

01.1;06.1;06.5

Влияние тока абсорбции на результаты измерения ионной проводимости твердого электролита LiPON

© А.С. Рудый¹, А.В. Новожилова²¹ Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия² Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 13 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 5 апреля 2024 г.

Принято к публикации 18 апреля 2024 г.

Предложена альтернативная интерпретация импеданс-спектров твердого электролита LiPON. Высказано предположение, что экспериментальное значение проводимости обусловлено током абсорбции и смещения, тогда как дрейфовый ток в основном экранируется двойным электрическим слоем. Рассчитан импеданс альтернативной эквивалентной схемы LiPON, содержащей неидеальный абсорбционный элемент. Показано, что диаграммы Боде альтернативной эквивалентной схемы хорошо аппроксимируют экспериментальные кривые, а значения проводимости согласуются с теоретическими данными и результатами расчетов на основе концентрации и подвижности ионов лития.

Ключевые слова: LiPON, импеданс-спектроскопия, двойной электрический слой, абсорбционный элемент, ток смещения.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.15.58439.19840

Твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы относятся к сравнительно новым и перспективным химическим источникам энергии. В качестве твердого электролита в таких аккумуляторах используется фосфор-оксинитрид лития (LiPON), который был разработан в середине 90-х годов группой Дж. Бейтса из Ок-Риджской национальной лаборатории (Oak Ridge National Laboratory, ORNL). Важнейшие характеристики LiPON были опубликованы Бейтсом с соавторами в работах [1–7]. В частности, в самой первой публикации [1] было приведено значение проводимости $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Позднее эти результаты были подтверждены последующими работами Бейтса и др., а также экспериментальными [8–15] и теоретически [16] исследованиями других авторов. Под проводимостью во всех случаях понималась дрейфовая проводимость, которая характеризует способность электролита переносить ионы лития. Далее показано, что в силу ряда причин полученные значения проводимости должны быть отнесены к току смещения.

На рис. 1, *a* приведена структурная модель LiPON, которая использовалась в [5] для аппроксимации диаграмм Боде и в общих чертах воспроизводилась в работах других авторов. На этом рисунке R_{el} и R_r — активное сопротивление электролита и реакционного слоя. Элементы Z_{el} , Z_r и Z_i моделируют импеданс электролита, реакционного слоя и интерфейсов Pt|LiPON|Pt соответственно. Символ Z в работе [5] используется для обозначения элементов постоянной фазы (CPE): $Z = A(j\omega)^{-\alpha}$, где A — постоянная, ω — циклическая частота, а α — фактор неидеальности. Элементы R_r и Z_r , описывающие реакционный слой, имеют смысл только

при напряжении смещения 5 V и более, поэтому далее не рассматриваются.

Эта и другие упрощенные структурные модели или эквивалентные схемы [1–15] имеют два основных недостатка. Во-первых, они противоречат законам электродинамики сплошных сред, так как не учитывают ни абсорбционный ток, ни ток смещения. Поскольку LiPON обладает высокой ионной релаксационной поляризуемостью [17,18], вклад абсорбционного тока в проводимость должен быть, как минимум, сопоставим с дрейфовым током. Во-вторых, в упомянутых схемах отсутствует двойной электрический слой (ДЭС). Можно предположить, что его роль выполняет интерфейс LiPON–металл (в [5] это CPE Z_i , которому соответствует емкость $C_i = 0.77 \mu\text{F}$), однако природа этой емкости остается за рамками рассмотрения цитируемых работ.

Недостатки работ [5,8–15] можно устранить, если предположить, что ток через электролит — это ток абсорбции и смещения, а $\text{Im}Z_i$ — емкость ДЭС. Наличие ДЭС означает, что переменное электрическое поле во внутреннем слое электролита ослаблено в $\varepsilon(\omega)$, а разность потенциалов составляет $U_0 e^{j\omega t} / \varepsilon(\omega)$. Соответственно экспериментальное (аппарентное) значение омического сопротивления $R = U_0 / I_0$ и его внутреннее сопротивление R_{int} будут связаны соотношением $R = \varepsilon(0)R_{int}$. Здесь $\varepsilon(\omega)$ заменено на $\varepsilon(0)$, поскольку активное сопротивление от частоты не зависит.

Все эти предположения отражены в альтернативной эквивалентной схеме, представленной на рис. 1, *b*. Абсорбционный элемент A на рис. 1, *b* моделирует абсорбционный ток и ток смещения. Его импеданс описывается

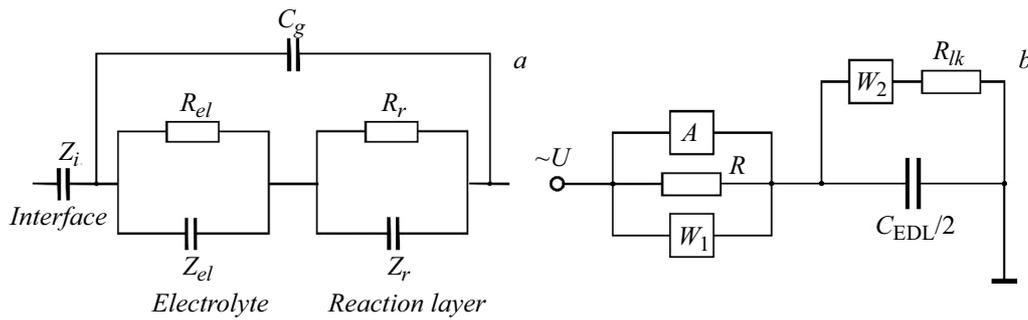


Рис. 1. *a* — эквивалентная схема тестовой структуры Pt|LiPON|Pt. R_{el} и R_r — активное сопротивление электролита и реактивного слоя, Z_{el} и Z_r — элементы постоянной фазы, Z_i — импеданс интерфейса Pt|LiPON|Pt, C_g — „геометрическая емкость“ тестовой структуры [5]. *b* — альтернативная эквивалентная схема. A — абсорбционный элемент, $R = \varepsilon(0)R_{int}$ — „аппарентное“ омическое сопротивление электролита, W_1 — элемент Варбурга. Элементы W_2 и R_{lk} моделируют цепь тока утечки.

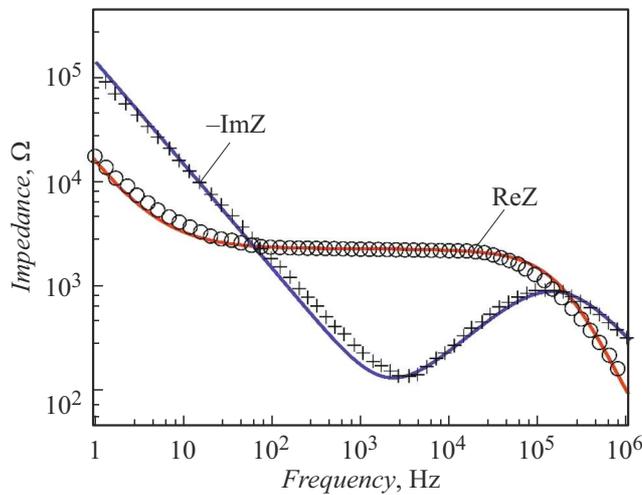


Рис. 2. Диаграммы Бодэ (линии) для эквивалентной схемы, представленной на рис. 1, *b*, при значениях параметров $\tau = 0.017$ с, $\beta = 1.015$, $C_{EDL} = 9.7 \cdot 10^{-5}$ F, $R = 5 \cdot 10^8 \Omega$, $\rho = 3.5 \cdot 10^{-4}$, $A_{W1} = 1.5 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{с}^{-1/2}$; $A_A = 1.31 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{с}^{-1}$. Крестиками и кружками показаны диаграммы из работы [5]. Параметры R_{lk} и A_{W2} не определены, так как на них влияют только низкочастотные части диаграмм, отсутствующие в работе [5].

выражением

$$Z_A = \frac{\delta}{j\omega S \varepsilon_0 \varepsilon(\omega)}, \quad (1)$$

где δ — толщина ДЭС, ω — циклическая частота, j — мнимая единица.

Для аппроксимации диэлектрической проницаемости используется модель Коула–Коула [18]:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\beta} + \varepsilon_\infty, \quad (2)$$

которая имеет более универсальный характер, чем модель Дебая, так как позволяет аппроксимировать колебания как релаксационного, так и резонансного типа. Здесь τ — постоянная времени затухания колебаний,

β — фактор неидеальности, связанный с соответствующим параметром работы [18] соотношением $\beta = 1 - \alpha$. Подстановка (2) в (1) дает вещественную и мнимую части импеданса сорбционного элемента

$$\begin{aligned} \text{Re}Z_A &= \frac{A_A}{\omega} \frac{(1 - \rho)(\omega\tau)^\beta \sin\left(\beta\frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2\rho(\omega\tau)^\beta \cos\left(\beta\frac{\pi}{2}\right) + \rho^2(\omega\tau)^{2\beta}}, \\ \text{Im}Z_A &= -\frac{A_A}{\omega} \frac{1 + \rho(\omega\tau)^{2\beta} + (1 + \rho)(\omega\tau)^\beta \cos\left(\beta\frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2\rho(\omega\tau)^\beta \cos\left(\beta\frac{\pi}{2}\right) + \rho^2(\omega\tau)^{2\beta}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\rho = \varepsilon_\infty/\varepsilon(0)$, $A_A = \delta/S\varepsilon_0\varepsilon(0)$. Диаграммы Бодэ для эквивалентной схемы, представленной на рис. 1, *b*, показаны на рис. 2 вместе с диаграммами из работы [5].

Эквивалентная схема на рис. 1, *b* позволяет сгенерировать не только диаграммы на рис. 2, но и любую диаграмму Бодэ или Найквиста из приведенных в работах [8–15]. При этом подгоночные параметры будут иметь другие значения. Так, емкость C_{EDL} увеличивается с $0.77 \mu\text{F}$ [5] до $97 \mu\text{F}$, что находится в хорошем согласии с результатами прямых измерений [19]. Если L — расстояние между центрами масс потенциалопределяющего заряда и заряда противоположных ионов, то емкость ДЭС можно рассчитать как $C_{EDL} = \varepsilon_0 \varepsilon_{els} S/L$, где ε_{els} — диэлектрическая проницаемость, обусловленная преимущественно ионной упругой поляризацией. Расчеты дают значение $L = 0.69\lambda_D$, где $\lambda_D = 1.2 \cdot 10^{-11} \sqrt{\varepsilon_{els}}$ [м] — дебаевская длина экранирования, для которого емкость ДЭС имеет вид $C_{EDL} = 4.3 \cdot 10^{-6} \sqrt{\varepsilon_{els}}$ [F]. Это значение совпадает с подгоночным параметром при $\varepsilon_{eds} = 1.5 \cdot 10^3$, что достаточно близко к значению $\varepsilon_{els} = 4.4 \cdot 10^3$, полученному в [17].

Для определения проводимости LiPON по соотношению $C_{EDL}/2 = \varepsilon_0 \varepsilon(0)S/d$, где $S = 4 \cdot 10^{-6}$ м и $d = 10^{-6}$ м, найдем $\varepsilon(0) = 1.37 \cdot 10^6$, а из соотношения $R_{int} = R/\varepsilon(0)$ найдем собственное

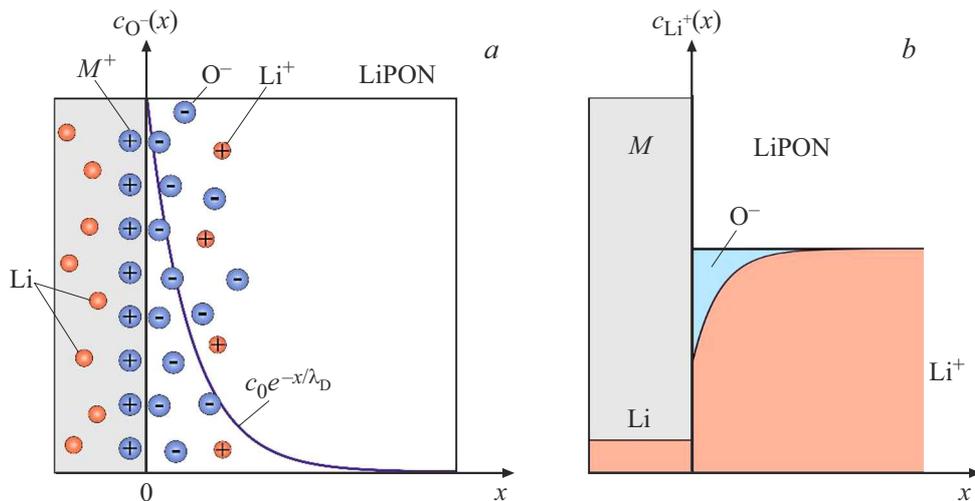


Рис. 3. *a* — качественная модель двойного электрического слоя на границе LiPON–металл. M^+ — потенциалопределяющие ионы металла, O^- — катионные вакансии (противоионы). *b* — распределение концентрации лития в области ДЭС. Голубым цветом показан диффузный слой, образованный катионными вакансиями. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

сопротивление $R_{int} = 3.65 \cdot 10^2 \Omega$ и проводимость $\sigma_{int} = 6.5 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$. Это значение проводимости можно сравнивать только с теоретическими результатами либо с результатами расчетов, основанных на данных о концентрации и подвижности ионов лития. Для коэффициента диффузии $D = 1.5 \cdot 10^{-11} cm^2 \cdot s^{-1}$ [20] и концентрации $c = 7.5 \cdot 10^{22} cm^{-3}$, приведенной в [16] для соотношения Li/P = 3.0, расчетное значение проводимости составляет $\sigma_{int} = 7.0 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$, что достаточно близко к полученному выше значению.

Подгоночный параметр ReZ_A , характеризующий диэлектрические потери, не превышает значения $ReZ_A = 2.6 \cdot 10^3 \Omega$, а соответствующее минимальное значение проводимости $\sigma_A = 9.6 \cdot 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ довольно близко к дрейфовой проводимости. Близость этих значений обусловлена одинаковым механизмом диэлектрических потерь в ДЭС и джоулевых — в объеме. По сути и абсорбционный, и дрейфовый ток — это вынужденные релаксационные колебания ионов лития. Только в области ДЭС они сильно поляризуют электролит, а в объеме — незначительно. Поэтому замена одного структурного элемента эквивалентной схемы другим ($A \rightleftharpoons R_{int}$) не приводит к серьезным расхождениям с теоретическими предсказаниями.

Выше при выводе некоторых соотношений использовалось понятие ДЭС, природа которого не обсуждалась. Сама гипотеза ДЭС основывается на факте выхода лития на поверхность через любые металлические электроды, включая платину. При этом на поверхности образуются продукты взаимодействия лития с атмосферой в виде протуберанцев [21] или „flower-like features“ [11]. Отправной точкой для построения модели ДЭС служит предположение, что переход ионов лития в металл происходит в результате диффузии и сопровождается их восстановлением с образованием локализованных

на интерфейсе ионов металла (рис. 3). Эти ионы и катионные вакансии, связанные кулоновским взаимодействием, образуют ДЭС. Ионы металла выполняют роль потенциалопределяющих ионов, а катионные вакансии — противоионов. Конфигурация слоя неподвижных катионных вакансий определяется диффузией и дрейфом ионов лития, поэтому к нему применимо понятие „диффузный слой“. По сути ДЭС — это область пространственного заряда, но в данном контексте его удобнее рассматривать именно как двойной электрический слой.

Таким образом, в пользу гипотез абсорбционной проводимости твердого электролита LiPON в переменном электрическом поле и двойного электрического слоя свидетельствуют следующие факты. Диаграммы Боде, сгенерированные с помощью альтернативной эквивалентной схемы, содержащей абсорбционный элемент и аппаратное сопротивление, детально воспроизводят полученные ранее экспериментальные импеданс-спектры. Гипотеза снимает очевидное противоречие между высокой поляризуемостью LiPON и отсутствием в цепи абсорбционного тока на эквивалентной схеме. Гипотеза двойного электрического слоя позволяет связать аппаратное и собственное сопротивление LiPON.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ЯргУ № FENZ-2024-0005.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, *Solid State Ion.*, **53-56**, 647 (1992). DOI: 10.1016/0167-2738(92)90442-R
- [2] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, R. Zuhr, A. Choudhury, C. Luck, J. Robertson, *J. Power Sources*, **43**, 103 (1993). DOI: 10.1016/0378-7753(93)80106-Y
- [3] J.B. Bates, G.R. Gruzalski, N.J. Dudney, C.F. Luck, X. Yu, *Solid State Ion.*, **70-71**, 619 (1994). DOI: 10.1016/0167-2738(94)90383-2
- [4] J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, X. Yu, R.A. Zuhr, *J. Power Sources*, **54**, 58 (1995). DOI: 10.1016/0378-7753(94)02040-A
- [5] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, Jr., F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 524 (1997). DOI: 10.1149/1.1837443
- [6] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, Jr., in *Proc. of the Symp. on thin film solid ionic devices and materials* (Electrochemical Society, Inc., 1995), vol. 95-22, p. 23.
- [7] J.B. Bates, N.J. Dudney, C.F. Luck, B.C. Sales, R.A. Zuhr, J.D. Robertson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 929 (1993). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb05317.x
- [8] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, *Solid State Ion.*, **177**, 257 (2006). DOI: 10.1016/j.ssi.2005.10.021
- [9] L. Li, S. Liu, X. Xue, H. Zhou, *Ionics*, **24**, 351 (2018). DOI: 10.1007/s11581-017-2209-4
- [10] N. Mascaraque, J.L.G. Fierro, A. Durán, F. Muñoz, *Solid State Ion.*, **233**, 73 (2013). DOI: 10.1016/j.ssi.2012.12.017
- [11] C.S. Nimisha, G.M. Rao, N. Munichandraiah, G. Natarajan, D.C. Cameron, *Solid State Ion.*, **185**, 47 (2011). DOI: 10.1016/j.ssi.2011.01.001
- [12] L. Le Van-Jodin, F. Ducroquet, F. Sabary, I. Chevalier, *Solid State Ion.*, **253**, 151 (2013). DOI: 10.1016/j.ssi.2013.09.031
- [13] F. Muñoz, A. Durán, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel, A.C.M. Rodrigues, *Solid State Ion.*, **179**, 574 (2008). DOI: 10.1016/j.ssi.2008.04.004
- [14] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, *Solid State Ion.*, **206**, 72 (2012). DOI: 10.1016/j.ssi.2011.11.009
- [15] Y. Su, J. Falgenhauer, A. Polity, T. Leichtweiß, A. Kronenberger, J. Obel, S. Zhou, D. Schlettwein, J. Janek, B.K. Meyer, *Solid State Ion.*, **282**, 63 (2015). DOI: 10.1016/j.ssi.2015.09.022
- [16] A. López-Grande, G.C. Mather, F. Muñoz, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 12282 (2023). DOI: 10.1039/D3TA00724C
- [17] А.С. Рудый, М.В. Лебедев, А.В. Новожилова, *ФТТ*, **65** (9), 1527 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56248.47 [A.S. Rudy, M.V. Lebedev, A.V. Novozhilova, *Phys. Solid State*, **65**, 1465 (2023)].
- [18] А.С. Рудый, М.Е. Лебедев, А.А. Мироненко, Л.А. Мазалецкий, В.В. Наумова, А.В. Новожилова, И.С. Федоров, А.Б. Чурилов, *Микроэлектроника*, **49** (5), 366 (2020). DOI: 10.31857/S0544126920040092 [A.S. Rudyi, M.E. Lebedev, A.A. Mironenko, L.A. Mazaletskii, V.V. Naumov, A.V. Novozhilova, I.S. Fedorov, A.B. Churilov, *Russ. Microelectron.*, **49**, 345 (2020). DOI: 10.1134/S1063739720040095].
- [19] K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941). DOI: 10.1063/1.1750906
- [20] A. Rudy, A. Mironenko, V. Naumov, A. Novozhilova, A. Skundin, I. Fedorov, *Batteries*, **7** (2), 21 (2021). DOI: 10.3390/batteries7020021
- [21] С.В. Васильев, М.Е. Лебедев, Л.А. Мазалецкий, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.В. Новожилова, А.С. Рудый, И.С. Федоров, *Микроэлектроника*, **46** (6), 462 (2017). DOI: 10.7868/S0544126917060084 [S.V. Vasilev, M.E. Lebedev, L.A. Mazaletskii, A.V. Metlitskaya, A.A. Mironenko, V.V. Naumov, A.V. Novozhilova, A.S. Rudyi, I.S. Fedorov, *Russ. Microelectron.*, **46**, 424 (2017). DOI: 10.1134/S1063739717060099].