

А. Е. Лукин, Е. Н. Иванова, С. В. Панькова, В. Г. Соловьев, В. Л. Вейсман

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ИОДИДА СЕРЕБРА В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ ОПАЛА

Наноккомпозит AgI/опал получен путем введения наночастиц иодида серебра в матрицу опала. Измерены температурные и частотные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости образцов AgI/опал. Обсуждаются размерные эффекты в регулярных пористых матричных наноккомпозиционных материалах.

Ключевые слова: *суперионная проводимость, иодид серебра, матрица опала, наноккомпозиты.*

Введение

В физике твердого тела иодид серебра (AgI) давно и хорошо известен как модельное суперионное соединение [1–9]. При комнатной температуре AgI представляет собой смесь двух плохо проводящих фаз: $\beta - AgI$ со структурой вюрцита и $\gamma - AgI$ со структурой цинковой обманки. Обе эти низкотемпературные фазы при температуре $T_0 \approx 420 K$ переходят в суперионную $\alpha -$ фазу, которая сохраняется вплоть до температуры плавления ($T_m \approx 830 K$). В этой высокотемпературной фазе ($\alpha - AgI$) анионы серебра образуют объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, на каждую элементарную ячейку которой должно приходиться по два аниона I^- и по два катиона Ag^+ , имеющих гораздо меньший радиус. При этом катионы серебра в каждой элементарной ячейке могут статистически распределяться по 42 позициям трех различных типов (Рис. 1) и обладают большой подвижностью. Таким образом, структуру $\alpha - AgI$ можно представить себе как жёсткую подрешетку йода, погруженную в катионную «жидкость».

В последние десятилетия суперионный проводник AgI интенсивно изучался также в условиях ограниченной геометрии. В работах [10–12] обнаружены гигантский рост действительной части низкочастотной диэлектрической проницаемости и значительное (до 100 К) уширение области фазового перехода «плавление — отвердевание» ультрадисперсного иодида серебра, а также других ионных соединений, введенных в полости опаловых матриц. Обнаружению новых размерных эффектов в наноструктурах на основе AgI и разработке суперионных переключателей и ячеек памяти, функционирующих при пониженных температурах, были посвящены исследования наночастиц [13–16, 28], нанопроволок [17, 18], нанопластин [19, 20] и тонких пленок [21–23] иодида серебра.

В настоящей работе наноккомпозит AgI/опал получен путем введения наночастиц иодида серебра в регулярную пористую диэлектрическую матрицу опала по методу В. Н. Богомолова [24–26]. При этом в отличие от работ [13, 14], авторы которых получали наночастицы иодида серебра в молекулярных ситах MCM-41 и SBA-15, пористых стеклах и опалах посредством химического синтеза, мы вводили вещество — «гость» в поры матрицы — «хозяина» из расплава AgI.

Упорядоченная гранцентрированная кубическая (ГЦК) структура матрицы опала [27] образована плотно упакованными глобулами из SiO_2 , радиус которых $r \approx 100$ нм. В этой ГЦК структуре присутствуют октаэдрические и тетраэдрические полости с эффективными

радиусами $r_1 = r(\sqrt{2} - 1) \approx 0,41r$ и

$$r_2 = r(\sqrt{3/2} - 1) \approx 0,225r$$

соответственно, а также каналы с эффективным радиусом

$$r_3 = r(2\sqrt{3}/3 - 1) \approx 0,155r$$

Некоторые типы «открытых» (фрактальных) структур могут обладать также пористостью φ_m более высокого порядка ($m \geq 1$):

$$\varphi_m = (1 - \rho)(1 + \rho + \dots + \rho^{m-1}) = 1 - \rho^m, \quad (1)$$

где $\rho = \pi\sqrt{2}/6 \approx 0,74$ – коэффициент заполнения плотно упакованной ГЦК структуры в модели твердых шаров.

Методика эксперимента

Для приготовления образца нанокompозита AgI/опал мы выдерживали исходную опаловую матрицу в расплаве иодида серебра в течение 3 часов при температуре $T = (836 \pm 3)K$. После этого образец подвергся механической очистке наждачной бумагой, и на его противоположные поверхности наносились графитовые электроды.

Объемная доля AgI в образце, определенная на основе его взвешивания до и после заполнения полостей опаловой матрицы иодидом серебра, составила 35 %, что на 40 % превышает результат, достигнутый в работе [28]. Таким образом, в нашем случае вещество — «гость» частично проникло и в поры II порядка (см. формулу (1)).

Измерения электрофизических характеристик образцов на переменном токе проводились с помощью RLC – измерителя E7–13 на частоте 1 кГц или моста полных проводимостей МПП 300 в диапазоне частот от 100 Гц до 300 кГц. Для определе-

ния удельной проводимости σ_{DC} на постоянном токе использовались электрометры Keithley 6517B и СП-1М «Кактус», а также микроамперметры типа М95. Температурные зависимости всех электрофизических характеристик образцов исследовались в динамическом режиме — при непрерывном нагревании или охлаждении образца со скоростью от 1 до 2 градусов в минуту.

Результаты и их обсуждение

Температурные зависимости ионной проводимости образца нанокompозита AgI/опал на переменном токе приведены на Рис. 2 и 3. Как видно из Рис. 2 (кривая 1), температура фазового перехода в суперионное состояние при нагревании образца

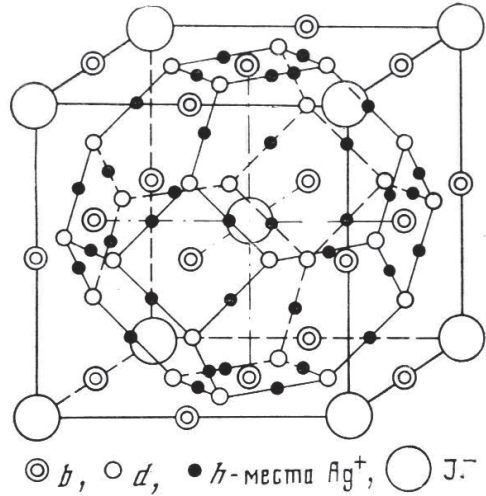


Рис. 1. Кристаллическая структура суперионной фазы AgI [5]

нанокompозита близка к соответствующей температуре массивного вещества — «гостя» $T_0 \approx 420 \text{ K}$. С другой стороны, при охлаждении образца эта температура уменьшается до 400 K (Рис. 2, кривая 2). Подобная гистерезисная зависимость $\sigma_{AC}(T)$, а также величины энергии активации проводимости, определенные из уравнения Аррениуса (Рис. 3), согласуются с недавно опубликованными литературными данными [13].

Температурные зависимости ионной проводимости образцов массивного иодида серебра и нанокompозита AgI/опал на постоянном токе $\sigma_{DC}(T)$ представлены на рис. 4 и 5. Как видно из графиков, температурный гистерезис в случае нанокompозита значительно более явно выражен. При этом, как видно из сравнения рисунка 2 с рисунками 4 и 5, величины $\sigma_{DC}(T)$ и $\sigma_{AC}(T)$ при заданной температуре, а также формы соответствующих кривых существенно различаются. Причиной этого, на наш взгляд, является влияние поляризационных процессов на результаты измерений на постоянном токе, в ходе которых величина постоянного тока, протекающего через образец, монотонно убывает.

Тем не менее, величина $\sigma_{DC}(T)$ нанокompозита AgI/опал при $T = 450 \text{ K}$ превосходит соответствующее значение ионной проводимости исходной опаловой матрицы, по меньшей мере, на пять порядков [12].

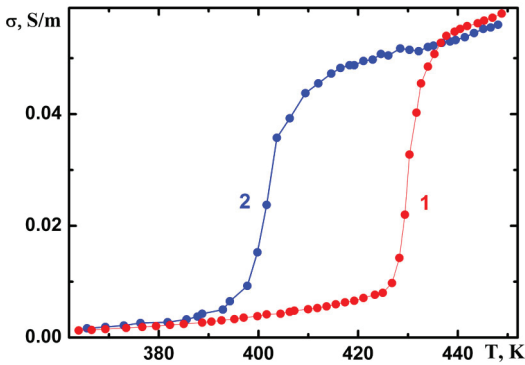


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости образца нанокompозита AgI/опал $\sigma_{AC}(T)$ на переменном токе частотой 1 кГц при нагревании (1) и охлаждении (2)

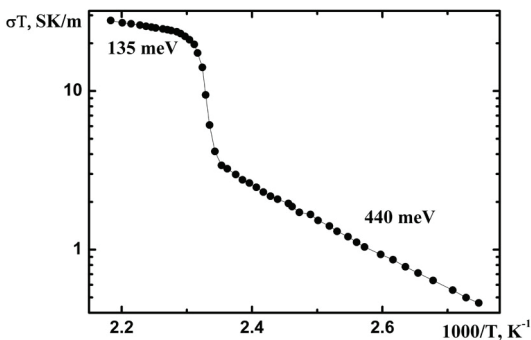


Рис. 3. Зависимость $\lg(\sigma_{AC}T) = F(1000/T)$ при нагревании образца нанокompозита AgI/опал на переменном токе частотой 1 кГц. Значения энергии активации указаны для двух линейных участков графика

Рис. 4. Температурные зависимости проводимости образца массивного иодида серебра на постоянном токе $\sigma_{DC}(T)$ при нагревании (1) и охлаждении (2)

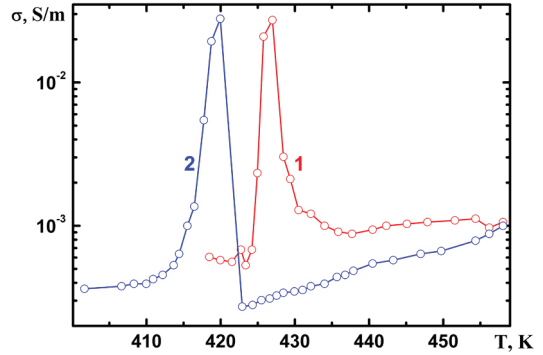
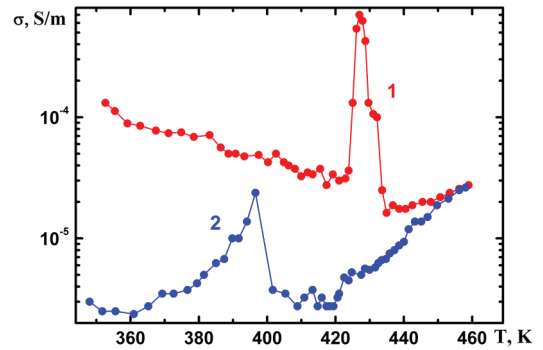


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости образца нанокompозита AgI/опал на постоянном токе $\sigma_{DC}(T)$ при нагревании (1) и охлаждении (2)



Рисунки 6 и 7 также иллюстрируют низкотемпературный сдвиг точки фазового перехода в наночастицах иодида серебра в опале в сравнении с массивным AgI. Величина этого сдвига $\Delta T_0 \approx 20 \text{ K}$ согласуется с результатом, полученным в [13] для нанокompозита AgI/опал. Заметим, что для нанопроволок иодида серебра, выращенных в каналах пористого оксида алюминия, этот низкотемпературный сдвиг еще заметнее ($\Delta T_0 \approx 70 \text{ K}$) [17]. При этом авторы указанной работы объясняют данную аномалию присутствием большого числа дефектов и адсорбцией / сегрегацией ионов Ag^+ на поверхности оксида алюминия.

Частотная зависимость $\varepsilon'(f)$ действительной части диэлектрической проницаемости нанокompозита AgI/опал в интервале от 100 Гц до 300 кГц (Рис. 8) хорошо описывается степенным законом $\varepsilon'(f) = Cf^{-n}$, типичным для наночастиц ионных соединений в полостях опаловых матриц [12].

Авторы признательны С. Г. Романову (Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН) за предоставление образцов опаловых матриц для исследования. Работа поддержана АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки Российской Федерации.

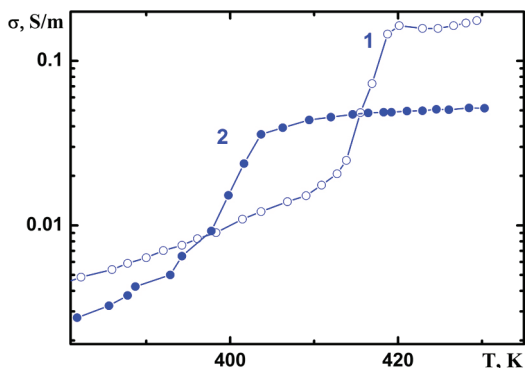


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости $\sigma_{AC}(T)$ на переменном токе частотой 1 кГц образцов массивного AgI (1) и нанокompозита AgI/опал (2) при охлаждении

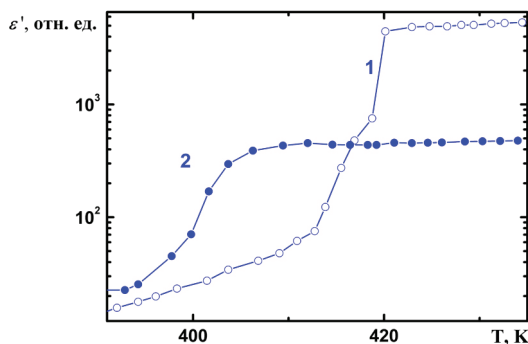


Рис. 7. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ действительной части диэлектрической проницаемости на переменном токе частотой 1 кГц образцов массивного AgI (1) и нанокompозита AgI/опал (2) при охлаждении

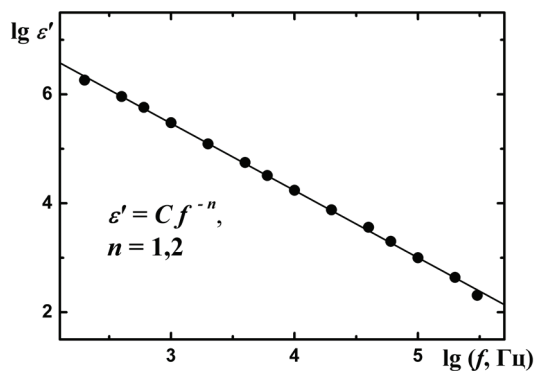


Рис. 8. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости нанокompозита AgI/опал $\epsilon'(f)$ в двойном логарифмическом масштабе в интервале от 100 Гц до 300 кГц, измеренная при комнатной температуре

Литература

1. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: ИЛ, 1950. 304 с.
2. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: ИЛ, 1962. 222 с.
3. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического процесса. М.: Наука, 1972. 400 с.
4. Мурин А. Н. Химия несовершенных ионных кристаллов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 270 с.
5. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.
6. Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах и электродах / Ред. Дж. Хладик. М.: Мир, 1978. 555 с.
7. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твёрдых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.

8. Физика суперионных проводников / Под ред. М. Б. Саламона. Рига: «Зинатне», 1982. 315 с.
9. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
10. Pan'kova S. V., Poborchii V. V., Solov'ev V. G. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrite nanoparticles // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. L203 – L206.
11. Fokin A. V., Kumzerov Yu. A., Okuneva N. M., Naberezhnov A. A., Vakhrushev S. B., Golosovsky I. V., Kurbakov A. I. Temperature evolution of sodium nitrite structure in a restricted geometry // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. No. 17. P. 175503 (1–4).
12. Соловьев В., Кумзеров Ю., Ханин С. Физика регулярных матричных нанокompозитов (Электрические и оптические явления в нанокompозиционных материалах на основе пористых диэлектрических матриц). Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing, 2011.
13. Вергентьев Е. Ю., Королева Е. Ю., Курдюков Д. А., Набережных А. А., Филимонов А. В. Поведение низкочастотной проводимости нанокompозиционного иодида серебра в области суперионного фазового перехода // Физика твёрдого тела. 2013. Т. 55. Вып. 1. С. 157–162.
14. Барышников С. В., Tien C., Чарная Е. В., Lee M. K., Michel D., Böhlmann W., Андриянова Н. П. Диэлектрические и ЯМР- исследования суперионного проводника *AgI*, внедренного в мезопористые силикатные матрицы // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 1290–1294.
15. Wang Y., Huang L., He H., Li M. Ionic conductivity of nano-scale γ – *AgI* // Physica B. 2003. V. 325. P. 357–361.
16. Yamasaki S., Yamada T., Kobayashi H., Kitagawa H. Preparation of sub-10 nm *AgI* nanoparticles and a study on their phase transition temperature// Chemistry. An Asian Journal. 2013. V. 8. P. 73–75.
17. Liang C., Terabe K., Hasegawa T., Aono M. Anomalous phase transition and ionic conductivity of *AgI* nanowire grown using porous alumina template // Journal of Applied Physics. 2007. V. 102. 124308 (1–5).
18. Liang C., Terabe K., Tsuruoka T., Osada M., Hasegawa T., Aono M. *AgI/Ag* heterojunction nanowires: Facile electrochemical synthesis, photoluminescence, and enhanced ionic conductivity // Advanced Functional Materials. 2007. V. 17. P. 1466–1472.
19. Guo Yu. G., Lee J. S., Maier J. *AgI* nanoplates with mesoscopic superionic conductivity at room temperature // Advanced Materials. 2005. V. 17. P. 2815–2819.
20. Guo Yu. G., Lee J. S., Hu Y. S., Maier J. *AgI* nanoplates in unusual 7H/9R structures : Highly ionically conducting polytype heterostructures // Journal of the Electrochemical Society. 2007. V. 154. Issue 9. K51–K60.
21. Tappertzshofen S., Valov I., Waser R. Quantum conductance and switching kinetics of *AgI*-based microcrossbar cells // Nanotechnology. 2012. V. 23. P. 145703 (1–6).
22. Liang X. F., Chen Y., Shi L. Lin J., Yin J., Liu Z. G. Resistive switching and memory effects of *AgI* thin film // Journal of Physics D: Applied Physics. 2007. V. 40. P. 4767–4770.
23. Furusawa S., Sakai Y. Ionic conductivity of *AgI* films on TGS single crystal substrates // Journal of the Physical Society of Japan. 1999. V. 68. No. 3. P. 976–980.
24. Богомолов В. Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // Успехи физических наук. 1978. Т. 124. № 1. С. 171 – 182.
25. Astratov V. N., Bogomolov V. N., Kaplyanskii A. A., Prokofiev A. V., Samoilovich L. A., Samoilovich S. M., Vlasov Yu. A. Optical spectroscopy of opal matrices with *CdS* embedded in its pores: Quantum con-finement and photonic band gap effects // Il Nuovo Cimento. 1995. V. 17D. No. 11–12. P. 1349–1354.

26. Kumzerov Y., Vakhrushev S. Nanostructures within Porous Materials // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Editor H. S. Nalwa. American Scientific Publishers, 2004. Vol. VII. P. 811–849.
27. Балакирев В. Г., Богомолов В. Н., Журавлёв В. В., Кумзеров Ю. А., Петрановский В. П., Романов С. Г., Самойлович Л. А. Трёхмерные сверхрешетки в матрицах опалов // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 3. С. 111–120.
28. Il'inskii A. V., Aliev R. A., Kurdyukov D. A., Sharenkova N. V., Shadrin E. V., Golubev V. G. Opal – AgI photonic crystal controlled by the superionic phase transition // Physica Status Solidi A. 2006. V. 203. P. 2073–2077.

A. Lukin, E. Ivanova, S. Pan'kova, V. Solovyev, V. Veisman

ELECTRICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED SILVER IODIDE IN OPAL POROUS MATRIX

Opal-based nanocomposite with silver iodide nanoparticles (AgI/opal) has been prepared. Temperature and frequency dependences of electrical conductivity and those of dielectric permittivity of AgI/opal samples were measured. Size effects in regular porous matrix nanocomposite materials have been discussed.

Key words: *superionic conductivity, silver iodide, opal matrix, nanoparticles, nanocomposites.*