

Влияние полей упругих напряжений на ионный перенос через гетеропереход суперионный кристалл-электрод

© С.И. Бредихин, М.В. Богатыренко

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черногловка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 12 марта 1999 г.)

Обнаружено возникновение тока во внешней цепи при упругой деформации локальной области суперионного кристалла RbAg_4I_5 . Изучена зависимость величины и знака деформационного тока от области приложения локальной нагрузки к образцу и исследованы временные характеристики процесса. Исследовано влияние упругой деформации на процессы, происходящие на гетеропереходе суперионный проводник-электрод и предложен механизм возникновения деформационного тока. Рассмотрено явление возникновения фотостимулированных токов при освещении локальной области суперионного проводника светом, соответствующим внутрицентровому возбуждению оптически активных центров. Показано, что поля упругих напряжений, возникающих вокруг фотовозбужденных центров, ответственны за возникновение фотостимулированных токов.

Суперионные проводники являются особым классом кристаллов, в которых при температурах значительно ниже температуры плавления наблюдается структурное разупорядочение одной из ионных подрешеток. Важной отличительной особенностью суперионных кристаллов является наличие двух типов носителей заряда: электронов и ионов, взаимодействие между которыми приводит к целому ряду новых явлений и эффектов, возникающих на гетеропереходе суперионный проводник-электрод [1–4]. Наиболее ярко характерные свойства суперионных материалов проявляются у веществ, получивших название "материалы с расплавленной катионной подрешеткой". У наиболее типичного представителя этой группы — кристаллов RbAg_4I_5 — наблюдаются минимальные значения энергии активации для движения мобильных серебряных катионов ($\Delta E_a \simeq 0.1 \text{ eV}$) и максимальные величины ионной электропроводимости $\sigma_i \simeq 0.32 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при комнатных температурах [5].

Наличие мобильной ионной подсистемы приводит к ионному обмену между суперионным проводником и электродом [6–8]. Так, приложение разности потенциалов к системе $\text{Ag-RbAg}_4\text{I}_5\text{-Ag}$ приводит к возникновению ионного тока и переносу серебра с положительного электрода на отрицательный. Приложение к обратимым серебряным электродам механических давлений также приводит к протеканию в системе $\text{Ag-RbAg}_4\text{I}_5\text{-Ag}$ ионного тока [6,9,10]. В случае замкнутых электродов в системе течет ионный ток из электрода, находящегося под большим давлением, в электрод, находящийся под меньшим давлением. На разомкнутых электродах наблюдалось возникновение бароэдса, противодействующей давлению [6,9,10]. Отличительной особенностью бароэдса, обнаруженной и изученной в работах [6,9,10], являлось то, что бароэдс определяется только свойствами электродов, а суперионный кристалл выполняет функцию полупроницаемой мембраны, пропускающей ионы и не пропускающей электроны. Следует отметить, что при исследовании всех этих явлений процессы переноса ионов через гетеропереход суперионный проводник-электрод

и процессы, происходящие на гетеропереходе, оставались вне поля зрения исследователей. Настоящая работа посвящена изучению влияния упругих напряжений на процессы, происходящие в суперионном кристалле и на гетеропереходе суперионный проводник-электрод.

Многие физические явления, наблюдаемые в суперионных проводниках, определяются процессами переноса мобильных ионов через гетеропереход суперионный проводник-электрод и связаны с преодолением мобильными ионами потенциального барьера на гетеропереходе [7,8]. В отсутствие внешней разности потенциалов на гетеропереходе обратимый электрод-суперионик термоактивируемые потоки ионов, текущие через потенциальный барьер из суперионика в электрод и из электрода в суперионик, равны друг другу и суммарный ток через переход отсутствует [7,8]. Естественно, что изменение условий равновесия на гетеропереходе при приложении разности потенциалов или в результате изменения энергии катионов в суперионном проводнике при его упругой деформации, должно сопровождаться возникновением ионных токов, текущих через гетеропереход.

С целью обнаружения и изучения явления возникновения деформационных и фотостимулированных токов в настоящей работе изучено влияние упругих напряжений и внутрицентрового возбуждения оптически активных центров на процессы, происходящие на гетеропереходе суперионный проводник-электрод.

1. Деформационные токи в суперионных кристаллах

Исследования были выполнены на кристаллических образцах RbAg_4I_5 , выращенных методом направленной кристаллизации [11]. Специальные методы очистки и оптимальные условия кристаллизации позволили снизить содержание контролируемых примесей тяжелых металлов в образцах до концентраций меньших чем $10^{-4}\%$. Образцы длиной 6–7 mm и сечением $2 \times 4 \text{ mm}$

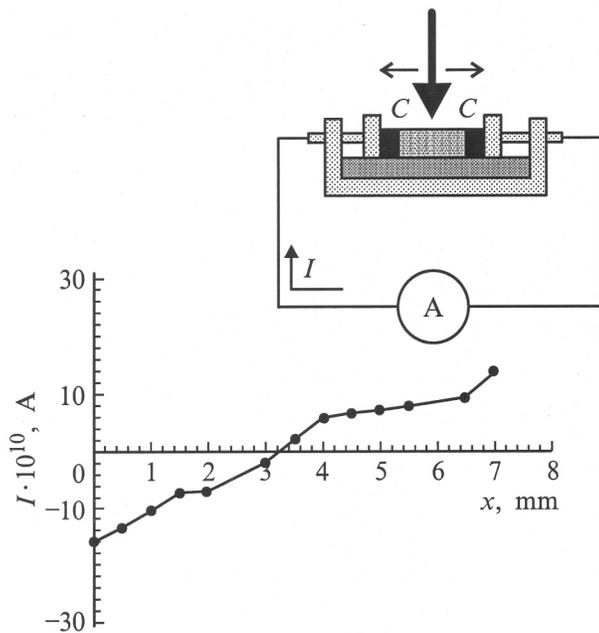


Рис. 1. Зависимость величины деформационного тока от расположения области приложения нагрузки в суперионном кристалле RbAg_4I_5 в пределах между графитовыми электродами при фиксированной величине внешней нагрузки $P \approx 5 \times 10^6$ Па.

непосредственно перед экспериментом вырезались из слитков. Electrodes из мелкодисперсных порошков графита наносились на торцевые грани образца. В процессе измерений образец располагался на поверхности сапфировой пластинки (рис. 1), помещенной в оптический термостат. Нагружение образца производилось с помощью пуансона, на нижнем конце которого располагалась сапфировая призма с размерами рабочей поверхности 0.1×3 мм. Внешнему давлению подвергалась область образца площадью 0.1×3 мм, расположенная между графитовыми контактами, нанесенными на торцевые грани (рис. 1). В процессе измерений к образцу прикладывались нагрузки меньше, чем предел микропрочности кристаллов RbAg_4I_5 , $P \approx 5 \times 10^8$ Па [6].

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при упругой деформации локальной области исследуемого образца RbAg_4I_5 во внешней цепи возникает ток, направление которого соответствует переносу электронов в сторону электрода, вблизи которого к образцу прикладывалась нагрузка. Оказалось, что величина и знак деформационного тока зависят от области приложения локальной нагрузки к образцу. При изменении положения области приложения локальной нагрузки в образце и смещении ее от контакта величина тока уменьшается и деформационный ток изменяет знак при переходе через середину образца (рис. 1). На рис. 1 представлена типичная зависимость величины деформационного тока от расположения области приложения нагрузки в суперионном кристалле RbAg_4I_5 . Следует отметить, что деформационный ток возникает в образце

с симметричными графитовыми или серебряными электродами в отсутствие внешнего электрического поля и необходимым условием его возникновения является лишь локальная упругая деформация образца (рис. 1). Было установлено, что при нагружении локальной области суперионного кристалла RbAg_4I_5 с симметричными графитовыми электродами ячейка $\text{C-RbAg}_4\text{I}_5\text{-C}$ работает как источник тока.

Характерный отклик системы $\text{C-RbAg}_4\text{I}_5\text{-C}$ на приложение и снятие давления представлен на рис. 2. Видно, что приложение внешней нагрузки сопровождается скачкообразным возникновением деформационного тока с последующей частичной релаксацией его величины (с постоянной времени $\tau \approx 9$ с) к равновесному значению величины деформационного тока, которое остается практически неизменным в течение всего времени (τ_{def}) приложения к образцу внешней механической нагрузки.

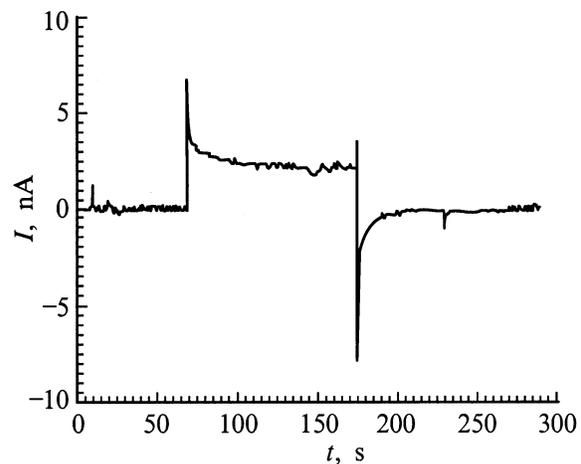


Рис. 2. Скачкообразное возникновение и уменьшение величины деформационного тока при применении и снятии внешней нагрузки $P \approx 5 \times 10^6$ Па.

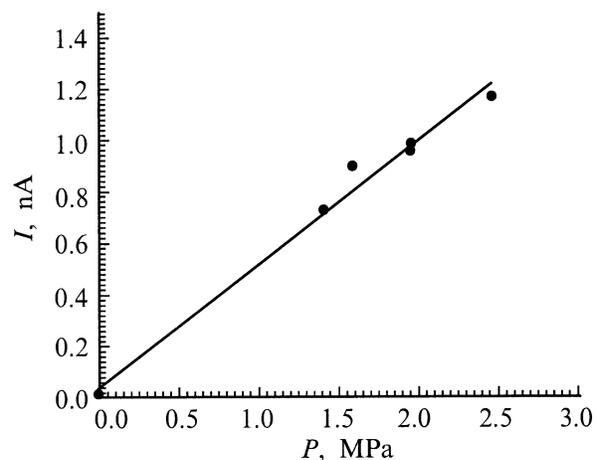


Рис. 3. Зависимость установившегося значения деформационного тока от величины нагрузки при применении внешней нагрузки к образцу RbAg_4I_5 на расстоянии 0.5 мм от одного из графитовых электродов.

Снятие с образца механической нагрузки также сопровождается скачкообразным уменьшением величины деформационного тока и его последующей релаксацией с постоянной времени $\tau \simeq 9$ с к исходному значению. Таким образом, при исследовании отклика системы на приложение локальной внешней нагрузки наблюдается как нестационарный отклик ($\tau \simeq 9$ с), так и квазистационарный отклик на упругую деформацию суперионного кристалла. Зависимость установившегося значения деформационного тока от величины внешней нагрузки, измеренная на образце RbAg_4I_5 с симметричными графитовыми электродами, представлена на рис. 3. Видно, что величина деформационного тока увеличивается линейно с ростом давления.

2. Процессы ионного обмена и релаксационные процессы на гетеропереходе суперионный проводник–электрод

Для выяснения механизма возникновения деформационных токов рассмотрим перенос ионов и электронов через гетеропереход. Перенос ионов из суперионного проводника RbAg_4I_5 на электрод связан с образованием нейтральных атомов серебра на поверхности электрода, а обратный процесс связан с растворением этих атомов в объеме образца. При этом на гетеропереходе суперионный проводник RbAg_4I_5 –электрод, имеют место процессы осаждения серебра на графитовом электроде и образование серебряных кластеров, а также обратные процессы растворения этих серебряных кластеров в объеме суперионного проводника. В равновесии потоки серебра через гетеропереход из суперионного проводника в электрод (J_p) и из электрода в объем суперионного проводника (J_d) равны друг другу $J_d = J_p = J^0$. Выражения для потоков растворяющегося и осаждаемого серебра можно описать с помощью уравнений Бутлера–Волмера [7,8]

$$J_d = C_{\text{Ag}} k_d \exp(-\Delta_d/kT), \quad (1)$$

$$J_p = C_{\text{Ag}^+} k_p \exp(-\Delta_p/kT), \quad (2)$$

где J_d и J_p — потоки растворяющегося и осаждаемого серебра; C_{Ag} и C_{Ag^+} — концентрация серебра в электроде и суперионной фазе кристалла RbAg_4I_5 ; k_d и k_p — константы ионизации и диссоциации серебра; Δ_d и Δ_p — активационные энергии процессов растворения серебра и осаждения серебра соответственно. Оценка величины активационной энергии процесса растворения серебра в объеме суперионного проводника RbAg_4I_5 дала значение $\Delta_d \simeq (15-20)$ мВ [10] и для процесса осаждения серебра на графитовом электроде с образованием серебряных кластеров значение $\Delta_p \simeq 460$ мВ [8]. В условиях равновесия на гетеропереходе потоки растворяющегося и осаждаемого серебра равны ($J_d = J_p$), что позволяет произвести оценку концентрации серебра C_{Ag} ,

выделяющегося на блокирующем графитовом электроде, находящемся в контакте с суперионным проводником. В предположении равенства констант ионизации и диссоциации серебра ($k_p \simeq k_d$) концентрация серебра C_{Ag} , выделяющегося на поверхности блокирующего графитового электрода в равновесных условиях, при концентрации мобильных катионов серебра в суперионном кристалле RbAg_4I_5 $C_{\text{Ag}^+} \sim 10^{22}$ см⁻³ оказывается порядка

$$C_{\text{Ag}} = \frac{C_{\text{Ag}^+} + k_p}{k_d} \exp\left(-\frac{\Delta_p - \Delta_d}{kT}\right) \simeq 10^{14} \text{ см}^{-3}, \quad (3)$$

т. е. меньше монослоя серебра на поверхности графита. Это является еще одним подтверждением полученного нами ранее [8] результата о том, что на гетеропереходе суперионный проводник–графит возникают островковая структура серебра и серебряные дендритные кластеры.

Важным параметром, определяющим свойства мобильных дефектов в суперионных кристаллах, являются активационные объемы, связанные с этими дефектами. Подробные измерения величин и температурных зависимостей активационных объемов для процесса диффузии в суперионных кристаллах RbAg_4I_5 были проведены в работах [12,13]. Измерения активационного объема, проведенные в низкотемпературной несуперионной γ -фазе, дали значение $\Delta V_a \simeq 9$ см³/mol, сопоставимое со значением полного активационного объема для кристаллов AgBr (10.6 см³/mol) и AgCl (11.6 см³/mol) [12].

Рассмотрим влияние упругих напряжений на процессы, происходящие на гетеропереходе суперионный проводник–электрод. Пусть вблизи одного из гетеропереходов к ячейке $\text{C}-\text{RbAg}_4\text{I}_5-\text{C}$ с симметричными графитовыми электродами приложено внешнее локальное давление P . Приложение давления (P) приводит к изменению потенциальной энергии мобильных катионов $\mu_i^d = \mu_i^p + P\Delta V_a$ в приэлектродной области суперионного проводника RbAg_4I_5 и к уменьшению величины барьера для процесса осаждения серебра на графитовом электроде ($\Delta_0 - P\Delta V_a$). Как следствие этого поток серебра из суперионного проводника в электрод увеличивается

$$\begin{aligned} J_0^d &= C_{\text{Ag}} + k_p \exp\left(-\frac{\Delta_p - P\Delta V_a}{kT}\right) \\ &= J^0 \exp(P\Delta V_a/kT), \end{aligned} \quad (4)$$

в то время как поток серебра из электрода в объем суперионного проводника остается неизменным

$$J_d = C_{\text{Ag}} k_d \exp(-\Delta_d/kT) = J^0. \quad (5)$$

Следовательно, приложение внешнего давления к приэлектродной области суперионного проводника RbAg_4I_5 приводит к нарушению условия локального равновесия и к возникновению ионного тока ΔJ_i , текущего через гетеропереход на электрод из объема суперионного проводника

$$\Delta J_i = J^0 \left(\exp\left(\frac{P\Delta V_a}{kT}\right) - 1 \right). \quad (6)$$

В свою очередь неравновесные ионные токи, текущие через гетеропереходы, приводят к возникновению во

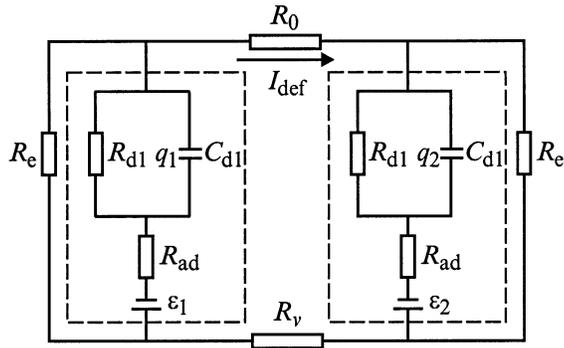


Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема ячейки C-RbAg₄I₅-C при приложении локальной внешней нагрузки к образцу RbAg₄I₅.

внешней цепи экспериментально наблюдаемого деформационного тока ($I_{def}(t)$).

При приложении внешнего давления (P) к локальной области образца в нем возникает неоднородная упругая деформация и внутренние упругие напряжения (P_1) и (P_2) на гетеропереходах. Для ячейки C-RbAg₄I₅-C (рис. 4) это эквивалентно включению в эту ячейку двух источников напряжения $\varepsilon_1 = P_1 \Delta V_a / e$ и $\varepsilon_2 = P_2 \Delta V_a / e$ на первом и втором гетеропереходная соответственно. Для описания возникающего при этом деформационного тока рассмотрим эквивалентную электрическую схему ячейки C-RbAg₄I₅-C. Типичная схема ячейки C-RbAg₄I₅-C приведена на рис. 4, где R_{dl} — сопротивление гетероперехода, связанное с переносом ионов; R_e — электронное сопротивление гетероперехода; R_{ad} — сопротивление гетероперехода, связанное с выходом ионов из объема образца на поверхность; C_{dl} — емкость двойного слоя; R_v — внутреннее сопротивление образца; R_0 — нагрузочное сопротивление на котором производится измерение деформационного тока (I_{def}). Согласно данным работ многочисленных исследований, величина емкости двойного заряженного слоя на гетеропереходе суперионный проводник RbAg₄I₅-C значительно выше, чем на контакте полупроводник-электрод и равна $C_{dl} \approx 5-10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [14,15]. Оценка величины электронного сопротивления гетероперехода была получена нами ранее [8] при изучении особенностей электронного транспорта в суперионных проводниках $R_e \approx (1-5) \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$. Для описания релаксационных процессов, происходящих на гетеропереходе, нахождения параметров деформационного тока, текущего при этом через нагрузочное сопротивление R_0 , и зависимости от времени зарядов q_1 и q_2 на емкостях, образованных двойными заряженными слоями C_{dl} , необходимо решить следующую систему дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \dot{q}_1 &= \frac{\varepsilon_1}{R_e} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{R_0} - \frac{q_1}{C_{dl}R_{dl}} - \frac{q_1}{C_{dl}R_e} - \frac{q_1}{C_{dl}R_0} + \frac{q_2}{C_{dl}R_0}, \\ \dot{q}_2 &= \frac{\varepsilon_2}{R_e} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{R_0} - \frac{q_2}{C_{dl}R_{dl}} - \frac{q_2}{C_{dl}R_e} - \frac{q_2}{C_{dl}R_0} + \frac{q_1}{C_{dl}R_0}. \end{aligned} \quad (7)$$

Численное решение данной системы дифференциальных уравнений позволяет получить зависимость от времени дополнительных зарядов ($q_1(t)$ и $q_2(t)$), возникающих на емкостях, образованных двойными заряженными слоями, и описать характеристики деформационного тока ($I_{def}(t)$) при различных начальных условиях на ячейке C-RbAg₄I₅-C. В рамках приведенной модели возникновения деформационного тока можно произвести оценку его величины. Действительно, приложение внешнего давления ($P \approx 5 \times 10^6$) Pa к одной из приэлектродных областей образца эквивалентно включению на этом гетеропереходе RbAg₄I₅-C ЭДС, равной $\varepsilon = P \Delta V_a / e \approx 0.1$ V.

Результаты расчета модельного временного отклика системы на приложение и снятие давления в соответствии с приведенной выше эквивалентной схемой (рис. 4) ячейки C-RbAg₄I₅-C представлены на рис. 5. Видно, что рассчитанная величина деформационного тока (рис. 5) и определенная экспериментально (рис. 2) хорошо совпадают. Следует также отметить, что форма модельного сигнала деформационного тока хорошо коррелирует с экспериментально полученным откликом системы C-RbAg₄I₅-C на приложение и снятие давления (рис. 2). Исследования модельного временного отклика на гетеропереходе RbAg₄I₅-C показало, что постоянная времени отклика (τ_0) определяется емкостью двойного заряженного слоя C_{dl} и сопротивлением гетероперехода ($\tau_0 \approx R_{dl}C_{dl}$). Сопоставление экспериментально определенного времени релаксации $\tau \approx 9$ s (рис. 2) и рассчитанного времени релаксации $\tau \approx R_{dl}C_{dl}$ позволяет получить оценку величины ионного сопротивления гетероперехода RbAg₄I₅-C $R_{dl} \approx 5 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$.

Таким образом, модельные расчеты подтверждают развитые выше предположения о том, что возникновение тока при упругой деформации локальной области суперионного проводника связано с нарушением условий локального равновесия на гетеропереходах и с возникновением ионных токов, текущих через гетеропереходы.

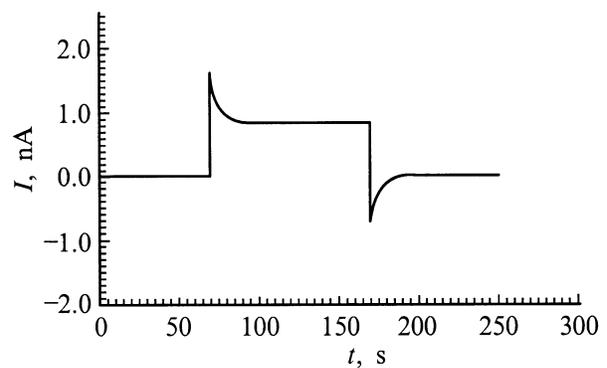


Рис. 5. Результаты расчета временного отклика деформационного тока на приложение и снятие давления в рамках эквивалентной электрической схемы ячейки C-RbAg₄I₅-C.

3. Фотоиндуцированные токи в суперионных кристаллах

Ранее нами было обнаружено, что освещение суперионного кристалла RbAg_4I_5 приводит к возникновению во внешней цепи тока [3,16]. Следует отметить, что фототок возникает в образце с симметричными графитовыми или серебряными контактами в отсутствие внешнего электрического поля, и необходимым условием возникновения фототока является лишь несимметричное освещение образца. Исследования были выполнены на кристаллических образцах RbAg_4I_5 длиной 6–7 мм и сечением $3 \times 4 \text{ мм}^2$. Electroды наносились на торцевые грани, для их изготовления использовались мелкодисперсные порошки серебра или графита. Для освещения образца использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-120 и монохроматор МДР-4 или He–Cd лазер ($\lambda = 4416 \text{ \AA}$). Использование оптической системы позволяло фокусировать лазерный луч в пятно размером $30 \times 300 \text{ мкм}^2$. Скорость сканирования луча вдоль поверхности образца равнялась $\approx 1.4 \text{ мкм/s}$. В процессе измерений образец находился в оптическом термостате.

В результате проведенных исследований обнаружено, что при освещении приконтактной области кристалла RbAg_4I_5 во внешней цепи возникает ток, направление которого соответствует переносу электронов в сторону освещаемого электрода. При мощности лазерного излучения $\approx 2 \text{ мВт}$ ($\lambda = 4416 \text{ \AA}$) величина тока во внешней цепи составляла $\sim 10^{-10} \text{ А}$. Оказалось, что величина фотостимулированного тока зависит от области освещения в образце. 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 ($h\nu = 2.81 \text{ eV}$) фокусировался на поверхность образца в пятно размером $30 \times 300 \text{ мкм}^2$. На рис. 6 представлена типичная зависимость величины фотоиндуцированного тока от расположения освещаемой области кристалла RbAg_4I_5 по длине образца в пределах между графитовыми электродами.

Для выяснения механизма возникновения фотостимулированного тока были изучены его спектральные и

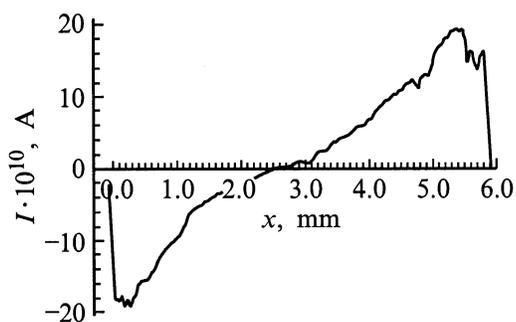


Рис. 6. Типичная зависимость величины фотоиндуцированного тока от расположения освещаемой области в образце RbAg_4I_5 в пределах между графитовыми электродами.

температурные характеристики [3,16]. При комнатной температуре (300 К) в спектре фототока присутствуют основные полосы с максимумами 2.85, 2.64 и 2.35 eV. Положения и полуширины полос в спектральных зависимостях фотостимулированного тока хорошо коррелируют с полосами поглощения, возникающими при фотостимулированном окрашивании [17] суперионных кристаллов RbAg_4I_5 и полосами, наблюдаемыми в спектре тушения ионной фотопроводимости [4].

Следует отметить важную особенность спектральных характеристик фотостимулированного тока в суперионных кристаллах RbAg_4I_5 . Оказалось, что в спектрах возбуждения фототока исходных образцов отсутствуют практически все основные полосы (2.64 и 2.35 eV). Эти полосы появляются в спектре фотостимулированного тока только после облучения исходного образца светом с длиной волны в диапазоне от 420 до 450 нм. Таким образом, как было показано ранее [17,4], эти полосы связаны с центрами окраски, возникающими при обратимом изменении стехиометрии суперионных кристаллов по Ag мобильной подсистемы под действием света с длиной волны в диапазоне от 420 до 450 нм.

Ранее [3,16] при обсуждении механизма возникновения фотоиндуцированного тока мы предполагали, что реализуется следующий процесс. Освещение локальной области кристалла RbAg_4I_5 светом с энергией, соответствующей возбуждению электронных центров, приводит к генерации неравновесных электронов в зоне проводимости. Мобильные катионы Ag^+ в силу их большой концентрации в суперионной фазе экранируют электростатическое взаимодействие между ионизованными центрами и электронами. Избыточная концентрация электронов в освещенной области приводит к возникновению диффузионных потоков электронов и ионов к контактам в режиме амбиполярной диффузии. При этом предполагалось, что физическая причина возникновения фотоиндуцированного тока аналогична причине возникновения вентильной фотоэдс при освещении *p-n* перехода, где потенциальный барьер перехода разделяет потоки фотоэлектронов и дырок, а в случае суперионного проводника — потоки Ag^+ катионов и электронов.

В то же время полученные нами экспериментальные данные противоречат модели разделения потоков Ag^+ катионов и электронов на границе суперионный проводник–электронный проводник. В первую очередь к таким данным относятся спектральные характеристики фотостимулированных токов. Так, в спектре фотостимулированного тока отсутствует полоса с максимумом в районе $\lambda = 430 \text{ нм}$, вызывающая амбиполярную диффузию Ag^+ катионов и электронов из освещаемой области образца к контактам. Вторым важным аргументом является то, что величина коэффициента амбиполярной диффузии Ag^+ катионов и электронов в суперионных кристаллах RbAg_4I_5 мала ($D_{amb} \approx 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$) [1,2]. Поэтому при освещении области образца, отстоящей на расстояние $L \approx 1 \text{ мм}$ от контакта, должна наблюдаться задержка между началом освещения и возникновением

фототока порядка $\tau \sim \frac{L^2}{D_{amb}} \simeq 10^6$ s, связанная с временем движения пакета носителей от области освещения до контакта. В то же время нам не удалось наблюдать никакой задержки между началом освещения и возникновением фотостимулированного тока в суперионных кристаллах RbAg_4I_5 . Все это свидетельствует против привлечения механизма типа вентильной фотоэдс для объяснения возникновения фототока в суперионных кристаллах RbAg_4I_5 .

Для объяснения механизма возникновения фототока обратимся к спектру фотостимулированного тока. Как отмечалось выше, фотостимулированный ток не наблюдается в исходном образце и для его возникновения необходима предварительная засветка кристалла RbAg_4I_5 светом с длиной волны в диапазоне от 420 до 450 nm, приводящим к возникновению центров окраски. Совпадение спектров поглощения фотоокрашенных кристаллов RbAg_4I_5 [17] и спектров тушения ионной фотопроводимости [4] со спектрами фотостимулированного тока свидетельствует о том, что процесс возникновения фотостимулированных токов связан с внутрицентровым возбуждением комплексов, созданных в результате предварительного освещения исследуемых образцов ($\lambda \simeq 430$ nm). Действительно, внутрицентровое возбуждение донорно-акцепторных пар, связанное с переносом заряда внутри комплекса, сопровождается релаксацией решетки и приводит к изменению полей упругих напряжений, существующих вокруг донорно-акцепторных пар. Таким образом, при освещении локальной области суперионных кристаллов RbAg_4I_5 светом с энергией, соответствующей внутрицентровому возбуждению донорно-акцепторных пар, созданных в результате предварительного освещения исследуемых образцов ($\lambda \simeq 430$ nm), происходит изменение полей упругих напряжений в освещаемой области кристалла. Следовательно, возникновение фотостимулированных токов связано с возникновением полей упругих напряжений в освещаемой области кристалла. Действительно, проведенные в настоящей работе исследования показали, что зависимость величины фотоиндуцированного тока от расположения освещаемой области и температурные характеристики фотостимулированных токов полностью аналогичны соответствующим характеристикам деформационных токов, возникающих при упругой деформации локальной области исследуемого образца RbAg_4I_5 .

Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружено и изучено явление возникновения тока во внешней цепи при упругой деформации локальной области суперионного кристалла RbAg_4I_5 . Установлено, что упругая деформация локальной области и суперионного кристалла приводит к нарушению условий локального равновесия в подсистеме мобильных Ag катионов на гетеропереходе суперионный проводник–электрод и возникновению ионного тока, текущего через гетеропереход. Предложен механизм процесса и проведено моделирование процессов, происходящих на гетеропереходе суперионный проводник–электрод. Показано, что форма

модельного сигнала деформационного тока хорошо коррелирует с экспериментально измеренным откликом системы $\text{C-RbAg}_4\text{I}_5\text{-C}$ на приложение и снятие давления, а рассчитанная и измеренная экспериментально величины деформационного тока хорошо совпадают.

Рассмотрено явление возникновения фотостимулированных токов при освещении локальной области суперионного проводника. Установлено, что возникновение фотостимулированных токов связано с созданием в освещаемой области кристаллов RbAg_4I_5 долгоживущих центров, представляющих донорно-акцепторные пары, в состав которых входят вакансии катиона серебра $[V]_{\text{Ag}^+}$ и дырочные центры. Показано, что поля упругих напряжений, существующие вокруг таких комплексов, ответственны за нарушение условий равновесия на гетеропереходе и за возникновение ионного тока, текущего через гетеропереход. Установлено, что фотостимулированные токи возникают в результате изменения упругих напряжений P_{elast} в освещаемой области суперионного кристалла при внутрицентровом возбуждении комплексов, созданных в результате предварительного освещения исследуемых образцов ($\lambda \simeq 430$ nm).

Установлено, что механизмы фотоиндуцированного и деформационного токов аналогичны и связаны с изменением энергии мобильных катионов в области упругих напряжений, возникающих в образце как при его упругой деформации, так и при освещении локальной области.

Список литературы

- [1] S. Bredikhin, T. Hattori, M. Ishigame. Phys. Rev. **B50**, 2444 (1994).
- [2] S. Bredikhin, T. Hattori, M. Ishigame. Solid State Ionics **67**, 311 (1994).
- [3] А.В. Борис, С.И. Бредихин. Письма в ЖЭТФ **49**, 89 (1989).
- [4] М.В. Богатыренко, С.И. Бредихин. ЖЭТФ **112**, 111 (1997).
- [5] V.B. Owens, G.R. Argue. Science **157**, 308 (1967).
- [6] Ю.М. Гербштейн, Е.И. Никулин, Ф.А. Чудновский. ФТТ **25**, 1148 (1983).
- [7] H. Jermain Creighton. Principles and Applications of Electrochemistry. Vol. 1. Principles. Wiley, N.Y. (1928).
- [8] S.I. Bredikhin, V.N. Bondarev, A.V. Boris, P.V. Pikhitsa, W. Weppner. Solid State Ionics **81**, 19 (1995).
- [9] Ю.М. Гербштейн, С.Е. Никитин, Ф.А. Чудновский. ФТТ **25**, 3559 (1983).
- [10] Ю.М. Гербштейн, В.П. Кузнецов, С.Е. Никитин. ФТТ **27**, 2996 (1985).
- [11] В.Н. Загороднев, Н.В. Личкова. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **19**, 1031 (1983).
- [12] P.C. Allen, D. Lazarus. Phys. Rev. **B17**, 1913 (1978).
- [13] G.A. Samara. Solid State Phys. **38**, 1, 80 (1984).
- [14] Н.Г. Букун, А.Е. Укше. Электрохимия **29**, 110 (1993).
- [15] А.Е. Укше, С.А. Шерстнов. ФТТ **28**, 2850, (1986).
- [16] А.В. Борис, С.И. Бредихин. ФТТ **34**, 219 (1992).
- [17] N. Kovaleva, A. Boris, S. Bredikhin, T. Awano. Radiation Effects and Defects in Solids **134**, 457 (1995).