

УДК 537.311.32

© 1992

## ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ТОКИ В КРИСТАЛЛАХ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{RbAg}_4\text{I}_5$

А. В. Борис, С. И. Бредихин

Изучены спектральные и температурные характеристики тока, возникающего при освещении приконтактной области кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Предложен механизм возникновения фотоиндуцированного тока. Зависимость величины тока от области освещения образца использована для анализа неоднородности распределения дефектов в кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и процессов на границе электронный проводник—суперионный проводник.

Величина электронной проводимости в суперионных кристаллах, как правило, на несколько порядков меньше величины ионной проводимости. В то же время свойства электронной подсистемы во многом определяют процессы, происходящие на границе электронный проводник—суперионный проводник, которые в конечном итоге определяют область практического применения суперионных кристаллов. В настоящей работе с целью изучения спектра электронных состояний кристаллов твердого электролита  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , особенностей формирования двойных заряженных слоев на границе раздела электронный проводник—суперионный проводник и механизма диффузии неосновных носителей исследованы фотоиндуцированные токи, возникающие при освещении переходов твердый электролит—электронный проводник.

### 1. Экспериментальные результаты

Ранее нами было обнаружено, что освещение приконтактной области кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  приводит к возникновению во внешней цепи тока [1]. При мощности возбуждающего света 5 мВт плотность возникающего тока была порядка  $10^{-9}$  А/см<sup>2</sup> и его направление соответствовало переносу электронов в сторону освещаемого электрода. В настоящей работе с целью выяснения механизма возникновения фотоиндуцированного тока изучены его спектральные, пространственные и температурные характеристики.

Исследования выполнены на поликристаллических образцах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , выращенных методом направленной кристаллизации смеси  $\text{RbI}$  и  $\text{AgI}$  стехиометрического состава [2]. Образцы длиной 6 мм и сечением  $2 \times 4$  мм непосредственно перед экспериментом вырезались из слитков. Электроды наносились на торцевые грани, для их изготовления использовался мелкодисперсный графитовый порошок. Для освещения образца использовались ксеноновая лампа ДКСШ-120, монохроматор МДР-4 или He—Cd лазер ( $\lambda = 4416$  Å). Использование оптической системы позволяло фокусировать лазерный луч в пятно размером  $30$  мкм  $\times$   $300$  мкм. Скорость сканирования луча вдоль поверхности образца равнялась  $\sim 1.4$  мкм/с. Мощность излучения лазера была порядка 10 мВт. В процессе измерений образец находился в оптическом термостате.

При температуре 300 К в спектре фототока (рис. 1) присутствуют четыре основные полосы с максимумами 3.31, 2.85, 2.64 и 2.35 эВ. При понижении температуры до 260 К в спектрах фотоиндуцированного тока исчезает полоса с максимумом 3.31 эВ. При температуре фазового перехода кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу ( $T_c \approx 209$  К), также суперионную, величина фотоиндуцированного тока изменяется скачком и проведение измерений в пределах  $\beta$ -фазы не представляется возможным. Следует отметить, что все линии в спектральных зависимостях фотостимулированного тока коррелируют с полосами в спектрах, наблюдавшихся при исследовании оптических характеристик кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Линия с максимумом 3.31 эВ отвечает межзонным переходам в кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $E_g = 3.34$  эВ) [3]. Полоса с максимумом 2.8 эВ совпадает с ли-

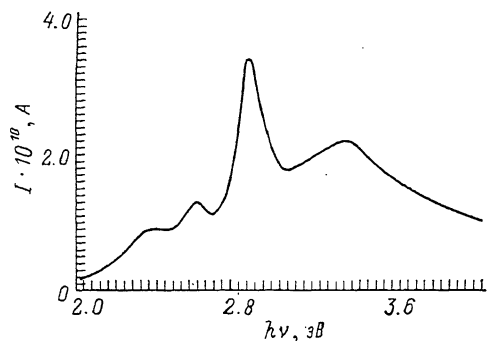


Рис. 1. Спектральная зависимость фотоиндуцированного тока, полученная при освещении приконтактной области кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $T = 300$  К).

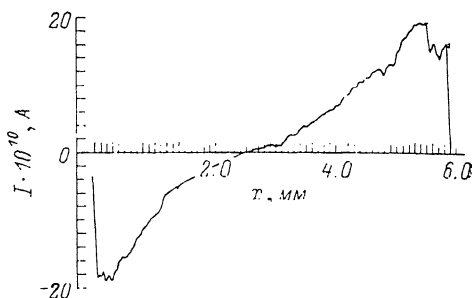


Рис. 2. Зависимость величины фотоиндуцированного тока от расположения освещаемой области кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  по длине образца в пределах между электродами ( $x=0$ ,  $x=5.9$  мм — границы кристалла).

нией ( $\lambda_{в.л} \approx 426$  нм) в спектре возбуждения люминесценции низкотемпературной  $\gamma$ -фазы кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  [4]. Широкая полоса с максимумом 2.4—2.5 эВ присутствует в спектрах оптического поглощения ионно-имплантированных кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  [5].

Оказалось, что величина и спектральные характеристики фотостимулированного тока зависят от области освещения образца. При сканировании света от электрода по длине образца интенсивность фототока уменьшается и ток изменяет знак при переходе через середину образца. Для исследования такого рода зависимостей луч He—Cd лазера ( $h\nu = 2.81$  эВ) фокусировался на поверхность образца в пятно размером 30 мкм  $\times$  300 мкм. На рис. 2 представлена типичная зависимость величины фотоиндуцированного тока от расположения освещаемой области кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  по длине образца в пределах между графитовыми электродами.

Полученные спектральные характеристики и зависимости величины фотоиндуцированного тока от области освещения образца позволяют сделать заключение как о механизме его возникновения, так и о процессах, происходящих на границе электрод—твердый электролит. Для объяснения механизма возникновения фотоиндуцированного тока рассмотрим следующий процесс. Освещение соответствующей области кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  светом ( $h\nu \leq E_g$ ) с энергией, соответствующей возбуждению электронных центров, приводит к генерации неравновесных электронов в зоне проводимости. Мобильные катионы  $\text{Ag}^+$  в силу их большой концентрации в суперионной фазе экранируют электростатическое взаимодействие между ионизованными центрами и электронами. Избыточная концентрация электронов в освещаемой области приводит к возникновению диффузионных потоков электронов и ионов к контактам.

Физической причина возникновения фотоиндуцированного тока аналогична причине возникновения вентиляющей фотоэдс при освещении  $p-n$ -переходов в полупроводниках, где потенциальный барьер  $p-n$ -перехода разделяет потоки фотодырок и фотоэлектронов [6].

Движение электронов и ионов к контактам осуществляется в режиме амбиполярной диффузии, когда диффузия избыточных носителей характеризуется общим амбиполярным коэффициентом диффузии

$$D_{amb} = (\tau_i D_e + \sigma_e + D_i) / (\sigma_i + \sigma_e) \text{ [6]}.$$

Так как в кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$   $\sigma_i \gg \sigma_e$  ( $\sigma_i \approx 0.3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\sigma_e \approx 10^{-8} \div 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [7, 8]), то в этом случае движение пакета носителей характеризуется коэффициентом диффузии электронов  $D_{amb} \approx D_e$ . Согласно простой модели диффузии неравновесных носителей, их концентрация убывает в зависимости от расстояния до места освещения по закону

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-x/L),$$

где  $L = \sqrt{D_e \tau}$  есть длина диффузии ( $\tau$  — время жизни). Видно, что уменьшение интенсивности фототока при сканировании света по длине образца и изменение знака фототока при переходе через середину образца связаны с изменением потоков неравновесных носителей, приходящих к приэлектродным областям кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Действительно, кривая рис. 2 хорошо описывается выражением типа

$$I(x) = I_0 (\exp((x-a)/L) - \exp(-x/L)),$$

где  $x$  — расстояние от электрода до области освещения,  $a$  — длина образца. Значения длины диффузии носителей заряда в кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , полученные из сопоставления экспериментальной и расчетной зависимостей, оказались в пределах  $L = 1.0 \div 1.4 \text{ мм}$ .

Зависимость диффузионной длины носителей заряда от температуры представлена на рис. 3. Видно, что в области температур 250—320 К диффузионная длина не зависит от температуры. В то же время область температур 320—350 К характеризуется резким уменьшением длины диффузии с ростом температуры. При температуре около 400 К сигнал фотостимулированного тока наблюдался лишь при освещении узких приконтактных областей кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Следует отметить, что в рассматриваемой области температур в температурных зависимостях проводимости и диффузии катионов серебра  $\text{Ag}^+$  в кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  никаких особенностей не наблюдалось [8]. Наблюдаемое уменьшение длины диффузии носителей заряда в кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  с ростом температуры указывает на решающую роль электронов в процессе амбиполярной диффузии и может быть связано с уменьшением времени жизни электронов вследствие температурной активации дырок с акцепторных уровней в валентную зону и их рекомбинации.

Следует отметить, что на полученных зависимостях величины фотостимулированного тока от области освещения вблизи контактов наблюдаются относительно широкие участки, в пределах которых величина тока слабо зависит от расстояния до поверхности электрода (рис. 4, 5). Это свидетельствует о том, что в кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  существуют протяженные приэлектродные области,

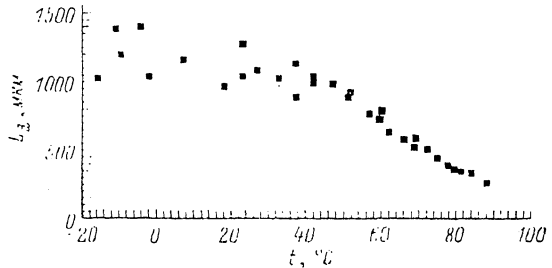


Рис. 3. Температурная зависимость длины диффузии носителей заряда в кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

в которых концентрация электронных центров отличается от центральной части образца. Естественно предположить, что эти области являются следствием дефектов, возникающих вблизи контакта электронный проводник—твердый электролит. Серия последовательных во времени измерений зависимостей величины фотоиндуцированного тока от области освещения образца показала, что непосредственно после нанесения электродов исследуемая зависимость предста-

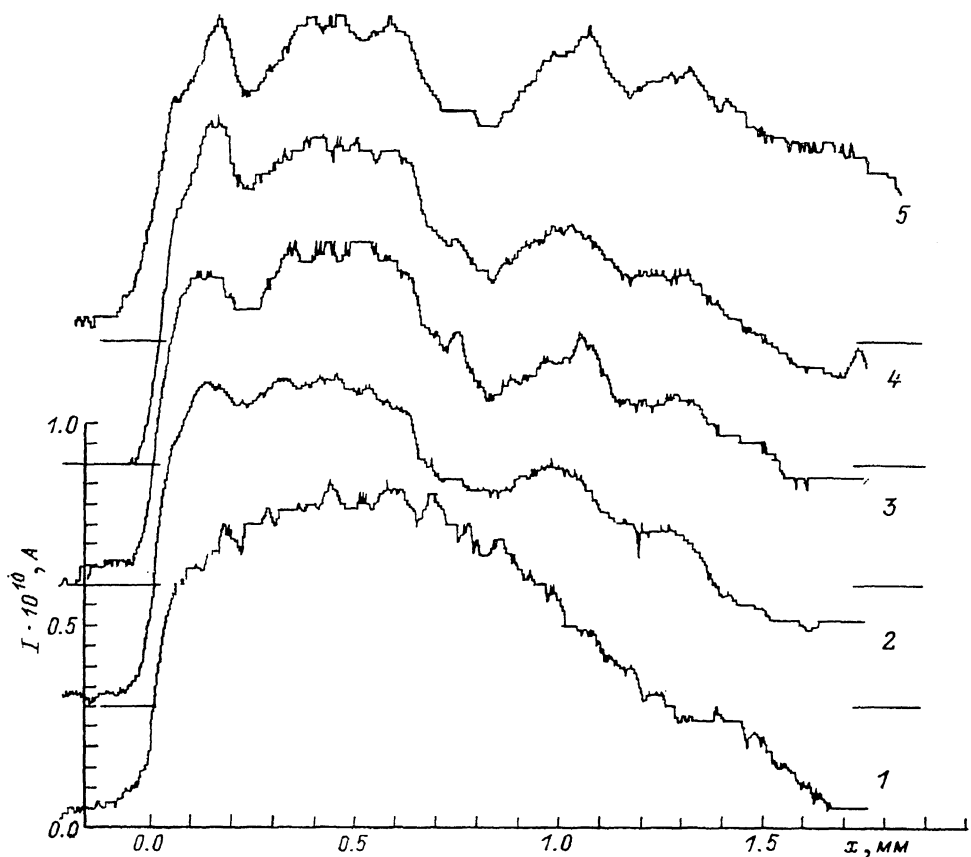


Рис. 4. Серия последовательных во времени измерений зависимости величины фотоиндуцированного тока от расстояния между поверхностью электрода и освещаемой областью кристалла.

Кривые соответствуют различным временам после изготовления контактов: 1 — 22, 2 — 71, 3 — 98, 4 — 186, 5 — 237 ч.

вляла собой гладкую кривую (кривая 1, рис. 4). Однако со временем на ней проявлялись резкие минимумы и максимумы, которые углублялись и развивались с характерными временами порядка 40—50 ч. Устойчивая картина распределения дефектов в приэлектродной области кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  устанавливалась через 200—250 ч после нанесения электродов.

Для получения топографической картины распределения дефектов в приэлектродной области кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  были проведены исследования зависимости величины фотоиндуцированного тока от расположения освещаемой области образца как вдоль, так и перпендикулярно его оси. Освещение в направлении, перпендикулярном оси образца, вдоль поверхности электрода осуществлялось с шагом  $\sim 0.5$  мм. Как уже отмечалось, линейный размер светового пятна в этом направлении был равен  $\sim 0.3$  мм. Полученные зависимости представлены

на рис. 5. Следует обратить внимание, что при суммировании представленных экспериментальных зависимостей получена гладкая кривая (кривая 7, рис. 5), совпадающая с кривой 1 на рис. 4. Это свидетельствует в пользу того, что в приэлектродных областях существуют одномерные дефекты, связанные с границей электронный проводник—твердый электролит. Из проведенных нами исследований следует, что характерный размер ветвления этих дефектов равен  $h \approx 100$  мкм. (рис. 5).

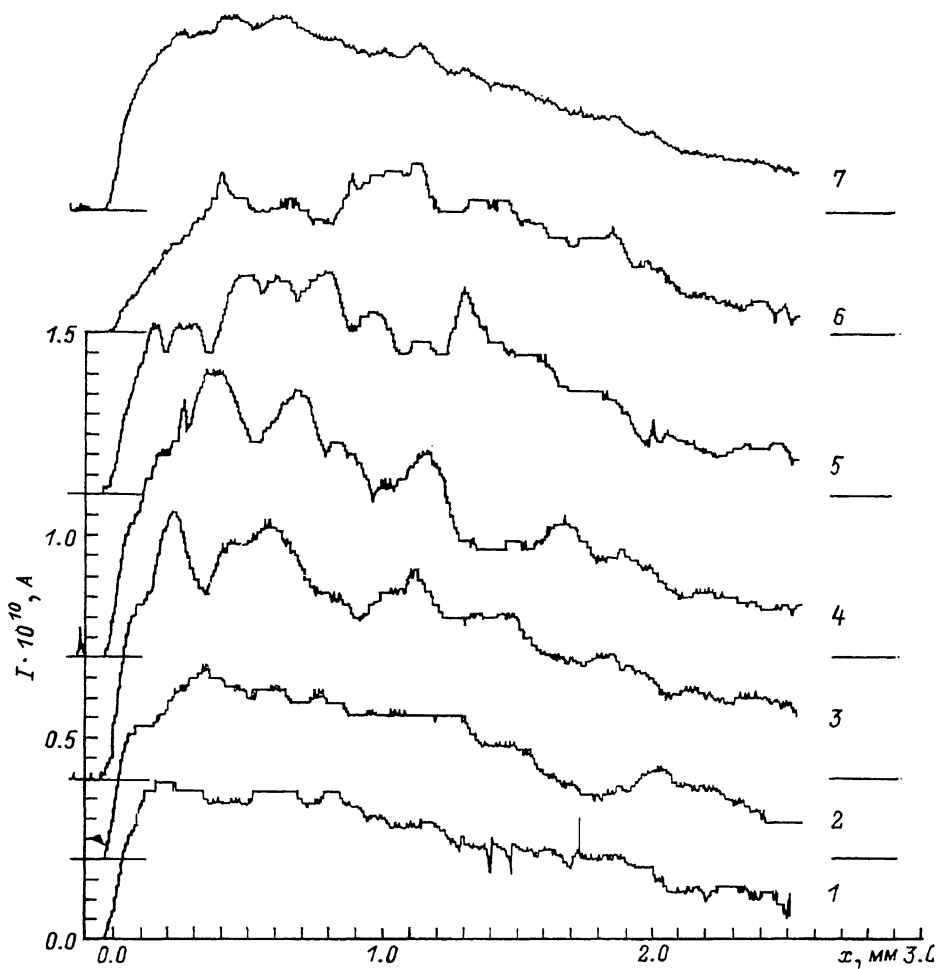


Рис. 5. Зависимости величины фотоиндуцированного тока от расстояния между поверхностью электрода и освещаемой областью кристалла для различных положений сканирующего луча в направлении, перпендикулярном оси кристалла, вдоль поверхности электрода.

Кривые соответствуют различным расстояниям от нижнего края образца до линии сканирования луча (мм): 1 — 0.5, 2 — 1, 3 — 1.5, 4 — 2, 5 — 2.5, 6 — 3. Кривая 7 получена усреднением по всем другим.

## 2. Обсуждение результатов

Таким образом, в настоящей работе обнаружено возникновение тока при освещении приконтактной области суперионных кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . В отличие от фотоэда в полупроводниковых кристаллах наблюдаемое возникновение тока при освещении суперионных кристаллов имеет ряд принципиальных осо-

бенностей. Известно, что необходимым условием возникновения фотоэдс в неоднородных полупроводниках является межзонная генерация неравновесных носителей или генерация неосновных носителей заряда [6]. Однако разупорядочение подрешетки катионов серебра и возможность протекания ионного тока приводят к возникновению фотоэдс в кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при генерации основных носителей заряда электронной подсистемы суперионных кристаллов. Это обстоятельство позволило использовать спектральные и температурные зависимости фотостимулированного тока для анализа спектра электронных состояний в запрещенной зоне суперионной  $\alpha$ -фазы кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

В обычных кристаллах неподвижный ионный остов приводит к возникновению пространственного заряда и связанное с ним электрическое поле тормозит движение неравновесных электронов. В кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  мобильные катионы  $\text{Ag}^+$  в силу их большой концентрации в суперионной фазе экранируют электростатическое взаимодействие между ионизованными центрами и электронами. Избыточная концентрация электронов в освещаемой области приводит к возникновению диффузионных потоков электронов и ионов к контактам. Значение длины диффузии носителей заряда оказалось в пределах  $L=1.0\div 1.4$  мм. Это обстоятельство позволило использовать зависимость величины фотостимулированного тока от области освещения образца для анализа неоднородности распределения дефектов в приэлектродных областях кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . В результате проведенного анализа обнаружено существование связанных с гетеропереходом линейных дефектов с характерными размерами ветвления порядка  $\sim 100$  мкм.

Предложен механизм возникновения фотоиндуцированного тока, который заключается в следующем. Генерация в области освещения неравновесных электронов приводит к возникновению потоков катионов и электронов к контактам. Вблизи контактов происходит разделение катионов и электронов в электрическом поле двойного заряженного слоя. Во внешней цепи возникает движение электронов в сторону освещаемого электрода.

#### Список литературы

- [1] Борис А. В., Бредихин С. И. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 2. С. 89—92.
- [2] Загороднев В. Н., Личкова Н. В. // Изв. АН СССР, неорганические материалы. 1983. Т. 19. С. 1031.
- [3] Bauer R. S., Huberman V. A. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 8. P. 3344—3349.
- [4] Бредихин С. И., Ковалева Н. Н., Личкова Н. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2813—2818.
- [5] Бредихин С. И., Ковалева Н. Н., Личкова Н. В., Хасанов И. Ш. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1901—1903.
- [6] Аут Н., Генцов Д., Терман К. Фотоэлектрические явления. М.: Мир, 1980. Гл. 3, 4. С. 53—93.
- [7] Борис А. В., Бредихин С. И., Личкова Н. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 100—103.
- [8] Загороднев В. Н., Личкова Н. В., Якимов Е. Б. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3672—3673.

Институт физики твердого тела

РАН

Черноголовка  
Московская обл.

Поступило в Редакцию  
12 августа 1991 г.