

04,13

Определение параметров ионной системы LiPON по кривым диффузионной релаксации поляризации

© А.С. Рудый, М.В. Лебедев, А.В. Новожилова[¶]Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, Россия[¶] E-mail: alena.novozhilova.2014@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 марта 2023 г.

В окончательной редакции 17 июля 2023 г.

Принята к публикации 18 июля 2023 г.

Приведены результаты исследования параметров ионной системы твердого электролита — фосфор-оксинитрида лития (LiPON) методом релаксации напряжения на поляризованной структуре Ti|LiPON|Ti. Измерения проводились при температурах 223, 248, 273 и 300 К на стенде, состоящем из термостата, зарядного устройства, устройства переключения режимов заряд–разряд и регистрирующего тракта. Тестовые образцы в виде структур Ti|LiPON|Ti, заряженные до напряжения 1 В, разряжались через внешнюю нагрузку номиналом 1 МΩ, 100, 10 и 1 кΩ и 100 и 10 Ω и регистрировались кривые $U(t)$. Разработана математическая модель диффузионной релаксации поляризации, аппроксимирующая разрядные кривые $U(t)$. Методом подгонки параметров аппроксимирующей зависимости определены: равновесная концентрация ионов лития, эффективная толщина двойного электрического слоя и время объемной релаксации неравновесных ионов.

Ключевые слова: твердый электролит, ионная проводимость, поляризация, ток сквозной проводимости, двойной электрический слой, диффузия.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56248.47

1. Введение

Твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы (ТТЛИА) образуют отдельный класс химических источников тока. Основанием для выделения их в особый класс служит планарная структура и технология их изготовления, основу которой составляют технологические процессы микроэлектроники. Толщина функциональных слоев ТТЛИА составляет от 2 до $0.2 \mu\text{m}$, в силу чего напряженность поля в слоях как минимум на два порядка выше, чем в обычных аккумуляторах. В большинстве промышленных ТТЛИА в качестве твердого электролита используется фосфор-оксинитрид лития (LiPON), разработанный исследовательской группой из Оук-Риджской национальной лаборатории [1]. LiPON имеет преимущества перед другими твердотельными электролитами, такие как технологичность, относительно высокая проводимость $\sigma = 2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, низкое число переноса по электронам $t_e < 10^{-8}$, широкий рабочий температурный диапазон и большое потенциальное окно $\sim 5 \text{ V}$. Более подробный анализ характеристик LiPON, в частности, с позиций теории сильных и слабых электролитов, можно найти в обзоре [2].

При изготовлении ТТЛИА твердый электролит LiPON наносится слоем толщиной порядка микрометра методом вакуумного магнетронного распыления Li_3PO_4 в потоке азота. Режимы нанесения выбираются таким образом, чтобы пленка имела аморфную структуру, т.к. сопротивление нестехиометрической кристаллической пленки существенно выше. В зависимости от режима нанесения LiPON, элементный состав пленки $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$

может изменяться в достаточно широких пределах $2.6 \leq x \leq 3.5$, $1.9 \leq y \leq 3.8$, $0.1 \leq z \leq 1.3$ [3]. В традиционных толстопленочных литий-ионных аккумуляторах, где нет жестких технологических ограничений, может найти применение кристаллический LiPON стехиометрического состава [2,3]. Кристаллический LiPON получается в результате синтеза прекурсоров, и в молярном соотношении 1:0.2:0.3 [4]. Конечный продукт в виде микрокристаллического порошка, спрессованный в таблетки плотностью 78% при 80°C имеет проводимость $\sigma = 8.8 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, что достаточно близко к проводимости аморфного LiPON [4].

Наиболее важной характеристикой твердого электролита является его проводимость. В установленном режиме заряда или разряда через электролит протекает постоянный ток, поэтому практический интерес представляет стационарная проводимость LiPON. В электролите ионный ток ограничен пределами проводника, поэтому перенос заряда через границы возможен только за счет химических реакций. Результаты прямого измерения стационарной проводимости будут определяться темпом этих реакций, а не концентрацией и подвижностью ионов. Поэтому для определения проводимости используется косвенные измерения на переменном токе, как, например, в методе электрохимической импеданс-спектроскопии (ЭИС). В работе [1], как и в более поздних работах [5–7], проводимость LiPON определялась именно методом ЭИС. В качестве дополнительного метода в [1] использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). По сути, вольтамперограмма LiPON — это вольтамперная характеристика контактов

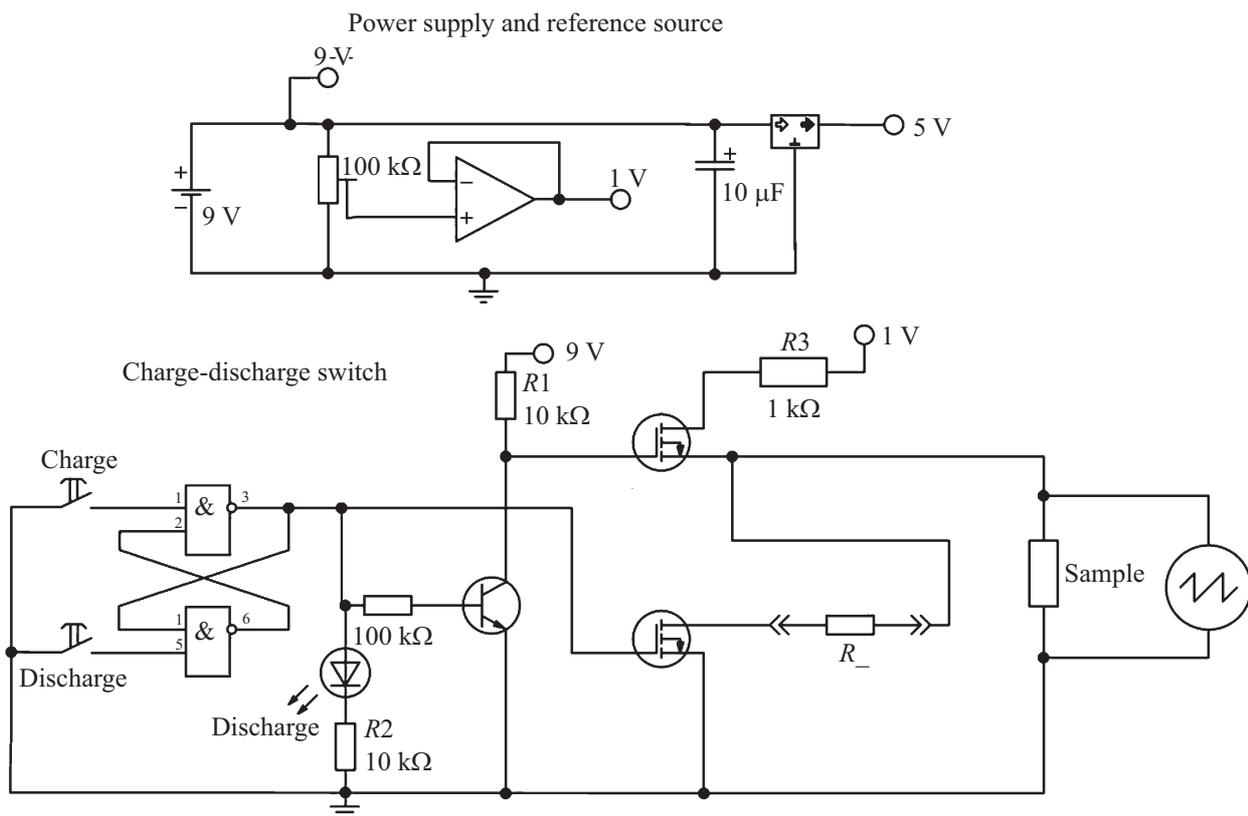


Рис. 1. Принципиальная схема стенда для регистрации кривых разряда тестовых структур металл–электролит–металл через внешнюю нагрузку.

$M|LiPON$ и $LiPON|M$ (где M — металл), на которую наложена зависимость тока смещения от напряжения. В этом случае достаточно сложно отделить один ток от другого и определить проводимость LiPON.

В настоящей работе приведено теоретическое обоснование и результаты реализации метода определения параметров ионного проводника по кривым релаксации его поляризации (метод разряда). Этот метод близок к ЦВА, но имеет существенное отличие. Если в методах ЭИС и ЦВА система совершает вынужденные колебания, отличающиеся только законом изменения вынуждающей силы, то в рассматриваемом методе система релаксирует к состоянию равновесия под действием только внутренних сил. Суть метода состоит в регистрации напряжения на электродах поляризованной тестовой структуры $M|LiPON|M$, где M — металл блокирующего электрода. При замыкании электродов M через внешнюю нагрузку происходит диффузионная релаксация поляризации LiPON и одновременное стекание индукционно связанного с LiPON заряда с электродов (разряд). Параметры ионной системы LiPON определяются как подгоночные параметры математической модели, аппроксимирующей кривые разряда.

Ниже приведено описание оригинального стенда для регистрации кривых разряда тестовой структуры $Ti|LiPON|Ti$ в интервале температур -50 до $90^\circ C$

и методика измерений. Основное содержание работы составляет построение математической модели (краевой задачи) диффузионной релаксации поляризации LiPON. Решение краевой задачи дает выражение, аппроксимирующее экспериментальные разрядные кривые $U(t)$. Полученные в результате подгонки значения равновесной концентрации ионов лития и соответствующей проводимости LiPON сопоставляются с данными других источников. На основании температурной зависимости концентрации и коэффициента диффузии ионов лития сделан вывод, что твердый электролит LiPON относится к слабым электролитам.

2. Эксперимент

Экспериментальные образцы площадью $1 \times 1 \text{ cm}^2$ и толщиной $1 \mu\text{m}$ были изготовлены методом магнетронного нанесения ортофосфата лития в атмосфере азота на установке SCR-651 Tetra и представляли собой многослойную структуру $Si|SiO_2|Ti|LiPON|Ti$, где слои перечислены в направлении снизу вверх и где $Si|SiO_2$ — подложка с напыленным оксидом кремния. Для получения разрядных кривых использовался стенд (рис. 1), состоящий из термостата, зарядного устройства, системы переключения режимов „заряд–разряд“ и цифрового осциллографа Hantek 6104 BD. Кривые разряда

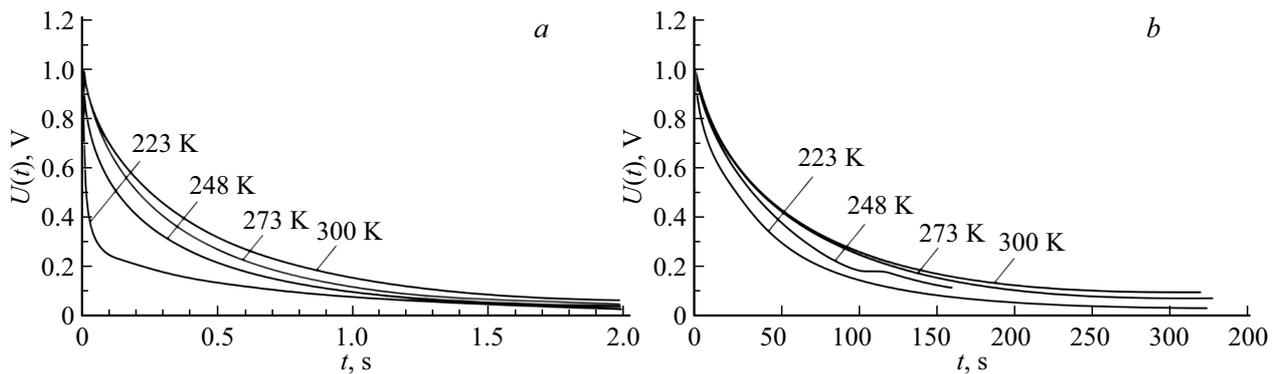


Рис. 2. Кривые разряда тестовой структуры Ti|LiPON|Ti через сопротивления а) 10 кΩ и б) 1 МΩ при температурах 223, 248, 273 и 300 К.

снимались при температурах 223, 248, 273 и 300 К, каждое измерение состояло из двух этапов. На первом этапе образец выдерживался при заданной температуре в течение 10 min, а затем заряжался током 10 μA до напряжения 1 V. На втором этапе образец разряжался через внешнюю нагрузку. В качестве нагрузки использовались резисторы номиналом 1 МΩ, 100, 10 и 1 кΩ, 100 и 10 Ω. Режимы зарядки–разрядки переключались транзисторными ключами, время срабатывания которых не превышало 50 ns. Разрядные кривые регистрировались с помощью цифрового осциллографа. Температура образца поддерживалась при помощи твердотельного миниатюрного термостата с программным управлением на элементах Пельтье [8]. Примеры разрядных кривых для сопротивлений нагрузки 10 кΩ и 1 МΩ показаны на рис. 2.

3. Модель разряда

3.1. Поляризация LiPON в электрическом поле

При подаче на электроды тестового образца постоянного напряжения U_0 в твердом электролите происходят те же процессы, что и в диэлектрике. Во внешней цепи устанавливается спадающий ток смещения, который обусловлен практически всеми видами поляризации, из которых наиболее значимый вклад приходится на диффузионно-миграционную. В стационарном состоянии ток смещения затухает, и остается только ток сквозной проводимости или ток утечки. Далее под током сквозной проводимости будет пониматься установившийся ток или $\lim_{t \rightarrow \infty} I(t)$. Для неустановившегося тока будет использоваться термин „ток утечки“. Механизм возникновения тока сквозной проводимости, обусловленный фарадеевским процессом и диффузией, будет рассмотрен ниже. Здесь отметим только, что этот ток состоит из двух разнонаправленных диффузионных потоков — ионов лития и атомов лития. Хотя это один и тот же элемент, эти частицы не идентичны, а энтропия их изотермического смешивания (см., например, [9]) отлична от нуля. С точки зрения термодинамики ионы и атомы

лития в LiPON образуют разные термодинамические системы, градиенты химического потенциала которых могут быть противоположно направлены, а коэффициенты диффузии — различны.

3.2. Постановка и решение начальной задачи

Для определения ионной проводимости твердого электролита LiPON по разрядным кривым необходима математическая модель релаксации поляризации твердого электролита, которая строится на основе эквивалентной схемы. Она достаточно проста и состоит из двух конденсаторов, имитирующих двойной электрический слой (ДЭС, DEL), соединенных диффузионным элементом Варбурга W и активным сопротивлением LiPON (рис. 3). Все приведенные на схеме структурные элементы, за исключением элемента Варбурга, имеют сосредоточенные параметры и описываются обыкновенным дифференциальным уравнением с начальным условием (начальная задача). Элемент Варбурга имеет распределенные параметры и описывается уравнением в частных производных с граничными условиями и начальным условием (краевая задача). В более ранней модели этот элемент рассматривался как система с сосредоточенными параметрами [10,11]; соответственно, эта модель содержала меньшее число параметров и была менее информативной.

Тестовая структура Ti|LiPON|Ti, показанная на рис. 3, при подаче на нее напряжения быстро накапливает заряд на границах, благодаря малой толщине плотной части ДЭС. Параллельно в объеме LiPON происходит медленное миграционно-диффузионное разделение зарядов, компенсирующее остаточное электрическое поле в объеме. Благодаря отсутствию электронного переноса заряда в объеме, тестовая структура способна находиться в поляризованном состоянии длительное время. При замыкании электродов через внешнюю нагрузку в цепи возникает ток деполяризации, а напряжение на электродах спадает, следуя зависимости $U(t)$, графики которой приведены на рис. 2. Чтобы получить явный

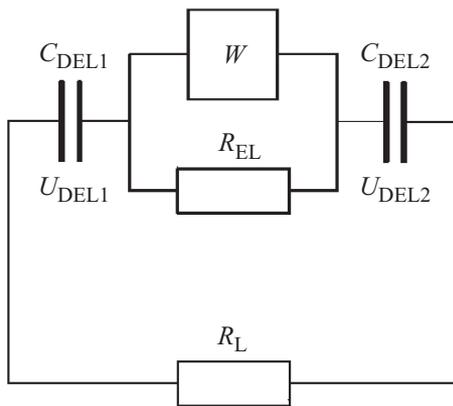


Рис. 3. Эквивалентная схема тестовой структуры Ti|LiPON|Ti с внешней нагрузкой. Здесь W — диффузионный элемент Варбурга, R_{EL} — активное сопротивление электролита, C_{DEL} — двойной электрический слой, R_L — сопротивление нагрузки.

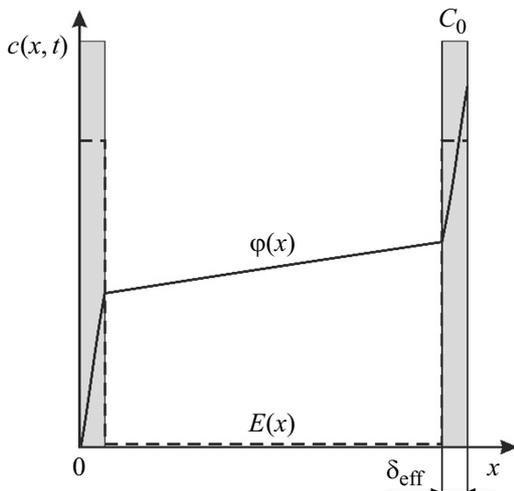


Рис. 4. Распределение потенциала (сплошная линия) и напряженности электрического поля (пунктирная линия) внутри тестовой структуры в рамках рассматриваемой модели.

вид зависимости $U(t)$, необходимо сформулировать и решить задачу Коши о релаксации электрического поля.

Уравнение релаксации напряженности электрического поля можно найти, приравняв ток смещения I_D через внутренний участок цепи к току через внешнюю нагрузку. Ток смещения можно выразить через скорость изменения вектора электрической индукции $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, умножив его на площадь электродов

$$I_D \equiv S J_D = -S \epsilon_0 \frac{d}{dt} E(t) - S \frac{d}{dt} P(t). \quad (1)$$

Здесь знак „-“ перед производными связан с тем, что выражение (1) записано в проекции на направление тока, а производная модулей электрической напряженности и поляризации в данном случае отрицательна.

В поляризованном состоянии LiPON электрическое поле сосредоточено в основном внутри ДЭС толщины δ . Качественная картина распределения напряженности электрического поля $E(x)$ и потенциала $\phi(x)$ в ДЭС и объеме электролита показана на рис. 4. Далее ДЭС рассматривается как две бесконечно тонкие заряженные плоскости с зазором толщиной δ , который при заданной температуре остается постоянным. На эквивалентной схеме (рис. 3) они представлены ёмкостями C_{DEL1} и C_{DEL2} . Предполагается также, что изменение концентрации ионов при деполяризации происходит как в двойном электрическом слое, так и в объеме электролита.

Ток смещения (1) равен току через сопротивление нагрузки R_L , который можно выразить через напряжение на тестовой структуре как $I = U(t)/R_L$. Напряжение на структуре равно сумме напряжений на двойном электрическом слое и в объеме электролита:

$$U(t) = U_{DEL1}(t) + U_{DEL2}(t) + \int_{\delta}^{d-\delta} E(x, t) dx.$$

По данным работы [11], диэлектрическая проницаемость LiPON ϵ_r — величина порядка 10^2 , т.е. последнее слагаемое мало (рис. 4) и им можно пренебречь. Поскольку емкость двух оставшихся ДЭС (воздушные конденсаторы C_{DEL1} и C_{DEL2}) должна быть равна емкости тестовой структуры, их толщина δ заменяется эффективной толщиной δ_{eff} . Эффективная толщина выбирается таким образом, чтобы емкость последовательного соединения воздушных конденсаторов $C_{DEL}/2 = \epsilon_0 S / (2\delta_{eff})$ была равна емкости тестовой структуры $C = \epsilon_0 \epsilon_r S / d$. Из этого условия следует, что

$$\epsilon_r = d / (2\delta_{eff}), \text{ а } U(t) = 2E(t)\delta_{eff}.$$

Тогда ток во внешней цепи можно выразить как

$$I = \frac{E(t)2\delta_{eff}}{R_L}, \quad (2)$$

где R_L — сопротивление нагрузки. Уравнение (1) и соотношение (2) приводят к линейному неоднородному уравнению первого порядка

$$\frac{dE(t)}{dt} + \frac{E(t)}{\tau} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{dP(t)}{dt}, \quad (3)$$

в котором $\tau = CR_L$ — постоянная времени RC-цепочки, а $C = \epsilon_0 S / (2\delta_{eff})$ — емкость двух последовательно соединенных ДЭС (рис. 3). Начальное условие для уравнения (3) имеет вид

$$E(0) = \frac{U_0}{2\delta_{eff}}. \quad (4)$$

Уравнение (3) решается стандартно — методом вариации произвольной постоянной. Его решение $E(t)$

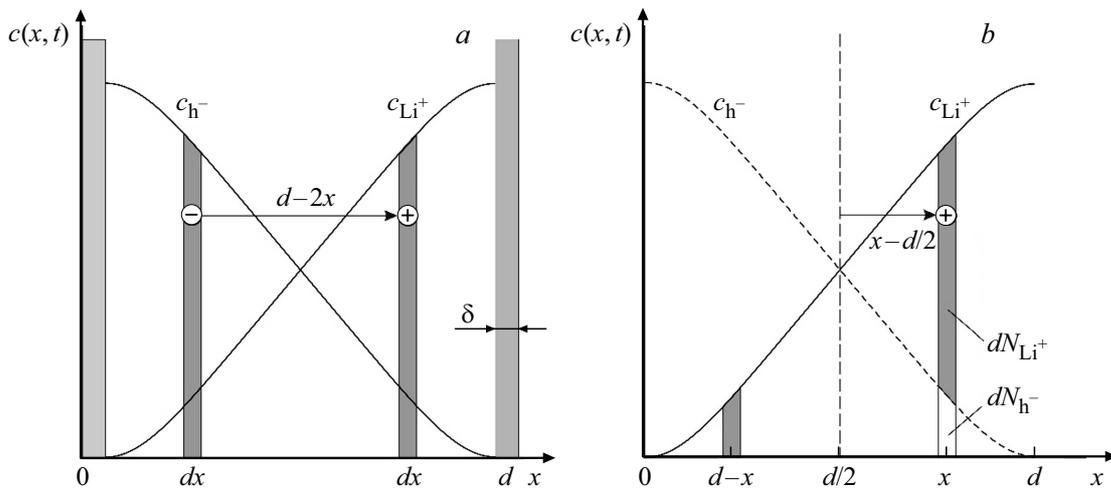


Рис. 5. Вычисление поляризации при симметричном распределении ионов лития и дырок: *a*) симметричное распределение зарядов для произвольного момента времени; *b*) иллюстрация к схеме вычисления дипольного момента слоев толщины dx .

удобнее представить в виде зависимости напряжения от времени

$$U(t) = -\frac{2\delta_{\text{eff}}}{\epsilon_0} P(t) + \frac{2\delta_{\text{eff}}}{\epsilon_0 \tau} e^{-t/\tau} \int P(t) e^{t/\tau} dt + 2\delta_{\text{eff}} c_0 e^{-t/\tau}, \quad (5)$$

где c_0 — постоянная интегрирования, которая определяется из начального условия (4) и явный вид которой будет получен далее. Как следует из (5), следующим шагом алгоритма должно стать выражение вектора поляризации $P(t)$ через концентрацию неравновесных ионов лития $c(x, t)$.

3.3. Расчет модуля вектора поляризации в предположении симметричного распределения зарядов

Далее предполагается, что система носителей заряда в LiPON состоит из носителей двух типов: дырок h^- и ионов лития Li^+ . Кинетика этих носителей заряда аналогична кинетике электронов и дырок в собственных полупроводниках. Как и в полупроводнике, в LiPON реальной подвижностью обладают только положительные ионы лития, а кислородные вакансии O^- связаны с атомами фосфора ковалентной связью. Поэтому носителями второго типа являются не катионные вакансии, а дырки, подвижность которых опосредована процессами генерации и рекомбинации пар O^- и Li^+ . Отличие от полупроводников только в том, что дырки имеют отрицательный заряд, а активированные носители — положительный.

Для нахождения зависимости поляризации от времени, естественно исходить из предположения, что ионы лития и дырки в начальный момент времени распределены симметрично относительно центральной плоскости,

как показано на рис. 5. Тогда центр заряда, заданный радиус-вектором

$$R_C = \frac{\sum_{i=1}^{2N} r_i |q_i|}{\sum_{i=1}^{2N} |q_i|},$$

остается в одной и той же точке центральной плоскости при релаксации $c(x, t)$ и $c_{h^-}(x, t)$, т.к. дальнейшее перераспределение зарядов происходит под действием внутренних сил замкнутой системы. На рис. 5, *a* двойной электрический слой толщины δ показан светло-серым тоном. Темно-серым тоном показана концентрация зарядов в элементарном слое толщины dx . Расстояние между слоями равно $d-2x$ — плечу диполя, момент которого равен $dP = (d-2x)qc(x, t)dx$. Для вычисления модуля вектора поляризации используется более удобная схема, показанная на рис. 5, *b*. Согласно этой схеме, заряд слоя dx вычисляется как $q[c(x, t) - c_{h^-}(x, t)]dx$, где $c(x, t) = dN_{Li^+}/dx$ — концентрация неравновесных ионов лития в окрестности точки x , $c_{h^-}(x, t) = dN_{h^-}/dx$ — концентрация дырок в той же точке. В силу симметрии распределения зарядов концентрация дырок в точке x равна концентрации ионов лития в симметрично расположенной точке $c_{h^-}(x, t) = c(d-x, t)$. Это позволяет вычислить модуль вектора поляризации для любого момента времени как

$$P(t) = 2 \frac{q}{d} \int_{d/2}^d [c(x, t) - c(d-x, t)](x - d/2) dx, \quad (6)$$

где $x-d/2$ — половина плеча дипольного момента.

Выражение (6) позволяет найти вектор поляризации электролита для любого момента времени, если известна концентрация ионов лития $c(x, t)$. Для нахождения явной зависимости необходимо знать распределение ионов лития по объему $c(x, t)$. Решение соответствующей краевой задачи приведено ниже.

3.4. Модель диффузионной релаксации объемных зарядов

Для отыскания функции распределения зарядов по объему электролита необходимо решить краевую задачу диффузии ионов с заданным начальным распределением. В связи с этим возникает проблема учета напряженности поля свободных (внешних) зарядов. В рассматриваемой модели поле этих зарядов не учитывается. Предполагается, что после отключения напряжения свободные заряды (заряды на противоположных электродах, индуктивно связанные друг с другом и не связанные с ионами и дырками электролита), если таковые имеются, быстро стекают через резистор. Таким образом, на протяжении всего разрядного процесса все поле сосредоточено внутри двойного электрического слоя и в объеме электролита. Очевидно, что это не так при разряде через нагрузку большого номинала. Однако на качество аппроксимации это существенно не влияет, т.к. вид разрядной кривой в этом случае определяется последним слагаемым в (5), для которого время релаксации τ достаточно легко подобрать. В этом случае значение времени релаксации будет несколько завышено, а, следовательно, занижена эффективная толщина ДЭС. Неопределенность этого параметра не влияет на точность определения концентрации и подвижности ионов лития. С уменьшением сопротивления нагрузки уменьшается и влияние последнего слагаемого в (5) и, соответственно, уменьшается погрешность определения эффективной толщины двойного электрического слоя.

Если в электролите протекают процессы генерации и рекомбинации ионов, то уравнение диффузии содержит так называемые „источники“ G и „стоки“ R ионов. Темп генерации ионов G имеет активационную природу и при заданной температуре G можно считать величиной постоянной. Темп рекомбинации зависит от концентрации ионов и в приближении времени релаксации может быть представлен как $R = -C(x, t)/\tau_V$, где $C(x, t)$ — концентрация ионов, τ_V — время релаксации концентрации ионов в объеме электролита. С учетом вышесказанного уравнение диффузии принимает вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{C}{\tau_V} + G, \quad (7)$$

где D — коэффициент диффузии лития, G — темп генерации ионов, а R — темп захвата ионов на ловушки (например, ионов лития на катионные вакансии) или, другими словами, темп рекомбинации носителей заряда. Если система открытая, как в рассматриваемом случае, то ионная концентрация может быть записана как сумма трех компонент: $C(x, t) = C_0 + \bar{c}(t) + c(x, t)$, где C_0 — концентрация равновесных ионов, $\bar{c}(t)$ — концентрация ионов, создающих ток утечки или сквозной проводимости при $t \rightarrow \infty$, а $c(x, t)$ — концентрация неравновесных ионов.

Здесь и далее под ионами тока утечки и сквозной проводимости понимаются те ионы, которые участвуют

в фарадеевском процессе на катоде. Поскольку этот процесс имеет место только на границе, то их концентрация не зависит от пространственной переменной, а зависит только от времени. Концентрацию ионов тока утечки можно выразить из проводимости тока утечки, для которой можно записать два соотношения

$$\bar{\sigma} = \mu q \bar{c}(t), \quad \bar{\sigma} = \frac{I_{lk}(t)}{E(t)S}, \quad (8)$$

где $E(t)$ — напряженность поля внутри электролита. Из (8) и соотношения Эйнштейна $\mu = Dq/(k_B T)$ следует, что

$$\bar{c}(t) = \frac{I_{lk}(t)k_B T}{Dq^2 E(t)S}. \quad (9)$$

В свою очередь, ток утечки можно выразить через темп фарадеевского процесса в слое толщиной r_{Li} как

$$I_{lk}(t) = \frac{C(d, t)Sr_{Li}q}{\tau_F}, \quad (10)$$

где r_{Li} — радиус иона лития. Подстановка $E(t) = U(t)/(2\delta_{eff})$ и (10) в (9) дает выражение для концентрации ионов тока утечки

$$\bar{c}(t) = \frac{k_B T r_{Li} 2\delta_{eff}}{DqU(t)\tau_F}. \quad (11)$$

Понятие „ток сквозной проводимости“ имеет смысл только для стационарного состояния, потому что только тогда его можно отделить от тока смещения. В данном случае стационарное состояние соответствует начальному моменту, поэтому в (11) время следует положить равным нулю. Равновесную концентрацию ионов лития $C_0 = C(d, 0)$ можно оценить, выразив проводимость через подвижность $\sigma = \mu C_0 q$, а подвижность — через соотношение Эйнштейна $\mu = Dq/(k_B T)$. Для общепринятых значений проводимости $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-4}$ S/m [1] и коэффициента диффузии $D = 1.5 \cdot 10^{-15}$ m²/s [12] равновесная концентрация ионов лития C_0 составляет $2.5 \cdot 10^{28}$ m⁻³. Для определенного в [11] тока утечки тестовой структуры $5.8 \cdot 10^{-7}$ А и времени релаксации концентрации $\tau_F = 51.34$ s (при разряде через 1 МΩ, т.е. в квазистационарном состоянии) концентрация C_0 , согласно формуле (10), равна $2.0 \cdot 10^{28}$ m⁻³. Необходимо оговориться, что это значение концентрации соответствует плотной части двойного электрического слоя и может значительно превышать концентрацию в объеме. На основании $C_0 = 2.0 \cdot 10^{28}$ m⁻³ и соотношения (11) можно оценить концентрацию ионов тока сквозной проводимости как $\bar{c}(0) = 9.8 \cdot 10^{29} \delta_{eff}$.

Подстановка $C(x, t) = C_0 + \bar{c}(t) + c(x, t)$ в (7) позволяет записать уравнения для всех трех компонент концентрации ионов

$$G - \frac{C_0}{\tau_V} = 0; \quad \frac{\partial \bar{c}(x, t)}{\partial t} = 0; \\ \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} - \frac{c(x, t)}{\tau_V}. \quad (12)$$

Первое уравнение дает выражение для равновесной концентрации ионов $C_0 = G\tau_V$. Второе уравнение означает, что скорость изменения $\bar{c}(t)$ за счет процессов диффузии равна нулю. Это корректный результат, т.к. ток сквозной проводимости по определению создается электрическим полем. Хотя обратная ветвь тока сквозной проводимости имеет диффузионную природу, перенос заряда осуществляется атомами, которые принадлежат другой термодинамической системе.

Таким образом, неразрешенным остается только третье уравнение, которое необходимо дополнить граничными условиями и начальным условием. В данном случае это условия непроницаемости, являющиеся частным случаем условия Неймана. Начальное условие задает такое распределение ионов $c(x)$, при котором сумма диффузионного j_{dif} и дрейфового j_{dr} потоков при $t = 0$ равна нулю. В окончательном виде краевая задача выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} - \frac{c(x, t)}{\tau_V}, \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0, \quad (15)$$

$$j_{\text{dr}} + j_{\text{dif}} = 0. \quad (16)$$

Для отыскания решения задачи (13)–(15) используется метод Фурье, а решение ищется в виде $c(x, t) = V(x)e^{-\mu^2 t}$, где пространственная переменная $V(x)$ — собственная функция следующего оператора:

$$\begin{cases} DV''(x) = \frac{1 - \mu^2 \tau_V}{\tau_V} V(x), \\ \left. \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \\ \left. \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0. \end{cases} \quad (17)$$

Решение задачи на отыскание собственных функций оператора (17) приведено в „Приложении“. Собственная функция может быть представлена как линейная комбинация базисных функций

$$V(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\left(\pi n \frac{x}{d}\right). \quad (18)$$

Неопределенные коэффициенты C_n ряда Фурье (18) находятся из начального условия краевой задачи (16), которое формулируется исходя из следующих соображений. В начальный момент времени, т.е. до переключения транзисторных ключей на нагрузку, система находится в состоянии равновесия. Это означает, что локальный диффузионный и дрейфовый токи равны и противоположно направлены (16). Точный расчет

$c(x, 0)$ требует учета локальной напряженности поля и связан с громоздкими вычислениями, поэтому здесь используется упрощенный подход. Вместо локального значения используется среднее значение напряженности

$$\frac{1}{d} \int_0^d [E(x)/\epsilon_r] dx = U_0/(\epsilon_r d).$$

Тогда дрейфовый и диффузионный токи можно представить в виде $j_{\text{dr}} = \sigma U_0/(\epsilon_r d)$ и $j_{\text{dif}} = -qD[dc(x)/dx]$, а условие (16) записать как

$$\frac{\sigma U_0}{\epsilon_r d} - qD \frac{dc(x, 0)}{dx} = 0. \quad (19)$$

Здесь σ — ионная проводимость LiPON, а ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость, учитывающая ослабление поля двойными электрическими слоями толщиной δ_{eff} . Интегрирование (19) и определение постоянной интегрирования из условия

$$\int_0^d c(x, t) dx = 0$$

дает окончательный вид начального условия

$$c(x, 0) = \frac{\sigma U_0}{q\epsilon_r D} \left[\frac{1}{\pi} \left(\pi \frac{x}{d} \right) - \frac{1}{2} \right]. \quad (20)$$

Функцию $f(x) = \pi x/d$ в решении (20) можно рассматривать как кусочно-непрерывную функцию с периодом $[-d, d]$, что позволяет разложить граничное условие в ряд Фурье

$$c(x, 0) = -\frac{\sigma U_0}{q\epsilon_r D \pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cos\left[\pi(2n+1) \frac{x}{d}\right]. \quad (21)$$

Сопоставление (21) с (18) позволяет определить коэффициенты ряда в решении (18):

$$a_0 = 0, \quad C_n = -\frac{4\sigma U_0}{q\epsilon_r D \pi^2} \frac{1}{(2n+1)^2} \quad (22)$$

и получить окончательный вид собственной функции оператора (17) —

$$V(x) = -\frac{4\sigma U_0}{q\epsilon_r D \pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cos\left[\pi(2n+1) \frac{x}{d}\right]. \quad (23)$$

Поскольку косинус является ограниченной функцией, из соотношения (23) следует, что n -й член ряда стремится к нулю при $n \rightarrow \infty$, т.е. ряд (23) сходится по признаку Даламбера.

Члены ряда (23) экспоненциально затухают с декрементом затухания μ_n^2 , который можно выразить из приведенного в Приложении соотношения (П.2)

$$\mu_n^2 = \frac{1}{\tau_V} + \frac{\pi^2(2n+1)^2}{d^2} D. \quad (24)$$

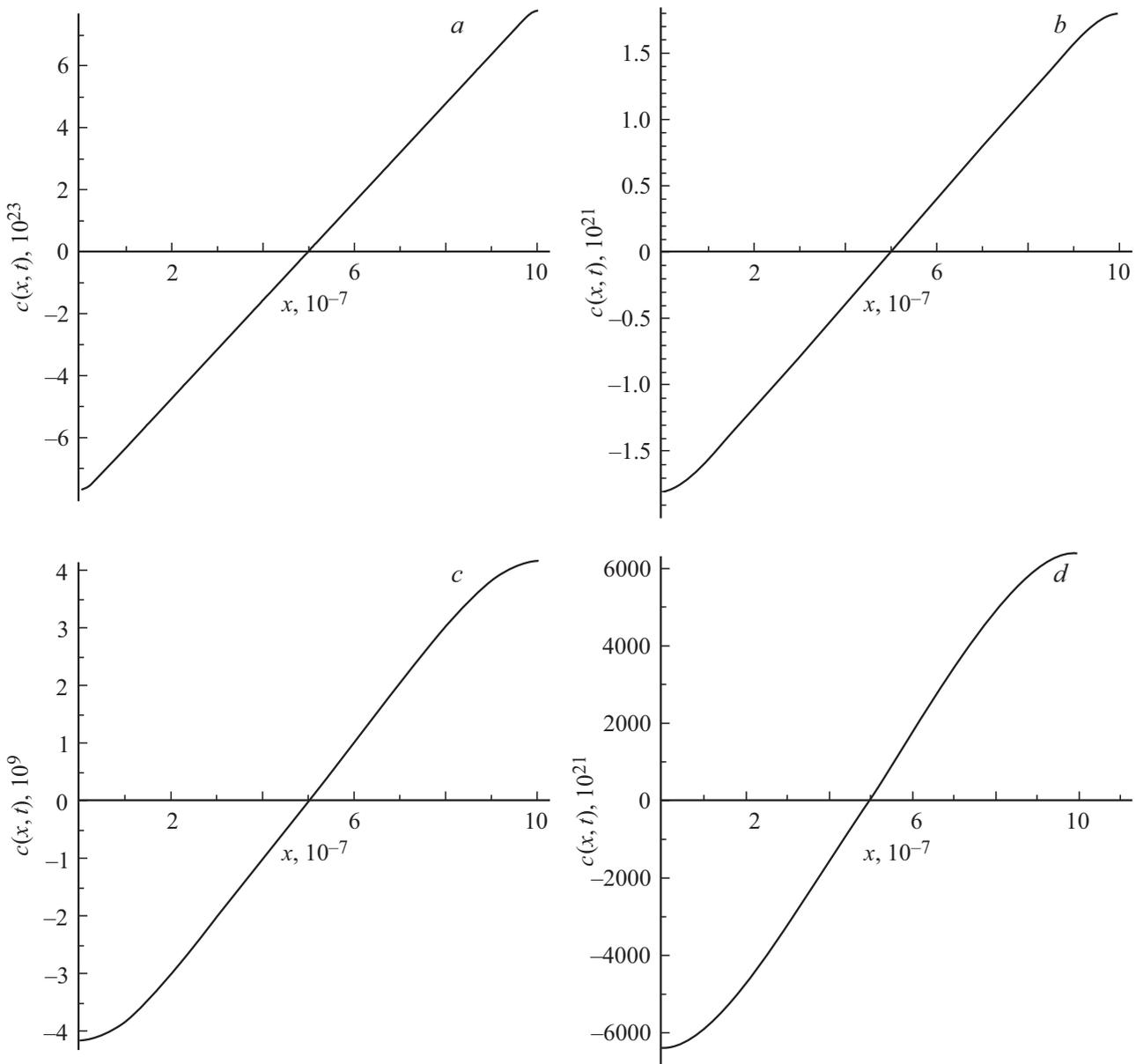


Рис. 6. Распределение концентрации ионов лития $c(x, t)$ при $C_0 = 2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ и $t = a) 0.1, b) 1.0, c) 5.0$ и $d) 7.0$ с.

Тогда окончательным решением краевой задачи (13)–(15) будет выражение

$$c(x, t) = -C_0 \frac{4qU_0}{\epsilon_r k_B T \pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times \cos \left[\pi(2n+1) \frac{x}{d} \right] e^{-\mu_n^2 t}, \quad (25)$$

в котором проводимость и коэффициент диффузии заменены соотношениями $\sigma = \mu C_0 q$ и $D = \mu k_B T / q$. Релаксацию начального распределения ионов к однородному состоянию равновесия в рамках модели (25) иллюстрируют графики на рис. 6.

3.5. Вывод аппроксимирующей зависимости разрядной кривой $U(t)$

Решение (25) позволяет вычислить разность концентраций

$$c(x, t) - c(d-x, t) = -C_0 \frac{8qU_0}{\epsilon_r k_B T \pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times \cos \left[\pi(2n+1) \frac{x}{d} \right] e^{-\mu_n^2 t} \quad (26)$$

в уравнении (6). Интегрирование (6) дает явную зависимость модуля вектора поляризации от времени

$$P(t) = \frac{16dC_0U_0q^2}{\pi^4 \epsilon_r k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^4} e^{-\mu_n^2 t}. \quad (27)$$

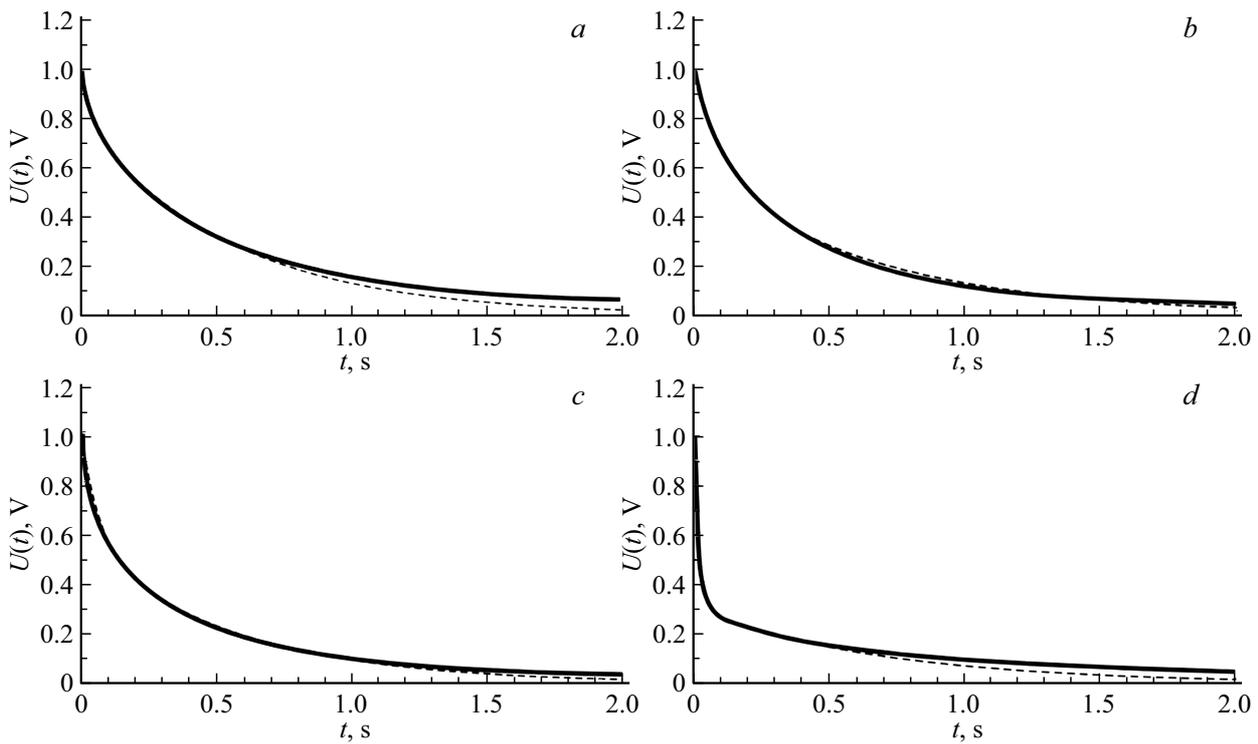


Рис. 7. Графики разряда тестовой структуры через нагрузку 10 кΩ при разных температурах. Сплошная линия — экспериментальная кривая, пунктирная линия — аппроксимирующая кривая. Фиксированные параметры аппроксимирующей зависимости (33) $U_0 = 1$ В; $D = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Подгоночные параметры: а) $T = 300$ К, $C_0 = 1.7 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$, $\delta_{\text{eff}} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\tau_V = 0.55$ с; б) $T = 273$ К, $C_0 = 3.5 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$, $\delta_{\text{eff}} = 0.41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\tau_V = 0.65$ с; в) $T = 248$ К, $C_0 = 8.1 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$, $\delta_{\text{eff}} = 0.68 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\tau_V = 0.55$ с; д) $T = 223$ К, $C_0 = 6.6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $\delta_{\text{eff}} = 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\tau_V = 0.70$ с.

Подстановка (27) в уравнение (5) позволяет определить постоянную интегрирования

$$c_0 = E(0) - \frac{16dC_0U_0q^2}{\pi^4\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^4} \frac{\tau\mu_n^2}{1-\tau\mu_n^2} \right]. \quad (28)$$

Для получения окончательного вида выражения, аппроксимирующего напряжение на испытуемом образце во время разряда, остается подставить (27) и (28) в (5):

$$U(t) = U_0 e^{-t/\tau} + \frac{64C_0\delta_{\text{eff}}^2 U_0 q^2}{\pi^4\epsilon_0 k_B T} \times \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n+1)^4} \frac{\tau\mu_n^2}{1-\tau\mu_n^2} (e^{-\mu_n^2 t} - e^{-t/\tau}) \right], \quad (29)$$

где относительная диэлектрическая проницаемость выражена через отношение толщин $\epsilon_r = d/(2\delta_{\text{eff}})$.

3.6. Аппроксимация экспериментальных разрядных кривых

Выражение (29) достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальные разрядные кривые (рис. 2). Точность аппроксимации иллюстрируют графики на рис. 7. В качестве подгоночных параметров использовались равновесная концентрация ионов лития C_0 , эффективная толщина

двойного электрического слоя δ_{eff} и время релаксации концентрации неравновесных ионов τ_V .

4. Обсуждение результатов

Согласно результатам аппроксимации, единственным параметром, с очевидностью зависящим от температуры, является равновесная концентрация C_0 . Значение толщины двойного электрического слоя, судя по всему, от температуры не зависит и демонстрирует статистический разброс относительно среднего значения $\bar{\delta}_{\text{eff}} = 1.14 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Это значение меньше ковалентного радиуса атома лития $r_{\text{Li}} = 1.34 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, что для параметра математической модели вполне допустимо. Действительно, чтобы воздушный конденсатор имел такую же емкость, как и тестовая структура с ионным проводником, воздушный зазор должен быть очень мал. Относительная диэлектрическая проницаемость, определяемая как $\epsilon_r = d/(2\bar{\delta}_{\text{eff}})$, составляет достаточно большую величину $\epsilon_r = 4.39 \cdot 10^3$. Среднее значение времени релаксации концентрации неравновесных ионов τ_V с понижением температуры не изменяется, а его среднее значение составляет 0.61 с.

Равновесная концентрация $C_0 = 1.7 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$ оказалась на порядок ниже значения $2.0 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, полученного на основании результатов

работы [11]. Как уже отмечалось, это значение концентрации соответствует плотной части двойного электрического слоя и может превышать концентрацию в объеме. Что касается расхождений с результатом $C_0 = 2.5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, который следует из проводимости, полученной в работе [1], то причины этих расхождений имеют принципиальный характер. Действительно, в [1] сопротивление LiPON R определялось как вещественная часть импеданса, соответствующая минимуму мнимой части. Тот факт, что $\text{Im} \tilde{Z} \neq 0$, означает, что наряду с дрейфовым током в электролите протекает и диффузионный ток. Отсюда R — не омическое сопротивление, а сопротивление дрейфовому и диффузионному току, и соотношение $\sigma = \mu C_0 q$ в данном случае неприменимо. Нетрудно увидеть, что омическая проводимость будет меньше полученного в [1] значения $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$, и соответствующая ей концентрация тоже будет меньше.

На всех графиках рис. 7 наблюдается небольшое расхождение между асимптотикой аппроксимирующей и экспериментальной кривых. В то время как аппроксимирующая зависимость стремится к нулю, экспериментальные кривые стремятся к некоторому постоянному напряжению порядка 0.3–0.5 V. Это может быть проявлением электретного эффекта, обусловленного объемным зарядом с очень большим временем релаксации. Механизм релаксации поляризации этого типа имеет недиффузионный характер; поэтому в рамках предложенной модели учитывается. Скорее всего, это объемный заряд, локализованный на глубоких уровнях, который медленно релаксирует за счет миграционно-дрейфового переноса заряда.

5. Заключение

Несмотря на некоторую идеализацию ионной системы в рамках математической модели, выражение (33) достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальную разрядную кривую. Поэтому можно считать, что полученные значения подгоночных параметров адекватно характеризуют процессы диффузионной релаксации LiPON. Помимо упомянутых выше параметров выражение (33) позволяет определять коэффициент диффузии ионов. Согласно (27) это возможно, если выполняется условие

$$D \geq d^2 / \tau_V \pi^2 (2n + 1)^2, \quad (34)$$

где $n = 1, 2$. Согласно результатам работы [12], для LiPON $D = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ и условие (34) выполняется начиная только с 5-го слагаемого суммы в (33). Следовательно, коэффициент диффузии практически не оказывает влияния на вид разрядной кривой.

В настоящее время в литературе обсуждается вопрос о том, к какому классу относятся стеклообразные электролиты, в том числе и LiPON [2]: к сильным или слабым? Как известно, проводимость сильных электролитов определяется подвижностью ионов $\sigma = f[\mu(T)]$,

$C_0 \neq f(T)$ [13,14], а для слабых электролитов проводимость зависит от их концентрации $\sigma = f[C_0(T)]$, $\mu \neq f(T)$ [15–17]. Приведенные выше результаты аппроксимации показывают, что концентрация ионов является функцией температуры. При этом вид разрядных кривых не зависит от коэффициента диффузии, а определяется временем объемной релаксации концентрации неравновесных ионов за счет захвата на катионные вакансии. Следовательно, темп релаксации поляризации не зависит и от подвижности ионов, т.к. последняя связана с коэффициентом диффузии соотношением Эйнштейна. Отсюда можно сделать осторожный вывод, что LiPON является слабым электролитом.

Предложенная модель может быть интегрирована в более общую модель ТТЛИА. Перенос заряда через электролит при разряде ТТЛИА в общих чертах аналогичен деполяризации LiPON. Основное отличие тестовой структуры Ti|LiPON|Ti от ТТЛИА состоит в том, что электроды аккумулятора проницаемы для лития, благодаря чему их емкости значительно выше, чем у двойных электрических слоев. Скорость окислительно-восстановительных реакций на границе электродов ТТЛИА также выше. При этом общей чертой является преобладание диффузии над дрейфовым переносом заряда в электролите. Поэтому при соответствующей доработке предложенная модель может быть применена к описанию поляризации–деполяризации ТТЛИА, являющейся основным фактором, определяющим разрядную емкость аккумулятора.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова № FENZ-2020-0006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что конфликт интересов отсутствует.

Приложение

Решение задачи (17) ищется в виде $V(x) = e^{\lambda x}$ — простейшей функции, удовлетворяющей требованию ортогональности собственных функций. Ее подстановка в (17) дает характеристическое уравнение

$$\lambda^2 = \frac{1 - \mu^2 \tau_V}{D \tau_V}. \quad (\text{П.1})$$

Корни этого уравнения могут быть как действительными, так и комплексными. Единственный вещественный корень $\lambda = 0$ соответствует однородному неравновесному состоянию $c(t) = c(0) \exp(-t/\tau_V)$, которое релаксирует к состоянию равновесия без пространственных возмущений. Поэтому ниже рассматриваются только

случай $1 - \mu^2 \tau_V < 0$, когда корни уравнения (П.1) — комплексные

$$\lambda_1 = i\lambda = i\sqrt{\frac{|1 - \mu^2 \tau_V|}{\tau_V D}};$$

$$\lambda_2 = -i\lambda = -i\sqrt{\frac{|1 - \mu^2 \tau_V|}{\tau_V D}}. \quad (\text{П.2})$$

Собственная функция представляет собой линейную комбинацию частных решений $V(x) = C_1 e^{i\lambda x} + C_2 e^{-i\lambda x}$, из которых граничное условие (14):

$$\left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (\text{П.3})$$

пропускает только решения вида $V(x) = 2C_1 \cos(\lambda x)$. Его подстановка в граничное условие (15):

$$\left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0 \quad (\text{П.4})$$

даст уравнение для собственных значений оператора

$$\lambda \sin(\lambda d) = 0. \quad (\text{П.5})$$

Это уравнение имеет бесконечное число корней $\lambda_n d = \pm \pi n$, $n = 0, 1, 2, \dots$, которые дают набор собственных функций $V_n(x) = C_n \cos(\pi n x / d)$, образуя, таким образом, ортогональный и полный базис. Собственные функции оператора (17) могут быть выражены в виде линейной комбинации базисных функций, причем единственным образом

$$V(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\left(\pi n \frac{x}{d}\right). \quad (\text{П.6})$$

Список литературы

- [1] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison Jr, F.X. Hart. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2, 524 (1997). <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1837443>
- [2] Z.A. Grady, C.J. Wilkinson, C.A. Randall, J.C. Mauro. *Front. Energy Res.* **8**, 218 (2020). <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2020.00218/full>
- [3] P. López-Aranguren, M. Reynaud, P. Gluchowski, A. Bustinza, M. Galceran, J.M. López del Amo, M. Armand, M. Casas-Cabanas. *ACS Energy Lett.* **6**, 2, 445 (2021).
- [4] K. Senevirathne, C.S. Day, M.D. Gross, A. Lachgar, N.A.W. Holzwarth. *Solid State Ionics* **233**, 95 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.12.013>
- [5] C.H. Choi, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Kim, Y.S. Yoon, Y.S. Tak. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, 1, A14 (2020). <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1420926>
- [6] F. Tan, X. Liang, F. Wei, J. Du. *E3S Web. Conf.* **53**, 01008 (2018). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20185301008>
- [7] F. Xu, N.J. Dudney, G.M. Veith, Y. Kim, C. Erdonmez, W. Lai, Y.-M. Chiang. *J. Mater. Res.* **25**, 8, 1507 (2010). <https://link.springer.com/article/10.1557/JMR.2010.0193>
- [8] В.А. Зеленков, М.Е. Лебедев, А.С. Рудый, А.Б. Чурилов. *ПТЭ* **3**, 142 (2023). <https://sciencejournals.ru/view-article/?j=pribery&y=2023&v=0&n=3&a=Pribery2302031Zelenkov>
- [9] S. Saunders. *Entropy* **20**, 8, 552 (2018). <https://www.mdpi.com/1099-4300/20/8/552>
- [10] А.С. Рудый, С.В. Васильев, М.Е. Лебедев, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.В. Новожилова, И.С. Федоров, А.Б. Чурилов. *Письма в ЖТФ* **43**, 11, 3 (2017). <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.11.44690.16637> [A.S. Rudyi, S.V. Vasil'ev, M.E. Lebedev, A.V. Metlitskaya, A.A. Mironenko, V.V. Naumov, A.V. Novozhilova, I.S. Fedorov, A.B. Churilov. *Tech. Phys. Lett.* **43**, 6, 503 (2017). <https://doi.org/10.1134/S106378501706013X>].
- [11] А.С. Рудый, М.Е. Лебедев, А.А. Мироненко, Л.А. Мазалецкий, В.В. Наумов, А.В. Новожилова, И.С. Федоров, А.Б. Чурилов. *Микроэлектроника* **49**, 5, 366 (2020). DOI: 10.31857/S0544126920040092
- [12] A. Rudy, A. Mironenko, V. Naumov, A. Novozhilova, A. Skundin, I. Fedorov. *Batteries* **7**, 2, 21 (2021). <https://www.mdpi.com/2313-0105/7/2/21>
- [13] O.L. Anderson, D.A. Stuart. *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 12, 573 (1954). <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13991.x>
- [14] H.L. Tuller, D.P. Button, D.R. Uhlmann. *J. Non-Cryst. Solids* **40**, 1–3, 93 (1980). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309380900964>
- [15] D. Ravaine, J.L. Souquet. *Phys. Chem. Glasses* **18**, 2, 31 (1977). https://www.researchgate.net/publication/312993493_A_Thermodynamic_Approach_to_Ionic_Conductivity_in_Oxide_Glasses_I
- [16] M.D. Ingram, C.T. Moynihan, A.V. Lesikar. *J. Non-Cryst. Solids* **38–39, Part 1**, 371 (1980). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309380904470>
- [17] D. Ravaine. *J. Non-Cryst. Solids* **38–39, Part 1**, 353 (1980). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309380904445>

Редактор Е.В. Толстякова