

УДК 537.228.541.135.4

ВЛИЯНИЕ БАРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ИОНПРОВОДЯЩЕГО КОНТАКТА ДЕНДРИТА С СУПЕРИОНИКОМ

Ю. М. Гербштейн, С. Е. Никитин

Показано, что электрические и механические свойства твердотельного Ag^+ -ион. проводящего контакта $\text{Ag}_4\text{RbI}_5|\text{Ag}$ связаны бароэлектрическим взаимодействием. Электроосаждение серебра сопровождается ростом серебряных дендритов и, как следствие, упругими и пластическими деформациями и разрушением суперионика Ag_4RbI_5 . Стационарный ионный ток I пропорционален скорости пластической деформации $\dot{\epsilon}$, которая благодаря бароэлектрическому взаимодействию зависит от разности потенциалов на контакте ζ . В результате вольт-амперная зависимость контакта определяется выражением $I \sim \dot{\epsilon}(\varphi) = A\varphi^2 \text{sh} \alpha\varphi$, где A и α — константы. Теоретические зависимости согласуются с экспериментом.

Электроосаждение серебра на границе серебряного электрода с супериоником Ag_4RbI_5 приводит к росту серебряных дендритов. Дендритообразование является одной из основных причин выхода из строя приборов на основе супериоников и вызывает возрастающий интерес исследователей [1-5]. В подобных системах переплетаются интересные геометрические, электрические и механические свойства. Так, дендриты характеризуются непривычной для нас целочисленной размерностью, а фрактальной (дробной) [4-5]. Рост дендритов в твердофазной системе сопровождается упругой и пластической деформациями и, следовательно, давлением (речь идет о нормальной компоненте напряжения на границе раздела дендритсуперионик). Это давление приводит к «бароэдс», физическая природа которой подробно исследована нами в [6-8] и с учетом электронного вклада в [9]. Из более ранних работ, в которых рассматривали ЭДС такого типа, отметим [2, 3, 10, 11]. Бароэдс возникает, например, если к одному из электродов ячейки $\text{Ag} | \text{Ag}_4\text{RbI}_5 | \text{Ag}$, (рис. 1, а) приложить давление P [9].

$$E = E_{1,2} + E_{2,3} + E_{3,4} + E_{4,5} = \frac{v_0}{q} P, \quad (1)$$

где $E_{i,i+1}$ — разность потенциалов на границе между областями i , $i+1$; v_0 — объем, приходящийся на один ионообразующий атом электрода; q — заряд иона.

Соотношение (1) лежит в основе бароэлектрического взаимодействия, которое выражается в связи между электрическими и механическими параметрами контакта, например, в связи между: а) разностью потенциалов и давлением дендритов («электродавлением»); б) емкостью контакта и упругими свойствами; в) сопротивлением и вязкостью [12]; г) порогом на вольт-амперной характеристике (ВАХ) контакта и разрушением суперионика [13].

В настоящей работе показана связь между ВАХ (измеренными в режиме стационарного ионного тока) и пластическим течением суперионика.

1. Теоретические соображения

Рассмотрим обычный случай, когда электроосаждение серебра в ячейке $\text{Ag} | \text{Ag}_4\text{RbI}_5 | \text{Ag}$ происходит в виде дендритов. Пусть под действием приложенной к контакту разности потенциалов φ дендрит развивает давление [12, 13], близкое к равновесному, тогда

$$P \approx \frac{q}{v_0} \varphi. \quad (2)$$

В результате этого давления возникает бароздс, которая в согласии с принципом Ле—Шателье направлена против приложенной к контакту разности

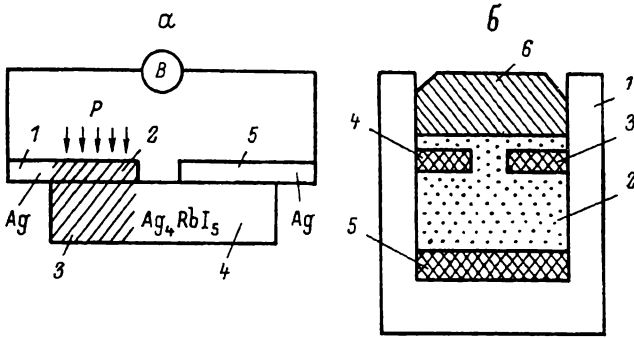


Рис. 1. Конструкция образцов.

а — ячейка для наблюдения бароздс; 1, 2, 5 — серебряные электроды; 3, 4 — Ag^+ ионпроводящий суперионик Ag_4RbI_5 ; заштрихована область, находящаяся под нагрузкой. *б* — ячейка для электрических измерений; 1 — текстолитовый стаканчик; 2 — суперионик Ag_4RbI_5 ; 3, 4, 5 — серебряные электроды; 6 — пробка из нержавеющей стали.

потенциалов, и, следовательно, фактическая разность потенциалов на контакте равна

$$\varphi_k = \varphi - E. \quad (3)$$

Рассмотрим два случая — давление P , развиваемое дендритами, 1) меньше и 2) больше предела упругости суперионика P'

В первом случае благодаря упругости суперионик воспрепятствует стационарному электроосаждению серебра. Другими словами, ионный ток, а следовательно, и рост P прекратятся, как только E сравняется с φ и φ_k станет равной нулю. Электрическая энергия, затраченная на нестационарный ионный ток и связанная с переносом заряда Q , превратится в энергию упругой деформации. Эту способность аккумулировать электрическую энергию можно характеризовать бароэлектрической емкостью контакта $C = Q/\varphi$, связанной с объемным модулем упругости K_0 суперионика [12]

$$C = \frac{q^2 V}{v_0^2 K_0},$$

где V — фиксированный объем контакта [12].

Во втором случае под напором дендритов начнется пластическая деформация суперионика [12], дендриты начнут вращаться в суперионик и, следовательно, потечет стационарный ионный ток I . Этот ток можно охарактеризовать бароэлектрическим сопротивлением контакта $R = \varphi/I$, связанным с вязкостью η суперионика [12],

$$R = \frac{v_0^2 K_0 \eta}{q^2 V G}, \quad (4)$$

где G — модуль сдвига суперионика.

Учитывая (2), (4) и зависимость вязкости от скорости пластической деформации $\eta = P/\dot{\epsilon}$, можно переписать ВАХ $I = \varphi/R$ в виде

$$I \sim \dot{\epsilon}(\varphi), \quad (5)$$

где скорость пластической деформации $\dot{\epsilon}(T, P(\varphi), t)$ или, как ее обычно называют, скорость ползучести зависит от температуры T , давления дендрита P и времени его приложения t . Зависимость $P(\varphi)$ определяется формулой (2).

В рассмотренном приближении стационарный ионный ток начинает течь только во втором случае, когда начинается пластическое течение суперионика. В действительности пластическое течение имеет место при любых значениях нагрузки P , а представление о «пределе упругости» является приближенным описанием деформационных свойств твердого тела. Для более точного описания ВАХ воспользуемся известными выражениями для так называемой «высокотемпературной ползучести», которые правильно описывают пластическую деформацию при температурах выше половины температуры плавления. Применительно к Ag_4RbI_5 это область 250–500 К. Одной из наиболее характерных черт высокотемпературной ползучести является «упрочнение», возникающее в процессе пластической деформации. В этом случае скорость ползучести при постоянной нагрузке определяется законом Андраде [14]

$$\dot{\epsilon} = \frac{\beta'}{3(1+t^{1/3})t^{2/3}} + K, \quad (6)$$

где β' и K — константы. Подставляя это выражение в (5), получаем зависимость ионного тока от времени при постоянной разности потенциалов на контакте

$$I(t) = \frac{\beta}{(1+t^{1/3})t^{2/3}} + I. \quad (7)$$

Из (6) видно, что при $t \rightarrow \infty \dot{\epsilon} \rightarrow K$, где K — это скорость так называемой установившейся ползучести. В литературе предложено несколько выражений, удовлетворительно описывающих экспериментальные зависимости $K(P)$. Мы остановимся на следующем [14]

$$\dot{\epsilon}(P)|_{t \rightarrow \infty} \equiv K(P) \sim P^n \text{sh } \alpha' P. \quad (8)$$

В простейшей модели, учитывающей рождение и уничтожение дислокаций, $n=2$. Подставляя (8) в (5) и учитывая (2), получаем ВАХ для стационарного ионного тока

$$I = A\varphi^2 \text{sh } \alpha\varphi. \quad (9)$$

Здесь A и α — константы. Функция (9) носит выраженный пороговый характер, причем вид этой функции качественно не меняется при изменении подгоночных параметров A и α .

В ряде экспериментальных работ было показано, что ВАХ контакта $\text{Ag}_4\text{RbI}_5 | \text{Ag}$ носят пороговый характер, который нельзя объяснить традиционными моделями, предполагающими активационное преодоление барьера мобильными ионами [9, 12, 13, 15]. Сравнение этих ВАХ с (9) обнаруживает их подобие. Ниже мы проведем более детальное сравнение между экспериментальными и предлагаемыми модельными зависимостями.

2. Эксперимент

Конструкция образца для электрических измерений изображена на рис. 1, б. Образцы изготавливали в текстолитовых стаканчиках 1 последовательным прессованием порошкообразного суперионика 2 и распределенных серебряных электродов 3, 4, 5. Все это закрывали пробкой из нержавеющей стали 6. Распределенные электроды состояли из смеси порошкообразных Ag_4RbI_5 и Ag в равных весовых отношениях. Такие электроды позволяют увеличить площадь контакта и соответственно величину ионного тока. Прессовали давлением $2 \cdot 10^8$ Па в вакууме 10^{-1} Тор при температуре 170–180 °С. Для снятия остаточных механических напряжений (дающих остаточную барьерс) образцы тщательно отжигали и медленно

охлаждали. Конструкция образцов обеспечивала изоляцию контактов от соприкосновения с воздухом, которое приводит к некоторому добавочному току электрохимической природы [9]. Внешнюю разность потенциалов прикладывали к электродам 5 и 3 таким образом, чтобы серебро перетекало на электрод 3. Разность потенциалов φ , падающую на контакте этого электрода с супериоником, измеряли по отношению к электроду сравнения 4.

На рис. 2 сплошными кривыми 1 и 2 изображены зависимости ионного тока от времени, измеренные при постоянных разностях потенциалов на контакте $\varphi_1=1.4$ мВ и $\varphi_2=0.4$ мВ. Индексами 1, 2 обозначена принад-

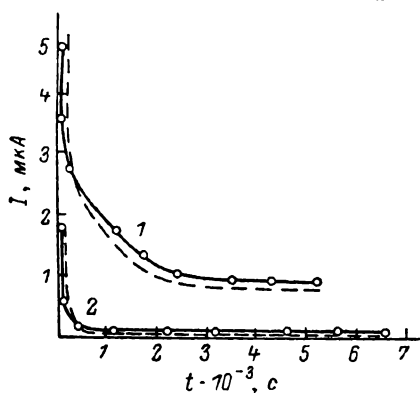


Рис. 2. Зависимость ионного тока от времени после приложения разности потенциалов φ к Ag^+ ионпроводящему контакту $\text{Ag}_4\text{RbI}_5 | \text{Ag}$.

φ , мВ: 1 — 1.4, 2 — 0.4; сплошные кривые — эксперимент, штриховые — расчет.

лежность к кривой 1 или 2 соответственно. Штриховыми кривыми изображены зависимости, рассчитанные по (7). Параметры расчета $\beta_1=8 \cdot 10^{-4}$, $I_1=1 \cdot 10^{-6}$ и $\beta_2=0.8 \cdot 10^{-4}$, $I_2=2 \cdot 10^{-7}$ А.

Видно, что экспериментальные зависимости неплохо согласуются с расчетом, например, с зависимостью $dT/dt|_{t \rightarrow \infty} \rightarrow \infty$, которая является одной из характерных черт закона Андраде. С течением времени ионный ток уменьшается и стремится к некоторому стационарному значению, которое, как показано на следующем рисунке, весьма своеобразно зависит от φ .

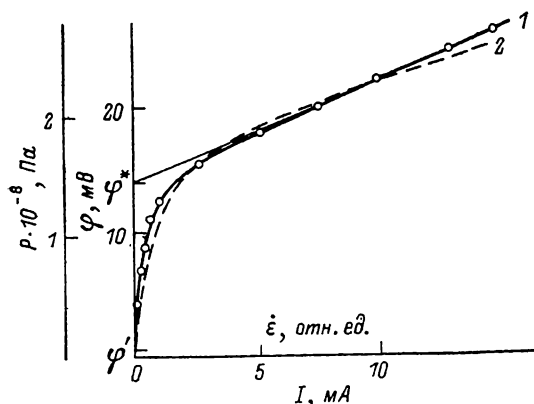


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) контакта $\text{Ag}_4\text{RbI}_5 | \text{Ag}$.

1 — эксперимент, 2 — рассчитанная бароэлектрическая ВАХ и связь между нагрузкой P и скоростью пластической деформации $\dot{\epsilon}$; точки φ' и φ^* соответствуют бароэлектрическим пределам упругости и прочности суперионика.

На рис. 3 сплошной кривой изображена типичная экспериментальная ВАХ, измеренная при комнатной температуре в режиме стационарного ионного тока. Из предыдущего рисунка видно, что время установления стационарного тока составляет десятки минут для $\varphi=0.5 \div 1$ мВ. При больших значениях φ это время заметно уменьшается, при меньших φ увеличивается. Для некоторых образцов при малых φ значения стационарного тока измеряли через несколько суток после включения φ . Если перенесенный ионным током заряд больше 10 Кл на 1 см^2 , то наблюдается отрыв Ag -электрода (катода) от таблетки суперионика и на обнаженной поверхности Ag -электрода видны розетки серебряных дендритоподобных образований.

Своеобразие приведенной экспериментальной ВАХ заключается в том, что сопротивление контакта $R(\varphi)=\Delta\varphi/\Delta I$ изменяется на $3 \div 4$ порядка в очень малом интервале изменения φ , $0 < q\varphi < kT$. Предполагая, на-

пример, активационное преодоление пиками потенциального барьера, для данного интервала изменения φ можно получить изменения R (φ) не более чем в два раза. Это обстоятельство указывает на отношение ВАХ к какому-либо критическому явлению, такому как фазовый переход, электрический пробой, разрушение и т. п., и позволяет вычеркнуть из рассмотрения большое число вариантов, связанных с активационным преодолением потенциального барьера, например, различные поверхностные электрохимические реакции, включая процессы адсорбции—десорбции и образование между супериоником и электродом изоляционных слоев.

В предлагаемой модели по мере увеличения φ упругая деформация (связанная с давлением дендрита на суперионик) переходит в пластическую деформацию и далее в разрушение суперионика. Соответствующая этому процессу и рассчитанная по (9) ВАХ изображена на рис. 3 штриховой кривой. Видно, что рассчитанная зависимость удовлетворительно согласуется с экспериментальной.

Согласно модели, значениям φ и I соответствуют значения P и ϵ , для которых также обозначены оси на рис. 3.

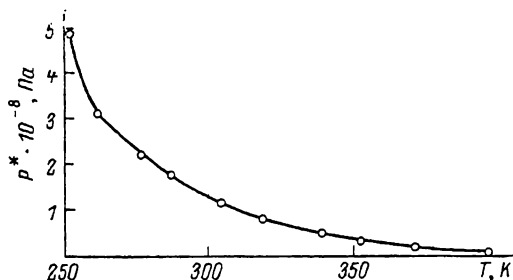


Рис. 4. Зависимость бароэлектрической прочности Ag_4RbI_5 от температуры.

Предел упругости P' и предел прочности P^* (понятия условные и зависящие от способа измерения) приблизительно отметим на ВАХ точками φ' и φ^* . Для Ag_4RbI_5 , значения $P^* \approx 1.5 \cdot 10^8$ Па близки к значениям твердости по Виккерсу [13] этого материала. $P' = 5 \cdot 10^8$ Па соответствует максимальной нагрузке, которую можно приложить к таблетке Ag_4RbI_5 на несколько секунд, не изменяя заметно ее формы. Точки φ' и φ^* делят ВАХ на три области: 1) область упругой деформации $\varphi < \varphi'$; 2) область пластической деформации $\varphi' < \varphi < \varphi^*$ и 3) область разрушения суперионика $\varphi > \varphi^*$.

Значение $P^* = g/v_0\varphi^*$, где φ^* — высота порога ВАХ, можно назвать бароэлектрической прочностью суперионика. На рис. 4 приведена зависимость бароэлектрической прочности Ag_4RbI_5 от температуры. Видно, что P^* при повышении температуры быстро уменьшается и стремится к нулю при приближении к температуре плавления. Заметим, что это обычное поведение твердого тела, вспомним, например, размягчение стали при 700–800 °С.

3. Обсуждение результатов

Учитывая связь между электрическими и механическими свойствами контакта, мы приходим к представлению о бароэлектрической емкости и бароэлектрическому сопротивлению, которые должны определять электрические свойства твердотельного ионпроводящего контакта и, в частности, ВАХ.

Какую же роль играют обычные механизмы емкости и сопротивления контакта, связанные с двойным электрическим слоем? Отвечая на этот вопрос, прежде всего обратим внимание на высокую концентрацию $\sim 10^{22}$ см⁻³ «свободных» $^1 \text{Ag}^+$ ионов в Ag_4RbI_5 , в связи с чем это соединение можно считать ионным металлом. Если рассмотреть контакт между двумя обычными металлами, то обнаружить проявление емкости двойного электрического слоя в электрических характеристиках контакта практически невозможно. Действительно, емкость и сопротивление такого контакта можно оценить величинами $C \sim 10^{-5}$ Ф и $R \sim 10^{-14}$ Ом

¹ Обладающих тепловой энергией большей, чем внутривещеточные барьеры.

(расстояние между «пластинами» конденсатора взято равным дебаевской длине $\sim 10^{-8}$ см, а площадь пластин — 1 см^2). В этом случае для времени релаксации разности потенциалов контакта получаем $\tau = RC = 10^{-19}$ с. Если учесть, что проводимость Ag_4RbI_5 примерно на 4 порядка меньше, чем у металлов, то для времени релаксации контакта $\text{Ag}_4\text{RbI}_5 | \text{Ag}$, получим $\tau = 10^{-15}$ с. Таким образом, для частот, меньших $\tau^{-1} = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, контакт $\text{Ag}_4\text{RbI}_5 | \text{Ag}$ не должен проявлять емкостные свойства, связанные с двойным электрическим слоем.

Иногда вводят дополнительное предположение о существовании на границе между Ag_4RbI_5 и Ag потенциального барьера, например тонкого непроводящего ионы слоя (говорят о пассивации электрода, ингибирующей адсорбции и др.). В этом случае, как уже отмечалось выше, нельзя объяснить изменение ионного тока (в рассматриваемом интервале разностей потенциалов $\varphi = 0 \div 30$ мВ) более чем в два раза. Дело в том, что при $\varphi \leq kT = 30$ мВ выражения, описывающие перенос ионов (электронов) через потенциальный барьер, близки к линейным. В эксперименте наблюдается изменение ионного тока в $10^3 \div 10^4$ раз.

С другой стороны, учет бароэлектрического взаимодействия позволяет объяснить многие непонятные ранее электрические характеристики контакта $\text{Ag}_4\text{RbI}_5 | \text{Ag}$. Причем пластическое течение суперионика, играющее определяющую роль при описании ВАХ, действительно обнаружено в прямом эксперименте [12].

Авторы благодарят Ф. А. Чудновского за полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Armstrong B. D., Dickinson T., Turner J. J.* Electrochimica Acta, 1974, vol. 19, N 2, p. 187—192.
- [2] *Brennan M. P. J.* Electrochimica Acta, 1980, vol. 86, N 5, p. 621—627.
- [3] *Virkar A. V., Miller G. R., Gardon R. S. J.* Electrochimica Acta, 1981, vol. 26, N 8, p. 1023—1027.
- [4] *Гербштейн Ю. М., Рузин И. М., Чудновский Ф. А.* ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1922—1925.
- [5] *Gerbstein Yu. M., Rusin I. M., Chudnowskii F. A.* 37th Meeting ISE, Vilnius, USSR 1986, vol. 3, p. 103—105.
- [6] *Гербштейн Ю. М., Никулин Е. И., Чудновский Ф. А.* ФТТ, 1983, т. 25, № 4, с. 1148—1151.
- [7] *Гербштейн Ю. М., Никитин С. Е., Чудновский Ф. А.* ФТТ, 1983, т. 25, № 12, с. 3559—3566.
- [8] *Gerbstein Yu. M., Chudnowskii F. A.* Sol. St. Commun., 1984, vol. 51, N 10, p. 817—818.
- [9] *Gerbstein Yu. M., Nikitin S. E., Chudnowskii F. A.* 37th Meeting ISE, Vilnius, USSR, 1986, vol. 3, p. 106—108.
- [10] *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1975, с. 190—192.
- [11] *Обросов В. П., Кошкарое В. Д.* Электрохимия, 1976, т. 12, № 4, с. 679—684.
- [12] *Гербштейн Ю. М., Никитин С. Е., Чудновский Ф. А.* ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1793—1798.
- [13] *Гербштейн Ю. М., Кузнецов В. П., Никитин С. Е.* ФТТ, т. 27, № 10, с. 2996—3000.
- [14] *Пуарье Ж. П.* Высокотемпературная пластичность кристаллических тел. М.: Металлургия, 1982, с. 116—119.
- [15] *Гусейнов Р. М., Букун Н. Г.* Электрохимия, 1978, т. 14, № 8, с. 1409—1412.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
23 июля 1987 г.