

05;11;12

О механизме переноса ионов в твердоэлектролитных пленках на литии

© А.В. Чуриков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012, Саратов, Россия
e-mail: churikovav@info.sgu.ru

(Поступило в Редакцию 9 февраля 2004 г.)

Исследовано влияние напряженности электрического поля ($< 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$) и температуры (238–343 К) на скорость переноса ионов Li^+ в диэлектрической твердоэлектролитной пленке на поверхности металлического лития. Показано, что наблюдаемые эффекты возникают из-за структурного разупорядочения материала твердоэлектролитной пленки, что приводит к появлению дисперсий расстояний и времен междуузельного перескока.

Исследование транспортных свойств диэлектрических ионпроводящих пленок на поверхности металлического лития представляет значительный интерес, так как структуры Li/пленка/раствор используются в гальванических литиевых батареях с неводным электролитом [1]. Химический состав твердоэлектролитной пленки на литии обычно довольно сложен и определяется составом контактирующего раствора. Толщина пленки составляет 10^{-7} – 10^{-5} см, удельная ионная электропроводность находится в интервале 10^{-9} – $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, а электронная проводимость менее $10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Уже на раннем этапе исследований было показано, что электрические процессы в структуре Li/пленка/раствор могут быть описаны в рамках представлений об инъекции носителей в поверхностный слой, что приводит к возрастанию его ионной проводимости под напряжением [2,3]. Данная работа посвящена дальнейшему изучению механизма ионного транспорта в твердоэлектролитных пленках на литии, развитию модели и сопоставлению теории с экспериментом.

Экспериментальные результаты

Измерения были выполнены в герметичных ячейках, собранных в атмосфере сухого аргона, содержащих исследуемый электрод, небольшое количество электролита, поляризующий и измерительный электроды. Твердоэлектролитный слой был сформирован на поверхности исследуемого литиевого электрода выдержкой его в электролите в течение 1 месяца. В качестве электролита использовали концентрированные растворы LiClO_4 в пропиленкарбонате (ПК) и бутиролактоне (БЛ), где образуется пленка из оксида и карбоната лития Li_2O и Li_2CO_3 и растворы LiBF_4 в БЛ, где образуется пленка из оксида и фторида лития Li_2O и LiF . Измерения производились в температурном диапазоне от -35 до 70°C , точность поддержания температуры составляла 0.1°C . Для предотвращения разрушения поверхностных пленок использовался метод поляризации электрода короткими одиночными импульсами постоянного тока амплитудой

от 10^{-8} до 10^{-2} А. Этим же способом определялась толщина пленки, которая составляла для разных образцов от 5 до 40 nm. Минимальная длительность токового импульса, необходимая для завершения переходного процесса и установления постоянного скачка потенциала, находилась в пределах от 0.5 до 10 ms.

На всех исследованных образцах получены качественно аналогичные результаты. Для иллюстрации общности развиваемого подхода данные представлены для пленок различного химического состава. На рис. 1 показаны типичные зависимости плотности тока j от напряженности V в логарифмических координатах. Результат измерения не зависел от направления тока. Не обнаружено гистерезиса в циклах нагревание–охлаждение, а также при прямом и обратном прохождении вольт-амперной

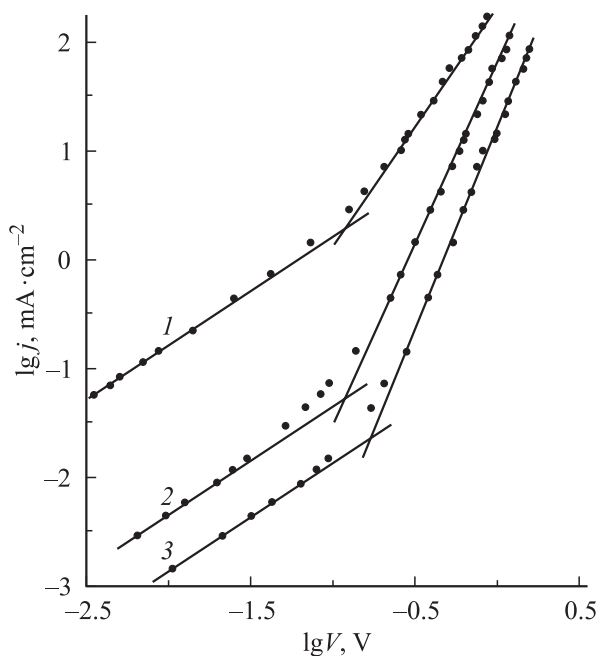


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики структур Li/пленка/раствор при температуре 30 (1), -18 (2), -27°C (электролит LiBF_4 –БЛ) (3).

кривой. В общем случае наблюдается переход от омической зависимости $j \sim V$ при малых V к степенной зависимости $j \sim V^n$ при более высоких напряжениях, что характерно для инжекционных токов [4], причем показатель степени n плавно меняется с температурой. Общий ток j складывается из двух составляющих: омического тока $j_\Omega = \sigma_i V/L$ и инжекционного тока j_{inj}

$$j = j_\Omega + j_{inj}. \quad (1)$$

Температурная зависимость удельной ионной проводимости пленки σ_i носит активационный характер с постоянной энергией активации ω_i

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\omega_i}{kT}\right), \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, коэффициент σ_0 зависит от предыстории образца.

Для пленок, образованных на литии в растворах LiClO_4 -ПК, LiClO_4 -БЛ и LiBF_4 -БЛ, энергии активации ω_i по результатам серии измерений близки и равны соответственно 0.59 ± 0.03 , 0.58 ± 0.05 и 0.54 ± 0.05 eV (доверительные интервалы здесь и далее вычислены с вероятностью 95%).

Инжекционный ток j_{inj} , таким образом, можно определить как превышение общего тока над омическим током проводимости. При представлении вольт-амперных зависимостей в координатах $\lg j_{inj} - \lg V$ (рис. 2) особенно хорошо видно, что инжекционный ток строго подчиняется степенной зависимости $j_{inj} \sim V^n$. Форма и температурная эволюция вольт-амперных характеристик для разных образцов одни и те же, несмотря на

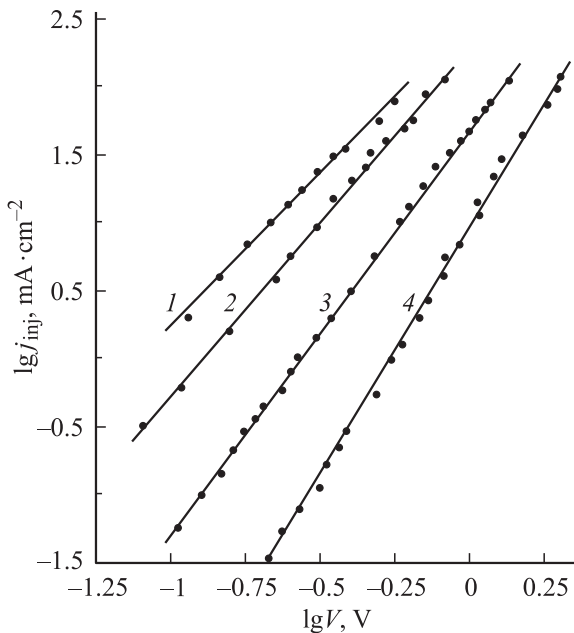


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики инжекционного тока для структур $\text{Li}/\text{пленка}/\text{раствор}$ при температуре 40 (1), 25 (2), 0 (3), -27°C (электродит LiClO_4 -БЛ) (4).

различный химический состав поверхностных пленок. Это дает основание полагать, что существует общая закономерность переноса заряда в твердоэлектролитных пленках различного состава и структуры.

Теоретическое рассмотрение

Рассмотрим задачу о прохождении тока через тонкий однородный изолирующий слой с небольшой ионной проводимостью, находящейся между высокопроводящими материалами, что соответствует экспериментальным условиям. Стационарные профили напряженности электрического поля ξ и концентрации собственных n_0 и инжектированных n_{inj} носителей (для определенности с зарядом $+1$, соответствующим ионам Li^+) в пленке толщиной L вдоль координаты x , перпендикулярной границе раздела ($0 \leq x \leq L$), удовлетворяют уравнению Пуассона и уравнению непрерывности, которые для одномерного случая можно записать в виде [4]

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{q n_{inj}}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (3)$$

$$j = q\xi(\mu_\Omega n_0 + \mu_{inj} n_{inj}), \quad (4)$$

где q — абсолютный заряд носителей; μ_Ω и μ_{inj} — подвижности соответственно собственных и инжектированных носителей; $\epsilon \epsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость материала.

Проинтегрируем систему уравнений (3), (4), полагая, что на пленке поддерживается постоянная разность потенциалов V , граница $x = 0$ является инжектирующей с неограниченным запасом носителей (тогда $\xi(0) = 0$), которые обладают в пленке одинаковой подвижностью $\mu_\Omega = \mu_{inj} = \mu$. Результат совпадает с экспериментально наблюдаемой зависимостью (1)

$$j = \frac{q n_0 \mu V}{L} + \frac{\mu \epsilon \epsilon_0 \xi_L^2}{2L} = j_\Omega + j_{inj}, \quad (5)$$

где ξ_L — напряженность электрического поля на поглощающей границе $x = L$.

Так как $\sigma_i = q \mu n_0$ и $\xi_L \approx V\sqrt{2}/L$ [4], формулу (5) можно переписать в виде

$$j \approx \frac{\sigma_i V}{L} + \frac{\mu \epsilon \epsilon_0 V^2}{L^3}. \quad (6)$$

Выражение (6) соответствует экспериментальным зависимостям (рис. 1), но лишь при определенной температуре, когда $n = 2$. Причина этого расхождения видна в следующем. Использование уравнения (4) предполагает, что носители данного сорта характеризуются определенной подвижностью, т.е. переносятся через слой вещества под действием электрического поля за одно и то же время. Это предположение, являющееся хорошей аппроксимацией для монокристаллов, оказывается неподходящим для характеризации поверхностного слоя на литии, включающего в свой состав различные

вещества, формирование которого происходит очень быстро, следствием чего является существенная неупорядоченность структуры. Объединяющей отличительной особенностью разупорядоченных твердых тел является широкое распределение времен событий, которое характеризует многие их времязависящие физические свойства [5]. Эта особенность является не зависящей от детальной атомной или молекулярной структуры неупорядоченных твердых тел и поэтому определяет их универсальное поведение. Разупорядоченность генерирует особый тип транспорта, когда скорость переноса оказывается дробно-степенной функцией времени, частоты, расстояния или напряжения с показателем степени, непрерывным образом зависящим как от свойств материала, так и от условий эксперимента [5–18]. На основании полученных экспериментальных данных по влиянию температуры на скорость переноса заряда через пленки на литии можно предполагать, что в данном случае в сильном электрическом поле также возникают условия для появления такого аномального транспорта.

Вычислим вольт-амперную характеристику инжекционного тока в неупорядоченной твердой пленке с собственной проводимостью, используя понятие переходного времени τ . Плотность тока определяется в общем случае как

$$j = q\bar{n}\bar{v} = q\bar{n}L/\tau, \quad (7)$$

где \bar{n} и \bar{v} — средняя концентрация и средняя дрейфовая скорость носителей.

Числитель дроби в формуле (7) $q\bar{n}L$ представляет собой суммарный заряд подвижных носителей в пленке, приходящийся на единицу ее площади. Таким образом, τ — это время пролета носителей через образец от одной границы до другой. В омическом режиме концентрация одинакова по толщине слоя и равна собственной концентрации n_0 , следовательно, $j_\Omega = qn_0L/\tau_\Omega$. Аналогичную формулу можно записать и для инжекционного тока, причем удерживаемый в пленке инжектированный заряд $q\bar{n}_{inj}L$ связан с разностью потенциалов на границах образца формулой плоского конденсатора с емкостью, приблизительно равной геометрической емкости пленки, т.е. $j_{inj} = qn_{inj}L/\tau_{inj} \approx \varepsilon\varepsilon_0V/L\tau_{inj}$.

Общий ток, согласно (1), складывается из этих двух составляющих

$$j \approx \frac{qn_0L}{\tau_\Omega} + \frac{\varepsilon\varepsilon_0V}{\tau_{inj}L}. \quad (8)$$

Более точное выражение можно получить, решая систему (3), (4). Поскольку время пролета частиц сорта i через слой толщиной L определяется как

$$\tau_i = \frac{1}{\mu_i} \int_0^{\xi_L} \frac{1}{\xi} \frac{dx}{d\xi} d\xi, \quad (9)$$

то время пролета собственных носителей равно

$$\tau_\Omega = \frac{1}{j} \left(qn_0L + \frac{\varepsilon\varepsilon_0\xi_L\mu_{inj}}{\mu_\Omega} \right), \quad (10)$$

а инжектированных носителей равно

$$\tau_{inj} = \frac{1}{j} \left(\frac{qn_0L\mu_\Omega}{\mu_{inj}} + \varepsilon\varepsilon_0\xi_L \right). \quad (11)$$

Комбинируя уравнения (10) и (11), получаем

$$j = \frac{qn_0L}{\tau_\Omega} + \frac{\varepsilon\varepsilon_0\xi_L}{\tau_{inj}}. \quad (12)$$

В окончательное выражение (12) подвижность явно не входит. Различие между уравнениями (8) и (12) невелико, так как ξ_L близко к средней напряженности электрического поля.

Функциональная зависимость $\tau = f(V, L, T)$ при миграции заряженных частиц в неупорядоченном твердом теле может совпадать с таковой для упорядоченной кристаллической решетки, а может существенно отличаться [5–7]. В зависимости от природы материала и условий эксперимента может реализоваться как нормальный, так и аномальный перенос. Наиболее ярко различие между ними проявляется в экспериментах по определению переходного времени [5–13]. В случае нормального (гауссова) переноса τ линейно зависит от отношения L/ξ , т.е. носители характеризуются определенной подвижностью

$$\tau = L/\xi\mu. \quad (13)$$

При аномальном (дисперсионном) переносе пакет носителей заряда характеризуется большой дисперсией (порядка толщины образца), так что время пролета оказывается нелинейной функцией L/ξ : $\tau \sim (L/\xi)^{1/\alpha}$, где $0 < \alpha < 1$. Понятие дрейфовой подвижности при этом теряет смысл, так как вычисления из времени пролета дрейфовая подвижность оказывается зависящей от толщины образца, вместо того чтобы зависеть от внутренних свойств материала [6,7]. Эксперименты по измерению времени пролета в различных неупорядоченных материалах показывают, что нередко нормальный и дисперсионный транспортные режимы реализуются на одном и том же образце в разных температурных областях [5–10].

Теоретические модели, объясняющие явление аномального транспорта, базируются на предположении о том, что в неупорядоченных материалах существует дисперсия расстояний, разделяющих ближайшие локализованные места и/или дисперсия потенциальных барьеров между этими местами, что приводит к широкой дисперсии времен отдельных событий при движении заряда в таком неупорядоченном материале [15–18]. В модели многократного прилипания перенос носителей заряда прерывается их многократным захватом и освобождением локализованными центрами. Если имеет место структурная разупорядоченность кристаллической решетки, центры прилипания будут распределены по энергии. При экспоненциальном распределении заселенности уровней вольт-амперная кривая имеет следующий

вид:

$$j \sim V^{1+1/\alpha} / L^{1+2\alpha} \quad (14)$$

с

$$\alpha = T_i / T, \quad (15)$$

т.е. показатель степени равен $n = 1 + T_i / T$, где T_i — параметр распределения [4,14–17].

Другая модель — теория стохастического переноса, рассматривающая движение носителей как случайный прыжковый процесс, в котором даже небольшие флуктуации длины прыжка приводят к широкой дисперсии времен перескока, т.е. распределение времен прыжков возникает скорее благодаря флуктуациям длины прыжка, чем энергии прыжка [6]. Согласно теории стохастического переноса, транспорт носителей можно рассматривать как последовательность прыжков из одного узла (дефекта, локализованного центра) в соседний узел. Если длины прыжков одинаковы, частота междуузельных перескоков также имеет одно определенное значение ν . Если же расстояния r между ближайшими местами, доступными для перескакивающей частицы, имеют некоторую вариацию относительного среднего значения r_0 , то частота скачков между ближайшими соседними узлами будет чувствительно зависеть от расстояния $\nu(r) \sim \exp(-r/R_S)$, где R_S — эффективный радиус локализованных центров. Вычисление групповой скорости носителей, движущихся под действием электрического поля путем прыжков между случайно распределенными в пространстве узлами, приводит к следующему выражению для переходного времени:

$$\tau = \frac{c}{\nu_0} \left(\frac{L}{\bar{l}(\xi)} \right)^{1/\alpha} \exp\left(\frac{\omega_0}{kT}\right), \quad (16)$$

где

$$\alpha = \left(\frac{R_S}{r_0} \right)^2 \left[\ln(\nu_0 \tau) - \frac{\omega_0}{kT} \right]^2, \quad (17)$$

c — числовой множитель порядка единицы ($c = 0.92$ для $\alpha = 0.5$); ω_0 — средняя высота потенциального барьера между узлами; ν_0 — частота попыток перескока; $\bar{l}(\xi)$ — среднее групповое смещение в направлении электрического поля за один прыжок, пропорциональное ξ [6].

Коэффициент пропорциональности может быть определен исходя из того, что при переходе от аномального к нормальному ($\alpha = 1$) транспорту выражение (16) должно трансформироваться в (13), где подвижность обычным образом определяется микроскопическими характеристиками переноса [19]

$$\mu = \frac{qr_0^2 v}{kT} \exp\left(-\frac{\omega_0}{kT}\right). \quad (18)$$

Отсюда $\bar{l} = qr_0^2 \xi / kT$ и получаем выражение для переходного времени

$$\tau = \frac{c}{\nu_0} \left(\frac{LkT}{qr_0^2 \xi} \right)^{1/\alpha} \exp\left(\frac{\omega_0}{kT}\right). \quad (19)$$

Числовые множители порядка единицы, определяемые числом ближайших соседних позиций в структуре и корреляционными эффектами [19], включены в ν_0 . Далее, считая $c \approx 1$ и $\xi \approx V/L$, заменяем τ_{inj} в (8) выражением (19) и получаем с точностью до множителя порядка единицы уравнение для инжекционного тока в разупорядоченном твердом теле в случае аномального (дисперсионного) транспорта носителей, если прыжковый процесс может быть охарактеризован одним значением высоты барьера ω_0 ,

$$j_{inj} \approx \nu_0 \epsilon \epsilon_0 \frac{V}{L} \left(\frac{qr_0^2 V}{kTL^2} \right)^{1/\alpha} \exp\left(-\frac{\omega_0}{kT}\right). \quad (20)$$

Хотя модели многократного захвата и стохастического переноса основываются на различных исходных посылах, их формализм математически эквивалентен [5,14–17]. Аналогичны и рассматриваемые физические картины. В обоих случаях оказывается, что в разупорядоченном твердом теле имеется сеть неравноценных путей для движущихся частиц. Часть носителей пересекает образец за относительно короткое время по „быстрым“ маршрутам, другая часть надолго „застревает“ в образце, встретив на пути узлы с длинным прыжковым временем. Повышение напряжения на образце приводит к тому, что в активный перенос включаются узлы со все более длинным временем прыжка. Это можно представить как изменение соотношения между подвижным свободным и неподвижным захваченным зарядами, что отражается в изменении средней эффективной подвижности носителей. В результате эффективная подвижность оказывается зависящей от напряженности электрического поля и толщины образца. Различные выражения для α (формулы (15) и (17)) получаются из-за различий в модельных предположениях. Теория может использоваться и в том случае, если природа собственных и инжектированных носителей различна и они имеют различающиеся скорости движения, но их миграция протекает независимо и отсутствуют явления рекомбинации (например, электронный ток на фоне собственной ионной проводимости).

Сравнение теории с экспериментом

Характер и температурная эволюция вольт-амперных кривых общего тока j и инжекционного тока j_{inj} , представленных соответственно на рис. 1 и 2, позволяют предположить существование аномального транспорта носителей в неупорядоченных твердотельных пленках на литии. Проверим, соответствуют ли изменение с температурой показателя степени n зависимости $j_{inj} \sim V^n$ предсказаниям рассмотренных выше теорий. В обоих случаях $n = 1 + 1/\alpha$, но в модели многократного захвата параметр α определяется формулой (15), согласно которой в координатах $(n-1)T^{-1}$ должна получаться выходящая из начала координат прямая, а линеаризация уравнения (17), определяющего параметр α в модели

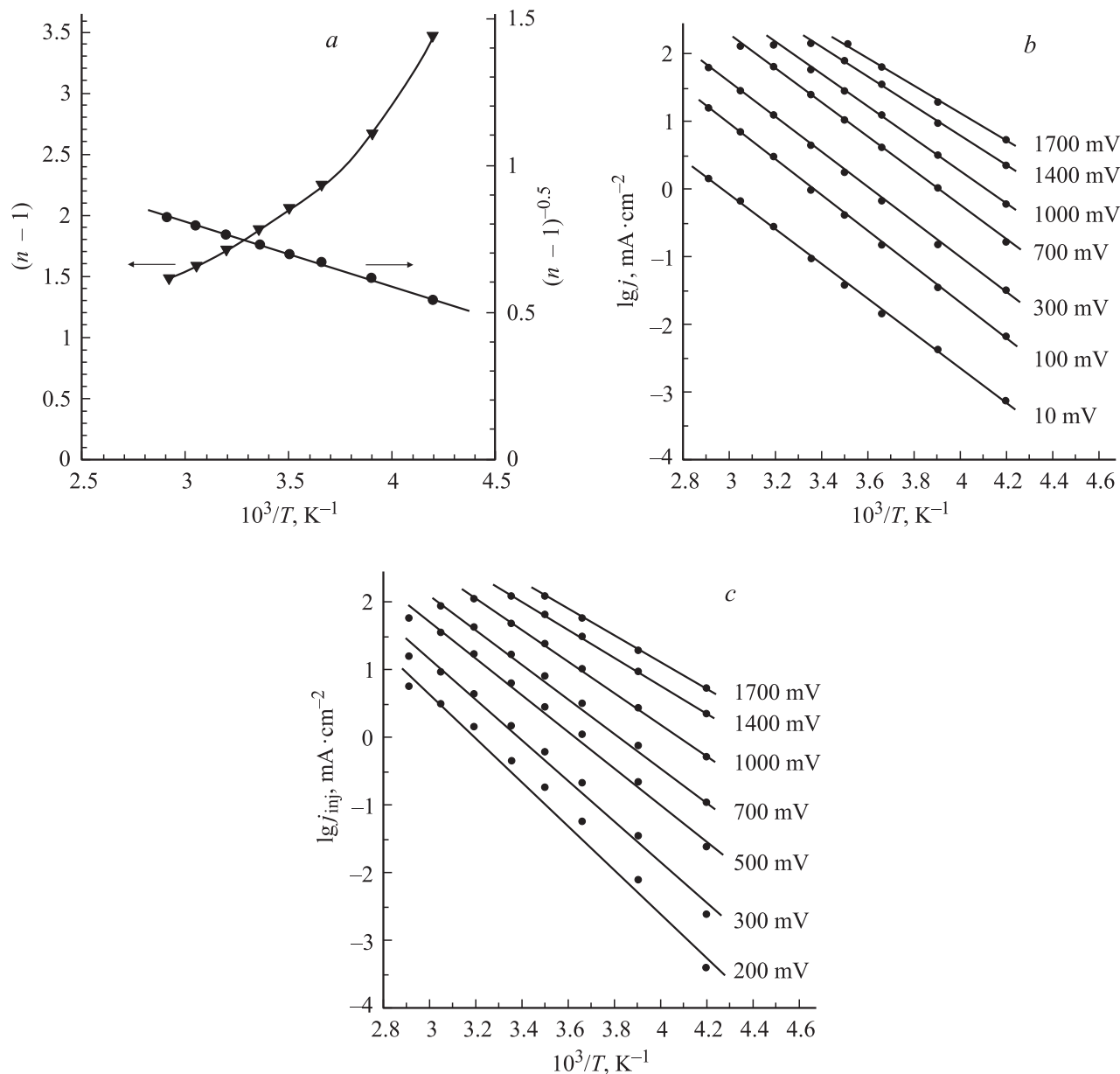


Рис. 3. Температурные зависимости показателя степени инжекционного тока $j_{inj} \sim V^n$ (a), логарифма общего тока j (b) и логарифма инжекционного тока j_{inj} (c) (электролит LiClO₄-ПК).

стохастического переноса, соответствуют координаты $(n - 1)^{-0.5} - T^{-1}$. Результаты представлены на рис. 3, a. Для всех исследованных нами образцов температурная зависимость показателя степени кривой $j_{inj} \sim V^n$ удовлетворяла уравнению (17) и не удовлетворяла уравнению (15).

Определим, соответствует ли в целом температурная эволюция вольт-амперных кривых уравнениям теории стохастического транспорта. Основываясь на выражениях (2) и (20), можно ожидать экспоненциальную зависимость тока от T^{-1} , причем эффективная энергия активации $\omega_j = -kd(\ln j)/d(T^{-1})$ не должна зависеть от напряжения в области собственной проводимости пленки, оставаясь равной $\omega_\Omega = kd(\ln \sigma_i)/d(T^{-1})$. При

увеличении напряжения следует ожидать изменения ω_j от ω_Ω до соответствующей эффективной энергии активации инжекционного тока $\omega_{inj} = -kd(\ln j_{inj})/d(T^{-1})$. Последняя в соответствии с уравнениями (17) и (20) равна

$$\omega_{inj} = \omega_\Omega \left[1 - 2 \left(\frac{R_S}{r_0 \alpha} \right)^{3/2} \ln \left(\frac{qr_0^2 V}{kTL^2} \right) \right] - \frac{kT}{\alpha}. \quad (2)$$

Экспериментальные зависимости $\lg j - T^{-1}$ и $\lg j_{inj} - T^{-1}$ для различных значений V представлены на рис. 3, b, c. Активационный наклон прямых на рис. 3, b остается постоянным в области собственной ионной проводимости и заметно изменяется при увеличении V ,

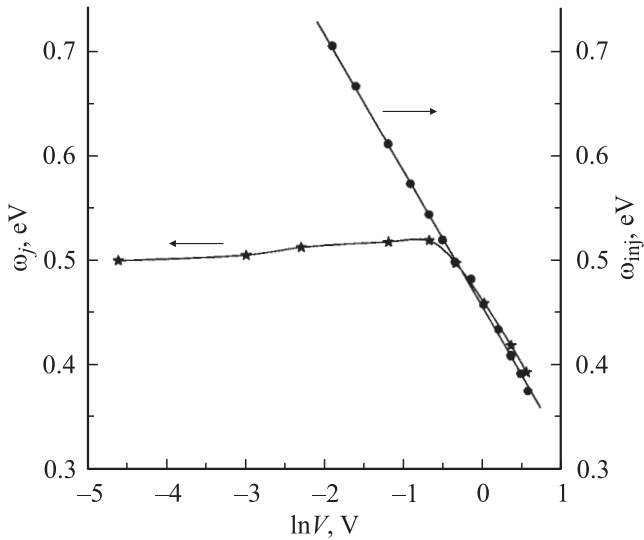


Рис. 4. Зависимости от логарифма напряжения эффективных энергий активации общего тока ω_j и инжекционного тока ω_{inj} .

приближаясь к активационному наклону инжекционного тока на рис. 3, с. Из уравнения (21) следует, что эффективная энергия активации ω_{inj} определяется средней высотой потенциального барьера при скачке ω_0 , но вместе с тем сложным образом зависит от α , T и V , оставаясь постоянной только в сравнительно небольшом температурном интервале, ширина которого зависит от V . В условиях нашего эксперимента значительно изменялось лишь напряжение на образце, тогда как T и α менялись сравнительно слабо.

Зависимость эффективных величин энергий активации от потенциала показана на рис. 4. Для всех исследованных образцов выполняется линейная зависимость ω_{inj} от логарифма напряжения, предсказываемая уравнением (21). Наклоны прямой $(n-1)^{-1/2} = a_1 - b_1/T$ на рис. 3, а и прямой $\omega_{inj} = a_2 - b_2 \ln V$ на рис. 4 взаимосвязаны и, как следует из уравнений (17) и (21), должны коррелировать в соответствии с равенством $2kb_1b_2^{-1}\langle 1/\alpha \rangle^{3/2} = 1$, в котором следует брать среднее значение $\langle 1/\alpha \rangle = \langle n-1 \rangle$ в исследуемом интервале температур. По результатам серии наших измерений на литиевых ионпроводящих пленках произведение $2kb_1b_2^{-1}\langle 1/\alpha \rangle^{3/2}$ равно 1.00 ± 0.05 .

Таким образом, можно констатировать не только качественное, но и количественное согласие уравнений теории случайного транспорта в неупорядоченном твердом теле с экспериментальными данными по влиянию электрического поля и температуры на скорость движения носителей через твердоэлектrolитную пленку на литии. Это позволяет определить набор микроскопических параметров переноса ω_0 , r_0 , R_S и ν_0 , для чего использовалась следующая процедура. Введем обозначение

$$W_{inj} = j_{inj} / \left(\frac{qr_0^2 V}{kTL^2} \right)^{1/\alpha} \frac{V}{L} \quad (22)$$

и перепишем (20) в виде

$$\ln W_{inj} = \ln(\nu_0 \epsilon \epsilon_0) - \omega_0/kT, \quad (23)$$

включив числовой множитель порядка единицы в ν_0 . Согласно (23), все значения переменной W_{inj} , имеющей размерность удельной проводимости, должны быть одинаковы при данной температуре, а все экспериментальные вольт-амперные зависимости инжекционного тока должны укладываться на одну прямую в координатах $\ln W_{inj} - T^{-1}$, если прыжковый процесс может быть охарактеризован одной высотой барьера ω_0 . При расчете параметры ϵ , L и τ считаются заданными. Вводим пробное значение r_0 , вычисляем по (22) массив значений W_{inj} , из которого определяем оптимальные коэффициенты ν_0 и ω_0 в соответствии с (23). Используя уравнение (17), по известным коэффициентам a_1 и b_1 находим R_S и τ . Далее сравниваем вычисленное τ с первоначально заданным, изменяем r_0 в направлении требуемого изменения τ и повторяем процедуру сначала вплоть до совпадения двух значений τ .

На рис. 5 представлен график $\ln W_{inj} - T^{-1}$, соответствующий окончанию расчета. Наклон прямой отвечает средней высоте энергетического барьера при перескоке $\omega_0 = 0.22$ eV. Весь массив пар $j_{inj} - V$, измеренных при одной температуре, дает, как и ожидалось, практически одно значение W_{inj} . График $\ln W_{inj} - T^{-1}$ близок к прямой, однако при значительном расширении температурного диапазона он может искривляться. Это означает, что предположение о существовании в исследуемых объектах одной превалирующей высоты барьера для перескакивающих частиц может рассматриваться лишь как первое приближение.

Обработка всего массива данных дает следующий результат. Наименьший разброс от образца к образцу наблюдался для высоты потенциального барьера, которая в среднем составляла $\omega_0 = 0.24 \pm 0.035$ eV. Разброс рассчитанных значений R_S и r_0 был гораздо большим, однако входящее в уравнения теории отношение R_S/r_0 почти одинаково для большинства образцов и составляет

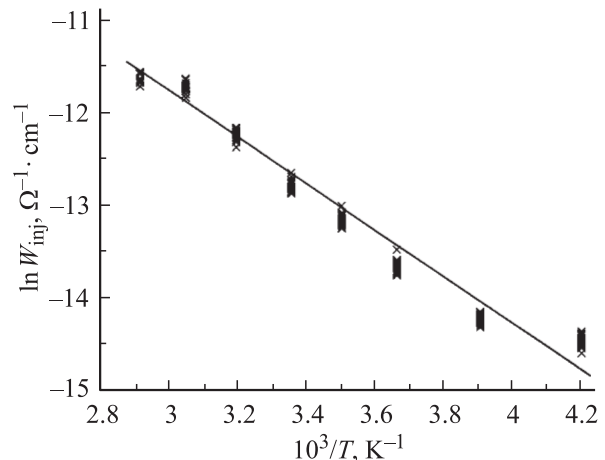


Рис. 5. График $\ln W_{inj} - T^{-1}$.

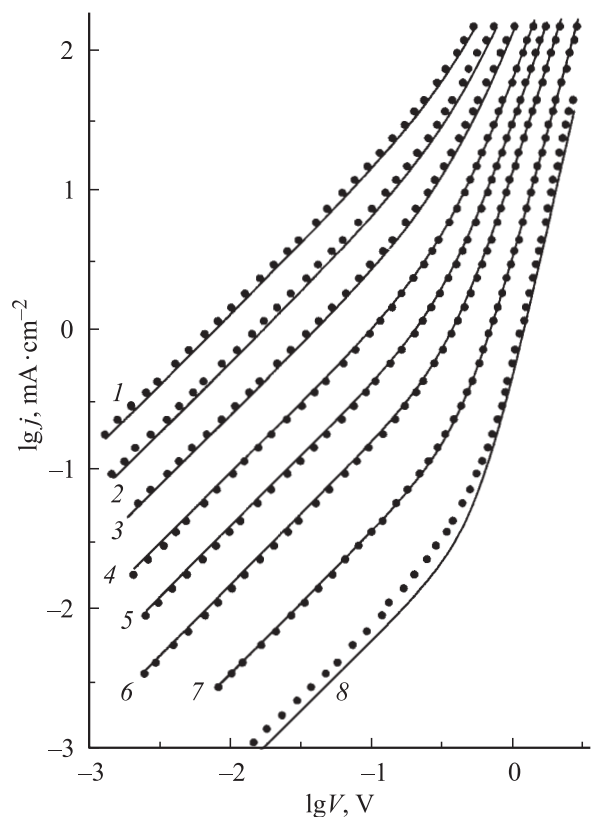


Рис. 6. Сравнение экспериментальных вольт-амперных характеристик структуры Li/пленка/раствор (значки) и рассчитанных (сплошные кривые) при $L = 7.90 \text{ nm}$; $\sigma_0 = 2614 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$; $\omega_i = 0.5357 \text{ eV}$, $\omega_0 = 0.2125 \text{ eV}$, $R_S = 0.080 \text{ nm}$, $r_0 = 0.404 \text{ nm}$, $\nu_0 = 1.521 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ и температуре 70 (1), 55 (2), 40 (3), 25 (4), 12.5 (5), 0 (6), -17 (7), -35°C (электролит $\text{LiClO}_4\text{-ПК}$) (8).

0.245 ± 0.045 . Логарифм частоты попыток перескока равен $\lg \nu_0 = 10.5 \pm 0.7 [\text{s}^{-1}]$.

Расчет параметров производился при $\epsilon = 8.9$ (диэлектрическая проницаемость Li_2O как основного компонента материала пленки) и $\tau \approx 1 \text{ ms}$ (порядок длительности переходного процесса при $V = 1 \text{ V}$). Целесообразно показать, как изменяются вычисляемые параметры, если принять другие значения ϵ и τ . При изменении ϵ изменяются пропорционально длины L , r_0 и R_S , остальные параметры остаются прежними. Изменение τ на порядок изменит ν_0 в 2–4 раза, параметры ω_0 , r_0 и R_S изменятся на 5–25%.

Объединяя уравнения (1), (2) и (20), запишем в развернутом виде уравнение, которым описываются вольт-амперные характеристики структур Li/пленка/раствор в широком интервале токов, напряжений и температур

$$j = \frac{V}{L} \left[\frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\omega_i}{kT}\right) + \nu_0 \epsilon \epsilon_0 \left(\frac{qr_0^2 V}{kTL^2} \right)^{1/\alpha} \exp\left(-\frac{\omega_0}{kT}\right) \right], \quad (24)$$

где безразмерный параметр α определяется выражением (17).

При повышении температуры α увеличивается и при $\alpha \approx 1$ уравнение (24) переходит в (6), соответствующее нормальному транспорту.

Корректность произведенных вычислений проверялась обратным расчетом вольт-амперных кривых с найденными значениями параметров. Как показано на рис. 6, во всем использовавшемся интервале токов, напряжений и температур экспериментальные кривые практически совпадали с теоретическими кривыми, рассчитанными по уравнению (24) при одном наборе микроскопических параметров переноса. Наблюдаемое на рис. 6 небольшое расхождение омических участков можно устранить учетом температурной зависимости энергии активации ω_i . Предложенная модель обеспечивает общий подход к твердотельным литиевым структурам, в которых электрические свойства определяются поверхностными ион-проводящими слоями.

Заключение

На основе изучения влияния электрического поля и температуры на скорость переноса ионов Li^+ в твердоэлектродных пленках на литии сделаны определенные выводы о механизме переноса в данных материалах. Предложена модель ионного транспорта, учитывающая вклад инжекционного тока и явление структурного разупорядочения материал. Продемонстрировано хорошее соответствие между экспериментальными данными и теоретической моделью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-32642) и Федерального агентства по образованию РФ (проекты № А04-2.11-17 и УР.05.01.035).

Список литературы

- [1] Dey A.N. //Thin Solid Films. 1977. Vol. 43. N 1/2. P. 131–171.
- [2] Нимон Е.С., Чуриков А.В., Сенотов А.А. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 5. С. 278–280.
- [3] Гуревич Ю.Я., Львов А.Л., Нимон Е.С. и др. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 6. С. 1536–1543.
- [4] Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
- [5] Pfister G., Scher H. // Adv. Phys. 1978. Vol. 27. N 5. P. 747–798.
- [6] Scher H., Montroll E. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 12. N 6. P. 2455–2477.
- [7] Момм Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 416 с.
- [8] Pfister G. // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 36. N 5. P. 271–273.
- [9] Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А., Казакова Л.П. // ФТП. 1978. Т. 12. Вып. 9. С. 1771–1775.
- [10] Шутов С.Д., Иову М.А., Иову М.С. // ФТП. 1979. Т. 13. Вып. 5. С. 956–960.
- [11] Архипов В.И., Лебедев Э.А., Руденко А.И. // ФТП. 1981. Т. 15. Вып. 4. С. 712–717.
- [12] Pfister G. // Phil. Mag. 1977. Vol. 36. N 5. P. 1147–1156.

- [13] *Pfister G., Grammatica S., Mort J.* // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. N 20. P. 1360–1363.
- [14] *Schmidlin F.W.* // Phil. Mag. B. 1980. Vol. 441. N 5. P. 535–570.
- [15] *Schmidlin F.W.* // Sol. St. Commun. 1977. Vol. 22. P. 451–453.
- [16] *Noolandi J.* // Sol. St. Commun. 1977. Vol. 24. P. 477–480.
- [17] *Pollak M.* // Phil. Mag. 1977. Vol. 36. P. 1157–1169.
- [18] *Бискерт Х., Гарсиа-Бельмонте Г.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. Вып. 3. С. 396–402.
- [19] *Маннинг Дж.* Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 278 с.