

На правах рукописи



Вергентьев Тихон Юрьевич

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО И ГЕТЕРОСТРУКТУР
СОЗДАНЫХ НА ОСНОВЕ ТРИФТОРИДА ЛАНТАНА И ЙОДИДА
СЕРЕБРА**

Специальность 01.04.04 – «Физическая электроника»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент
Королёва Екатерина Юрьевна
ФГАОУ ВО «СПбПУ», г. Санкт-Петербург

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Политова Екатерина Дмитриевна
АО «НИФХИ им. Л. Я. Карпова», г. Москва

доктор физико-математических наук,
профессор
Петров Анатолий Арсеньевич
СПбГЭТУ «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова (ФГБУ «ПИАФ»), г. Гатчина

Защита состоится «31» марта 2016 г. в 14 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, четвёртый учебный корпус, аудитория 305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 201__ г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д 212.229.01

доктор технических наук, профессор



Коротков Александр Станиславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В последние годы большое внимание в науке и технике уделяют вопросам энергосбережения и созданию новых топливных элементов. Подходящими материалами для реализации этих задач являются твёрдые электролиты с высокой ионной проводимостью. При комнатной температуре, ионный перенос не очень значителен 10^{-10} - 10^{-12} Ом⁻¹·см⁻¹, однако по мере увеличения температуры, величина ионной проводимости растёт. У суперионных твердотельных электролитов удельная проводимость может достигать 0,1 Ом⁻¹·см⁻¹ при температурах существенно ниже температуры собственного плавления. Уникальность таких материалов подкреплена ещё тем, что такие вещества сочетают в себе свойства жидкостей (проводимость, характерная для раствора) и твёрдых тел (механическая жёсткость кристаллов).

К такому классу материалов, в частности, относятся кристаллы флюоритов MF_2 , RF_3 , $R_{1-x}M_xF_{3-x}$, где $M=Ca, Sr, Ba, Cd$ и R - щелочноземельные элементы. Сегодня такие материалы могут быть использованы при создании ёмкостных накопителей [1,2], газовых сенсоров [3,4], и аккумуляторов [5]. По сравнению с компонентами микроэлектроники, содержащими жидкие электролиты, запаянные в изолирующий корпус, они не текучи, более безопасны и миниатюрны, кроме того время жизни таких устройств выше. В литературе имеется ряд работ по исследованию ионных проводников в пористых матрицах и гетероструктурах на основе тонких плёнок, в которых обнаружено, что такие композитные материалы демонстрируют более высокую проводимость, нежели исходный ионный проводник [6,7]. Однако, на сегодняшний момент такие композиционные системы явно недостаточно исследованы и остается много вопросов как о физической природе наблюдаемых эффектов, так и о способах дальнейшего повышения проводимости таких систем и расширения области рабочих температур. Исследование процессов, происходящих на границе раздела электрод - твёрдый электролит также представляет большой как теоретический, так и практический интерес, так как такая информация необходима для улучшения параметров подобных устройств.

Цель и задачи диссертационной работы – поиск путей повышения удельной проводимости твердых электролитов AgI и LaF_3 на основе создания нано- и гетероструктур.

Основные задачи работы:

- исследовать проводимость йодида серебра, внедрённого в диэлектрические пористые матрицы с различным диаметром каналов, с целью выявления влияния ограниченной геометрии на электрические свойства йодида серебра и параметры фазового перехода;
- выбрать материала подложек и найти технологический режим для роста монокристаллических пленок и гетероструктур фторидных материалов на основе LaF_3 и SrF_2 ;
- адаптировать стандартную методику измерения продольной проводимости так, чтобы существенно увеличить измеряемый сигнал и разделить вклады плёнка/подложка;
- вырастить плёнки твёрдых растворов $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ с разными концентрациями SrF_2 и исследовать их проводимость с целью оценки влияния размерного эффекта и гетерозамещения La^{3+} - Sr^{2+} на величину ионной проводимости пленок;
- вырастить гетероструктуры LaF_3/SrF_2 с разным периодом и исследовать поведение их постояннотоковой проводимости с целью оценки влияния интерфейсных

границ на величину ионной проводимости, а также влияния размерного эффекта и гетерозамещения на электрические свойства;

- проанализировать зависимость проводимости гетероструктур от их периода в рамках существующего теоретического подхода о перераспределении подвижных носителей заряда вблизи интерфейсных границ для выяснения возможного физического механизма увеличения величины продольной проводимости в гетероструктурах $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$.

Научная новизна диссертационной работы. В диссертации впервые получены следующие результаты:

- Обнаружено уширение температурного гистерезиса фазового перехода йодида серебра, внедренного в кремнезёмные пористые матрицы, при уменьшении диаметра каналов матрицы;

- Осуществлён рост плёнок твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ с $x = 0 \div 0,24$ на подложках ситалла. Обнаружено, что гетерозамещение приводит к значительному росту проводимости пленок и при концентрации примеси $x = 0,03 \div 0,05$ наблюдается максимальная проводимость пленок.

- Методом термического испарения в сверхвысоком вакууме выращены монокристаллические пленки LaF_3 и SrF_2 и гетероструктуры $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$ на подложках $\text{MgO}(100)$.

- Экспериментально обнаружено увеличение продольной проводимости гетероструктур $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$ по сравнению с удельной проводимостью исходных объёмных материалов и пленок на их основе, а также увеличение продольной проводимости гетероструктур $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$ при уменьшении периода гетероструктуры вплоть до 25 нм.

Научная и практическая значимость работы. Полученные результаты вносят вклад в понимание физических механизмов ионной проводимости в наноструктурированных материалах, расширяют представление о механизмах проводимости и релаксационных процессах, протекающих в материалах с ионным типом проводимости. В работе показано, что метод широкополосной импедансной спектроскопии является мощным инструментом для анализа DC-проводимости материалов, особенностей диффузионных и приэлектродных процессов, оценки подвижности и концентрации носителей заряда.

Экспериментальные результаты позволяют расширить представления о физических механизмах быстрого ионного транспорта (БИТ) в материалах на основе ионных проводников. Полученные данные могут быть полезны при определении технологических направлений для создания новых композиционных материалов на основе твёрдых электролитов, разработки сенсоров и аккумуляторов на их основе.

Для измерения электрических свойств плёнок создана специальная ячейка и произведена адаптация стандартных методик измерения продольной проводимости плёнок, позволяющая существенно увеличить измеряемый сигнал по сравнению с традиционным методом, и позволяющая разделить сигнал плёнка\подложка.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны одни из наиболее интересных с точки зрения возможного использования в микроэлектронике [1,2] твёрдых электролитов – анионный проводник - фторид лантана, и катионный проводник – йодид серебра. Для создания нано- и гетероструктур на основе фторида лантана использовался фторид стронция, так как из имеющихся литературных данных известно, что гетерозамещение лантана стронцием позволяет принципиально

повысить проводимость фторида лантана за счет образования дополнительных вакансий в решетке LaF_3 .

На основе этих двух материалов были созданы и рассматриваются четыре группы объектов:

- Образцы йодида серебра, внедрённого в пористую матрицу стекла со средним диаметром каналов 7 нм и в пористую матрицу искусственного опала с диаметром пор 20-100 нм.

- Плёнки твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ с содержанием стронция от 0 до 24%, выращенные методом термического испарения в условиях сверхвысокого вакуума на подложках технического ситалла.

- Плёнки твёрдых растворов LaF_3 и $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, выращенные методом термического испарения в условиях сверхвысокого вакуума на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{0}12)$ и $\text{CaF}_2(111)$.

- Гетероструктуры $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$ с периодом $d = \frac{D}{n}$, где $n = 2, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 30, 40$ – число слоев каждого материала и D - общая толщина структуры, равная 200 нм, выращенные методом термического испарения в условиях сверхвысокого вакуума на подложках $\text{MgO}(100)$.

В диссертационной работе применялись следующие методики:

1. Диэлектрическая и импедансная спектроскопия для определения электрических свойств исследуемых материалов.
2. Дифракция быстрых электронов для определения структурных особенностей роста плёнок.
3. Дифракция рентгеновских лучей и синхротронного излучения для определения структурных особенностей объёмного трифторида лантана и плёнок на его основе.
4. Атомно-силовая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия для определения топографии поверхности плёнок.

На защиту выносятся следующие положения

1. Уширение температурного гистерезиса фазового перехода йодида серебра, внедрённого в кремнезёмные пористые матрицы, при уменьшении диаметра каналов матрицы.
2. Существование оптимальной концентрации примеси SrF_2 при которой наблюдается максимальная проводимость плёнок твёрдого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$.
3. Существование технологического режима для роста монокристаллических плёнок LaF_3 на подложках $\text{MgO}(100)$.
4. Увеличение удельной проводимости слоистых гетероструктур на основе LaF_3 и SrF_2 по сравнению с исходными объёмными материалами LaF_3 и SrF_2 .
5. Существование оптимальной толщины слоя гетероструктур $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$, при котором наблюдается максимум продольной проводимости.

Достоверность результатов, приведённых в работе, обеспечивается использованием комплекса классических методик, включая диэлектрическую и импедансную спектроскопию, рентгеновскую дифракцию, дифракцию быстрых электронов. Измерения проводились на современных установках, в том числе на установках в международном центре коллективного пользования - Европейском Центре Синхротронных Исследований. Анализ данных проводился с использованием современного программного обеспечения. Представленные в диссертации выводы

соответствуют существующим теоретическим представлениям об особенностях изменения ионной проводимости в условиях ограниченной геометрии и подтверждаются исследованиями на подобных материалах, сделанными другими авторами.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на всероссийских и международных конференциях, в частности на:

- 15-ой международной конференции «Next Generation Wired/Wireless Advanced Networks and Systems», Санкт-Петербург, 26-28 августа 2015 года;
- научно-практической конференции с международным участием «Неделя науки СПбГПУ», Санкт-Петербург, 2-7 декабря 2013 года;
- 14-ом международном форуме «Modern Information Society Formation – Problems, Perspectives, Innovation approaches», Санкт-Петербург, 2-6 июня 2013 года;
- всероссийской конференции «Студенты и молодые учёные инновационной России», Санкт-Петербург, 23-24 мая 2013 года;
- международной конференции «Molecular aspects of solid state and Interfacial Electrochemistry», Дубна, 26-31 августа 2012 года;
- 11-ом международном совещании «Fundamental problems of solid state ionics», Черногоровка, 9-13 июля 2012 года;
- научно-практической конференции с международным участием «XXXIX Неделя науки СПбГПУ», Санкт-Петербург, 6-11 декабря 2010 года;
- 10-ом международном совещании «Fundamental problems of solid state ionics», Черногоровка, 5-9 июля 2010 года;
- симпозиуме «Молодые учёные – промышленности Северо-Западного региона», Санкт-Петербург, 20 мая 2010 года;
- научно-практической конференции с международным участием «XXXVIII Неделя науки СПбГПУ», Санкт-Петербург, 30 ноября - 5 декабря 2009.

Публикации. Материалы работы опубликованы в 15 печатных работах, из них 5 (в списке с 1 по 5) статьи в рецензируемых журналах и 10 (с 6 по 15) тезисов докладов.

Личный вклад автора. Результаты, изложенные в диссертации, и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Вклад автора в методическую часть диссертации был определяющим. Экспериментальные исследования проводились совместно с соавторами, обработка экспериментальных данных проведена автором лично. Автор внёс значительный вклад в интерпретацию полученных результатов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, и заключения. Общий объём диссертации 123 страницы, включая 74 рисунка. Список литературы содержит 95 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы дано обоснование актуальности темы диссертации, определена цель работы, сформулированы научные новизна и значимость, а также практическая ценность работы, достоверность результатов и сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Содержатся сведения об апробации работы.

Первая глава посвящена обзору литературы по данному вопросу. Рассмотрены работы, посвящённые изучению электрических свойств материалов на основе LaF_3 , гетероструктур на основе ионных проводников $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$, а также AgI , внедрённого в

различного рода пористые матрицы. Обсуждаются механизмы роста проводимости твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ в зависимости от концентрации SrF_2 , структурные особенности тисонитовой фазы LaF_3 , и влияние гетеровалентного замещения лантана La^{+3} стронцием Sr^{+2} на проводимость. Рассмотрены механизмы проводимости как исходных фторпроводящих материалов BaF_2 и CaF_2 , так и гетероструктур на их основе, а также влияние периода гетероструктуры на продольную и поперечную проводимости, обсуждаются причины изменения проводимости в рамках моделей перераспределения подвижных носителей заряда вблизи интерфейсных границ. Приведены результаты исследований электрических свойств AgI в пористых матрицах, имеющиеся в литературе, в том числе влияние размеров кластера йодида серебра на температуру фазового перехода.

Во второй главе рассматриваются методики роста плёнок путем испарения в условиях сверхвысокого вакуума, поэтапно описаны технологические процессы подготовки подложек для осуществления на них роста плёнок, и способы нанесения электродов заданной формы на образцы. Описываются методы измерения электрических характеристик плёнок, рентгеновской дифракции при изучении структурных особенностей плёнок, получения картин дифракции быстрых электронов от поверхности исследуемого объекта. В данной работе продольная проводимость плёнок исследовалась с использованием встречно-штыревых электродов, а продольная проводимость гетероструктур с использованием торцевых электродов. В обоих случаях удаётся учесть вклад подложки в общий измеряемый сигнал. Проводимость на постоянном токе (DC) оценивалась из годографов импеданса.

Третья глава диссертационной работы посвящена результатам исследования электрических свойств йодида серебра, внедрённого в пористые стекла и опалы, в области температур от 300 до 500 К, в том числе вблизи фазового перехода из низкотемпературной β -фазы в суперионную α -фазу. В разделе приводятся результаты исследования поведения удельной низкочастотной проводимости данных материалов, и анализ поведения их проводимости на постоянном токе.

Годографы импеданса представляют собой две дуги полуокружностей, центры которых смещены ниже оси абсцисс, и отрезок наклонной прямой (рисунок 1а). Дуга первой полуокружности описывает проводимость внутри кластера йодида серебра, вторая - соответствует взаимодействию между кластерами, а прямая связана с приэлектродными эффектами [8]. На основании вида импедансных спектров предложена эквивалентная электрическая схема, описывающая процессы переноса заряда в исследуемых образцах (рисунок 1б). Сдвиг полуокружностей импеданса ниже оси абсцисс обусловлен наличием релаксационных процессов в наноструктурированном йодиде серебра, отличных от дебаевской релаксации, наблюдаемой в большинстве ионных твёрдых электролитов [8].

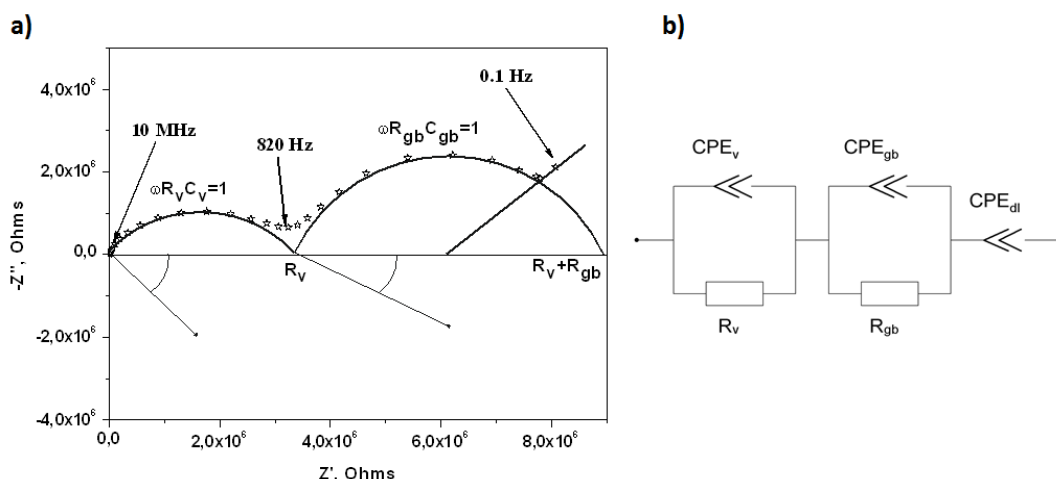


Рисунок 1. (а) Годограф импеданса AgI, внедренного в пористое стекло, при температуре 280 К. Экспериментальные точки (звёздочки ☆), результат подгонки с использованием выбранной эквивалентной схемы (сплошная линия). (b) Эквивалентная электрическая схема. (R_v , CPE_v – сопротивление и ёмкость кластера AgI; R_{gb} – сопротивление границы кластера и CPE_{gb} – ёмкость межкластерных границ; CPE_{dl} – приэлектродные процессы).

Из анализа годографов импеданса были получены температурные зависимости DC-проводимости кластера йодида серебра. Результаты анализа показали, что при уменьшении диаметра каналов род фазового перехода йодида серебра не изменяется, оставаясь фазовым переходом первого рода. При нагреве температура фазового перехода AgI в пористом стекле диаметром 7 нм и AgI в опале (размер пор 20–100 нм) близка к температуре перехода для массивного материала (~420 К). При охлаждении температура перехода существенно понижается, а сам переход размывается. Температурный гистерезис увеличивается с уменьшением диаметра каналов пористой матрицы (рисунок 2).

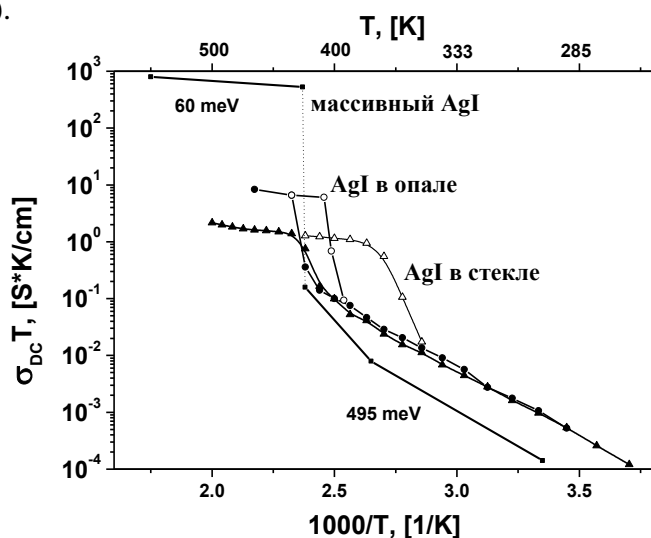


Рисунок 2. Температурная зависимость DC-проводимости AgI в опале и в пористом стекле, а также массивного AgI по данным [8]. Открытые символы – охлаждение, закрытые – нагрев. На рисунке указаны значения энергий активации для массивного йодида серебра в α -фазе (60 мэВ) и β -фазе (495 мэВ).

Подобное изменение температуры фазового перехода йодида серебра было обнаружено в работе [7], при внедрении его в протонпроводящие мембраны poly-N-vinyl-2-pyrrolidone, однако, следует отметить, что данная матрица сама имеет высокий уровень протонной проводимости, что может влиять на электрические свойства частиц йодида серебра.

Как ниже, так и выше температуры фазового перехода зависимости DC-проводимостей хорошо описываются законом Аррениуса–Френкеля

$$\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1),$$

то есть они имеют термоактивационную природу, характерную для твёрдых электролитов. Величина энергии активации (E_a) меняется вблизи фазового перехода [8]. Определены величины E_a в низко- и высокотемпературной фазах, и показано, что E_a для проводимости нанокompозитного йодида серебра в низкотемпературной фазе уменьшается (~ 460 мэВ), а в суперионной фазе растёт (~ 100 мэВ) по сравнению с энергией активации массивного йодида серебра.

Таким образом, йодид серебра, внедрённый в нанопористые матрицы, имеет удельную проводимость в области низких температур (ниже 420 К) выше, чем массивный йодид серебра. Так, при 360 К йодид серебра, внедрённый в пористое стекло, остается в суперионной фазе, и его удельная проводимость на два порядка выше, чем у массивного йодида серебра, а проводимость при комнатной температуре на порядок выше.

Четвёртая глава диссертационной работы посвящена результатам исследования проводящих свойств плёнок твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ различной концентрации ($0 \leq x \leq 0,25$), выращенных на диэлектрических подложках ситалла. В начале главы приведены методические результаты по электрическим свойствам объёмных материалов LaF_3 и SrF_2 , использованных в дальнейшем для роста плёнок и гетероструктур.

Исследования электрических свойств объёмных материалов LaF_3 и SrF_2 проводились в диапазоне измерительных частот от 10^{-1} до 10^6 Гц и в области температур 300 – 570 К. Анализ температурного поведения удельной DC-проводимости и показал, что LaF_3 и SrF_2 обладают высоким значением ионной проводимости, а поведение DC-проводимости описывается стандартной зависимостью Аррениуса-Френкеля для ионных твёрдых электролитов (1). Энергии активации E_a равны 480 мэВ и 1060 мэВ для LaF_3 и SrF_2 , соответственно. Построены температурные зависимости подвижности носителей заряда, концентрации частиц, участвующих в процессе проводимости, подобраны эквивалентные по электрическому отклику схемы. Изучение объёмных свойств материалов LaF_3 и SrF_2 создало базис для дальнейшего исследования электрических свойств плёнок и гетероструктур на основе этих материалов.

Анализ электрических свойств тонких плёнок твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ показал, что вплоть до 300°C гетеровалентное замещение La^{+3} на Sr^{+2} приводит к росту проводимости, максимум которой наблюдается при 3-5% мольном содержании стронция (рисунок 3а). Анализ годографов импеданса позволил подобрать эквивалентную электрическую схему, описывающую электрический отклик образца, и состоящую из RC-цепочки с последовательным включением импеданса Варбурга [8]. Проведён поэлементный анализ схемы, определены температурные зависимости удельной DC-проводимости. Температурные зависимости удельной DC-проводимости подчиняются закону Аррениуса-Френкеля (1), что характерно для твёрдых электролитов [8], оценены энергии активации E_a (~ 470 – 560 мэВ для твердых растворов и ~ 680 мэВ для чистого фторида лантана). Проведен анализ полученных результатов в рамках модели прыжковой проводимости. Близкие значения энергии активации DC-проводимости (E_a) и энтальпии миграции дефектов (ΔH_v) позволяют утверждать, что в плёнках $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ температурный рост проводимости обусловлен преимущественно изменением подвижности носителей заряда, а не ростом их концентрации. Близкие значения E_a и энергии активации диффузионного механизма E_{dif} ($D \sim e^{-\frac{E_{dif}}{kT}}$), проанализированного в

рамках модели линейной полубесконечной диффузии, указывают на преимущественно диффузионный механизм ионного транспорта при отсутствии процессов рекомбинации и генерации носителей заряда (рисунок 3b).

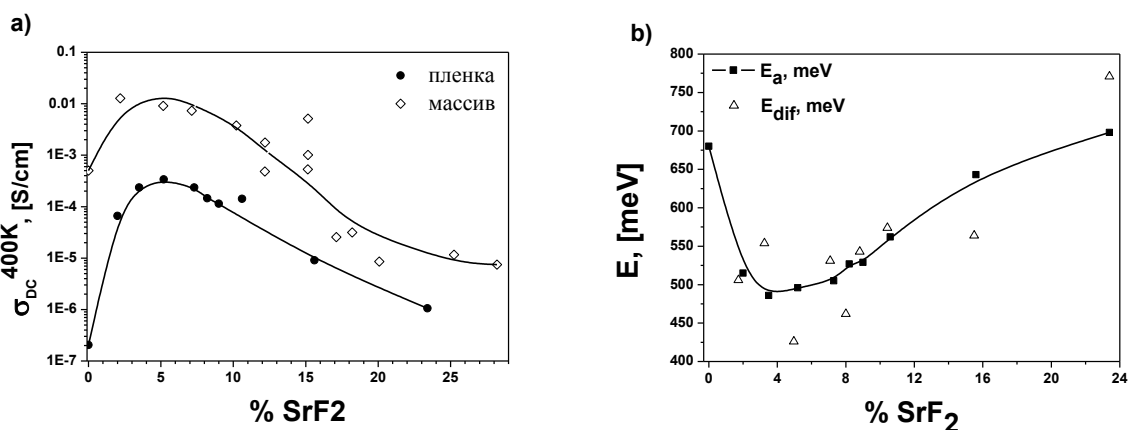


Рисунок 3. (а) Зависимость DC-проводимости плёнок твёрдых растворов от концентрации SrF₂ при температуре 400K (точки ●), и экспериментальные данные, взятые из [9], для массивных твёрдых растворов (ромбики ◇). (б) Энергии активации DC-проводимости (квадратики ■) и диффузии (треугольники Δ) в зависимости концентрации SrF₂.

Пятая глава диссертационной работы состоит из двух разделов. Первый раздел посвящён отработке методик роста плёнок LaF₃ на разных подложках и характеризации их структурных и электрических свойств с целью поиска оптимальной диэлектрической подложки для роста монокристаллических плёнок и гетероструктур. Второй раздел представляет результаты исследования продольной проводимости гетероструктур LaF₃/SrF₂.

Классическим материалом подложки для роста монокристаллических плёнок LaF₃ является фторид кальция CaF₂(111) [10]. Нам удалось получить монокристаллические плёнки LaF₃ на CaF₂(111) с помощью метода осаждения в условиях сверхвысокого вакуума. Однако исследование их электрических свойств показало, что величина и температурная зависимость проводимости структуры пленка-подложка сильно отличаются от известных свойств массивного фторида лантана, и однозначно разделить электрические вклады пленки и подложки не представляется возможным. Это обусловлено с одной стороны тем, что и подложка, и плёнка являются фторпроводящими твёрдыми электролитами и имеют сопоставимые величины удельной проводимости. С другой стороны, возможно образование твёрдого раствора La_{1-x}Ca_xF_{3-x} или дополнительного канала проводимости на интерфейсной границе, которые могут приводить к наблюдаемому значительному увеличению удельной проводимости. Следовательно, для исследования электрических свойств фторидных пленок необходимо подобрать другой материал для подложек, обладающий хорошими диэлектрическими свойствами.

В качестве подложек для роста рассматривались диэлектрические подложки с разными параметрами решётки – ситалл, лейкосапфир Al₂O₃($\bar{1}012$), и оксид магния MgO(100). На ситалле удалось вырастить только аморфные плёнки LaF₃, в то время как в случае использования подложек лейкосапфира Al₂O₃($\bar{1}012$) удалось получить поликристаллические пленки, а при росте на подложках MgO(100) – монокристаллические. Сравнение проводимостей одиночных плёнок LaF₃, выращенных на разных подложках, показало сильное влияние материала подложки на величину удельной проводимости плёнки. Проводимость аморфной плёнки LaF₃, выращенной на

подложке ситалла, и поликристаллической на $\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}012)$ отличаются несущественно (рисунок 4), в отличие от монокристаллической плёнки LaF_3 на оксиде магния $\text{MgO}(100)$, проводимость которой на порядок выше. Для дальнейшего исследования свойств гетероструктур на фторидных материалах использовались только монокристаллические подложки $\text{MgO}(100)$.

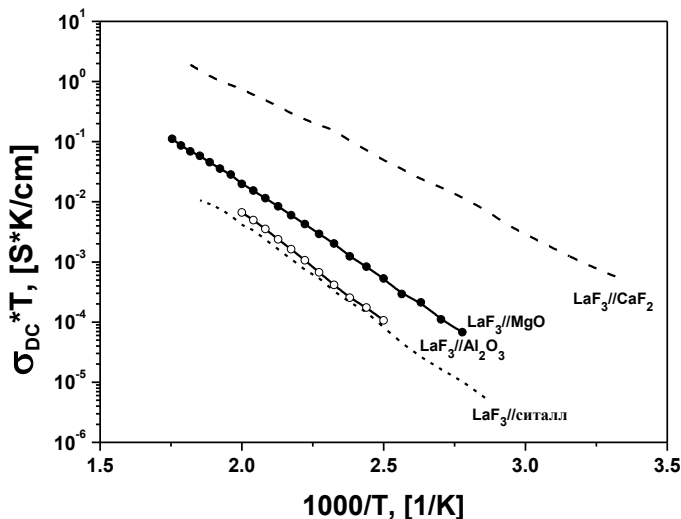


Рисунок 4. Температурная зависимость проводимости пленок трифторида лантана на разных подложках - ситалла, лейкосапфира $\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}012)$, оксида магния $\text{MgO}(100)$, и фторида кальция $\text{CaF}_2(111)$.

Качество пленок контролировалась в процессе роста с помощью дифракции быстрых электронов, а затем было подтверждено на экспериментах по дифракции рентгеновского излучения. Отметим, что монокристаллические пленки фторида лантана на подложках оксида магния были получены впервые. Монокристалличность определяется из дифракционной картины, представленной на рисунке 5а, на которой показано сечение обратного пространства плоскостью (H0L). Все проиндексированные узлы на рисунке характеризуют брэгговские пики от подложки, а все промежуточные - характеризуют плёнку. Отмеченная на рисунке область расщепления брэгговских рефлексов вызвана наличием в ней двойников. В пользу двойникования говорит и топография поверхности (рисунок 6), полученная методом атомно-силовой микроскопии, на которой хорошо видно блочное строение плёнки. Проведенные нами эксперименты по дифракции синхротронного излучения на монокристалле фторида лантана также выявили наличие двойников и в массивном материале. На рисунке 5b представлена порошковая дифрактограмма, полученная путём интегрирования монокристаллических данных по углу, анализ которой показал, что плёнка LaF_3 на $\text{MgO}(100)$ существует в тригональной фазе с пространственной группой $P\bar{3}c1$, в которой существует и массивный кристалл трифторида лантана.

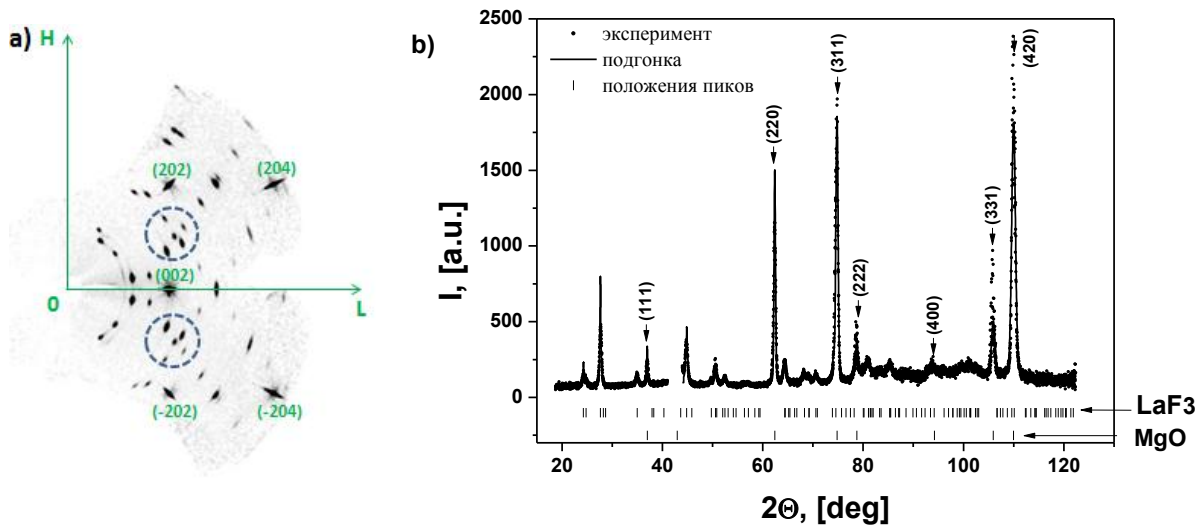


Рисунок 5. (а) Картина рассеяния рентгеновских лучей от плёнки LaF_3 на подложке $\text{MgO}(100)$. Плоскость (HOL), выбранная относительно матрицы ориентации подложки. Все проиндексированные на рисунке Брэгговские пики характеризуют подложку MgO . (б) Порошковая дифрактограмма, полученная путём интегрирования монокристалльных данных по углу. Пики от подложки MgO помечены стрелками \downarrow и проиндексированы.

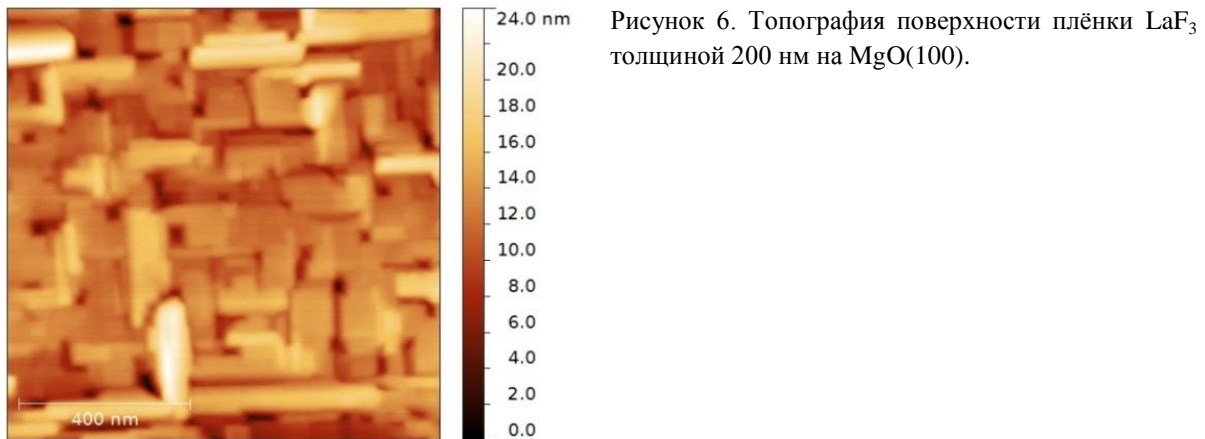


Рисунок 6. Топография поверхности плёнки LaF_3 толщиной 200 нм на $\text{MgO}(100)$.

Во втором разделе пятой главы приведены результаты исследования продольной проводимости гетероструктур $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$ на подложках $\text{MgO}(100)$, имеющих суммарную толщину слоёв $D = 200$ нм и разных период $d = D/n$ (где $n = 2, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 30, 40$). Во всём исследованном температурном диапазоне наблюдается рост проводимости гетероструктур по сравнению с проводимостью исходных материалов (рисунок 7а). С уменьшением толщины слоя, проводимость растёт, достигая максимального значения при $n=8$, то есть при периоде структуры 25 нм. Удельная проводимость такого композита на $2\div 3$ порядка превышает проводимость плёнки LaF_3 . При дальнейшем уменьшении толщины слоя вплоть до 5 нм, наблюдается уменьшение удельной проводимости (рисунок 7б). Такое уменьшение может быть связано с ухудшением качества плёнок при маленьких толщинах и влиянием их шероховатости. Энергии активации имеют минимум для структур с максимальной проводимостью (вставка на рисунке 7а). Значения энергий активации гетероструктур и плёнок твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ совпадают и равны $450\div 700$ мэВ, хотя механизмы проводимости различаются. Проведено сравнение проводимости гетероструктуры с периодом 25 нм и плёнки твёрдого раствора

$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ (рисунок 8), которое показало, что способ повышения проводимости, основанный на механизме гетеровалентного замещения, более эффективен. Интересной особенностью оказалось и то, что плёнка твёрдого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ с 50% содержанием стронция ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_{2.5}$) имеет значительно меньшую проводимость, чем гетероструктура с периодом 25нм с теми же пропорциями исходных компонентов LaF_3 и SrF_2 .

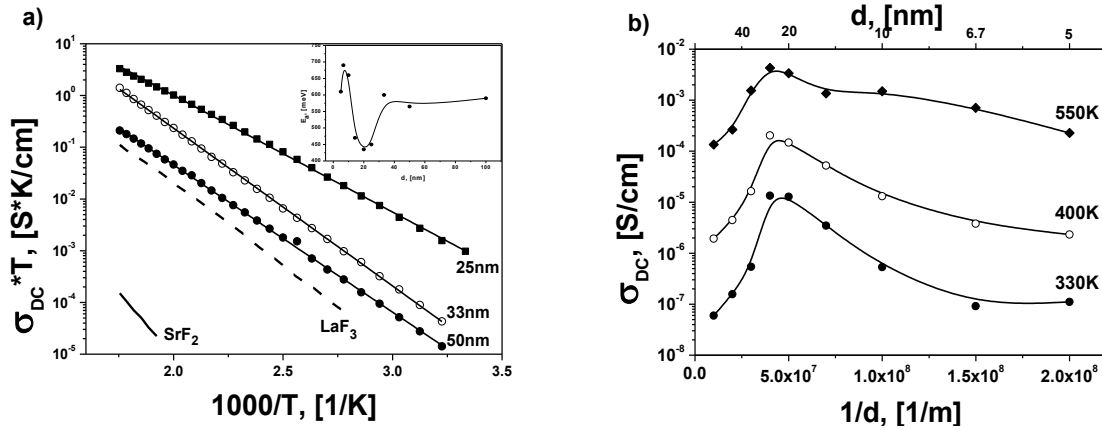


Рисунок 7. (а) Температурные зависимости продольной проводимости плёнок SrF_2 (сплошная линия), LaF_3 (пунктирная линия) и гетероструктур с $d = 25, 33$ и 50 нм (выколотые/сплошные кружки и квадратики). На вставке приведена зависимость энергии активации проводимости гетероструктуры от толщины слоя d . (б) Зависимость продольной проводимости гетероструктур от периода d и $\frac{1}{d}$ при температурах 330, 400 и 550К.

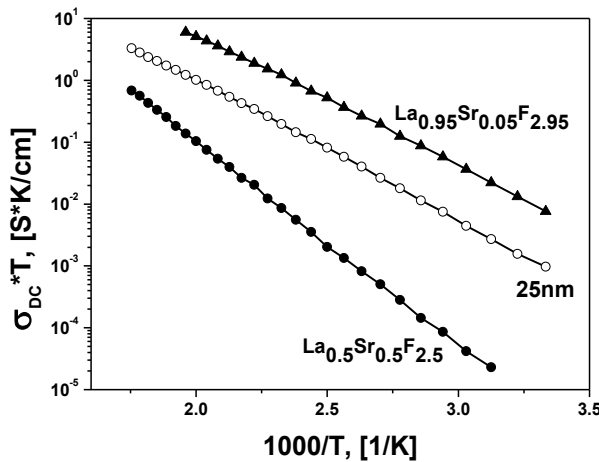


Рисунок 8. Сравнение продольной проводимости плёнок твёрдых растворов $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ с энергией активации $E_a=420$ мэВ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ с энергией $E_a=700$ мэВ, и многослойной гетероструктуры с $d = 25$ нм с $E_a=430$ мэВ.

Рост удельной проводимости в зависимости от периода гетероструктуры был проанализирован в рамках существующей теоретической модели перераспределения ионов в области пространственного заряда [6,11]. Основная идея модели заключается в том, что разность химических потенциалов материалов слоёв гетероструктуры (в нашем случае это LaF_3 и SrF_2) приводит к перераспределению подвижных носителей заряда вблизи границы раздела материалов, и проводимость приграничного слоя может сильно отличаться от проводимости в объёме слоя. Толщина слоя влияет на соотношение объёмной и приграничной проводимости и в пределе тонких слоев вклад объёмной проводимости исчезает. Учитывая электронейтральность объёма и равновесное распределение подвижных носителей заряда, получаем уравнение Пуассона вида:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [\varphi(x, T) - \varphi_\infty] = -\frac{|e|}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_k n_{k, \infty} z_k \exp \left[-\left(z_k |e| \frac{\varphi(x, T) - \varphi_\infty}{kT} \right) \right],$$

где $z_k = \pm 1$ в зависимости от знака заряда для F'_i и V'_F .

В приближении толстых слоёв ($L > 4\lambda$) можно получить соответствующее решение для проводимости слоя в зависимости от толщины [6,11]:

$$\sigma^{\parallel}(L) = \sigma_{\infty} + \frac{2}{L} \mu \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 kT n_{\infty}} e^{-\frac{zq \cdot \Delta\varphi}{kT}},$$

где $\Delta\varphi = \varphi_{\infty} - \varphi_0$ – разность потенциалов между объемом плёнки и поверхностью;

В рамках данной теоретической модели удаётся описать увеличение проводимости для гетероструктур с периодом $d = 100$ и 50 нм. Такой подход успешно применялся для описания увеличения продольной проводимости гетероструктур $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ [6], однако в нашем случае при уменьшении периода от 50 до 25 нм наблюдается более сильный рост удельной проводимости, который не удается описать в рамках данной модели.

В заключении представлены основные выводы и результаты работы:

1. Показано, что для наночастиц AgI , полученных при введении в пористые кремнеземные матрицы с различными средними диаметрами пор (7 нм и 20 - 100 нм), фазовый переход остается ФП первого рода, причем при нагреве температура перехода из β -фазы в суперионную α -фазу не зависит от среднего размера наночастиц и близка к температуре перехода для массивного материала 420K .
2. Экспериментально обнаружено расширение температурного гистерезиса перехода из α -фазы в β -фазу до 60 градусов при уменьшении размеров наночастиц AgI , при этом температура перехода при охлаждении понижается до 360 К.
3. Обнаружено, что гетеровалентное замещение La^{+3} на Sr^{+2} приводит к росту проводимости плёнок, причем максимум проводимости наблюдается в плёнках твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ при $x=0,03 \div 0,05$.
4. Выяснено, что рост удельной проводимости плёнок твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ (при $x=0 \div 0,25$) в температурном интервале от 300 до 570 К обусловлен, в основном, увеличением подвижности носителей заряда, а не изменением их концентрации.
5. Впервые получены монокристаллические плёнки LaF_3 на подложках $\text{MgO}(100)$.
6. Экспериментально обнаружено увеличение удельной проводимости гетероструктур $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$ по сравнению с проводимостью объёмных материалов LaF_3 и SrF_2 .
7. Выяснено, что как для твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$, так и для гетероструктур $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$, проводимость подчиняется закону Аррениуса-Френкеля для ионного типа проводимости без существенного влияния электронной составляющей, а энергии активации соизмеримы и лежат в диапазоне от 450 до 700 мэВ.
8. Обнаружена зависимость удельной проводимости слоистых гетероструктур от их периода и показано, что гетероструктура $\text{LaF}_3/\text{SrF}_2$ с толщиной слоёв 25 нм обладает максимальной продольной проводимостью в исследованном температурном интервале.
9. Наблюдаемый рост проводимости слоистых гетероструктур с периодом 50 и 100 нм может быть объяснен перераспределением подвижных носителей заряда вблизи границы раздела материалов, и ростом проводимости приграничного слоя по сравнению с проводимостью в объёме слоя.

В целом результаты работы способствуют созданию новых композиционных материалов на основе твёрдых электролитов, и развитию моделей, описывающих процессы ионного транспорта в таких наноструктурированных материалах.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А.Л. Деспотули. Суперконденсаторы для электроники [Текст] / А.Л. Деспотули, А.В. Андреева // Современная электроника, 2006, №6, ч.2, С.10
- [2] А.Л. Деспотули. Наноионика: новые материалы и суперконденсаторы [Текст] / А.Л. Деспотули, А.В. Андреева // Российская наноэлектроника. Нанофотоника, 2010, Т.5, №7-8, С.89
- [3] Guoliang Sun. Humidity response properties of a potentiometric sensor using LaF₃ thin film as the solid electrolyte [Text] / Guoliang Sun, Hairong Wang, and Zhuangde Jiang // Review of Scientific Instruments, 2011, V.82, P.083901
- [4] Abu Bakar Md. Investigation on LaF₃/Si structure as lightaddressable potentiometric fluoride (F⁻) sensor [Text] / Abu Bakar Md. Ismail, Rezaul Islam, Koji Furuichi, Tatsuo Yoshinobu, Hiroshi Iwasaki // IJUM Engineering Journal, 2005, V.6, №2, P.37-46
- [5] M. Anji Reddy. Batteries based on fluoride shuttle [Text] / M. Anji Reddy, M. Fichtner // Journal of Material Chemistry, 2011, V.21, P.17059-17062
- [6] Xiangxin Guo. Comprehensive Modeling of Ion Conduction of Nanosized CaF₂/BaF₂ Multilayer Heterostructures [Text] / Xiangxin Guo, Joachim Maier // Adv. Funct. Mater. V.19. P.96–101 (2009)
- [7] Rie Makiura. Size-controlled stabilization of the superionic phase to room temperature in polymer-coated AgI nanoparticles [Text] / Rie Makiura, Takayuki Yonemura, Teppei Yamada, Miho Yamauchi, Ryuichi Ikeda, Hiroshi Kitagawa, Kenichi Kato, and Masaki Takata // Nature Materials, 2009, V.8, P.476-480
- [8] А.К. Иванов-Щиц. Ионика твёрдого тела. Том 1. [Текст] / А.К. Иванов-Щиц, И.В. Мурын // Издательство Санкт-Петербургского Университета, 2000, С.617
- [9] Сорокин Н.И. Частотные зависимости ионной проводимости монокристаллов R_{1-y}M_yF_{3-y} (R = La-Er; M = Ca, Sr, Ba, Cd) при низких температурах [Текст] / Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Физика твёрдого тела, 2008, Т.50, №3, С. 402
- [10] Satoshi Uda. High Upconversion Intensity of Er³⁺ in a LaF₃ Thin Film on CaF₂ (111) Grown by the Molecular Beam Epitaxy Method [Text] / Satoshi Uda, Kazunori Adachi, Katsuhiko Inaba, Takafumi Yao, Atsuo Kasuya and Tsuguo Fukuda // Jpn. Appl.Phys., 1997, V.36. P.41-44
- [11] Xiangxin Guo. Defect chemical modeling of mesoscopic ion conduction in nanosized CaF₂/BaF₂ multilayer heterostructures [Text] / Xiangxin Guo, Ion Matei, Janez Jamnik, Jongsook Lee, Joachim Maier // Phys. Rev. B, 2007, 76, P.125429

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Т.Ю. Вергентьев. Поведение низкочастотной проводимости нанокompозитного йодида серебра в области суперионного фазового перехода [Текст] / Т.Ю. Вергентьев, Е.Ю. Королева, Д.А. Курдюков, А.А. Набережнов, А.В. Филимонов // *Физика твёрдого тела*, 2013, Т. 55, №.1, С.157–162
2. Т.Ю. Вергентьев. Продольная проводимость тонких плёнок твёрдых растворов La_{1-x}Sr_xF_{3-x} на ситалле [Текст] / Т. Ю. Вергентьев, Е. Ю. Королева, А. Г. Банщикова, Н. С. Соколов, А. Г. Чибисов // *ЭЛЕКТРОХИМИЯ*, 2013, Т. 49, № 8, С.872–877
3. Т. Yu. Vergentiev. In-Plane conductivity of thin films and heterostructures based on LaF₃-SrF₂ [Text] / T. Yu. Vergentiev, A. G. Banshchikov, E. Yu. Koroleva, N. S. Sokolov, M.V.Zakharkin, N.M.Okuneva // *St.Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*, 2013, №4-2(182), P.77-83

4. T. Yu Vergentev. Analysis of in-Plane Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ Superionic Thin Films [Text] / T. Yu Vergentev, E. Yu Koroleva, L. Rissing, A. V. Filimonov // *Internet of Things, Smart Spaces, and Next Generation Networks and Systems*, 2015, V.9247, P.778-785
5. K. Koshmak. High-Energy X-ray Photoemission and Structural Study of Ultrapure LaF_3 Superionic Conductor Thin Films on Si [Text] / K. Koshmak, A. Banshchikov, T. Vergentev, M. Montecchi, D. Ceolin, J. P. Rueff, N. S. Sokolov, and L. Pasquali // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, №118, P.10122-10130
6. Т.Ю. Вергентьев. Диэлектрические исследования суперионного проводника AgI в условиях ограниченной геометрии [Текст] / Т.Ю. Вергентьев, Е.Ю. Королёва // *XXXVIII НЕДЕЛЯ НАУКИ СПбГПУ. Материалы международной научно-практической конференции*, СПб.: Изд. Политех. ун-та, 30 ноября – 5 декабря 2009. С.107.
7. Т.Ю. Вергентьев. Исследования электрофизических свойств суперионного проводника AgI в условиях ограниченной геометрии [Текст] / Т.Ю. Вергентьев, Е.Ю. Королёва // *Материалы конференций политехнического симпозиума*, СПб.: Изд. Политех. ун-та, 20 мая 2010. С.132.
8. Е.Ю. Королёва. Влияние ограниченной геометрии на параметры суперионного перехода и проводимость AgI [Текст] / Е.Ю. Королёва, Т.Ю. Вергентьев, Д.А.Курдюков // *Сборник трудов 10-го Международного Совещания «Fundamental problems of solid state ionics»*, Черноголовка, 2010. С.150.
9. Т.Ю. Вергентьев. Импедансометрия тонких плёнок на основе суперионного проводника LaF_3 [Текст] / Т.Ю. Вергентьев, Е.Ю. Королёва // *XXXIX НЕДЕЛЯ НАУКИ СПбГПУ. Материалы международной научно-практической конференции*, СПб.: Изд. Политех. ун-та, 6-11 декабря 2010. С.100.
10. Вергентьев Т.Ю. Продольная проводимость тонких плёнок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ [Текст] / Вергентьев Т.Ю., Баншиков А.Г., Королёва Е.Ю. // *Сборник трудов 11-го Международного Совещания «Fundamental problems of solid state ionics»*, Черноголовка, 2012. С.308.
11. T.Yu. Vergentyev. Measurement of Electrophysical Parameters of $\text{LaF}_3\text{-SrF}_2$ Solid Electrolytes In Planar Geometry [Text] / T.Yu. Vergentyev, A.G. Banshikov, E.Yu. Koroleva, N.S. Sokolov // *Book of abstracts «Molecular aspects of solid state and Interfacial Electrochemistry»*, Dubna, 2012. P. 48.
12. Вергентьев Т.Ю. Новые подходы к созданию функциональных материалов для наносенсорики и суперконденсаторов [Текст] / Вергентьев Т.Ю., Королёва Е.Ю. // *Материалы работ молодёжной научной конференции «Студенты и молодые учёные инновационной России»*, Санкт-Петербург, 23-24 мая 2013. С. 209.
13. Vergentyev T.Yu. New functional materials based on $\text{LaF}_3\text{-SrF}_2$ heterostructures [Text] / Vergentyev T.Yu. // *XIV international forum «Modern Information society formation – problems, perspectives, innovation approaches»*, Saint-Petersburg, 2-6 June 2013. P. 73.
14. Вергентьев Т.Ю. Новые подходы к созданию функциональных материалов для наносенсорики и суперконденсаторов [Текст] / Вергентьев Т.Ю. // *Материалы работ победителей и лауреатов конкурса*, Санкт-Петербург, 2013. С.18.
15. М.В.Захаркин. Продольная проводимость гетероструктур на основе $\text{LaF}_3\text{-SrF}_2$ [Текст] / М.В.Захаркин, Т.Ю.Вергентьев, Е.Ю.Королёва // *НЕДЕЛЯ НАУКИ СПбГПУ. Материалы научно-практической конференции с международным участием*, СПб.: Изд. Политех. ун-та, 2-7 декабря 2013. С.111.