

УДК 536.228 : 537.311.4

ЭФФЕКТ ПОСТОЯНСТВА ФАЗОВОГО СДВИГА НА ГЕТЕРОПЕРЕХОДЕ ЗОЛОТО—СУПЕРИОННЫЙ ПРОВОДНИК RbAg_4I_5

А. Е. Укше, Н. Г. Букун, В. Г. Гоффман

Определен частотный отклик системы $\text{Au}-\text{RbAg}_4\text{I}_5-\text{Au}$ в диапазоне $10^{-2}-10^2$ Гц. Показано, что комплексная проводимость гетероперевода характеризуется постоянством сдвига фаз. Полученные результаты согласуются с предположением о связи релаксационного процесса с пластической деформацией суперионика в области объемного заряда.

Как было показано в работах [1, 2], при исследовании частотного отклика систем с гетеропереходом металл—суперионный проводник геометрическое ограничение числа ионов на поверхности контакта приводит к ограничению величины поверхностного ионного заряда. При измерениях в диапазоне инфранизких частот (менее 10—100 Гц), когда переносимый за полупериод электрический заряд достигает некоторой критической величины, вблизи гетероперевода возникает объемный заряд. Релаксация объемного заряда, обусловленная неупругой деформацией кристаллической решетки суперионика, может быть причиной недебаевского поведения инфранизкочастотного отклика систем с переходом суперионик—металл, известного как эффект постоянства сдвига фаз (ПСФ).

При исследовании релаксации поверхностного заряда на суперионном гетеропереходе обычно измеряют частотную зависимость комплексной эффективной проводимости (емкости) системы [3] или временной отклик, т. е. изменение во времени электрического тока при включении постоянной разности потенциалов [4]. При относительно высоких частотах поведение системы определяется существованием емкости поверхностного заряда, хотя в последнее время появились работы, связывающие измеряемую в таком эксперименте емкость с упругой деформацией кристаллической решетки суперионика [5]. При инфранизких частотах или, что то же самое, при больших временах измерения частотная зависимость эффективной проводимости суперионного гетероперевода описывается эмпирическим уравнением [6]

$$\bullet Y^* = A(i\omega)^p + i\omega C_1, \quad (1)$$

где Y^* — комплексная эффективная проводимость (которую можно рассматривать как функцию отклика), C_1 — емкость поверхностного заряда, A — некоторая константа, p — индекс, $0 < p < 1$.

Недебаевская зависимость (1) частотного отклика может быть связана с двумя различными явлениями: 1) образованием на поверхности контакта металла с суперионным проводником сильно разветвленных локальных неоднородностей границы (фракталей) [7, 8], 2) релаксацией объемного заряда на поверхности контакта вследствие пластической деформации кристаллической решетки суперионика [1]. Как известно, временная зависимость пластической деформации в высокотемпературной области описывается эмпирическим законом [9, 10]

$$\bullet d\varepsilon/dt = \beta t^{1-p}. \quad (2)$$

Эта зависимость приводит, как показано ранее [1, 2], к уравнению (1). Для проверки указанных гипотез мы исследовали поведение частотного отклика гетероперехода в условиях, когда образование фракталей невозможно. С этой целью измеряли комплексное сопротивление в диапазонах низких и инфранизких частот 10^{-2} — 10^2 Гц системы, состоящей из монокристалла суперионного проводника RbAg_4I_5 , на грани (111) которого были нанесены методом вакуумного испарения золотые электроды. Ионы золота не могут двигаться внутри суперионика RbAg_4I_5 . Поэтому при малых потенциалах (менее 0.5 В) гетеропереходы непроницаемы для ионов (блокированы) и в процессе измерения на них не может выделяться металлическое серебро с образованием фрактальных неоднородностей. С другой стороны, на полированных гранях монокристалла существование таких неоднородностей до эксперимента также маловероятно.

Измерения частотного отклика проводили с помощью анализатора на базе фазометра Ф5131 с цифровым преобразованием частоты (растяжением масштаба времени) [11]. В качестве источника возмущающего гармонического сигнала использовали генератор Г6-31. Образец подключали через аналоговый объектный интерфейс, содержащий операционный преобразователь тока и дифференциальный усилитель с входным сопротивлением 1 ГОм и с подавлением синфазных составляющих 60 дБ. Для термостатирования образец помещали в лабораторный термоэлектрический микрохолодильник, обеспечивающий поддержание температуры с точностью ± 0.5 °С.

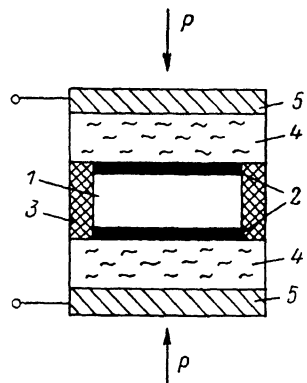


Рис. 1. Устройство кристаллодержателя.

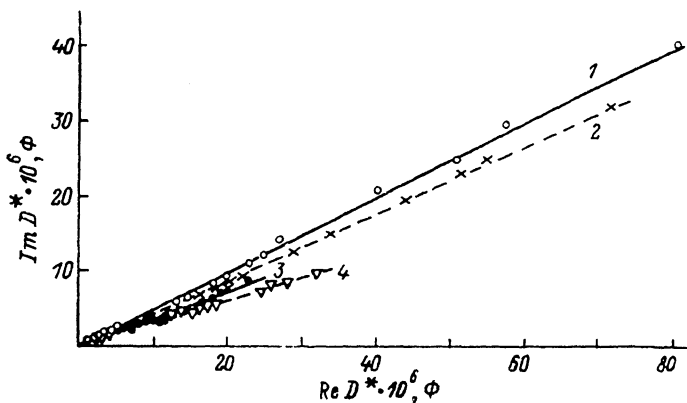


Рис. 2. Диаграмма комплексной емкости гетероперехода Au—монокристалл RbAg_4I_5 . Т, °С: 1 — 55.2, 2 — 45.0, 3 — 20.0, 4 — 11.6.

Устройство держателя кристалла показано на рис. 1. Кристалл 1 с напыленными электродами 2 был вклеен в текстолитовую шайбу 3, и к нему через прокладки из графитового войлока 4 поджимали токоподводы 5. Толщина образца составляла ~ 0.3 см, геометрическая поверхность каждого электрода ~ 0.1 см². Паразитные емкость, индуктивность и сопротивление проводов и прокладок были предварительно измерены.

Поскольку в суммарный измеренный отклик входит также омическое падение напряжения на объемном сопротивлении суперионного кристалла, его определяли на высоких частотах ($\sim 10^5$ Гц) и вычитали из экспериментальных данных, так же как и паразитные параметры конструкции кристаллодержателя и подводящих кабелей. Затем для анализа частотного отклика данные представляли в виде эффективной комплексной проводимости гетероперехода [6].

$$Y^*(\omega) = G_r(\omega) + i\omega(\tau_r/G_r), \quad (3)$$

где $G_r(\omega)$ — активная проводимость гетероперехода, $\tau_r(\omega)$ — постоянная времени релаксации на частоте ω , или в виде комплексной эффективной емкости

$$D^*(\omega) = Y^*/i\omega = G/i\omega + C_r, \quad (4)$$

где $C_r(\omega) = \tau_r/G_r$.

Результаты измерений для одного монокристалла показаны на рис. 2 в виде диаграммы эффективной емкости при изменении частоты в координатах $\text{Re}(D^*) - \text{Im}(D^*)$. Прямые для различных температур проведены методом линейной регрессии. Наклон прямой к мнимой оси $\text{Im}(D^*) = G/i\omega$ соответствует тангенсу фазового угла φ . Постоянная емкость C_1 имела величину порядка 10^{-7} Ф и ею можно было пренебречь по сравнению с частотно-зависимой емкостью $C_r(\omega)$ в использованном диапазоне $[10^2 - 10^{-2}$ Гц.

Таким образом, для низких и инфранизких частот угол сдвига фаз φ остается постоянным, что, как показано в [1], соответствует комплексной проводимости гетероперехода (1) при $p = 2\varphi/\pi$. Изменения фазового угла и индекса p с температурой показаны в таблице. На рис. 3 приведен график в координатах $\ln p, T^{-1}$, отвечающий уравнению Аррениуса $p = p_0 \exp(E/kT)$. Наклон прямой соответствует энергии активации $E = 0.018 \pm 0.003$ эВ.

Поскольку в гипотезе фрактальных неоднородностей [8] параметр p является коэффициентом разветвленности структуры, т. е. индексом в степенной зависимости поверхности неоднородностей от их линейных размеров $S = x^p$, трудно ожидать, что он будет иметь столь характерную температурную зависимость. В то же время пластическая деформация включает термоактивационные процессы, и для нее характерна экспоненциальная температурная зависимость временных характеристик [10]. Таким образом, при альтернативном сопоставлении эксперимент свидетельствует в пользу гипотезы, связывающей релаксацию гетероперехода металл—суперионик с пластической деформацией суперионного проводника.

Изменение угла сдвига фаз и характеристического индекса p с температурой

$T, ^\circ\text{C}$	φ°	p
55.2	63.0 ± 0.6	0.700 ± 0.007
45.0	66.0 ± 0.6	0.734 ± 0.007
36.2	66.2 ± 0.7	0.736 ± 0.008
20.0	69.6 ± 1.2	0.773 ± 0.013
11.6	69.8 ± 0.7	0.776 ± 0.008

Рис. 3. Температурная зависимость индекса p .

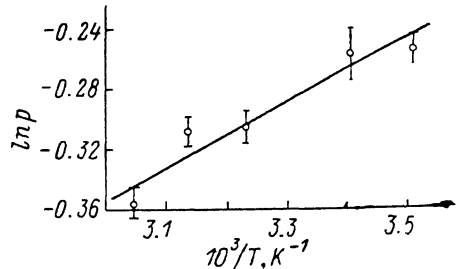


Рис. 3. Температурная зависимость индекса p .

пенной зависимости поверхности неоднородностей от их линейных размеров $S = x^p$, трудно ожидать, что он будет иметь столь характерную температурную зависимость. В то же время пластическая деформация включает термоактивационные процессы, и для нее характерна экспоненциальная температурная зависимость временных характеристик [10]. Таким образом, при альтернативном сопоставлении эксперимент свидетельствует в пользу гипотезы, связывающей релаксацию гетероперехода металл—суперионик с пластической деформацией суперионного проводника.

Л и т е р а т у р а

- [1] Укше А. Е. ФТТ, 1988, т. 30, № 2, с. 671—674.
- [2] Укше А. Е. Тез. докл. XIX Всес. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987, т. 3, ч. 2, с. 15—16.
- [3] Bottelsberghs P. H. Sol. Electrolytes / Ed. P. Hagenmuller. N. Y. e. a.: Academic Press, 1978, p. 145—168.
- [4] Гербштейн Ю. М., Никитин С. Е. ФТТ, 1988, т. 30, № 1, с. 210—214.
- [5] Gerbstein Y. M., Nikitin S. E., Chudnovskii F. A. 37th Meeting ISE. Ext. Abstr. Vilnius: VINITI, 1986, vol. 3, p. 106—108.
- [6] Macdonald J. R. Sol. St. Ionics. 1985, vol. 15, N 2, p. 159—161.
- [7] Гербштейн Ю. М., Рузин И. М., Чудновский Ф. А. ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1922—1925.

- [8] *Liu S. H., Kaplan T., Gray L. J.* Fractals Physics. Proc. 6th Int. Symp. Amsterdam e. a.: Elsevier, 1986, p. 383—389.
- [9] *Дубровский И. М., Егоров Б. В., Рябошапка К. П.* Справочник по физике. Киев: Наукова думка, 1986, с. 50—51.
- [10] *Чадек Й.* Ползучесть металлических материалов. М.: Мир, 1987. 302 с.
- [11] *Укше А. Е.* Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту, 1985, т. 7, с. 328—331.

Отделение Института химической физики АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
30 мая 1988 г.