазон частот 0,5–10 МГц. При этом, поскольку характерные скачки фазовой задержки при переходе полупроводник — суперионный проводник не превышают 0,6 градуса дуги, то есть 0,01 радиана, требуется применение специальных методов шумоподавления для повышения отношения сигнал/шум.

Использованная нами термоимпедансметрическая установка [3] позволяла регистрировать фазовые сдвиги на уровне 0,001 радиана с отношением сигнал/шум не менее 100. Главная особенность установки состояла в том, что напряжение высокочастотного генератора подавалось на измерительную ячейку, представлявшую собой последовательно соединенные исследуемый образец и специально регулируемый эталонный резистор. Переменные напряжения с генератора и образца подавались на два различных входа высокоточного фазометра ФК2-13. Разность фаз между колебаниями опорного напряжения с генератора и колебаниями измеряемого напряжения с образца формировалась на выходе фазометра и скачкообразно изменялась при достижении температуры перехода материала в состояние суперионного проводника. Сигнал разности фаз между колебаниями этих напряжений подавался на USB-порт персонального компьютера через специальный АЦП и одновременно с целью документирования регистрировался на ленте стандартного двухкоординатного самописца, позволявшего непосредственно фиксировать замкнутые петли термического гистерезиса. Линейное во времени изменение температуры осуществлялось со скоростью 1,5 °С в минуту в диапазоне от 100 °С до 200 °С.

Тонкопленочные образцы йодида серебра синтезировались методом термического йодирования (при 300 °С) предварительно напыленного на стеклянную подложку слоя метал-

лического серебра толщиной 180 нм и площадью около 1 см<sup>2</sup>. В качестве электродов использовались слои металлического серебра, а также электроды, изготовленные из мелкодисперсного угля (аквадаг). Использовалась двухзондовая планарная методика измерений, причем длина электродов составляла 3 мм, расстояние между электродами — 1 мм.

Переходя к результатам измерений, следует сказать, что от частоты зависят параметры петли термического гистерезиса вышеупомянутой разности фаз при изменении температуры в области фазового перехода, а именно — ее положение на шкале температур, а также ширина и форма нагревной и охлаждающей ветвей петли гистерезиса.

На рис. 1 представлены петли фазовой задержки термического гистерезиса пленки AgI толщиной 160 нм, зарегистрированные на частотах 3,8 МГц и 5 МГц. Первое, что обращает на себя внимание, — это то, что на двух указанных частотах фазовый сдвиг имеет противоположные знаки. Укажем, что смена знака фазовой задержки происходит на частоте 4 МГц. Следует сказать также, что при приближении частоты регистрации к частоте смены знака разности фаз амплитуда термического фазового скачка уменьшается, достигая нулевого значения на частоте смены знака и увеличиваясь после этого в противоположную сторону.

Помимо этого, наблюдается частотная трансформация формы петель термического гистерезиса, проявляющаяся в появлении при высоких частотах (выше частоты смены знака разности фаз) на охлаждающей ветви петли двух сильно различающихся своим температурным ходом участков (рис. 1).

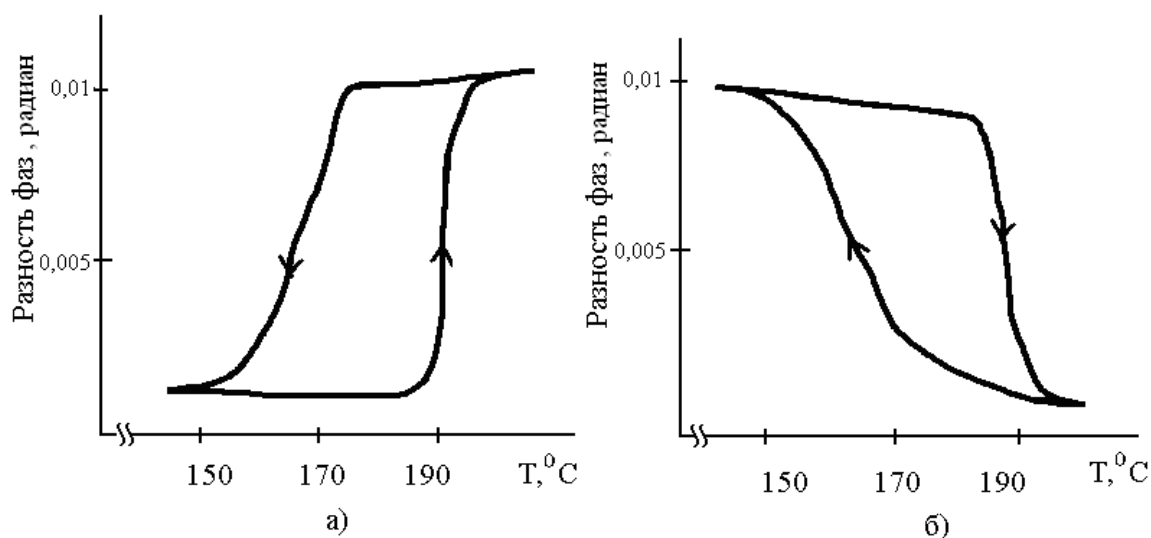


Рис. 1. Типичная петля термического гистерезиса разности фаз для пленок йодида серебра при частоте регистрируемого сигнала: а — 5 МГц, б — 3,8 МГц

Для детального исследования частотной зависимости параметров, определяющих форму петли термического гистерезиса импеданса, применялся метод аппроксимации нагревной и охлаждающей ветвей каждой петли двумя интегральными гауссианами вида:

$$\varphi(T) = A \int_{-\infty}^T e^{-\frac{(T-T_{C1})^2}{\Delta T_1^2}} dT + B \int_{-\infty}^T e^{-\frac{(T-T_{C2})^2}{\Delta T_2^2}} dT,$$

где  $A$  и  $B$  — коэффициенты, определяемые при аппроксимации,  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  — температуры максимумов распределений числа зерен поликристаллической пленки по их температурам перехода в состояние суперионного проводника,  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$  — полуширины данных распределений. Процесс аппроксимации осуществлялся посредством программы Origin 6.0.

Необходимость аппроксимации каждой из ветвей петли двумя интегральными гауссианами определялась тем, что изображения петель (рис. 1) ясно демонстрируют сложную форму как нагревной, так и охлаждающей ветвей, состоящих из, по крайней мере, двух резко различающихся своим температурным ходом участков.

Типичные частотные зависимости термического положения максимумов гауссиан для нагревной и охлаждающей ветвей петель, а также частотные зависимости полуширин гауссиан, характеризующих протяженность ветвей по температуре, представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Отметим, что при использованной нами аппроксимации учитывалось только распределение элементарных петель гистерезиса по их ширинам (мы предполагали, что каждому кристаллиту пленки соответствует своя ширина элементарной петли, определяемая, согласно мартенситной модели [5] фазового перехода, размерами этого кристаллита).

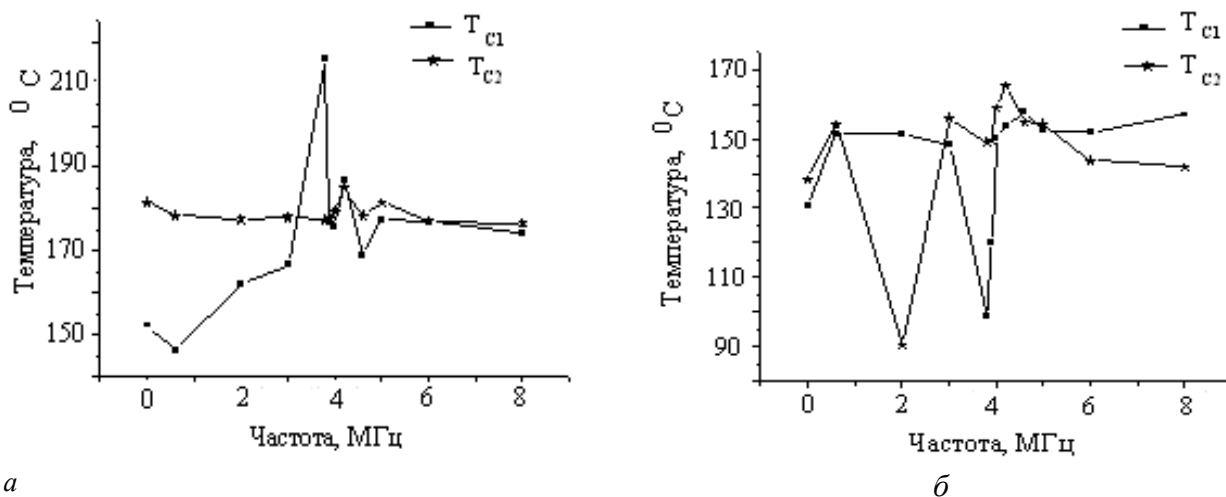


Рис. 2. Частотная зависимость положений максимумов гауссиан: а — для нагревной и б — для охлаждающей ветвей термических петель гистерезиса разности фаз пленок йодида серебра

Отметим, что частотные зависимости термического положения максимумов и полуширин гауссиан имеют особенности в том же частотном диапазоне, в котором происходит смена знака фазового сдвига.

Отмеченные выше особенности поведения изучаемых материалов при термическом фазовом переходе из полупроводникового в суперионное состояние могут быть объяснены в рамках следующих феноменологических представлений.

Поскольку йодирование проводилось с поверхности зерен, все они в той или иной степени оказывались покрытыми тончайшим слоем кристаллического йода, обладающего проводимостью, гораздо более низкой, чем проводимость исследуемого нами AgI в суперионном состоянии и обладающего свойствами блокирующего электрода при напылении контакта. Таким образом, проводимость материала на постоянном токе приближалась к проводимости чрезвычайно широкозонного полупроводника, в сущности, — изолятора. Это было одной из причин использования нами переменного тока для регистрации суперионного фазового перехода.

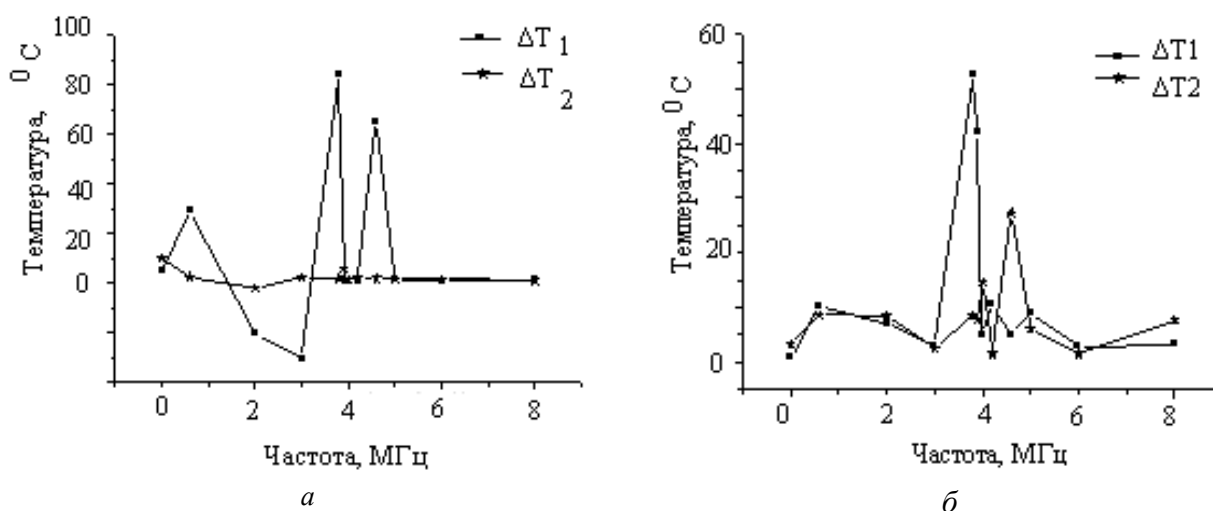


Рис. 3. Частотная зависимость полуширин гауссиан, характеризующих протяженность ветвей по температуре, для: *a* — нагревной и *б* — охладительной ветвей термических петель гистерезиса разности фаз пленок йодида серебра

По мере роста температуры отдельные кристаллиты переходят в состояние супер-ионного проводника при различных температурах, обусловленных различием для разных зерен отступлений от температуры равновесия фаз в них, необходимых для совершения перехода [5; 9]. Можно предположить, что эти различия обусловлены вариациями размеров кристаллитов, распределенных, как показывают АФМ-исследования, в довольно широком интервале [5]. Кроме того, на величину отступления, необходимого для совершения перехода, оказывает влияние степень адгезии кристаллитов AgI к подложке, которая также сильно колеблется вдоль поверхности пленки, причем случайным образом.

Все это приводит к термическому росту проводимости всей массы кристаллитов, слагающих пленку, по специальному перколяционному закону, хорошо изученному для случая проводимости на постоянном токе [4]. При этом расположение зерен в одной плоскости на поверхности подложки соответствует простейшему случаю двумерной перколяции, если каждое зерно имеет проводящий контакт лишь с четырьмя ближайшими соседями и все зерна совершают одинаковый скачок проводимости при фазовом превращении.

Из сказанного становится ясно, что даже в этом простейшем случае имеют место два фазовых перехода, один из которых является переходом из низкопроводящего полупроводникового в высокопроводящее супер-ионное состояние в каждом зерне. Другой чисто геометрический фазовый переход представляет собой скачкообразный переход всей массы зерен пленки в высокопроводящее состояние при образовании бесконечного проводящего кластера и обозначается как перколяционный фазовый переход. Описанный случай представляет собой случай квадратной перколяционной решетки с числом измерений, равным половине числа контактов каждого зерна. Кубическая трехмерная решетка с шестью ближайшими соседями каждого зерна являет собой случай трехмерной перколяционной системы. Искусственное увеличение числа контактов каждого зерна может соответствовать многомерной гиперрешетке, перколяционные свойства которой изучены слабо.

В случае регистрации проводимости на переменном токе каждое зерно, представляя собой емкостное сопротивление, в принципе имеет контакт с бесконечным числом зерен, то есть система приобретает свойства бесконечномерной перколяционной гиперрешетки

со случайной величиной проводимости ее узлов и связей и постепенно убывающей в среднем проводимостью связей каждого зерна по мере удаления от данного зерна. Свойства такой решетки почти не изучены, особенно в варианте наличия дополнительного распределения зерен по размерам и температурам суперионных фазовых переходов в них. Детальное изучение соотношения экспериментальных проявлений обоих фазовых переходов в них является задачей ближайшего времени.

Наиболее вероятное объяснение смены знака скачка фазовой задержки сводится к утверждению, что электронный (от отрицательно заряженных электронов) и ионный (от положительно заряженных ионов серебра) вклады в скачок проводимости на переменном токе, будучи противоположными по знаку, конкурируют между собой. Инерционность ионного вклада в проводимость приводит к его падению с ростом частоты (для электронной части проводимости этого не происходит), что и вызывает смену знака суммарной фазовой задержки вследствие частотного ослабления одного из конкурирующих факторов.

Физической причиной изучаемого фазового перехода является термическое перестроение структуры кристаллической решетки при достижении  $T_C$ , сопровождающееся возникновением большого числа свободных позиций для подвижных ионов серебра. При этом создается возможность для почти свободного электродиффундирования ионов серебра через кристаллическую решетку [1; 2].

В случае сульфида серебра первичным процессом [7], инициирующим фазовый переход в суперионное состояние, по-видимому, могут выступать два фактора: взаимодействие между собой вакансий и взаимодействие диполей «междоузельный ион серебра — вакансия», которые приводят к уменьшению «энергии выхода» иона серебра. Аналогичная ситуация, вероятно, реализуется и в йодиде серебра, где подвижные ионы серебра могут занимать несколько положений в элементарной ячейке и легко мигрировать между ними и, следовательно, по всей кристаллической решётке матрицы. В целом движение ионов серебра проводимости в кристалле является сложным и сочетает в себе колебания ионов в потенциальных ямах и диффузионные перескоки из одного положения равновесия в другое [2].

Очевидно, что изменение кристаллической структуры материала при суперионном переходе приводит, помимо прочего, к изменению его электронной структуры и тем самым должно сопровождаться скачкообразным изменением электронной части проводимости [7]. Выявление соотношения величин электронной и ионной составляющих проводимости, равно как и само доказательство сильного изменения этого соотношения при суперионном фазовом переходе, является важной задачей для исследователей. Некоторые возможности ее решения могут быть реализованы при изучении термических петель гистерезиса фазовой задержки.

Результаты наших экспериментов показали, что при частоте 4 МГц происходит смена соотношения электронной и ионной частей проводимости при их конкурировании в общей проводимости. Кроме того, наши дополнительные исследования такого суперионного проводника, как  $Ag_2S$ , формируют ясное впечатление того, что в пленках сульфида серебра после их перехода в суперионное состояние преимущественную роль в общей проводимости продолжают играть, в отличие от йодида серебра, электроны, а не ионы, хотя вклад последних в общую проводимость также существенно возрастает. В то же время в йодиде серебра в суперионном состоянии преимущество во вкладе в общую проводимость остается за ионами.

Исходя из того соображения, что скачок концентрации электронов при фазовом переходе должен быть связан со скачком ширины щели в электронном спектре йодида и суль-

фида серебра, можно предположить, что положение на температурной шкале средин элементарных петель гистерезиса отдельных кристаллитов пленки определяется через эту концентрацию электронной частью импеданса. Дополнительный разброс температурного положения средин может возникать благодаря разбросу концентрации доноров в отдельных кристаллитах из-за разброса степени дефектности зерен по стехиометрии. Этот эффект способен приводить к некоторому разбросу ширины электронной энергетической щели благодаря корреляционным эффектам (которые, правда, здесь не очень велики) и вносить дополнительный вклад в суммарную протяженность ветвей петли [5; 7].

В то же время разумно полагать, что ширины элементарных петель определяются ионной частью проводимости, так как энергия делокализации ионов при «расплавлении» подрешетки серебра зависит от размеров кристаллита из-за вмешательства энергии поверхностного натяжения в общую энергетику процесса.

Отсюда следует, что на тех частотах, на которых температурная протяженность петель определяется одним из этих факторов, температурная протяженность области формирования бесконечного перколяционного кластера проводимости должна быть заведомо меньшей по ширине по сравнению с областью на критической частоте, на которой оба фактора представлены в равной мере, что мы и наблюдаем на опыте.

Согласно термодинамическому принципу равномерного распределения энергии по степеням свободы, при регистрации термического гистерезиса фазовой задержки на критической частоте центр тяжести нагревной и охлаждающей ветвей петли должен занимать наивысшее по температуре положение по сравнению с его положением на других частотах, поскольку энергия для совершения фазового превращения поставляется в систему за счет нагрева, то есть за счет КТ. Это мы также наблюдаем на опыте.

Отсюда следует, что наши результаты свидетельствуют о возможности разделения электронной и ионной составляющей проводимости, об установлении возможности независимого управления положениями и ширинами элементарных петель электронной и ионной составляющих фазового перехода соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Суперионная проводимость твердых тел. М., 1987.
2. Иванов-Шич А. К. Компьютерное моделирование суперионных проводников. II. Катионные проводники: Обзор // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 318–331.
3. Ильинский А. В., Иванова Н. Е., Шадрин Е. Б., Юткина Н. Л. Патент № МПК 7G 01 N 27/02, А 61 В 5/05 «Устройство для определения электрических параметров твердых и жидких сред».
4. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах / Пер. с англ., 2-е изд. Т. 1–2, М., 1982.
5. Попова И. О., Ханин С. Д., Шадрин Е. Б. Современные представления о физике фазового перехода «металл—проводник» в оксидах и халькогенидах переходных металлов и возможности его применения // Известия РГПУ. 2005. Т. 5. № 13. С. 128–136.
6. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А. М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия, 1983.
7. Barman S. R., Shanthi N., Shukla A. K., Sama D. D. Order-disorder and electronic transitions in  $\text{Ag}_{2+\sigma}\text{S}$  single crystals, studied by photoemission spectroscopy // Phys. Rev. B. 1995. V. 53. № 7. P. 3746–3751.
8. Phillips J. C. The microdomain hypothesis and dual phases in solid electrolytes // Electrochimica Acta. 1977. V. 22. P. 709–712.
9. Kobayashi M. Electronic structure of superionic conductors // Physics of Solid State Ionics. 2006. P. 1–15.

REFERENCES

1. Gurevich Ju. Ja., Harkatsc Ju. I. Superionnaja provodimost' tverdyh tel. M., 1987.
2. Ivanov-Shic A. K. Komp'juternoe modelirovanie superionnyh provodnikov. II. Kationnye provodniki: Obzor // Kristallografija, 2007. T. 52. № 2. S. 318–331.
3. Il'inskij A. V., Ivanova N. E., Shadrin E. B., Jutkina N. L. Patent № MPK 7G 01 N 27/02, A 61 V 5/05 «Ustrojstvo dlja opredelenija jelektricheskikh parametrov tverdyh i zhidkih sred».
4. Mott N., Djevis JE. JElektronnye processy v nekristallicheskih vewestvah, per. s angl., 2 izd. T. 1–2. M., 1982.
5. Popova I. O., Hanin S. D., Shadrin E. B. Sovremennye predstavlenija o fizike fazovogo perehoda «metall-provodnik» v oksidah i hal'kogenidah perehodnyh metallov i vozmozhnosti ego primenenija // Zhurnal Izvestija RGPU. 2005. T. 5. № 13. S. 128–136.
6. Fizicheskij jenciklopedicheskij slovar' / Gl. red. A. M. Prohorov. M.: Sovetskaja entsiklopedija, 1983.
7. Barman S. R., Shanthi N., Shukla A. K., Sama D. D. Order-disorder and electronic transitions in  $\text{Ag}_{2+\sigma}\text{S}$  single crystals, studied by photoemission spectroscopy // Phys. Rev. B. 1995. V. 53. № 7. P. 3746–3751.
8. Phillips J. C. The microdomain hypothesis and dual phases in solid electrolytes // Electrochimica Acta. 1977. V. 22. P. 709–712.
9. Kobayashi M. Electronic structure of superionic conductors // Physics of Solid State Ionics. 2006. P. 1–15.

*P. Seregin, A. Dashina, A. Nikolaeva, T.Rabchanova*

**A STUDY OF IRON IMPURITY ATOMS IN GaAs AND GaP APPLYING THE METHOD OF EMISSION MÖSSBAUER SPECTROSCOPY**

*Mössbauer emission spectroscopy of the  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ) isotope is used to find the dependence of the charge state of Fe impurity atoms in GaAs and GaP on the Fermi level position in the band gap. The iron atoms substitute gallium atoms and have a tetrahedral surrounding. The electron configuration for a neutral state of these centres  $\text{Fe}^0$  is  $3d^5 4s^{0.52} p^{1.56}$  (in GaAs) or  $3d^5 4s^{0.79} p^{2.37}$  (in GaP), while in the ionized state the population of the 3d shell of iron is increased ( $3d^6$ ). A value  $E_{\text{Fe}} - E_{\text{Co}} = -(0,016 \pm 0,003) \text{ eV}$  has been obtained for GaAs and  $E_{\text{Fe}} - E_{\text{Co}} = -(0,035 \pm 0,003) \text{ eV}$  for GaP. The process of fast electron exchange via the valence band between the  $\text{Fe}^0$  and  $\text{Fe}^-$  centres at 295 K is observed in slightly overcompensated GaAs and GaP.*

**Keywords:** impurity atoms, electron exchange, Mössbauer emission spectroscopy.

*П. П. Серегин, А. Ю. Дашина,  
А. В. Николаева, Т. Ю. Рабчанова*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В GaAs И GaP МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия использована для обнаружения зависимости зарядового состояния примесных атомов Fe в GaAs и GaP от положения уровня Ферми в запрещенной зоне. Атомы железа замещают атомы галлия и имеют тетраэдрическое окружение. Электронная конфигурация нейтрального состояния центров  $\text{Fe}^0$   $3d^5 4s^{0.52} p^{1.56}$  (в GaAs) или  $3d^5 4s^{0.79} p^{2.37}$  (в GaP), тогда как в ионизованном состоянии засе-