

УДК 536.228 537.311.4

## ПОСТОЯНСТВО УГЛА СДВИГА ФАЗ В ИОНПРОВОДЯЩЕЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОД—СУПЕРИОНИК—ЭЛЕКТРОД

А. Е. Укше

Показано, что постоянство угла сдвига фаз (ПСФ), наблюдаемое при наложении гармонических колебаний потенциала на ионпроводящую систему электрод—суперионик—электрод в диапазоне инфранизких частот, может быть связано с пластической деформацией приэлектродных слоев суперионика, обусловленной образованием объемного заряда. Описан эффект ПСФ для твердого протонного проводника — гидрата молибдофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ .

При наложении гармонических колебаний потенциала на образец, состоящий из суперионика и двух металлических электродов, необходимо учитывать вклад в измеряемое комплексное сопротивление двойных слоев, возникающих в области контакта электронного и ионного проводников и связанных с образованием поверхностных или объемных зарядов. В случае заблокированных гетеропереходов ток, протекающий через систему электрод—суперионик—электрод, представляет собой ток заряжения двойного слоя. Последний характеризуется величиной емкости  $C_0$ , которая не зависит от частоты  $\omega$ . Такое поведение отмечено, например, для системы Pt—AgBr—Pt при температурах, близких к точке плавления бромида серебра [1]. Однако уже и в этом случае при низких частотах наблюдался медленный релаксационный процесс, приписанный перераспределению ионов в кристаллической решетке суперионика [2]. Более поздние исследования показали, что для многих суперионных проводников при частотах ниже 10—100 Гц импеданс гетероперехода характеризуется постоянным углом сдвига фаз (ПСФ). Такое явление отмечено, например, для моно- и поликристаллических образцов Ag и Na бета-глиноземе с Pt-электродами [3] и для других систем [4, 5].

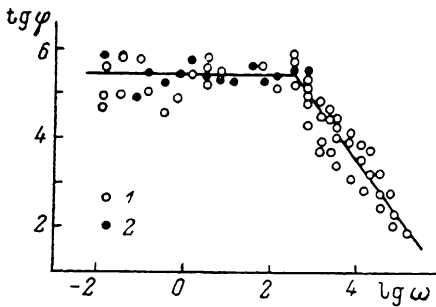
С целью дальнейшего изучения эффекта ПСФ мы исследовали поведение системы Pt— $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ —Pt при наложении гармонических колебаний потенциала амплитуды  $\sim 1$  мВ в диапазоне от  $10^{-3}$  до  $10^3$  Гц. Образцы для измерений получали прессованием при 100 МПа в цилиндрической плексиглазсовой пресс-форме сечением  $0.2 \text{ см}^2$  слоя  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \times 22\text{H}_2\text{O}$  толщиной около 1 мм и электродов из платиновой фольги, предварительно полированных и отожженных в вакууме  $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст. при 400—500 °С. Гидраты твердой молибдофосфорной кислоты, как было показано ранее [6], являются твердыми протонными проводниками с проводимостью при комнатной температуре  $\sim 0.004 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Контакт с платиновыми электродами при малых амплитудах потенциала можно считать полностью заблокированным для постоянного тока. При наложении на систему гармонических колебаний сравнительно высокой частоты ( $\geq 10^5$  Гц) она ведет себя как цепь, состоящая из сопротивления суперионного проводника  $R_0$  и частотно-независимой емкости двойного слоя  $C_0$  [6]. Однако при низких частотах измеряемое комплексное сопротивление системы после вычитания электронной проводимости ( $\sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}$ ) отвечает уравнению

$$Z_{\text{нвм}}(\omega) = R_0 + [i\omega C_0 + Y_{\text{н}}(i\omega)]^{-1}, \quad (1)$$

где  $Y_{\text{н}}(i\omega) = G_{\text{н}}(\omega) + i\omega C_{\text{н}}(\omega)$  — низкочастотная комплексная проводимость гетероперехода. Величины  $G_{\text{н}}(\omega)$  и  $C_{\text{н}}(\omega)$  легко определить из экспериментальных данных, исключая  $R_0$  и  $C_0$ , найденные при высоких частотах. Тангенс угла сдвига фаз для  $Y_{\text{н}}$  равен

$$\text{tg } \varphi = \omega C_{\text{н}}/G_{\text{н}}. \quad (2)$$

Заметим, что как  $G_{\text{н}}(\omega)$ , так и  $C_{\text{н}}(\omega)$  являются частотно-зависимыми элементами и тем отличаются от обычных проводимости и емкости. На рисунке приведены экспериментальные данные для нескольких образцов Pt—H<sub>3</sub>PtO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·22H<sub>2</sub>O—Pt, полученные при комнатной температуре. Постоянство  $\text{tg } \varphi = 5.4 \pm 0.2$  сохраняется в диапазоне частот 10<sup>-3</sup>—10<sup>2</sup> Гц, но при более высоких частотах  $\text{tg } \varphi$  быстро уменьшается. Добавление к протонному проводнику диэлектрика — полиэтиленоксида — практически не влияет на угол сдвига фаз.



Тангенс угла сдвига фаз для системы Pt—суперионик—Pt в зависимости от частоты.

1 — H<sub>3</sub>PtO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·22H<sub>2</sub>O, R<sub>0</sub> = 260—300 Ом, C<sub>0</sub> = 0.45—0.55 мкФ; 2 — с добавкой 15 % об. полиэтиленоксида, R<sub>0</sub> = 425—435 Ом, C<sub>0</sub> = 0.25—0.30 мкФ. В диапазоне 10<sup>-3</sup> ≤ ω ≤ ≤ 10<sup>2</sup> Гц φ = 79.5°.

Известны попытки объяснить эффект ПСФ ффрактальностью гетероперехода, т. е. существованием в области контакта разветвленных неоднородностей, поверхность которых зависит от длины как  $l^p$  ( $p$  — постоянная) [4]. В [5] тот же эффект связывается с наличием в металле пор параболической формы, заполненных электролитом, при зависимости радиуса поры от ее глубины  $r \sim l^p$ . Возникновение сильно разветвленных неоднородностей контакта металл—суперионик наблюдали Гербштейн и др. [7]. Но их измерения были проведены в условиях протекания больших постоянных токов через структуру Ag—AgI—Ag. Появление же дендритов на заблокированных электродах при наложении гармонического сигнала маловероятно. Еще менее вероятно возникновение на контакте глубоких пор параболической формы.

Для объяснения эффекта ПСФ заметим, что он отвечает частотной зависимости модуля комплексной проводимости контакта металл—суперионик вида  $|Y| = A\omega^p$ , где  $A$  и  $p$  — постоянные. Действительно, воспользовавшись уравнением Крамерса—Кронига [8] в форме

$$\varphi = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln |Y(x)|}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (3)$$

где интеграл  $\int$  понимается в смысле собственного значения, и подставляя в него  $|Y(x)|$  в виде  $Ax^p$ , получим

$$\varphi = -\frac{2\omega}{\pi} \left\{ p \int_0^{\infty} \frac{\ln x dx}{x^2 - \omega^2} + \ln A \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^2 - \omega^2} \right\} = \frac{\pi}{2} p. \quad (4)$$

Таким образом,

$$Y = A\omega^p \exp(i\pi p/2) = A(i\omega)^p, \quad (5)$$

Соответственно  $\text{Re } Y = A\omega^p \cos(\pi p/2)$ ,  $\text{Im } Y = A\omega^p \sin(\pi p/2)$ .

Рассмотрим теперь процессы, протекающие при наложении гармонического электрического поля. Ток смещения связан с переносом в приэлектродных областях заряда, равного

$$Q = \int_0^{\pi} I_0 \sin \omega t dt = 2I_0\omega^{-1} = 2U_0 |Y| \omega^{-1}, \quad (5a)$$

где  $I_0$  и  $U_0$  — амплитуды тока и напряжения. Система линейна при малой амплитуде измерительного сигнала. Однако амплитуда не может быть ниже уровня шумов, который при низких частотах достигает  $\sim 10^{-4}$  В. Поэтому амплитуда измерительного сигнала должна быть порядка  $10^{-3}$  В, а заряды, переносимые за полупериод при низких частотах, могут достигать  $10^{-5}$  Кл и выше. Но перенос заряда в суперионике сопровождается переносом массы. При этом изменение заряда на поверхности кристалла не может быть сколь угодно большим и вряд ли может превысить 1—10 % от общего количества подвижных ионов. Мы предполагаем, что эффект ПСФ связан с этим обстоятельством: при снижении частоты ниже некоторого критического значения переносимый заряд должен вытесняться в глубину ионной кристаллической решетки. Возникает объемный заряд, связанный, однако, не с тепловым движением, а с ограниченностью числа ионных позиций на поверхности кристалла. Внедрение избыточных ионов в приповерхностные слои суперионика должно вести к возникновению механических напряжений и к пластической деформации [9]. Релаксация объемного заряда в этих условиях может рассматриваться как результат неупругой деформации кристалла у поверхности электрода.

Зависимость пластической деформации  $\varepsilon$  от времени  $t$  при постоянной нагрузке (неустановившаяся ползучесть) описывается эмпирической формулой [10, 11]

$$\varepsilon(t) = \beta t^{1-p}. \quad (6)$$

При этом производная деформации по времени равна

$$d\varepsilon(t)/dt = \gamma t^{-p}, \quad (7)$$

где  $\gamma$  и  $p$  — постоянные. Воспользовавшись соотношением (7) и переходя от временных зависимостей к частотным, можно написать

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(0) + \gamma \int_0^{\infty} t^{-p} e^{i\omega t} dt. \quad (8)$$

Интеграл в (8) расходится, однако, поскольку зависимость (7) относится к не слишком малым временам, можно, используя преобразование Лапласа, получить

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(0) + \gamma \Gamma(1-p) (i\omega)^{p-1}, \quad (9)$$

где  $\varepsilon(0)$  — деформация в момент  $t=0$ . Поскольку емкость объемного заряда  $C = S/l$  ( $S$  — площадь,  $l$  — толщина), а по определению  $\varepsilon = \Delta l/l$  при  $\Delta l = l_0 - l$ , то  $l = l_0/(1 + \varepsilon)$  и

$$C = S(1 + \varepsilon)/l_0 = C'_0 + C'_0 \varepsilon(\omega), \quad (10)$$

а с учетом (9)

$$C = C'_0 [1 + \varepsilon(0)] + C'_0 \gamma \Gamma(1-p) (i\omega)^{p-1}, \quad (11)$$

где  $C'_0 = S/l_0$ . Таким образом, емкость объемного заряда включает наряду с частотно-независимым слагаемым также комплексную часть

$$C^*(\omega) = C_0 \gamma \Gamma(1-p) (i\omega)^{p-1}. \quad (12)$$

Комплексная емкость, как известно [12], может быть представлена в виде суммы вещественной (емкость) и мнимой (проводимость) слагаемых, и с помощью выражения  $Y^*(i\omega) = i\omega C^*(i\omega)$  преобразуется в комплексную проводимость

$$Y^*(i\omega) = C_0 \gamma \Gamma(1-p) \omega^p \exp(i\pi p/2), \quad (13)$$

что эквивалентно уравнению (5) при  $A = C_0 \gamma \Gamma(1-p)$ .

. Легко видеть, что это уравнение совпадает с эмпирическим выражением (1) при  $Y^*(i\omega) = Y_n(i\omega)$ ,  $G_n(\omega) = A\omega^p \cos(\pi p/2)$ ,  $C_n(\omega) = A\omega^{p-1} \sin \times (\pi p/2)$ ,  $\text{tg } \varphi = \text{tg}(\pi p/2)$ . Кроме того, в соответствии с (1) существует частотно-независимая составляющая емкости, равная (10)  $C_0 = C'_0 [1 + \varepsilon(0)]$ . Для исследованной системы величины  $C_0$  были близки к  $0.5 \times 10^{-6}$  Ф, а измеряемая емкость в диапазоне  $10^{-3} - 10^2$  Гц снижалась от  $\sim 12 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 1.5 \cdot 10^{-6}$  Ф, поэтому влияние  $C_0$  на результаты измерений было достаточно существенным и для обнаружения эффекта приходилось вычитать  $C_0$  из экспериментальных данных. Однако для других аналогичных систем вклад  $C_0$  может быть и не столь большим, что должно привести к непосредственному наблюдению эффекта ПСФ.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *Raleigh D. O., Crow H. R.* Sol. St. Commun., 1970, vol. 8, N 12, p. 955—959.
- [2] *Raleigh D. O.* Phys. St. Sol. (a), 1971, vol. 4, N 1, p. 215—223.
- [3] *Bates J. B., Wang J. C., Chu Y T* Sol. St. Ionics, 1986, vol. 18/19, Pt. 2, p. 1045—1049.
- [4] *Liu S. H.* Phys. Rev. Lett., 1985, vol. 55, N 5, p. 529—532.
- [5] *Wang J. C., Bates J. B.* Sol. St. Ionics, 1986, vol. 18/19, Pt. 1, p. 222—226.
- [6] *Атовмян Л. О., Укше А. Е., Леонова Л. С.* Электрохимия, 1985, т. 21, № 7, с. 946—949.
- [7] *Гербштейн Ю. М., Рузин И. М., Чудновский Ф. А.* ФТТ, 1986, Т. 28, № 6, с. 1922—1925.
- [8] *Бодэ Г.* Теория цепей и проектирование усилителей с обратной связью. М.: ИЛ, 1948. 420 с.
- [9] *Гербштейн Ю. М., Никитин С. Е., Чудновский Ф. А.* ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1793—1798.
- [10] *Постников В. С.* Физика и химия твердого состояния. М.: Металлургия, 1978. 544 с.
- [11] *Никаноров С. П., Кардашев Б. К.* Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985, 250 с.
- [12] *Виноградов М. Б., Руденко О. В., Сугорукое А. П.* Теория волн. М.: Наука, 1979. 384 с.

Отделение Института химической физики АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
8 мая 1987 г.  
В окончательной редакции  
27 июля 1987 г.