

УДК 537.311.32

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ RbAg_4I_5

А. В. Борис, С. И. Бредихин, Н. В. Личкова

Измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) электрохимических ячеек $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$. Описание ВАХ осуществлено в рамках модели, учитывающей, что лимитирующей стадией протекания электронного тока через электрохимическую ячейку является перенос зарядов через границу раздела. Определено положение уровня Ферми в запрещенной зоне и измерена величина электронной проводимости $\sigma_e \approx 2.5 \times 10^{-9} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ кристаллов RbAg_4I_5 при 300 К.

Интерес к твердым электролитам и эффективность их применения связаны в первую очередь с аномально большой величиной их ионной проводимости, $\sigma_i \approx 0.01 \div 0.3 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. Величина электронной проводимости σ_e в твердых электролитах, как правило, на много порядков меньше величины их ионной проводимости. В то же время электронные процессы играют существенную роль при саморазряде батарей и ионистов, при возникновении эдс элементов, в процессах на границах раздела. По сравнению с обычными кристаллами картина процессов электронного переноса в твердых электролитах усложнена эффектами разупорядочения одной из ионных подрешеток, а также протеканием ионного тока. Все это существенно затрудняет исследования и делает неоднозначным интерпретацию явлений электронного транспорта в твердых электролитах [1-3].

Целью настоящей работы явилось исследование электронной проводимости твердых электролитов RbAg_4I_5 . Для измерения величины электронной проводимости σ_e и определения положения электрохимического потенциала μ в запрещенной зоне кристаллов RbAg_4I_5 в работе проведены исследования ВАХ электрохимических ячеек $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$. Исследования выполнены на поликристаллических образцах RbAg_4I_5 , выраженных из расплава методом зонной плавки [4]. Для изготовления электродов использовались мелкодисперсные порошки серебра и графита. Их контакт с электролитом обеспечивался прижимными пуансонами, между которыми помещался образец с нанесенными на него электродами. В процессе измерений электрохимическая ячейка помещалась в вакуумном термостате. Измерение ВАХ производилось на автоматизированной установке на базе мини-ЭВМ «Правед», ЦАПа и цифровых вольтметров Ц-300. На ячейку $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$ подавалось внешнее напряжение с положительной полярностью на графитовом электроде. Развертка напряжения на ячейке осуществлялась в автоматическом режиме в диапазоне от 0 до 600 мВ с шагом 9 мВ. Время измерений при каждом значении напряжения ~ 40 мин.

На рис. 1 приводится типичная ВАХ электрохимической ячейки $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$. Видно, что ВАХ можно условно разделить на три области: от 0 до 200 мВ (*I*), от 200 до 400 мВ (*II*) и от 400 мВ и выше (*III*). В области *I* наблюдается рост тока при увеличении напряжения; в области *II* ток, текущий через ячейку, слабо зависит от напряжения; в области *III* наблюдается экспоненциальный рост тока при увеличении напряжения на ячейке.

В настоящее время одним из основных методов для описания ВАХ электрохимических ячеек является поляризационный метод Хейбба—Вагнера [2, 3]. Следует отметить, что поляризационный метод Хейбба—Вагнера справедлив лишь в случае омических контактов между электродами и твердым электролитом, т. е. в случае, когда барьеры для протекания электронов из электрода в электролит отсутствуют. Однако проведенные нами ранее исследования приэлектродных областей в ячейке $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$ оптическими методами показали наличие двойных заряженных слоев на границе твердого электролита с графитовым и серебряным электродами. По-видимому, единственным отличием от барьера металл—полупроводник в случае контакта металл—твердый электролит является то, что в твердом электролите экранировка контактной разности потенциалов осуществляется мобильными катионами ($n_i \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Действительно, в кристаллах RbAg_4I_5 концентрация катионов n_i много больше концентрации свободных электронов и дырок ($n_h \approx n_e \approx 10^8 \div 10^{12} \text{ см}^{-3}$), $n_i \gg n_h$, $n_i \gg n_e$ [3], и в этом случае величина дебаевского радиуса определяется катионной подсистемой

$$R_D = \sqrt{\epsilon k T / e^2 n_i} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Наличие контактной разности потенциалов на границе твердый электролит RbAg_4I_5 —электрод свидетельствует в пользу высказанного в работе [3] предположения о том, что лимитирующей стадией протекания электронного тока через электрохимическую ячейку может являться перенос зарядов через границу раздела. Именно такая ситуация обыч-

но имеет место в случае контакта полупроводник—металл [5]. В этом случае описание ВАХ следует осуществлять в рамках модели, учитывающей стадию переноса через границу. При этом в электрохимической ячейке $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$ переход графит—твердый электролит следует рассматривать как включенный в прямом направлении, а переход серебро—твердый электролит как включенный в обратном направлении. В случае «тонкого» запирающего слоя ($R_D \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$) выражения для ВАХ переходов, включенных в прямом и обратном направлениях, имеют вид

$$I = AT^2 \exp(-F_1/kT) [\exp(V_1 e/kT) - 1], \quad (1)$$

где $A \equiv 4\pi m_0 k^2/h^3$ — постоянная Ричардсона, численно равная $120 \text{ А/см}^2 \cdot \text{град}^2$; m_0 — масса свободного электрона; V_1 — падение напряжения на переходе графит—электролит, включенном в прямом направлении; $F_1 \equiv A_C - \chi_E$ — разность между работой выхода графита A_C и электронным сродством электролита $\chi_s \equiv A_s - \mu$,

$$I = AT^2 \exp(-F_2/kT) [1 - \exp(-V_2 e/kT)], \quad (2)$$

где V_2 — падение напряжения на переходе серебро—электролит; $F_2 \equiv A_{\text{Ag}} - \chi_s$ — разность между величиной работы выхода серебра A_{Ag} и электронным сродством электролита χ_s .

Внешнее напряжение V , приложенное к электрохимической ячейке $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$, распределяется между двумя переходами, включенными в прямом (V_1) и обратном (V_2) направлениях, и образцом RbAg_4I_5 (V_3), помещенном в ячейку ($V = V_1 + V_2 + V_3$). При этом с учетом (1), (2) выражение для ВАХ ячейки приобретает вид

$$V = \frac{kT}{e} \ln \left[\frac{1 + (I/AT^2) \exp(F_1/kT)}{1 - (I/AT^2) \exp(F_2/kT)} \right] + RI, \quad (3)$$

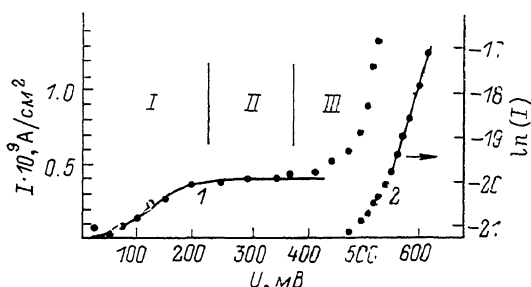


Рис. 1. Сопоставление экспериментальной (точки) и расчетной (I) ВАХ электрохимической ячейки $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$ ($T=300 \text{ К}$) при приложении положительной полярности напряжения к графитовому электроду.

где R — сопротивление образца RbAg_4I_5 . Видно, что (3) содержит три неизвестных параметра F_1, F_2, R . Анализ этого выражения показывает, что величину F_2 можно получить, зная значение плотности тока I_0 на участке ВАХ, характеризующейся независимостью тока от приложенного к ячейке напряжения (рис. 1, область II)

$$F_2 = kT \ln(AT^2/I_0). \quad (4)$$

В исследованиях ВАХ электрохимических ячеек $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$ плотность тока 300 К в области II оказалась равной $I_0 \approx (0.5 \pm 0.1) \times 10^{-9}$ А/см², что соответствует $F_2 \approx 0.965 \pm 0.005$ эВ. Зная величины работ выхода твердого электролита RbAg_4I_5 ($A_s \approx 4.44$ эВ) [6] и серебра ($A_{\text{Ag}} \approx 4.5$ эВ) [5], можно получить величину электрохимического потенциала для α -фазы RbAg_4I_5 : $\mu \equiv F_2 - A_{\text{Ag}} + A_s \approx 0.9$ эВ. Следовательно, при температуре 300 К электрохимический потенциал μ располагается на глубине

0.9 эВ под дном зоны проводимости.

Для определения величины электронной проводимости твердых электролитов в работе были проведены подробные исследования области I ВАХ электрохимической ячейки $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$. Анализ выражения (3), используемого для описания ВАХ, показал, что величину электронной проводимости образца RbAg_4I_5 можно получить из наклона области I ВАХ. Измерения, выполненные на различных образцах RbAg_4I_5

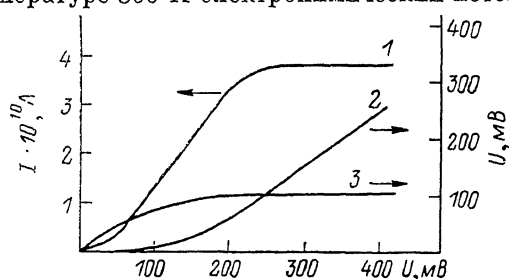


Рис. 2. Расчетная ВАХ ячейки $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$ (1) и расчет распределений внешнего напряжения на переходах твердый электролит—серебряный электрод (2), твердый электролит—графит (3) от напряжения на ячейке. $F_1 = 1.07$ эВ, $F_2 = 0.968$ эВ, $R = 1.2 \cdot 10^8$ Ом.

при 300 К, дали величину удельной проводимости $\sigma_e = (2.7 \pm 0.3) \times 10^{-9}$ (Ом·см)⁻¹ ($\rho_e \approx 4 \cdot 10^8$ Ом·см). Для подтверждения правильности полученного значения электронной проводимости в работе проведены измерения величины σ_e четырехконтактным способом. Для этого к образцу RbAg_4I_5 , помещенному в электрохимическую ячейку, были подпаяны два потенциальных контакта. Измерения величины падения напряжения на этих контактах были проведены в области II ВАХ, характеризующейся слабой зависимостью величины тока от напряжения, приложенного к ячейке. Величина электронной проводимости, измеренная таким образом, оказалась порядка $\sigma_e \sim 10^{-8}$ (Ом·см)⁻¹.

Видно, что величины σ_e , полученные двумя независимыми способами, хорошо согласуются друг с другом. Следует отметить, что величина электронной проводимости, полученная четырехконтактным способом, может быть использована лишь в качестве оценочной, так как проведение измерений напряжения на потенциальных контактах приводит к незначительным перераспределениям напряжений в ячейке.

На рис. 1 приведены экспериментальная и расчетная ВАХ ячейки $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$. В ВАХ, рассчитанной в соответствии с выражением (3), использовались значения $F_2 = 0.968$ эВ, $\rho_e \approx 4 \cdot 10^8$ Ом·см, полученные из анализа экспериментальной ВАХ. В качестве подгоночного параметра использовалось значение F_1 . Оно оказалось равным $F_1 \approx 1.07$ эВ. Очевидно, что величину $F_1 \approx 1.07$ эВ также можно использовать для определения положения электрохимического потенциала в запрещенной зоне кристаллов RbAg_4I_5 : $\mu \equiv F_1 - A_{\text{C}} + A_s \approx 0.8 \div 0.9$ эВ ($A_{\text{C}} \approx 4.6 \div 4.7$ эВ [5]). Это значение хорошо согласуется с $\mu \approx 0.9$ эВ, полученным выше из анализа величины F_2 .

Рассмотрим область III ВАХ электрохимической ячейки $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$ (область сверхлинейного роста тока от напряжения).

На рис. 1, 2 дана логарифмическая зависимость экспериментально

измеренных значений тока от напряжения. Видно, что эта зависимость хорошо описывается экспоненциальным законом с энергией активации $\Delta E \approx 0.026$ эВ, т. е. $\Delta E \approx kT$.

На рис. 2 приводятся расчеты распределения внешнего напряжения на переходах твердый электролит—графит, твердый электролит—серебро. Видно, что в области I ВАХ основное падение напряжения приходится на переход графит—твердый электролит, включенный в прямом направлении. В области II ВАХ напряжение на переходе графит—твердый электролит остается практически неизменным и начинается рост напряжения на переходе серебряный электрод—твердый электролит (рис. 2, 3). Область III ВАХ начинается, когда основное падение внешнего напряжения приходится на переход серебряный электрод—твердый электролит, включенный в обратном направлении. Начинаясь при этом сверхлинейный рост тока при увеличении напряжения обусловлен, по-видимому, процессами туннелирования электронов из серебряного электрода в электролит. Простой анализ показывает, что в случае туннелирования электронов из серебряного электрода в образец RbAg_4I_5 ВАХ в пределе больших напряжений описывается экспоненциальным законом с энергией активации $\Delta E \approx kT$. Следует отметить, что описание ВАХ электрохимической ячейки $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$ в рамках поляризационного метода Вагнера также дает для области сверхлинейного роста экспоненциальный закон с энергией активации $\Delta E \approx kT$. Однако обработка экспериментальных результатов в рамках метода Вагнера дает величину дырочной проводимости твердого электролита RbAg_4I_5 $\sigma_h \approx 7 \cdot 10^{-19} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ [7], не имеющую физического смысла.

Для окончательного выяснения правильности развитых в работе представлений о протекании электронного тока через электрохимическую ячейку $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$ в предположении о том, что лимитирующей средней является перенос носителей через границу раздела, необходимы дальнейшие исследования температурных зависимостей ВАХ.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Boyce J. B., Huberman B. A. // Physics Reports (Rev. section Phys. Lett.). 1979. V. 51. N 4. P. 189—265.
- [2] Wagner C. // Proc. 7th Meeting C. I. T. C. E. Lindau. Bitterworths Publ. London, 1957. P. 361.
- [3] Гуревич Ю. Я., Иванов-Шиц А. К. // Электрохимия. 1980. Т. 14. № 1. С. 3—22.
- [4] Загороднев В. Н., Корнеев Ю. В., Личкова Н. В. // Изв. АН СССР, неорг. мат. 1981. Т. 17. № 9. С. 1699—1701.
- [5] Милнс А., Фойхт Д. // Гетеропереходы и переходы металл—полупроводник. М.: Мир, 1975. Гл. 6. С. 184—231.
- [6] Бредихин С. И., Ковалева Н. В., Личкова Н. В., Полетаев А. В., Шмурак С. З. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 772—776.
- [7] Иванов-Шиц А. К. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 7. С. 688—690.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
27 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
24 октября 1988 г.