

УДК 535.372

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ $\text{Ag}/\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{C}$ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А. В. Борис, С. И. Бредихин, Н. Н. Ковалева, Н. В. Личкова

Исследовано влияние растворения пленок серебра на фотолюминесценцию кристаллов RbAg_4I_5 . Показано, что растворение серебра приводит к необратимым изменениям в спектре фотолюминесценции γ -фазы RbAg_4I_5 . С помощью метода фотолюминесценции показано наличие двойных заряженных слоев на границе твердый электролит RbAg_4I_5 —электрод. Возникновение двойных слоев объясняется в рамках модели Шоттки в предположении, что процесс экранирования потенциала двойного слоя осуществляется подвижной катионной подсистемой.

В последние годы появился целый ряд работ, посвященных исследованию суперионных кристаллов RbAg_4I_5 оптическими методами [1-4]. Целью настоящей работы явилось изучение процессов, происходящих в электрохимической ячейке вблизи контакта твердого электролита RbAg_4I_5 с различными электродными материалами. Исследования проводились на поликристаллических образцах RbAg_4I_5 , выращенных из расплава методом зонной плавки [5]. Для изготовления электродов использовались мелкозернистые порошки серебра и графита. Их контакт с электролитом обеспечивался прижимными пуансонами, между которыми помещался образец с нанесенными на него электродами. С целью изучения механизмов взаимодействия серебряных контактов с твердыми электролитами в работе исследовано влияние растворения пленок серебра на фотолюминесценцию кристаллов RbAg_4I_5 . Образцы непосредственно перед экспериментом выкалывались из слитков. Напыление пленок серебра проводилось на установке ВУП-2 на полученную сколом поверхность. Вакуум в процессе напыления был не хуже чем $2 \cdot 10^{-6}$ Тор. Толщина пленок определялась по контрольной пластинке, помещаемой в камере для напыления рядом с образцом. При толщине пленки серебра порядка 1000 \AA образец становился непрозрачным и его поверхность приобретала металлический блеск. Тем не менее при комнатной температуре уже через 10—15 ч после напыления кристалл вновь становился прозрачным и серебряная пленка бесследно растворялась. Очевидно, что при растворении в объеме серебряной пленки изменяется стехиометрия кристалла. Это изменение стехиометрии должно проявляться в возникновении избыточной концентрации межузельных ионов серебра в низкотемпературной γ -фазе. И если высказанное нами ранее [4] предположение о том, что люминесценция имеет центровую природу, справедливо, то следовало ожидать трансформации спектра люминесценции низкотемпературной γ -фазы кристалла RbAg_4I_5 . На рис. 1 приводятся спектры фотолюминесценции исходного образца (1) и этого же образца после растворения напыленной на его поверхность пленки серебра толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$ (2). Длина волны возбуждения фотолюминесценции $\lambda_{\text{вх}} = 375 \text{ нм}$, $T = 5 \text{ К}$. Видно, что в спектре люминесценции происходят необратимые изменения: увеличивается интенсивность полос люминес-

ценции $\lambda_{\text{ФЛ}2} \approx 437$ и $\lambda_{\text{ФЛ}3} \approx 455$ нм, интенсивность полосы $\lambda_{\text{ФЛ}1} \approx 390$ нм существенно уменьшается, и в ряде случаев эта полоса полностью исчезает. Эти результаты хорошо согласуются с обнаруженным нами эффектом влияния аддитивного окрашивания на структуру центров люминесценции γ -фазы кристаллов RbAg_4I_5 [4] и подтверждают высказанное ранее предположение о том, что излучение $\lambda_{\text{ФЛ}2} \approx 437$ и $\lambda_{\text{ФЛ}3} \approx 455$ нм связано с центрами, в состав которых входит междузельное серебро, а излучение $\lambda_{\text{ФЛ}1} \approx 390$ нм — с центрами, в состав которых входят вакансии серебра.

Таким образом, изучение распределения интенсивностей полос фотолюминесценции вдоль длины образца позволяет получить информацию о профиле распределения концентрации катионов серебра. В качестве объектов исследований нами были выбраны кристаллы RbAg_4I_5 , находящиеся в контакте с электродами. На рис. 2 представлены спектры фото-

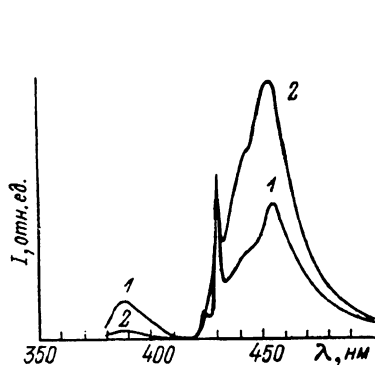


Рис. 1. Влияние легирования серебром на фотолюминесценцию γ -фазы RbAg_4I_5 .

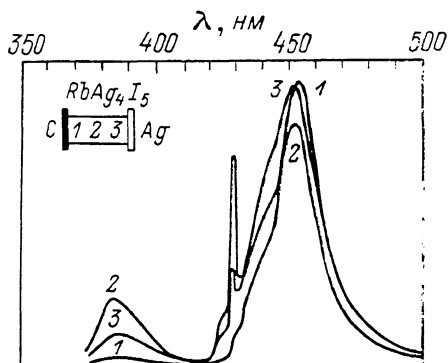


Рис. 2. Спектры ФЛ образца RbAg_4I_5 , помещенного в электрохимическую ячейку $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5 | \text{C}$.

люминесценции различных областей кристалла RbAg_4I_5 , помещенного в электрохимическую ячейку $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5 | \text{C}$. Видно, что в спектрах фотолюминесценции, измеренных вблизи графитового и серебряного электродов (кривые 1, 3 соответственно) происходит увеличение интенсивности полосы $\lambda_{\text{ФЛ}3} \approx 455$ нм и уменьшение интенсивности полосы $\lambda_{\text{ФЛ}1} \approx 390$ нм. Интенсивность полос в спектре фотолюминесценции центральной части образца остается такой же, как и в исходном образце (кривая 2). Увеличение интенсивности полосы $\lambda_{\text{ФЛ}3} \approx 455$ нм вблизи графитового и серебряного контактов свидетельствует об увеличении концентрации междузельных катионов серебра Ag^+ в приэлектродных областях. Это увеличение концентрации, по-видимому, является проявлением двойных заряженных слоев, возникающих на границе твердый электролит—электрод. Возникновение двойных заряженных слоев на границе можно объяснить в рамках модели Шоттки [6]. Согласно простой модели Шоттки, свойства барьеров и величина контактной разности потенциалов V_b определяются разностью величин работ выхода электрода A_M и электролита A_s : $eV_b = A_M - A_s$, где e — заряд электрона. Единственным отличием от барьера металл—полупроводник является то, что в случае барьеров металл—твердый электролит экранировка контактной разности потенциалов в объеме твердого электролита осуществляется не только электронами и дырками, но и подвижными катионами. Концентрация мобильных катионов в α -фазе $n_i \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ много больше концентрации свободных электронов и дырок $n_e \sim n_h \approx 10^8 \div 10^{12} \text{ см}^{-3}$ [7], поэтому процесс экранировки и величина дебаевского радиуса определяются катионной подсистемой кристаллов твердого электролита RbAg_4I_5 ($R_D \approx \sqrt{\epsilon kT / e^2 (n_i + n_e)} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$).

Аналогичная оценка величины дебаевского радиуса для низкотемпературной γ -фазы ($n_i \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$) дает при $T \approx 5 \text{ К}$ значение $R_D \approx 10^{-4} \text{ см}$.

Следует отметить, что вблизи графитового электрода происходит большее увеличение интенсивности полосы $\lambda_{ФЛ3} \approx 455$ нм, чем вблизи серебряного электрода (рис. 2). Это указывает на то, что контактная разность потенциалов на границе твердого электролита RbAg_4I_5 с графитовым электродом больше, чем на границе с серебряным электродом. Величина работы выхода для кристаллов RbAg_4I_5 была определена нами ранее [8] по исследованию красной границы фотоэффекта ($A_s \approx 4.44$ эВ). Работы выхода серебра и графита равны соответственно $A_{\text{Ag}} \approx 4.4 \div 4.5$ и $A_{\text{C}} \approx 4.6 \div 4.7$ эВ [6]. Следовательно, в рамках модели Шоттки величина контактной разности потенциалов на границе графитовый электрод—электролит равна $V_D^{\text{C}} \approx 160 \div 260$ мВ, на границе серебрянный электрод—электролит $V_D^{\text{Ag}} \approx 0 \div +60$ мВ. Видно, что вычисленные значения V_D^{C} и V_D^{Ag} хорошо коррелируют с результатами оптических исследований.

Для подтверждения развитых выше представлений в работе исследованы спектры фотолюминесценции областей вблизи контакта твердого

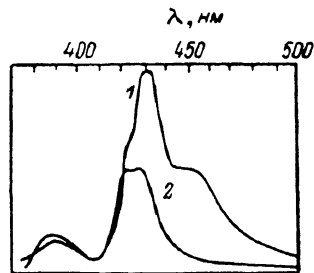


Рис. 3. Влияние внешнего электрического поля $U=20$ В на спектры ФЛ образца RbAg_4I_5 в электрохимической ячейке $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5 | \text{C}$.

1 — центральная часть образца, 2 — область образца вблизи графитового электрода.

электролита RbAg_4I_5 и мультищелочного электрода ($A \approx 1.5$ эВ). Оказалось, что в спектре люминесценции происходит увеличение интенсивности полосы $\lambda_{ФЛ1} \approx 390$ нм и уменьшается интенсивность полос $\lambda_{ФЛ2} \approx 437$ и $\lambda_{ФЛ3} \approx 455$ нм. Это свидетельствует об уменьшении вблизи электрода концентрации межузельных катионов серебра и увеличении концентрации вакансий катионов серебра. Такое изменение концентраций соответствует знаку контактной разности потенциала, противоположной по отношению к знаку V_D на границе с серебряным и графитовым электродами, что хорошо согласуется с простой моделью Шоттки.

Метод фотолюминесценции позволяет также наблюдать влияние внешних воздействий на распределение катионов серебра в кристалле RbAg_4I_5 , помещенном в электрохимическую ячейку $\text{Ag} | \text{RbAg}_4\text{I}_5 | \text{C}$. На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции приэлектродных областей кристалла RbAg_4I_5 при приложении к ячейке внешнего напряжения с положительной полярностью на графитовом электроде. Видно, что напряжение $U \approx 20$ В приводит к полному исчезновению в спектре люминесценции полос $\lambda_{ФЛ2} \approx 437$ и $\lambda_{ФЛ3} \approx 455$ нм вблизи графитового электрода. В соответствии с развитыми выше представлениями это соответствует уменьшению концентрации межузельных катионов серебра вблизи графитового электрода, что и следует ожидать при такой полярности внешнего напряжения. Интенсивная полоса $\lambda_{ФЛ4} \approx 430$ нм связана с увеличением в образце концентрации примеси AgI [9] после приложения напряжения ($U \approx 20$ В).

Таким образом, в работе установлено наличие двойных заряженных слоев на границе твердый электролит RbAg_4I_5 —электрод. Возникновение двойных слоев объясняется в рамках простой модели Шоттки в предположении, что процесс экранировки потенциала двойного слоя осуществляется катионной подсистемой.

Наличие двойных заряженных слоев указывает на то, что процесс протекания электронного тока через электрохимическую ячейку определяется транспортом носителей через границу раздела. Именно такая ситуация обычно имеет место в случае контакта полупроводник—металл [6]. Эти результаты ставят под сомнение правильность применения поляризационного метода Хебба—Вагнера, являющегося в настоящее время

основным методом для исследований электронной проводимости твердых электролитов [7, 10].

Для однозначного выбора модели, описывающей процесс протекания электронного тока и позволяющей получать достоверные значения величины электронной проводимости и положения уровня Ферми, необходимо проведение дополнительных исследований ВАХ электрохимических ячеек.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Bauer R. S., Huberman V. A. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 8. P. 3344—3349.
- [2] Афанасьев М. М., Гоффман В. Г., Компан М. Е. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 5. С. 1540—1542.
- [3] Акопян И. Х., Громов Д. Н., Мищенко А. В. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2628—2632.
- [4] Бредихин С. И., Ковалева Н. Н., Личкова Н. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2813—2818.
- [5] Загороднев В. Н., Корнеев Ю. В., Личкова Н. В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1981. Т. 17. № 9. С. 1699—1701.
- [6] Милнс А., Фойхт Д. // Гетеропереходы и переходы металл—полупроводник. М., 1975. Гл. 6. С. 184—231.
- [7] Гуревич Ю. Я., Иванов-Шип А. К. // Электрохимия. 1980. Т. 14. № 1. С. 3—21.
- [8] Бредихин С. И., Ковалева Н. Н., Личкова Н. В. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 772—776.
- [9] Недзвецкая Н. В., Машаятина Т. М., Недзвецкий Д. С. // Опт. и спектр. 1977. Т. 42. № 3. С. 584—585.
- [10] Wagner J. B. // Proc. of the NMO Advanced Study Institute, Ajaccio, Corsica, 1975. Electrode Processes in Solid State Ionics. P. 185—223.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
6 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
19 сентября 1988 г.