

## ФОТОЭДС В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{RbAg}_4\text{I}_5$

*А.В.Борис, С.И.Бредихин*

Обнаружено возникновение тока при освещении приконтактных областей кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Изучены его спектральные и температурные характеристики. Предлагается метод исследования спектра электронных состояний в  $\alpha$ -фазе кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

По сравнению с обычными кристаллами изучение электронной подсистемы и процессов электронного переноса в твердых электролитах усложнено эффектами разупорядочения одной из ионных подрешеток, а также протеканием ионного тока. Все это затрудняет исследование электронных состояний и делает неоднозначным интерпретацию явлений электронного переноса <sup>1, 2</sup>.

С целью изучения спектра электронных состояний кристаллов твердого электролита  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  в работе изучено влияние освещения на электрические характеристики переходов графит–твердый электролит, серебро–твердый электролит. Исследования выполнены на поликристаллических образцах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , выращенных из расплава методом зонной плавки <sup>3</sup>. Образцы длиной 6 мм и сечением  $2 \times 4 \text{ мм}^2$  непосредственно перед экспериментом вырезались из слитков. Электроды наносились на торцевые грани, для их изготовления использовались мелкодисперсные порошки серебра и графита. В процессе измерений образец помещался в оптическом гелиевом термостате.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при освещении приконтактной области кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  во внешней цепи возникает ток, направление которого соответствует переносу электронов в сторону освещаемого электрода. Плотность тока порядка  $10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>. При сканировании света по длине образца интенсивность фототока уменьшается и изменяет знак при переходе через середину образца. Для выяснения механизма возникновения фотостимулированного тока были изучены его спектральные и температурные характеристики. При комнатной температуре в спектре фототока (рис. 1) присутствуют четыре основные полосы с максимумами 3,31, 2,85, 2,64 и 2,35 эВ. При понижении температуры до 260 К в спектрах фотостимулированного тока исчезает полоса с максимумом 3,31 эВ. Температурные зависимости величины фотостимулированного тока для линий с максимумами 2,85 и 2,64 эВ представлены на рис. 2. При температуре фазового перехода кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу ( $T_c \approx 209$  К) также суперионную, величина фотостимулированного тока уменьшается скачком, и проведение измерений в пределах  $\beta$ -фазы не представляется возможным.

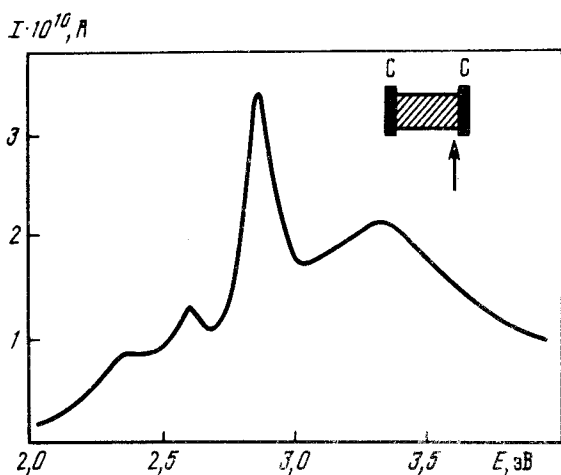


Рис. 1. Спектр фотостимулированного тока при освещении приконтактной области кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $T = 300$  К)

Проведенные измерения положения максимумов линий в спектрах фотостимулированного тока показали, что спектральное положение линий с максимумами 2,64 и 2,35 эВ при понижении температуры не изменялось. В то же время линия, имеющая при комнатной температуре максимум 2,85 эВ, смещалась в коротковолновую область спектра. Коэффициент температурного смещения оказался равным  $-7,0 \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$  эВ/К, что хорошо коррелирует с температурным изменением ширины запрещенной зоны кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  <sup>4</sup>.

Обнаружено, что при использовании в качестве электродов материалов с различными значениями работ выхода для электронов ( $A_{\text{Ag}} \approx 4,5$  эВ,  $A_{\text{C}} \approx 4,7$  эВ <sup>5</sup>), величина фотостимулированного тока и его спектральные характеристики зависят от области освещения образца. При этом направление тока соответствует переносу электронов во внешней цепи в сторону электрода, имеющего большую работу выхода. На рис. 3 приведены спектры фотостимулированного тока, возникающего при освещении различных областей кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  с серебряным и графитовым электродами. При освещении области кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , граничащей с графитовым электродом, в спектрах преобладала полоса с максимумом 2,85 эВ (кривая 3, рис. 3). В спектрах, полученных при освещении средней части образца, наблюдалось перераспределение интенсивностей между этой полосой и полосой с максимумом 2,64 эВ. При дальнейшем сканировании света по длине образца

$\text{RbAg}_4\text{I}_5$  от графитового к серебряному электроду амплитуда сигнала фотостимулированного тока быстро уменьшалась. Зависимость спектров фотостимулированного тока при изменении области освещения образца от графитового к серебряному электроду характеризуется относительным уменьшением интенсивности полосы с максимумом 2,85 эВ.

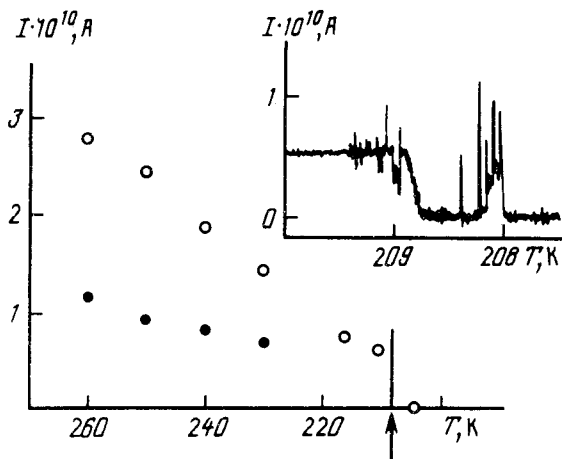


Рис. 2. Зависимость интенсивности фотостимулированного тока от температуры для полос с максимумами 2,85 эВ (○) и 2,64 эВ (●) (стрелкой отмечена температура фазового перехода  $T_c \approx 209$  К)

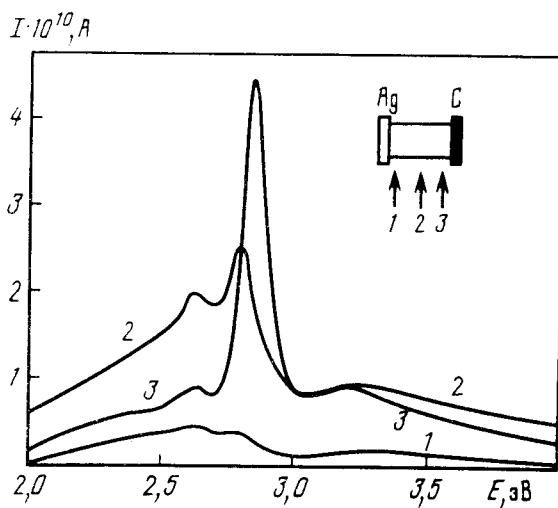


Рис. 3. Спектры фотостимулированного тока, полученные при освещении различных частей кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  с серебряным и графитовым электродами ( $T = 300$  К)

Следует отметить, что все линии в спектральных зависимостях фотостимулированного тока коррелируют с полосами в спектрах, наблюдавшихся при исследовании оптических характеристик кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Линия с максимумом 3,31 эВ совпадает с максимумом на краю оптического поглощения тонких пленок и линией экситонного отражения кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  <sup>4, 6</sup>. Полоса с максимумом 2,8 эВ (435 нм) совпадает, по-видимому, с линией ( $\lambda_{\text{ВЛ}} \approx 426$  нм) в спектре возбуждения люминесценции низкотемпературной  $\gamma$ -фазы кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  <sup>7</sup>. Широкая полоса с максимумом 2,4 ÷ 2,5 эВ наблю-

далась ранее в спектрах оптического поглощения ионноимплантированных кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  <sup>8</sup>.

Механизм возникновения фотостимулированного тока аналогичен механизму возникновения фотоэдс при освещении  $p-n$ -переходов в полупроводниках, где генерируемые светом неравновесные электроны и дырки разделяются электрическим полем существующим в  $p-n$ -переходе. Согласно простой модели диффузии неравновесных носителей их концентрация убывает в зависимости от расстояния до места освещения по закону  $\Delta n(x) = \Delta n_0 \exp(-x/L)$ , где  $L = \sqrt{D\tau}$  есть длина диффузии ( $D$  — коэффициент диффузии,  $\tau$  — время жизни неосновных носителей). Видно, что уменьшение интенсивности фототока при сканировании света по длине образца и изменение знака фототока при переходе через середину образца связаны с изменением потоков неравновесных носителей приходящих к приэлектродным областям кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Можно также предположить, что отсутствие фототока в суперионной  $\beta$ -фазе кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  связано с уменьшением длины диффузии ( $L$ ) при переходе из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу.

Корреляция полос в спектрах обнаруженного в работе фотостимулированного тока и полос, наблюдавшихся при исследовании оптических характеристик кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  позволяет сделать вывод о применимости спектральных и температурных зависимостей фотостимулированного тока для анализа спектра электронных состояний в запрещенной зоне суперионной  $\alpha$ -фазы кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . При этом зависимость величины тока и его спектральных характеристик от области освещения кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  может быть использована для анализа неоднородности распределения дефектов по длине образца и процессов в области переходов электрод—твердый электролит.

#### Литература

1. *Boyce J.V., Huberman V.A.* Phys. Rep. (Review Section of Physics Letters) 1979, 51, 189.
2. *Гуревич Ю.Я., Иванов-Шуц А.К.* Электрохимия, 1980, 16, 3.
3. *Загороднев В.Н., Личкова Н.В.* Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1983, 19, 1031.
4. *Vaier R.S., Huberman V.A.* Phys. Rev. B, 1976, 13, 3344.
5. *Милнс А., Фойхт Л.* Гетеропереходы и переходы металл—полупроводник, М.: Мир, 1975, гл. 6.
6. *Акопян И.Х., Громов Д.Н. и др.* ФТТ, 1984, 26, 2628.
7. *Бредихин С.И., Ковалева Н.Н., Личкова Н.В.* ФТТ, 1986, 28, 2813.
8. *Бредихин С.И., Ковалева Н.Н., Личкова Н.В., Хасанов И.Ш.* ФТТ, 1988, 30, 1901.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
28 ноября 1988 г.