

УДК 539.21:537

©1993

ИОННАЯ ИНЖЕКЦИЯ В ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ПЛЕНКИ

Ю.Я.Гуревич, А.Л.Львов, Е.С.Нимон, Ю.И.Харкац

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование ионной инжекции в твердоэлектродитные пленки, которые образуются на поверхности металлического лития в неводных электролитных растворах. С учетом конечной величины граничной концентрации инжектируемых ионов рассчитаны вольт-амперные характеристики (ВАХ) ионных токов и пространственные распределения инжектированных ионов при инъекции в диэлектрические пленки и пленки униполярного проводника, обладающего проводимостью по тому же сорту ионов, которые инжектируются. На экспериментальных ВАХ для систем типа литий-твердоэлектродитная пленка-неводный раствор обнаружены все три предсказанные теорией участка: линейный, квадратичный и квазиомический. Помимо значений подвижности и объемной концентрации мобильных ионов лития в твердоэлектродитных пленках определены граничные концентрации инжектируемых ионов.

В связи с развитием исследований ионного транспорта в твердых телах приобрела актуальность проблема теоретического и экспериментального изучения ионной инжекции в диэлектрические и твердоэлектродитные пленки (ТЭП).

На поверхности металлического лития в неводных электролитных растворах образуются ТЭП, толщина которых зависит от продолжительности хранения лития в растворе [1]. Протекание тока в системе литий-ТЭП-неводный раствор связано с транспортом ионов лития и сопровождается переносом массы [1,2]. (В частности, при положительных потенциалах происходит растворение литиевого электрода.) Собственная ионная проводимость ТЭП на поверхности лития является весьма небольшой, однако благодаря явлению инжекции ионов из контактов в системе литий-ТЭП-раствор могут протекать значительные токи [1,2]. Это обуславливает важную роль ионной инжекции в процессах переноса заряда через ТЭП, образующиеся на поверхности лития в неводных растворах. Полученные таким образом ТЭП представляют собой удобную модель для изучения общих закономерностей ионной инжекции в твердотельных системах.

1. Теоретическое рассмотрение

Рассмотрим закономерности протекания стационарного ионного инжекционного тока i через пленку толщиной L , к которой приложена разность потенциалов v . Система уравнений, описывающая распределение электрического потенциала φ и концентрации n ионов (для определенности однозарядных катионов), в среде, не содержащей свободных зарядов,

имеет вид

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon}en, \quad (1)$$

$$i = -e\mu n \frac{d\varphi}{dx}. \quad (2)$$

Здесь ε — диэлектрическая проницаемость пленки; $e > 0$ — абсолютная величина заряда электрона; μ — подвижность катиона в диэлектрической пленке; x — координата, перпендикулярная границе раздела ($0 \leq x \leq L$).

В качестве граничных условий будем использовать соотношения

$$\varphi(0) = v, \quad \varphi(L) = 0, \quad n(0) = n_0. \quad (3)$$

Последнее из условий (3) отличается от обычно используемого в теории электронной эмиссии, где считается, что при $x = 0$ $d\varphi/dx = 0$ [3]. Последнее условие, как видно из (2), соответствует в силу постоянства плотности тока i стремлению $n(0)$ к сколь угодно большому значению.

Из уравнений (1)–(2) следует

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) \left(\frac{d^2\varphi}{dx^2}\right) = \alpha, \quad (4)$$

где $\alpha = 4\pi/(\varepsilon\mu)$. Интегрируя (4), получаем

$$\varphi = -\frac{2}{3}\sqrt{2i\alpha} \left[(x + C_1)^{3/2} + C_2 \right], \quad (5)$$

где C_1 и C_2 — константы интегрирования. Знак в (5) выбран так, чтобы $d\varphi/dx < 0$, при этом $i > 0$.

Используя граничные условия (3), можно определить константы C_1 и C_2 и получить соотношение, связывающее v и i

$$\frac{v}{v_0} = \frac{2}{3} \left(\frac{i}{i_0}\right)^{1/2} \left[\left(1 + \frac{i}{i_0}\right)^{3/2} - \left(\frac{i}{i_0}\right)^{3/2} \right]. \quad (6)$$

Здесь, по определению, $i_0 = 8\pi e^2 n_0^2 \mu L / \varepsilon$ и $v_0 = 8\pi e n_0 L^2 / \varepsilon$. В предельном случае малых потенциалов $v/v_0 \ll 1$ из (6) следует

$$\frac{v}{v_0} = \frac{2}{3} \left(\frac{i}{i_0}\right)^{1/2} \quad \text{или} \quad i = \frac{9}{3} \frac{\varepsilon\mu}{4\pi} \frac{v^2}{L^3}. \quad (7)$$

Выражение (7) совпадает с известным законом Мотта–Герни [3].

В обратном пределе $v/v_0 \gg 1$ из (6) получаем

$$v = v_0 \left(\frac{i}{i_0} + \frac{1}{4} \right). \quad (8)$$

ВАХ (8) представляет собой закон Ома со «сдвижкой» по оси потенциалов на величину $1/4$. При этом эффективное сопротивление определяется величиной

$$v_0/i_0 = L/(\epsilon\mu n_0). \quad (9)$$

Таким образом, с ростом потенциала происходит переход с «квадратичного» закона (7) на «квазиомический» закон (8). Последнему соответствуют относительно большие инжекционные токи, благодаря которым концентрация $n(x)$, описываемая формулой

$$\frac{n}{n_0} = \left[1 + \frac{x i_0}{L i} \right]^{-1/2}, \quad (10)$$

оказывается во всей пленке $0 < x < L$ примерно постоянной и равной n_0 (рис. 1).

Рассмотрим теперь случай, когда материал, в который происходит инжекция ионов, содержит подвижные ионы того же сорта. Соответствующая система уравнений, описывающих распределение потенциала и концентрации ионов (как и ранее, однозарядных катионов), имеет вид

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\epsilon}(n - \bar{n}), \quad (11)$$

$$i = -\epsilon\mu n \frac{d\varphi}{dx}. \quad (12)$$

Здесь $\bar{n} = \text{const}$ — концентрация неподвижных зарядов (отрицательно заряженного фона), равная концентрации мобильных катионов в отсутствие катионной инжекции.

Дифференцируя следующее из (12) соотношение $d\varphi/dx = -i/(\epsilon\mu n)$ и используя (11), получаем для безразмерной концентрации $C = n/n_0$ уравнение

$$\frac{dC/dx}{C^2(C - \gamma)} = \frac{1}{2IL}. \quad (13)$$

Здесь $\gamma = \bar{n}/n_0$, $I = i/i_0$. Интегрируя (13) с учетом граничных условий (3), получаем

$$\frac{x}{L} = 2I\varphi(C, \gamma), \quad (14)$$

где

$$\varphi(C, \gamma) = \frac{1}{\gamma^2} \ln \left[\frac{(1 - \gamma)/C}{C - \gamma} \right] + \frac{C - 1}{\gamma C}. \quad (15)$$

Интегрируя (12) с учетом (13), получаем

$$V = \frac{v}{v_0} = 2I^2 \left\{ \frac{1}{\gamma^3} \ln \left[\frac{(1 - \gamma)C_*}{C_* - \gamma} \right] + \frac{1}{\gamma^2} \frac{C_* - 1}{C_*} + \frac{1}{2\gamma} \frac{C_*^2 - 1}{C_*^2} \right\}, \quad (16)$$

где

$$C_* = n(L)/n_0.$$

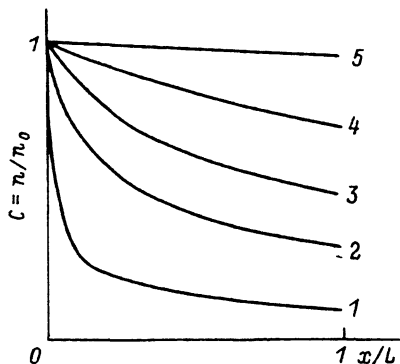


Рис. 1. Координатное распределение относительной концентрации инжектированных ионов n/n_0 при различных значениях инжекционного тока $I = i/i_0$. 1 — $I = 0.01$, 2 — 0.1, 3 — 0.3, 4 — 1, 5 — 10.

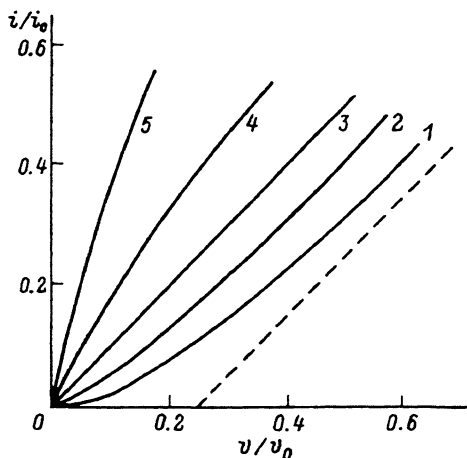


Рис. 2. Зависимости инжекционных токов $I = i/i_0$ от потенциала $V = v/v_0$ в слое униполярного проводника при различных значениях параметра $\gamma = \bar{n}/n_0$. 1 — $\gamma = 0.01$, 2 — 0.6, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 5. Штрихи — асимптотическая зависимость $I(V)$, даваемая формулой (8).

Формула (16) совместно с (14)–(15) при $x = L$ и $C = C_*$ задает в параметрическом виде связь между V и I , т.е. ВАХ системы.

Результирующая ВАХ для ряда значений параметра γ показана на рис. 2.

При $\gamma \ll 1$ ВАХ близка к характерной для случая ионной инжекции в диэлектрик. С ростом γ величина тока при тех же значениях потенциала возрастает. При этом при $\gamma < 1$ ВАХ обращена выпуклостью вниз, а при $\gamma > 1$ — выпуклостью вверх. При $\gamma = 1$ зависимость $I(V)$ является чисто омической при всех V . При достаточно больших V при всех γ имеет место выход на квазиомический закон (омический закон со «сдвижкой»).

Координатное распределение относительной концентрации ионов показано на рис. 3. В случае $\gamma < 1$ (рис. 3,а) функция $C(x, L)$ монотонно убывает, причем по мере роста тока величина спада концентрации C в слое уменьшается, что связано с «засасыванием» ионов с поверхности эмиттера в объем униполярного проводника. В случае $\gamma > 1$ (рис. 3,б) относительная концентрация возрастает с ростом x , причем это возрастание убывает с увеличением тока. В обоих случаях $\gamma > 1$, $\gamma < 1$ при больших значениях тока инжекции величина C стремится к единице, т.е. концентрация ионов $n(x)$ оказывается не зависящей от концентрации и равной значению n_0 на границе $x = 0$.

2. Эксперимент и обсуждение результатов

Измерения проводились на ТЭП различного состава, которые формировались при выдержке (хранении) литиевого электрода в одномолярных растворах LiBF_4 в γ -бутиролактоне (ГБЛ) и LiClO_4 в пропиленкарбонате (ПК).

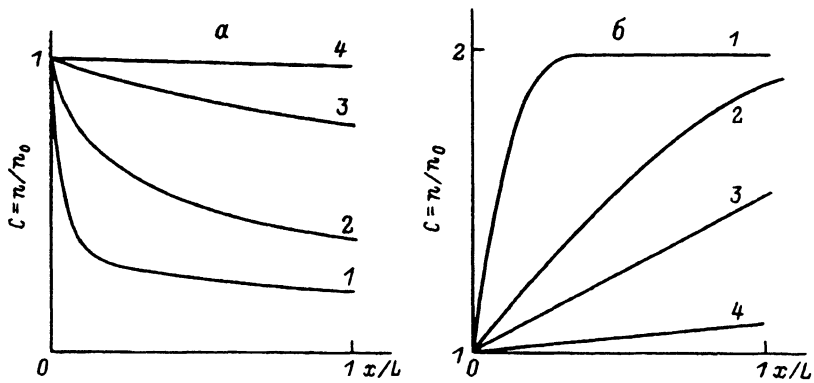


Рис. 3. Координатное распределение относительных концентраций инжестрированных ионов $C = n/n_0$ для различных параметров $\gamma = \bar{n}/n_0$ и $I = i/i_0$.
 а: $\gamma = 0.2$, $I = 0.01$, (1), 0.1 (2), 1 (3), 10 (4);
 б: $\gamma = 2$, $I = 0.1$ (1), 0.5 (2), 1 (3), 5 (4).

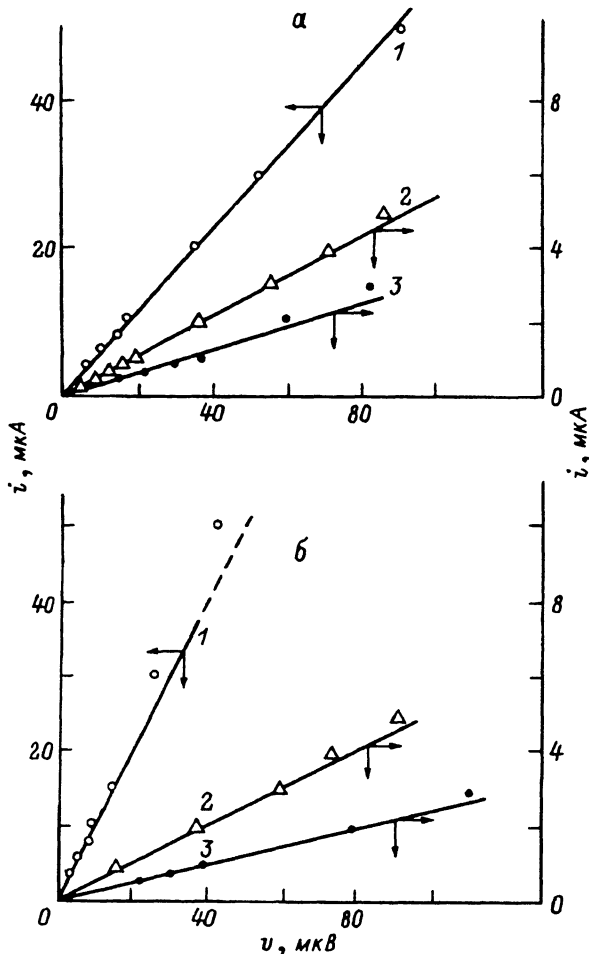


Рис. 4. Начальные участки ВАХ ионного тока при различных температурах.
 Система Li-ТЭП-1М LiClO₄, ПК
 (а): +30 (1), -15 (2), -26° C (3).
 Система Li-ТЭП-1М LiBF₄, ГВЛ
 (б): +30 (1), +15 (2), -28° C (3).

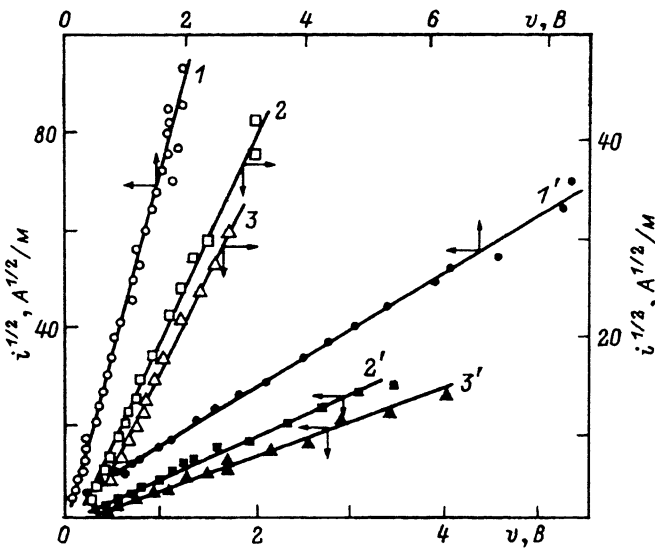


Рис. 5. ВАХ ионного тока в области умеренно больших потенциалов.

Система Li-TЭП-1M LiBF₄, ГВЛ: +30 (1), -15 (2), -28° С (3).

Система Li-TЭП-1M LiClO₄, ПК: +30 (1'), -16 (2'), -26° С (3').

ВАХ системы литий-ТЭП-неводный раствор снимались методом одиночных импульсов тока. Методика измерений не отличалась от описанной в [2]. На рис. 4, 5 представлены экспериментальные ВАХ ионного тока в системах литий-ТЭП-ГВЛ и литий-ТЭП-ПК в области малых и умеренно больших потенциалов. При малых потенциалах наблюдаются линейные, а при умеренно больших — квадратичные зависимости тока от потенциала, что согласуется с данными [1,2]. Характер полученных ВАХ указывает на наличие монополярной инжекции ионов из электрода в ТЭП в условиях бесконечно большой граничной концентрации инжектируемых ионов.

Значительный интерес представляют измерения ВАХ системы литий-ТЭП-раствор в области больших токов и потенциалов, когда следует ожидать проявления предсказанных особенностей ионной инжекции в твердое тело. Подобные измерения целесообразно проводить в области низких температур, когда обеспечивается повышенная устойчивость ТЭП к воздействию больших токов. Кроме того, при уменьшении температуры можно ожидать существенного снижения граничной концентрации инжектируемых ионов.

На рис. 6, 7 представлены экспериментальные ВАХ при отрицательных температурах, полученные в широких интервалах плотности тока и потенциала. В области высоких потенциалов наблюдаются отклонения ВАХ от квадратичного закона в сторону снижения тока. Эти отклонения возрастают с уменьшением температуры. Как видно из рис. 6 и 7, при повышенных температурах ВАХ в области больших потенциалов удовлетворяют линейному закону. Обнаруженный переход от квадратичных к квазиомическим зависимостям при увеличении потенциала может быть объяснен в рамках предложенной модели ионной инжекции, в

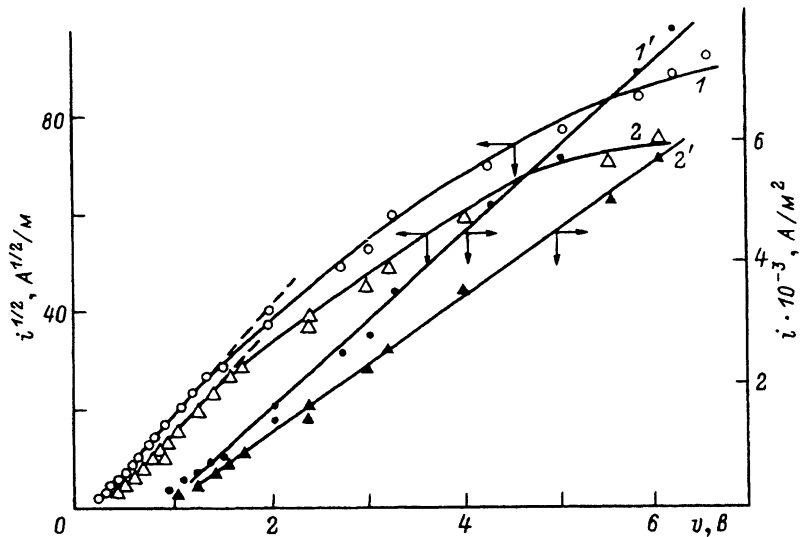


Рис. 6. ВАХ ионного тока в широкой области потенциалов.
Система Li-TЭП-1M LiBF₄, ГБЛ: -15 (1, 1'), -28° (2, 2').

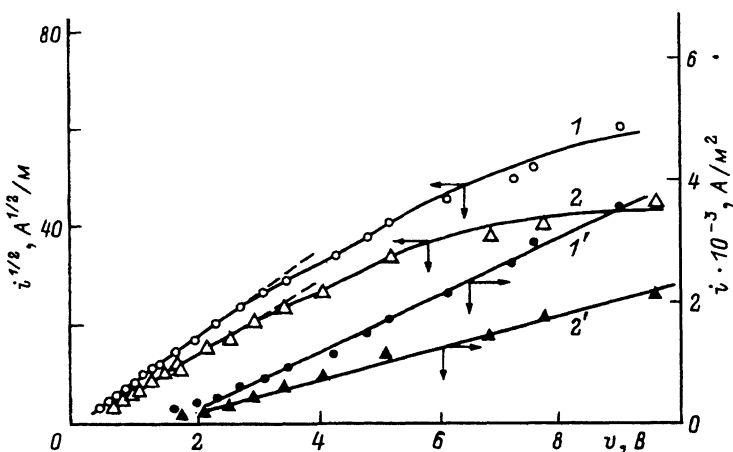


Рис. 7. ВАХ ионного тока в широкой области потенциалов.
Система Li-TЭП-1M LiClO₄, ПК: -16 (1, 1'), -26° (2, 2').

Транспортные характеристики ТЭП, образованных в различных растворах

LiBF ₄ , ГБЛ				LiClO ₄ , ПК			
t°, C	\bar{n}, M^{-3}	n_0, M^{-3}	$\mu, \frac{M^2}{B \cdot c}$	t°, C	\bar{n}, M^{-3}	n_0, M^{-3}	$\mu, \frac{M^2}{B \cdot c}$
30	$0.13 \cdot 10^{26}$		$1.0 \cdot 10^{-13}$	30	$0.70 \cdot 10^{24}$		$0.2 \cdot 10^{-10}$
-15	$0.32 \cdot 10^{25}$	$0.60 \cdot 10^{27}$	$0.3 \cdot 10^{-13}$	-16	$0.11 \cdot 10^{24}$	$0.76 \cdot 10^{25}$	$0.8 \cdot 10^{-11}$
-28	$0.10 \cdot 10^{25}$	$0.31 \cdot 10^{27}$	$0.1 \cdot 10^{-13}$	-26	$0.68 \cdot 10^{23}$	$0.50 \cdot 10^{25}$	$0.5 \cdot 10^{-11}$

которой учитывается ограниченность концентраций инжектируемых ионов на границе литий-ТЭП. Сопоставление формы экспериментальных ВАХ с данными на рис. 2 указывает на то, что в изученных системах имеет место превышение граничной концентрации инжектируемых ионов лития над объемной концентрацией мобильных катионов в ТЭП.

С использованием квадратичных участков ВАХ в области умеренно больших потенциалов по методике [1,2] были определены значения объемной концентрации \bar{n} мобильных ионов лития в ТЭП и их подвижности μ . С учетом найденных значений подвижности из наклонов линейных участков ВАХ при высоких потенциалах по формуле (9) рассчитаны граничные концентрации инжектируемых ионов лития. Полученные значения \bar{n} , μ и n_0 для обеих исследованных систем приведены в таблице, откуда следует, что концентрация инжектируемых ионов лития на границе литий-ТЭП приблизительно на два порядка превышает объемные концентрации мобильных катионов в ТЭП.

Таким образом, на экспериментальных ВАХ ионного тока в системе литий-ТЭП-неводный раствор удается наблюдать все три участка, предсказанные теорией ионной инжекции: линейный, квадратичный и квазиомический. Это позволяет определить как значения объемных транспортных параметров ТЭП, так и концентрации инжектируемых ионов на границе ионный эмиттер-ТЭП.

Список литературы

- [1] Нимон Е.С., Чуриков А.В., Сенотов А.А. // ДАН СССР. 1988. Т. 303. № 5. С. 1180-1184.
- [2] Нимон Е.С., Чуриков А.В., Сенотов А.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 278-280.
- [3] Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.

Саратовский
государственный университет

Поступило в Редакцию
13 августа 1992 г.
В окончательной редакции
11 января 1993 г.