

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА $\text{Cu}/\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ПОТЕНЦИАЛАХ

© 2003 Г.И. Остапенко¹, Б.А. Соломин²

¹Тольяттинский государственный университет

²Ульяновское отделение Института радиотехники и электроники РАН

Исследования проведены потенциостатическим методом. Показано, что на гетеропереходе при потенциалах $\varphi > 8 \dots 10$ мВ протекает электрохимическая реакция осаждения-растворения меди в зависимости от знака потенциала φ . В интервале $10 \text{ мВ} < \varphi < 100 \text{ мВ}$ скорость этой реакции лимитируется образованием и разрастанием центров растворения на поверхности меди при анодной поляризации или центров кристаллизации при катодной поляризации. При $\varphi > 120$ мВ скорость реакции лимитируется переносом заряда при плотности тока обмена $2,7 \text{ мА/см}^2$ и анодном коэффициенте переноса около 0,45.

Введение

Суперионные проводники, в том числе и $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ с высокой ионной проводимостью по ионам Cu^+ , широко применяются при разработке различных устройств твердофазной электроники, таких как суперконденсаторы-ионисторы, интеграторы дискретного действия, элементы памяти и т.д. [1]. Существенным элементом таких устройств является гетеропереход $\text{Cu}/\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$, через который происходит перенос как электронов, так и ионов Cu^+ . При этом в последнем случае происходит электрохимическое осаждение-растворение меди на медном электроде в зависимости от полярности тока.

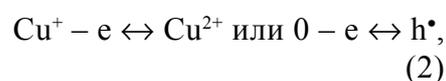
В настоящее время накоплены достаточно обширные экспериментальные данные о кинетике электрохимических процессов на медном электроде в медьпроводящих суперионных проводниках. Однако интерпретация этих результатов противоречива. Например, в работе [2] показано, что при потенциалах более чем 30 мВ лимитирующей стадией являются кристаллизационные эффекты, но в работе [3] утверждается, что электрокристаллизация не может быть лимитирующей стадией.

В то же время известно, что Cu^+ - проводящие суперионные проводники всегда содержат примесь Cu^{2+} [4] вследствие химической нестабильности Cu^+ . Причем Cu^{2+}

в структуре кристалла можно представить как Cu^+ с локализованной на нем дыркой [5]. Поэтому в таких ионных проводниках наряду с электродной реакцией осаждения-растворения в ионной подсистеме:



может иметь место реакция в электронной подсистеме [4]:



где h^* - дырка.

Поверхность меди, как правило, покрыта слоем Cu_2O , препятствующим протеканию реакции (1) при потенциалах менее 10 мВ [6]. Поэтому при этих потенциалах на гетеропереходе протекает только реакция (2) генерации-рекомбинации дырок, кинетика которой исследована довольно подробно [6]. При более высоких потенциалах слой Cu_2O разрушается и параллельно реакции (2) на гетеропереходе начинается реакция (1) [6].

Целью представляемой работы является исследование кинетики электрохимической реакции осаждения-растворения меди на гетеропереходе $\text{Cu}/\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ при высоких потенциалах, т.к. именно кинетика электродных реакций определяет пути оптимизации разрабатываемых устройств твердофазной электроники.

Эксперимент

Суперионный проводник $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ был приготовлен методом, приведенным в работе [6]. Поверхность плоского медного электрода шлифовалась корундовыми порошками различной дисперсности, полировалась алмазной пастой до зеркального блеска, обезжиривалась этиловым спиртом, водной пастой $\text{CaO} + \text{MgO}$ и промывалась водой. Затем электроды отжигались при 500°C и давлении 10^{-4} мм.рт.ст. в течение 6 часов и медленно охлаждались до комнатной температуры.

Ячейки типа



были приготовлены в атмосфере сухого воздуха (с использованием P_2O_5 в качестве осушителя) прессованием порошка электролита под давлением $2,2 \times 10^8$ Па. Толщина слоя электролита составляла около 1 мм. Электрод сравнения из медной проволоки диаметром 0,2 мм был впрессован в середину электролита. Рабочий медный и платиновый контрэлектрод помещались на поверхности слоя электролита. Ячейки сжимались под нагрузкой около 3×10^6 Па в специальном патроне, отжигались при 160°C в течение 3 часов и медленно охлаждались до комнатной температуры.

Все электрохимические измерения проводились при 25°C с использованием потенциостат П-5848, как описано в работе [7]. Низкие токи измерялись с помощью микровольтпикоамперметра TR-1452 (Венгрия).

Результаты и дискуссия

Анодное растворение меди

На рис. 1 приведены потенциостатические кривые анодного растворения меди при потенциалах, незначительно превышающих напряжение пробоя оксидной пленки на поверхности электрода. Эти кривые типичны для образования и разрастания центров растворения. Начальные участки кривых ток i – время t описываются зависимостью $i \propto t^n$, где показатель степени n опре-

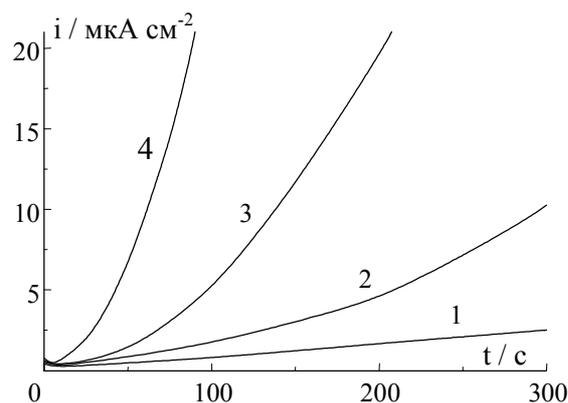


Рис.1. Потенциостатические кривые анодного растворения меди при небольших потенциалах, мВ: 1 – 15; 2 – 18; 3 – 20; 4 – 22

деляет закономерность образования и разрастания центров [8]. Величину n можно определить из наклона прямых на рис.2. Как видно на рис.3, с повышением потенциала n растет примерно от 1 до 2. При анодном растворении возможно только двухмерное разрастание центров [9]. Следовательно, при сравнительно низких потенциалах и небольших временах, ток изменяется по закону [8]:

$$i = \pi q N_0 V_1^2 t,$$

где: q есть количество электричества в растворяющемся слое, N_0 есть количество мгновенно образовавшихся центров растворения, V_1 есть скорость движения фронта растворения параллельно поверхности электрода. По-видимому, при более высоких потенциалах наряду с мгновенно обра-

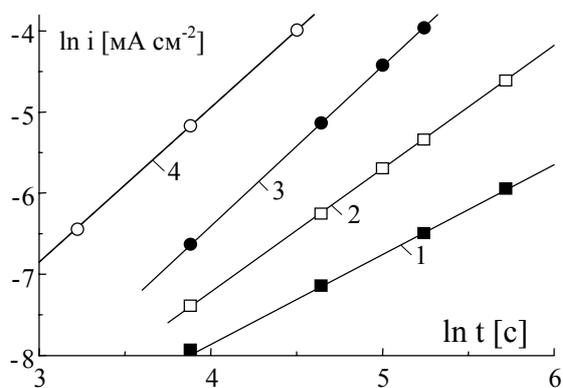


Рис.2. Потенциостатические кривые из рис.1 в логарифмических координатах

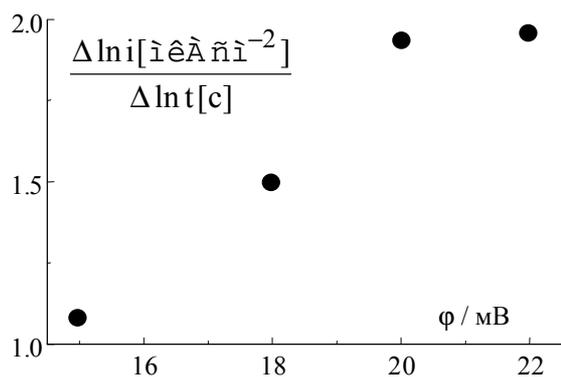


Рис.3. Наклон $n = \Delta \ln i / \Delta \ln t$ прямых из рис.2

зовавшимися центрами растворения начинают возникать новые центры со скоростью A и поэтому закон изменения тока от времени стремится к квадратичному [8]:

$$i = \pi q V_1^2 A t^2. \quad (3)$$

На рис.5 изображены потенциостатические кривые при еще более высоких потенциалах. На этих кривых первоначальный бросок тока обусловлен, по-видимому, релаксацией неосновных носителей заряда (атомных дефектов кристаллической решетки) и здесь мы не будем его принимать во внимание. Видно, что с повышением потенциала зависимость тока от времени становится менее выраженной, а при 120 мВ и более, как это следует из рис.5, эта зависимость вообще исчезает (на рис.5 сглаженный фронт нарастания тока при включении обусловлен быстрым действием потенциостата). Следовательно, при потенциалах более 120 мВ процесс анодного растворения меди

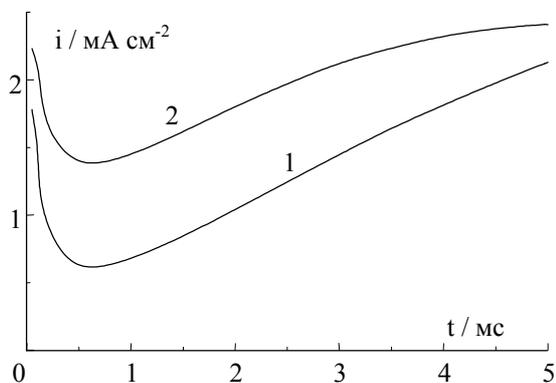


Рис.4. Потенциостатические кривые анодного растворения меди при средних потенциалах, мВ: 1 – 40; 2 – 50

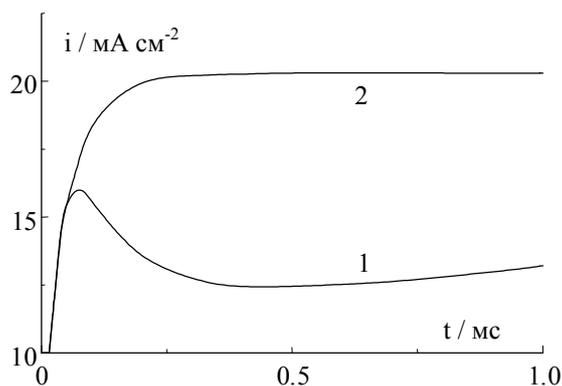


Рис.5. Потенциостатические кривые анодного растворения меди при высоких потенциалах, мВ: 1 – 100; 2 – 120

контролируется замедленным переносом заряда. Действительно, на рис.6 видно, что при этих потенциалах вольт-амперная характеристика (ВАХ) описывается уравнением [9]:

$$\ln \frac{i}{1 - \exp \frac{e}{kT} \phi} = \ln i_0 + \alpha \frac{e}{kT} \phi \quad (4)$$

при плотности тока обмена $i_0 = 2,7 \text{ mA/cm}^2$ и анодном коэффициенте переноса $\alpha_a \approx 0,45$.

На рис.6 также приведена анодная ВАХ из работы [3], в которой исследуется медный электрод без покрывающей оксидной пленки. Видно, что различие более существенно при низких потенциалах, когда процесс растворения меди определяется, по-видимому, в основном наличием или отсутствием пленки окислов на поверхности

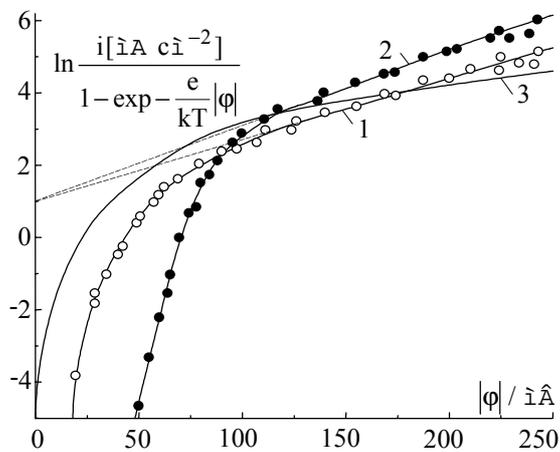


Рис.6. Вольтамперные характеристики медного электрода: 1 – анодная, 2 – катодная, 3 – анодная из работы [3]

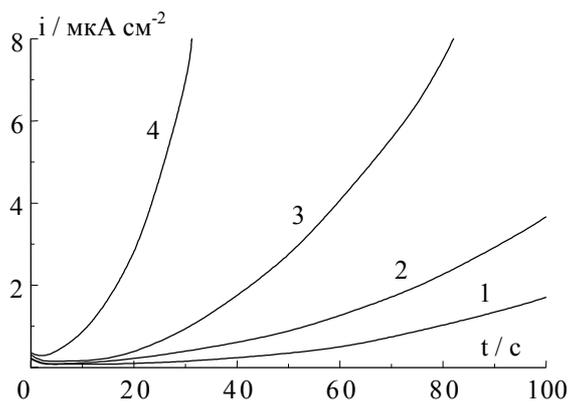


Рис.7. Потенциостатические кривые катодного осаждения меди при небольших потенциалах, мВ: 1 – (-10); 2 – (-11,5); 3 – (-13); 4 – (-14,5)

электрода, т.е. методикой подготовки электрода. При высоких потенциалах, когда пленка полностью разрушается, различия ВАХ незначительны.

Катодное осаждение меди

На рис.7 приведены потенциостатические кривые для катодного осаждения меди при невысоких потенциалах и коротких временах. Из этих кривых в логарифмических координатах (рис.8) следует, что величина показателя степени n , которая определяет закон изменения тока со временем, составляет $1,9 \pm 0,1$. Следовательно, осаждение меди может определяться прогрессирующим образованием и двухмерным разрастанием центров кристаллизации в соответствии с (3) или мгновенным образованием и трехмерных разрастанием центров [8]:

$$i = \frac{e\rho}{m_0} V_1^2 V_2 \pi N_0 t^2, \tag{5}$$

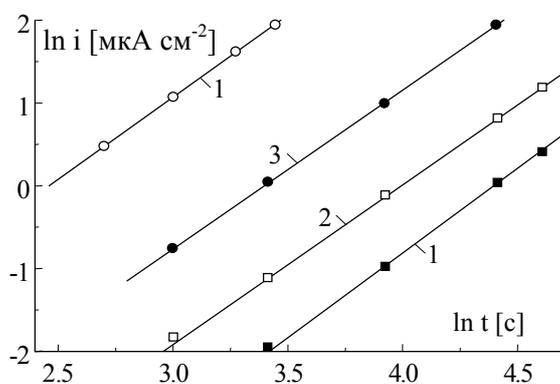


Рис.8. Потенциостатические кривые из рис.7 в логарифмических координатах

где ρ - плотность осадка, m_0 - его атомная масса и V_2 - скорость роста игл и дендритов.

Известно, что обратимый и инертный электроды в суперионных проводниках ведут себя идентично при катодном осаждении [10]. Известно [11], что при осаждении меди на медь наблюдается рост игл и дендритов. Эти факты предполагают, что осаждение меди на медь происходит согласно (5) при мгновенном образовании и трехмерном разрастании зародышей, т.е. игл и дендритов.

При образовании и трехмерном разрастании центров и при времени, стремящемся к нулю [8]:

$$i_{t \rightarrow 0} = \frac{e\rho}{m_0} V_3, \tag{6}$$

где V_3 - скорость роста толщины основы электрода. При достаточно длительных временах [8]:

$$i_{t \rightarrow \infty} = \frac{e\rho}{m_0} V_2. \tag{7}$$

Как видно на рис.7, при небольших потенциалах токи $i_{t \rightarrow 0} \approx 0$. Следовательно, толщина основы электрода не увеличивается, но на его поверхности интенсивно растут иглы и дендриты. Однако эти токи появляются и увеличиваются при повышении потенциала (рис.9). На рис.10 приведена зависимость V_2 и V_3 , рассчитанных по (6) и (7), от потенциала. Из этого рисунка следует, что скорость роста игл и дендри-

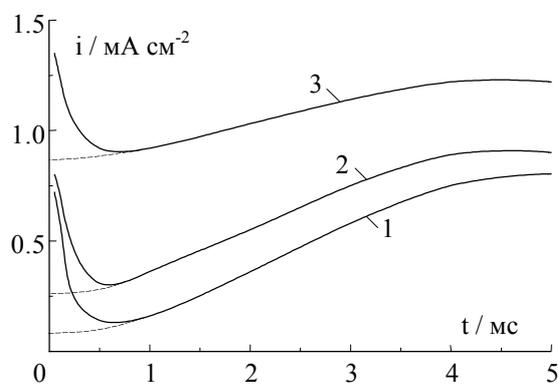


Рис.9. Потенциостатические кривые катодного осаждения меди при средних потенциалах, мВ: 1 – (-60); 2 – (-65); 3 – (-70)

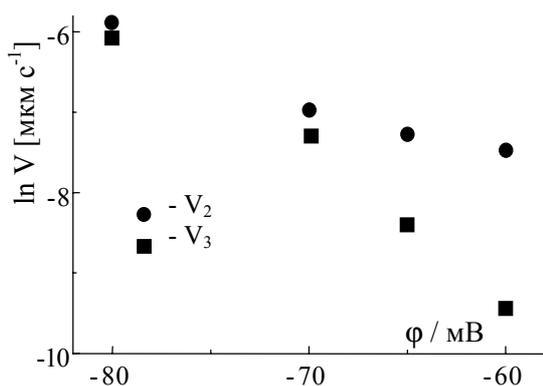


Рис.10. Зависимость скорости роста игл и дендритов (V_2) и скорости роста толщины осадка (V_3) меди от потенциала

тов намного превышает скорость роста основы электрода при сравнительно низких потенциалах. С повышением потенциала разность скоростей сокращается, и они сравниваются при потенциалах более 80...100 мВ. Следовательно, при этих потенциалах и выше иглы и дендриты практически не растут, а увеличивается толщина основы электрода.

Количество центров кристаллизации растет при увеличении потенциала [9]. При некотором значении потенциала наступит состояние, при котором дальнейшее увеличение количества центров станет невозможным, т.к. каждый атом на поверхности электрода будет таким центром. Поэтому растворение должно контролироваться замедленным переносом заряда при потенциалах выше указанного. Действительно, на рис. 6 видно, что ВАХ процесса осаждения меди при потенциалах выше 120 мВ описывается (4) при $i_0 = 2,7 \text{ mA/cm}^2$ и катодном коэффициенте переноса $\alpha_c \approx 0,55$.

Катодная и анодная ВАХ сильно различаются при потенциалах ниже 100 мВ (рис.6), т.е. наблюдается их значительная асимметрия. Это обусловлено, по-видимому, различным механизмом кристаллизации, т.к. при анодном растворении имеет место двухмерное разрастание центров растворения, а при катодном осаждении – преимущественно трехмерный рост игл и дендритов.

Выводы

При потенциалах $\phi < 8...10 \text{ mV}$ на гетеропереходе $\text{Cu/Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ происходит реакция генерации-рекомбинации дырок в электронной подсистеме. При потенциалах $\phi > 8...10 \text{ mV}$ происходит электрический пробой слоя Cu_2O на поверхности медного электрода, реакция в ионной подсистеме деблокируется и начинается осаждение-растворение меди.

При $10 \text{ mV} < \phi < 100 \text{ mV}$ скорость осаждения-растворения меди лимитируется образованием и разрастанием центров кристаллизации или растворения меди. При $\phi > 120 \text{ mV}$ скорость реакции лимитируется переносом заряда при плотности тока обмена $2,7 \text{ mA/cm}^2$ и анодном коэффициенте переноса $\alpha_a \approx 0,45$.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки”, проект № Б-0107.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Укше Е.А., Вершинин Н.Н., Малов Ю.И. Функциональные элементы твердотельной электроники на суперионных проводниках // Зарубежная радиоэлектроника. 1982. Вып.7.
2. Armstrong R.D., Dickinson T., Taylor K. The kinetics of the Cu/Cu^+ electrode in solid electrode systems // J. Electroanal. Chem. 1974. V.57.
3. Вершинин Н.Н., Малов Ю.И., Укше Е.А. Исследование границы $\text{Cu/Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ методом потенциостатических импульсов // Электрохимия. 1982. Т.18.
4. Ostapenko G.I. Potentiostatic investigation of the Vitreous Carbon/ $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ interface // Ionics. 1999. V.5.
5. Нимон Е.С., Львов А.Л., Сенотов А.А., Демахин А.Г., Придатко И.А. Перенос ионов меди (II) в твердом электролите $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3,25}\text{I}_{1,75}$ // Известия АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т.20.
6. Остапенко Г.И. Электрохимическое поведение медного электрода в твердом

- электролите $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ // Электрохимия. 2001. Т.37.
7. Коломоец А.М., Остапенко Г.И. Механизм анодного растворения серебра в твердом электролите Ag_4RbI_5 // Электрохимия. 1980. Т.16.
 8. Harrison J.A., Thirsk H.R. The fundamentals of metal deposition // Electroanalyt. Chem. 1971. V.5.
 9. Феттер К. Электрохимическая кинетика // М.: Химия, 1967.
 10. Scrosati B. Electrode processes in solid state cells // Solid State Batteries, Proc. NATO Adv. Study Inst., Alcabideche, Sept. 2-14, 1984, Dordrecht.
 11. Warner T.E., Edwards P.P., Timms W.C. A study of mass transport properties of the solid state copper(I) ion conductor $\text{Cu}_{16}\text{Rb}_4\text{Cl}_{13}\text{I}_7$ // J. Solid State Chem. 1992. V.98.

INVESTIGATION OF $\text{Cu}/\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ HETEROJUNCTION AT HIGH POTENTIALS

© 2003 G.I. Ostapenko¹, B.A. Solomin²

¹Togliatti State University

²Ul'yanovsk Branch of Institute of Radio Engineering and Electronics of Russian Academy of Sciences

The investigations are carried out by potentiostatic method. It is found out, that on the heterojunction the copper dissolution-deposition electrochemical reaction takes place depending on potential ϕ sign. In the interval $10 \text{ mV} < \phi < 100 \text{ mV}$ the rate of this reaction is limited by formation and growth of holes in the copper surface at anodic polarization or copper nuclei at cathodic polarization. At $\phi > 120 \text{ mV}$ the reaction rate is limited by charge transport at exchange current density of $2,7 \text{ mA cm}^{-2}$ and anodic transfer coefficient approximately 0,45.