

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА LiPON

© 2020 г. А. С. Рудый^{a, *}, М. Е. Лебедев^b, А. А. Мироненко^a, Л. А. Мазалецкий^b,
В. В. Наумов^a, А. В. Новожилова^{b, **}, И. С. Федоров^b, А. Б. Чурилов^a

^aЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
ул. Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия

^bЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль, 150003 Россия

*E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

**E-mail: alena.novozhilova.2014@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.

После доработки 30.01.2020 г.

Принята к публикации 13.02.2020 г.

Представлены результаты исследования механизма релаксации поляризации твердого электролита LiPON методом разряда через внешнюю нагрузку. Тестовые ячейки, выполненные в виде капсулированных многослойных структур SiO_2/Pt (100 нм)/LiPON (1000 нм)/Pt (100 нм)/Ti (10 нм)/ SiO_2/Si и предварительно исследованные стандартными методами, испытывались на специальном стенде для измерения разрядных характеристик. Суть метода состоит в зарядке тестовой ячейки от высокостабильного источника напряжения до насыщения с последующим быстрым переключением на прецизионное сопротивление и регистрацией падения напряжения. Измерения проводились в диапазоне нагрузок от 0.1 МОм до 10 Ом и в интервале температур -50 до 25°C . Предложена эквивалентная электрическая схема тестовой ячейки, для которой построена математическая модель процесса разряда. В рамках предложенной модели особенности экспериментальных кривых объясняются процессами окислительно-восстановительных реакций ионов лития на поверхности электродов и генерацией неравновесных носителей заряда в объеме при заряде и разряде тестовой ячейки.

DOI: 10.31857/S0544126920040092

ВВЕДЕНИЕ

Современные литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) находят применение в самых разнообразных устройствах: от портативной электроники до электромобилей и энергетических систем. При этом основная масса ЛИА изготавливается по так называемой толстопленочной или намазной технологии. Там, где использование толстопленочных ЛИА невозможно из-за их габаритов, альтернативой служат твердотельные ЛИА (в англоязычной литературе all solid-state lithium-ion battery), которые изготавливаются по тонкопленочной технологии. В большинстве электрохимических систем полностью твердотельных ЛИА в качестве электролита используется фосфор-оксинитрид лития (LiPON), полученный более 20 лет назад в Oak Ridge National Laboratory [1, 2]. Этот материал по-прежнему остается востребованным благодаря следующим характеристикам:

— ионная проводимость при 25°C составляет 2×10^{-6} См/см;

— число переноса по электронам $t_e < 10^{-8}$;
— потенциальное окно 0 – 5.5 В.

Относительно низкая (в сравнении с жидкими электролитами) ионная проводимость LiPON компенсируется тем, что толщина электролита в тонкопленочном варианте ЛИА не превышает 1 мкм.

Обычно LiPON наносится на один из электродов ЛИА в виде тонкой пленки магнетронным распылением ортофосфата лития (Li_3PO_4) в разреженной атмосфере азота. Основная часть публикаций на эту тему содержит очень краткое описание технологии нанесения, позволяющей получить требуемые значения ионной проводимости пленок LiPON. При изготовлении тестовых ячеек были использованы режимы, описанные в работах [3–12], которые были адаптированы под используемое оборудование. Готовые ячейки исследовались стандартными методами [13], в том числе методами электрохимической импеданс-спектроскопии (ЭИС) и циклической вольтамперометрии (ЦВА). На графиках ЦВА в области низких частот

Таблица 1. Режимы нанесения структур Pt/LiPON/Pt

Материал	Газ	Проток, асмт	Давление, мбар	Мощность, Вт	Смещение, В	Отпыл, мин	Время
Ti	Ar	20	2×10^{-3}	300	0	3	30 с
Pt	Ar	20	2×10^{-3}	200	0	3	5 мин 45 с
LiPON	N ₂	18.5	2×10^{-3}	150		5	1 ч 20 мин
Pt	Ar	20	2×10^{-3}	200	0	3	5 мин 45 с

наблюдалось скачкообразное изменение тока, а в спектрах ЭИС — хаотическое изменение импеданса. Для изучения природы наблюдаемых скачков и механизмов поляризации LiPON была изготовлена новая серия более совершенных тестовых ячеек и разработана математическая модель релаксации поляризации посредством разряда через постоянную нагрузку. Исследование динамики процессов поляризации и релаксации проводилось на быстродействующем оборудовании в диапазоне температур от -50°C до 25°C . Проводимость LiPON и темп генерации и захвата носителей заряда определялись. Проводимость LiPON и темп генерации и рекомбинации носителей заряда определялись путем подгонки решений начальной задачи к экспериментальным результатам методом Левенберга—Марквардта.

1. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТЕСТОВЫХ ЯЧЕЕК

Экспериментальные образцы изготавливались на установке магнетронного распыления SCR-651 “Tetra”. До нанесения функциональных слоев вакуумная камера откачивалась до давления не более 5×10^{-7} мбар. Слои наносились через наклад-

ные маски. Режимы нанесения многослойной структуры приведены в табл. 1.

Тестовые ячейки (рис. 1) были изготовлены в виде многослойной структуры SiO₂/Pt (100 нм)/LiPON (1000 нм)/Pt (100 нм)/Ti (10 нм)/SiO₂/Si, где последовательность слоев в строке соответствует направлению “сверху-вниз”. Далее эта структура будет обозначаться как Pt/LiPON/Pt. Платиновые контакты были выполнены в виде перекрывающихся областей прямоугольной формы. Площадь перекрытия контактов составляла $8 \times 8 \text{ мм}^2$. Чтобы исключить токи утечки по внешним цепям вся структура закрывалась слоем диоксида кремния, но при этом над частью платинового токоотвода были оставлены окна, к которым присоединялись контакты из медной фольги.

Морфология, элементный и фазовый состав пленок LiPON контролировались методами электронной сканирующей микроскопии (Supra 40), энергодисперсионного анализа (INCAx-act) и рентгеновской дифрактометрии. Две типичные дифрактограммы, полученные на рентгеновском дифрактометре ARL X’tra, показаны на рис. 2. Дифрактограммы содержат малое количе-

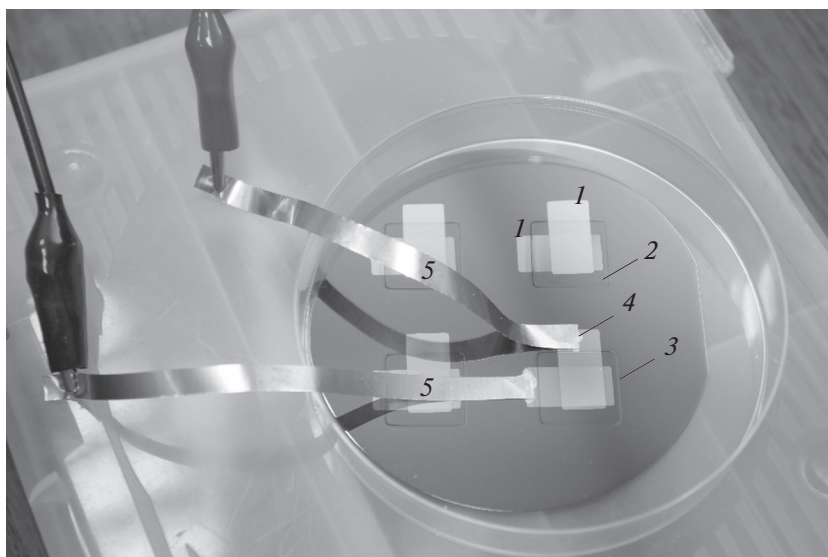


Рис. 1. Экспериментальные образцы Pt/LiPON/Pt на кремниевой пластине: 1 — платиновые электроды; 2 — пленка LiPON толщиной 1 мкм; 3 — двуокись кремния; 4 — токопроводящий клей; 5 — выводы из медной фольги.

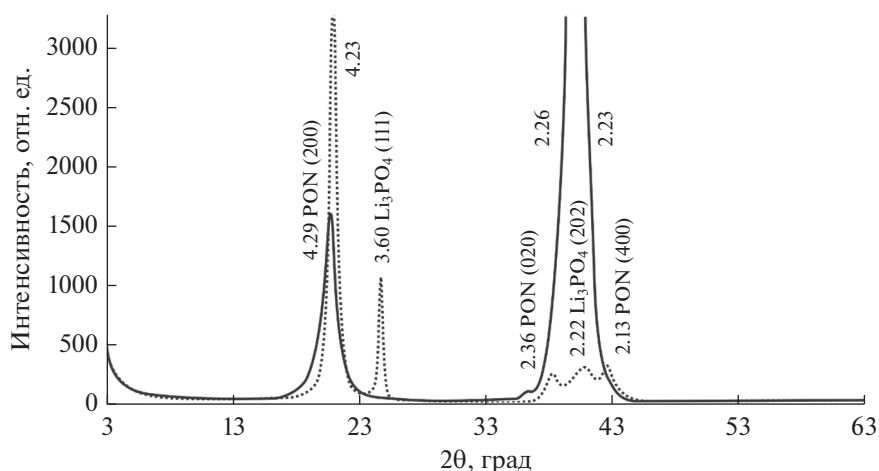


Рис. 2. Дифрактограммы текстурированных образцов LiPON/SiO₂/Si (ARL X'tra, $U = 30$ кВ, $I = 30$ мА, Cu – K_{α}). Пики кремния не показаны.

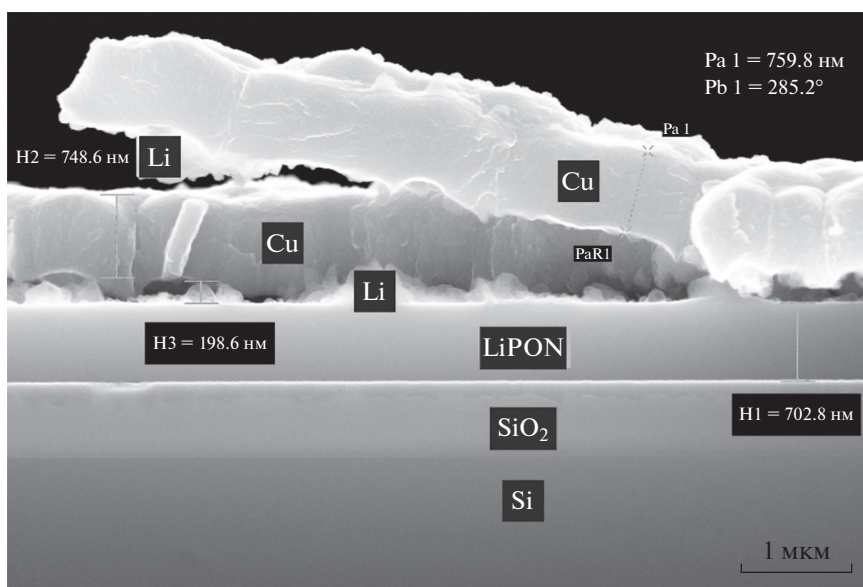


Рис. 3. Скол свидетеля Cu/LiPON/SiO₂/Si. Структура закрыта пленкой меди, предохраняющей LiPON от воздействия атмосферы и препятствующей выходу лития на поверхность.

ство пиков, что указывает не только на наличие кристаллитов, но и на их преимущественную ориентацию. Размеры кристаллитов, определенные методом Шерера, варьируют от 10 до 20 нм. Таким образом, либо пленки LiPON действительно поликристаллические, либо наблюдаемые пики принадлежат кристаллическим включениям в аморфной матрице. Во всяком случае, методом СЭМ кристаллическая структура не обнаруживается (см., например, скол так называемого свидетеля, представленный на рис. 3).

Согласно данным элементного анализа содержание азота в пленках составляет 7 ат. %.

Измерение сопротивления пленок, нанесенных на кремниевые и ситалловые свидетели, стандартным четырехзондовым методом, показало, что электронная проводимость у пленок отсутствует.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ионная проводимость LiPON исследовалась методом зарядки-разрядки образца через прецизионные сопротивления различного номинала. Измерения проводились на стенде, схема которого показана на рис. 4 и проходили в два этапа. На

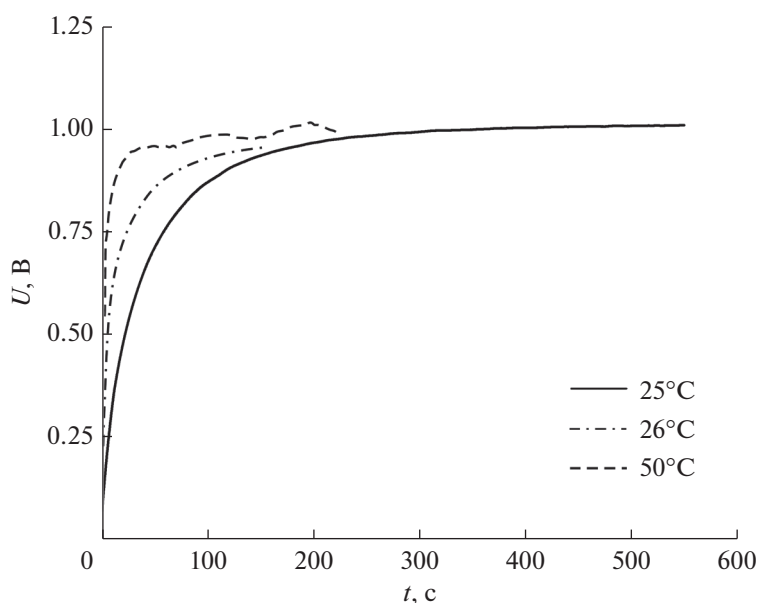


Рис. 5. Временная зависимость напряжения на структуре Pt/LiPON/Pt в режиме зарядки в диапазоне температур от -50 до 25°C . Различия в кривых объясняются тем, что при комнатных температурах основной вклад в поляризацию дает ионно-релаксационная поляризация (перенос заряда), а при низких температурах — изменение дипольного момента локализованных пар $\text{Li}^{+}-\text{O}^{-}$.

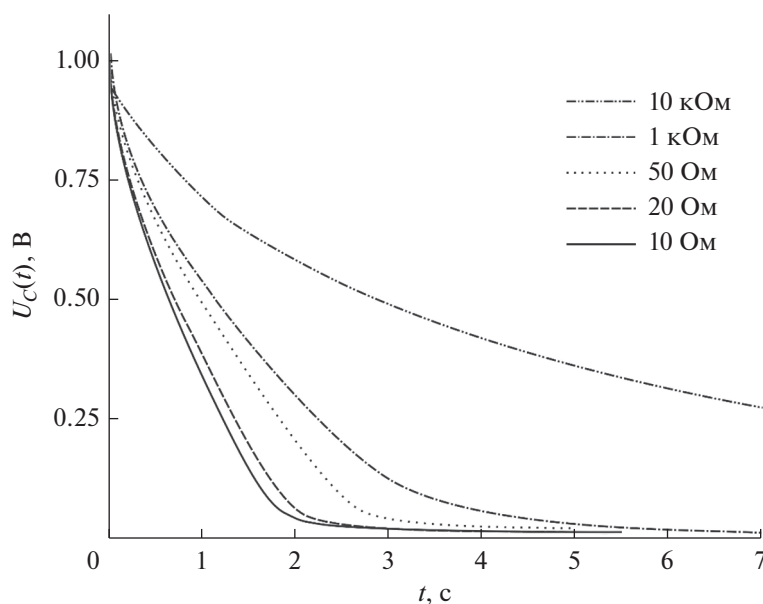


Рис. 6. Зависимость от времени падения напряжения на сопротивлениях нагрузки 10, 1 кОм, 50, 20 и 10 Ом.

рис. 1, была закреплена на массивном металлическом охлаждаемом столике камеры теплопроводящей пастой. Выравнивание температуры по поверхности образца обеспечивалось высокой теплопроводностью кремния и хорошим тепловым контактом испытательной ячейки Pt/LiPON/Pt с кремниевой пластиной. Температура пластины

измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Вид разрядных кривых для низких температур и сопротивления нагрузки 10 кОм показан на рис. 7.

Импеданс исследуемых образцов измерялся потенциостатом Р-40Х с модулем измерения импеданса FRA-24М в диапазоне частот $1-10^6$ Гц. Результаты измерений представлены на рис. 8.

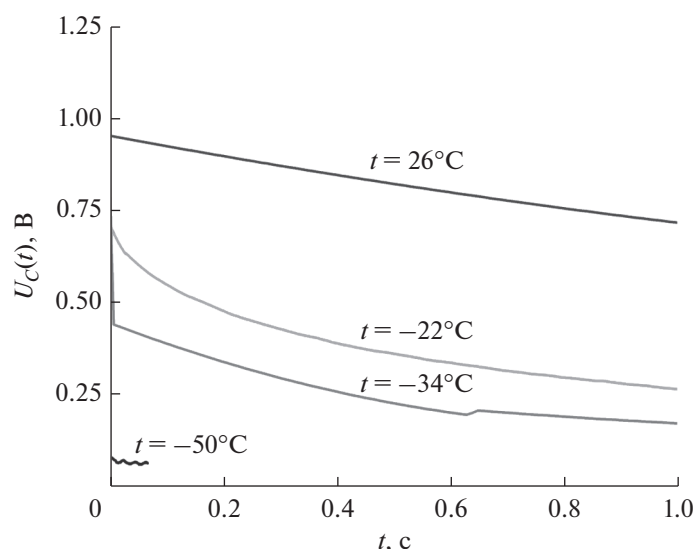


Рис. 7. Зависимость от времени падения напряжения на сопротивлении нагрузки 10 кОм при различных температурах.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для интерпретации результатов измерений была предложена эквивалентная схема структуры Pt/LiPON/Pt, приведенная на рис. 4. В левой части рисунка изображена схема поляризации образца, построенная на основании следующих литературных данных. В структуре Li_3PO_4 (см., например, [12]) ионы лития связаны с так называемым не мостиковым кислородом. В LiPON, где мостиковый кислород частично замещен азотом, связь лития с кислородом ослабевает, а энергия активации лития снижается до уровня $0.4 \text{ эВ} \leq E_A \leq 0.7 \text{ эВ}$ [14]. При комнатной температуре часть ионов лития активируется и переходит в междоузлия, образуя катионные вакансии.

Катионные вакансии, заряд которых определяется ионами O^- , и ионы лития могут рассматриваться как точечные дефекты Френкеля. Основными аргументами в пользу такого подхода служат малый радиус иона лития, слабая ионная связь $\text{O}^- - \text{Li}^+$ и наличие наноразмерных пустот, образующихся при магнетронном нанесении пленки. Все эти факторы способствуют образованию дефектов Френкеля. Подтверждением справедливости такого подхода может служить самопроизвольный выход лития на поверхность LiPON, наблюдавшийся в работе [15].

Равновесная концентрация дефектов по Френкелю определяется соотношением $n = \sqrt{NN'} \exp(-E_A/k_B T)$, где N и N' — концентрация узлов и междоузельных положений, соответственно. Ввиду того, что для всех серий образцов, хотя и в разной степени, наблюдался выход лития на поверхность, правильнее было бы говорить о

дефектах по Шоттки. Но при размерах кристаллитов 10–20 нм, нет никакой принципиальной разницы между этими двумя типами дефектов.

При плотности пленки LiPON $1.9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [12], концентрацию лития можно оценить как 10^{22} см^{-3} . Из этой оценки следует, что в зависимости от структуры пленки и содержания азота в ней равновесная концентрация дефектов Френкеля при комнатной температуре варьируется от $\sqrt{N'/N} \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при $E_A = 0.7 \text{ эВ}$ до $\sqrt{N'/N} \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при $E_A = 0.4 \text{ эВ}$.

Далее предполагается, что подвижность ионов лития значительно превышает подвижность катионных вакансий. Поэтому при наложении электрического поля к катоду дрейфует только литий. При этом градиент концентрации малоподвижных катионных вакансий образуется как результат различия темпов генерации и захвата ионов лития вакансиями.

Поляризацию электролита иллюстрирует вставка на рис. 4 и соответствующая эквивалентная схема. Согласно эквивалентной схеме, поляризованный образец представляет собой два индукционно связанных электрических слоя, соединенных сопротивлением R_{in} . В сильно поляризованном твердом электролите эти слои имеют не электрохимическую природу, а являются именно индукционно-связанными слоями. Тем не менее, их строение сходно со строением двойного электрического слоя. Ионы лития и катионные вакансии вблизи платиновых электродов и в объеме также образуют плотные и диффузионные слои, аналогичные слоям Гельмгольца и Гуи в жидком электролите. Поэтому далее для удобства используется термин “двойной электрический слой” или ДЭС, который

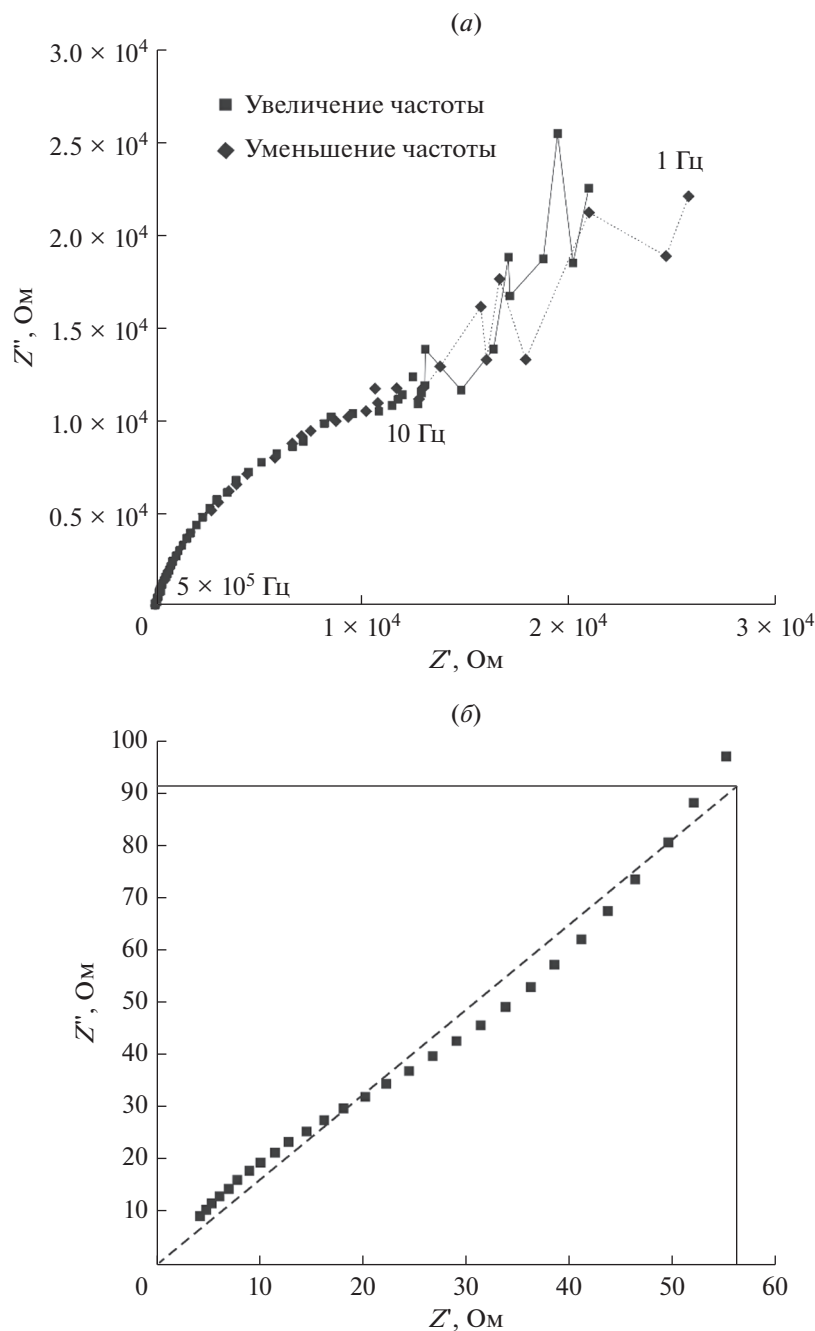


Рис. 8. Диаграмма Найквиста структуры Pt/LiPON/Pt: *a* – во всем диапазоне частот от 1 до 10^6 Гц. В диапазоне низких частот наблюдается разброс значений импеданса; *б* – в диапазоне высоких частот.

относится только к плотной компоненте вблизи электродов, аналогичной слою Гельмгольца.

В процессе зарядки тестовой ячейки (рис. 5), напряжение на платиновых обкладках стремится к предельному значению $U_C(t) \rightarrow 1.02$ В. Это ниже напряжения 1.07 В, которое должно устанавливаться в узле делителя, образованного сопро-

тивлением R_0 и внутренним сопротивлением осциллографа R_{osc} при отсутствии утечек. Поэтому далее предполагается, что в образце имеется утечка, обусловленная восстановлением ионов лития на отрицательном электроде и образованием слоя нейтральных атомов лития. Рост концентрации нейтрального лития в при катодной области приводит к его диффузии в область анода, где проис-

ходит окисление (ионизация) лития, после чего под действием электрического поля ионы вновь дрейфуют в сторону катода и процесс повторяется. На эквивалентной схеме на рис. 4 внутренние утечки учитываются введением замкнутой петли, образованной сопротивлением R_{jk} и элементом Варбурга W . Простые расчеты показывают, что

сила тока I_{jk} , эквивалентная утечке через сопротивление R_{jk} , составляет $0.58 \times 10^{-6} A$, а сопротивление утечки $R_{jk} = 1.76 M\Omega$.

Полный электронный заряд Q на обкладках структуры Pt/LiPON/Pt может быть вычислен как

$$Q = \int_0^T \frac{U_0 - U_c(t)}{R_0} dt - \int_0^T \frac{U_c(t)}{R_{osc}} dt = \frac{U_0}{R_0} T - \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_{osc}} \right) S, \quad (1)$$

где $S \equiv \int_0^T U_c(t) dt$ – площадь под кривой на рис. 5, соответствующей температуре $25^\circ C$, T – время заряда структуры. При напряжении $U_0 = 1.18 V$, $S = 506 V \cdot c$ формула (1) дает следующие значения заряда и емкости: $Q = 9.26 \times 10^{-4} Кл$, $C = 9.08 \times 10^{-4} Ф$.

Здесь необходимо отметить, что в соответствии с моделью Гельмгольца емкость двойного электрического слоя $C_{DEL} = \epsilon_0 S/d$ при диаметре иона лития $d = 1.56 \times 10^{-10} м$ должна составлять $C_{DEL} = 3.63 \times 10^{-6} Ф$. Это значение в 250 раз меньше полученного выше. Этот результат объясняется тем, что электрическое поле зарядов на обкладках Pt проникает внутрь образца за пределы слоя Гельмгольца, поляризуя весь объем LiPON как посредством переноса ионов, так и увеличения дипольного момента локализованных пар $Li^+ - O^-$. Таким образом, оценочное значение относительной диэлектрической проницаемости LiPON составляет $\epsilon_r \approx 250$.

Максимальное значение заряда $Q = 9.26 \times 10^{-4} Кл$ позволяет оценить количество носителей заряда как $N_{Li^+} = 5.8 \times 10^{15}$, а их концентрацию как $n_{Li^+} = 9.06 \times 10^{19} см^{-3}$. Последнее значение на четыре порядка превышает сделанную выше оценку концентрации дефектов по Френкелю, что объясняется активацией неравновесных ионов лития при зарядке. В результате дрейфа Li^+ , вблизи анода образуется обедненный слой, нарушающий равновесие процессов генерации и рекомбинации ионов лития и катионных вакансий, что приводит к появлению неравновесных ионов лития. По мере понижения концентрации лития при анодной области идет его высвобождение с более глубоких энергетических уровней. В этом случае время сбора ионов при катодной области существенно возрастает, что объясняет экспоненциальный вид кривых на рис. 5, которые в противном случае имели бы форму ступеньки.

Формула плоского конденсатора, если ее записать в виде $U/d = q_{Li^+} N / \epsilon_0 S$, и принять во внимание, что S/N – площадь катода, приходящаяся на один ион лития, позволяет найти концентрацию лития на катоде. Для этого, с помощью очевидного соотношения $S/N = \ell^2$ можно выразить ℓ из предыдущего выражения как $\ell = \sqrt{q_{Li^+} d / U \epsilon_0}$. Тогда концентрация лития на катоде, вычисляемая как $n = \ell^{-3}$, оказывается равной $n = 2.18 \times 10^{20} см^{-3}$. Зная ток утечки I_{jk} и коэффициент диффузии D , можно вычислить встречный диффузионный поток, найти градиент концентрации нейтрального лития, и, наконец, его концентрацию на катоде. Для $D \sim 10^{-11} см^2 с^{-1}$ [11] концентрация нейтрального лития составляет $\sim 10^{19} см^{-3}$, т.е. порядка 10% от концентрации ионов лития на катоде. Это означает, что темп восстановления лития на катоде должен быть достаточно высоким.

Низкотемпературные зарядные кривые (рис. 5) существенно отличаются от кривых зарядки при комнатной температуре. С понижением температуры поляризация тестовой ячейки уменьшается благодаря снижению концентрации свободных ионов лития и их замораживанию на глубоких энергетических уровнях. В соответствии с теорией Френкеля при температурах $-22^\circ C$, $-34^\circ C$ и $-50^\circ C$ концентрация ионов должна составлять соответственно 4.9%, 1.9% и 0.48% от концентрации при температуре $26^\circ C$. При этом скорость зарядки возрастает, так как с понижением температуры растет вклад в поляризацию локализованных дипольных моментов. За резким смещением связанных зарядов при наложении электрического поля следует медленное вытягивание ионов Li^+ из объема к катоду. Еще более отчетливо этот механизм просматривается на разрядных кривых, приведенных на рис. 7, где обратные процессы идут в той же последовательности. Сначала наблюдается быстрый спад поляризации за счет уменьшения дипольного момента связанных пар, а затем медленное перераспределение заряда по объему. При температуре $-50^\circ C$ наблюдаются ступенчатая

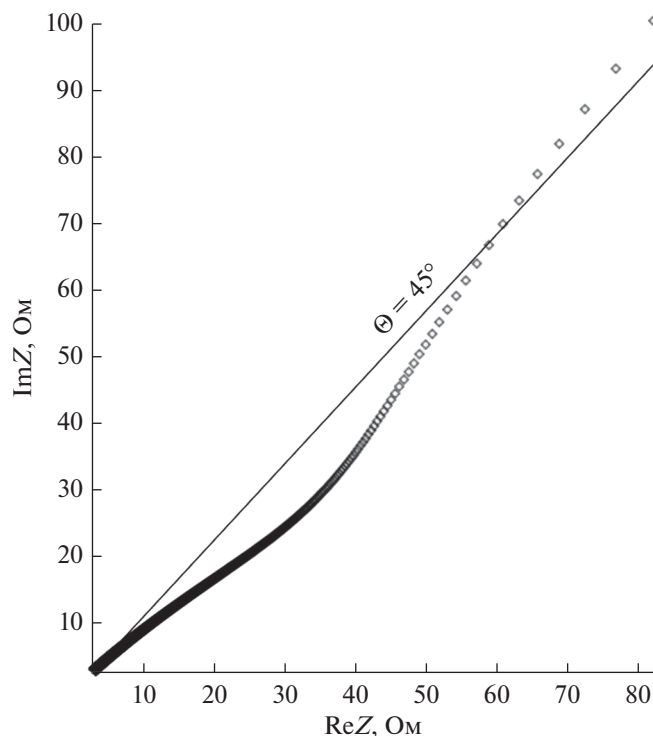


Рис. 9. Высокочастотная ветвь диаграммы Найквиста, рассчитанной для эквивалентной схемы на рис. 4.

релаксация поляризации, которая из-за дифференцирующих свойств самой системы выглядит как хаотическая осцилляция. К сожалению, из-за резко ухудшающегося соотношения сигнал/шум проследить до конца этот процесс не удастся.

Приведенные на рис. 8 диаграммы Найквиста имеют две особенности в области низких и высоких частот. Если не учитывать элемент Варбурга, то диаграмма Найквиста для приведенной на рис. 4 эквивалентной схемы имеет вид дуги, начинающейся в точке R_k при $\omega = 0$ и пересекающей ось Z' в точке R_{in} при $\omega = 1/\sqrt{LC}$, где L — малая индуктивность, учитывающая инерциальные свойства ионов. Индуктивностью L можно попросту пренебречь, но в этом случае дуга не пересекает вещественной оси, бесконечно приближаясь к ней при $\omega \rightarrow \infty$. С учетом L , но без учета диффузии, дуга пересекает ось Z' в точке R_{in} под прямым углом, тогда как кривая на рис. 8б при $\omega \rightarrow \infty$ стремится к нулю под углом приблизительно 58° . Это возможно лишь при наличии в системе элемента постоянной фазы (CPE).

На рис. 9 приведена диаграмма Найквиста, построенная для эквивалентной схемы (рис. 4) для следующих значений ее элементов $R_{in} = 160 \text{ Ohm}$, $R_k = 1.76 \times 10^6 \text{ Ohm}$, $C_{EDL} = 3.6 \times 10^{-6} \text{ F}$, $A_w = 2.5 \times 10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{s}^{-1/2}$, где $A_w = U_0/\sqrt{2DSqn_{Li^+}}$ — амплитуда Варбурга. Амплитуда Варбурга выбиралась

таким образом, чтобы годограф импеданса стремился к нулю, сохраняя особенности экспериментальной кривой, показанной на рис. 8. Значение A_w при $D \sim 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ [11], $U_0 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ В}$ и $S = 6.4 \times 10^{-5} \text{ м}^2$ позволяет оценить концентрацию ионов, дающих вклад в импеданс при высоких частотах, как $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это означает, что неравновесные ионы вносят значительный вклад в вынужденные колебания носителей заряда.

Вторая особенность диаграммы Найквиста состоит в разбросе экспериментальных точек в области низких частот. Скачки импеданса связаны с методикой измерений, используемой в импеданс-спектрометре. При измерении импеданса значение тока поддерживается постоянным и равным 0.1 мА. При $\text{Re } Z > 4 \times 10^4 \text{ Ohm}$ напряжение на обкладках тестовой структуры приближается к верхней границе потенциального окна LiPON 0–5.5 В, вблизи которой перераспределение заряда в объеме имеет ярко выраженный скачкообразный характер. Скачки поляризации обусловлены стохастической генерацией и комбинацией неравновесных ионов лития и катионных вакансий. Это приводит к непредсказуемому изменению амплитуды и фазы значений тока и импеданса, размывающих низкочастотную часть дуги. Такие же хаотические колебания на-

блюдались при высоких скоростях развертки напряжения во время измерений методом ЦВА.

Изложенные выше экспериментальные данные и их качественная интерпретация были учтены при разработке математической модели процессов поляризации и релаксации заряда в LiPON, объясняющей особенности разрядных кривых на рис. 6.

4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАЗРЯДА

4.1. Постановка начальной задачи

Динамика разряда может быть описана с помощью обыкновенного дифференциального уравнения, полученного из уравнения баланса заряда и второго закона Кирхгофа

$$I(R_{in} + R_{ld}) + 2 \frac{Q_C}{C_{EDL}} = 0, \quad (2)$$

где Q_C — заряд двойного электрического слоя, I — ток в цепи. Сопротивление утечки не учитывается, т. к. $R_{lk} \ll R_{in}$. Здесь необходимо уточнить, что использование алгебраических и обыкновенных дифференциальных уравнений подразумевает переход от модели с распределенными параметрами (вставка слева на рис. 4) к модели с сосредоточенными параметрами (эквивалентная схема на рис. 4). Следовательно, вся распределенная емкость структуры Pt/LiPON/Pt в рамках эквивалентной схемы будет сконцентрирована в “конденсаторах” C_{EDL} . Тогда в соответствии с формулой для последовательного соединения конденсаторов имеем $C = C_{EDL}/2$, где C — емкость структуры Pt/LiPON/Pt.

Ток в уравнении (2) можно выразить из уравнения баланса заряда конденсатора C_{EDL}

$$\frac{dQ_C}{dt} = I(t) - \frac{Q_C}{\tau_R(t)} + G(t), \quad (3)$$

где $G(t)$ — скорость генерации неравновесных носителей заряда, $Q_C/\tau_R(t)$ — темп релаксации заряда за счет восстановительных реакций в прикатодной области, записанный в приближении времени релаксации. В уравнении (3) учтено, что знак (направление) тока определяется процессами в цепи, т.е. при разряде конденсатора $I(t) < 0$ и наоборот.

Выражая ток из соотношения (3)

$$I = \frac{dQ_C}{dt} + \frac{Q_C}{\tau_R(t)} - G(t) \quad (4)$$

и подставляя (4) в уравнение (2), получим

$$\frac{dQ_C}{dt} + \frac{Q_C}{\tau_R(t)} + \frac{Q_C}{(R_{in} + R_{ld})C} = G(t) \quad (5)$$

или

$$\frac{dQ_C}{dt} + \left(\frac{1}{\tau_R(t)} + \frac{1}{\tau_D} \right) Q_C = G(t), \quad (6)$$

где $\tau_D = (R_{in} + R_{ld})C$ — время релаксации заряда за счет процессов переноса.

Уравнение (6) дополним начальным условием

$$-I(t)R_{ld}|_{t=0} = U_C. \quad (7)$$

Поскольку $\tau_R(t)$ — неизвестная функция времени, в первом приближении ее можно разложить в ряд Маклорена, ограничившись линейным членом $\tau_R(t) \approx \tau_0 + \alpha t$. Тогда уравнение (6) примет вид:

$$\frac{dQ_C}{dt} + \left(\frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_0 + \alpha t} \right) Q_C = G(t). \quad (8)$$

Общее решение уравнения (8) имеет вид

$$Q_C = e^{-\frac{t}{\tau_D} \left(1 + \frac{\alpha t}{\tau_0} \right)^{\frac{1}{\alpha}}} \left[\int G(t) e^{\frac{t}{\tau_D} \left(1 + \frac{\alpha t}{\tau_0} \right)^{\frac{1}{\alpha}}} dt + C_1 \right]. \quad (9)$$

Приведение (9) к явной зависимости $Q_C(t)$, описывающей динамику разряда в широком диапазоне нагрузок, представляет определенные трудности, поэтому далее рассматриваются два предельных случая $G = 0$ и $\tau_0 \gg \tau_D$.

Разряд через большое сопротивление

При разряде через большие сопротивления нагрузки, когда $R_{ld} \gg R_{in}$, токи разряда малы и, соответственно, мала скорость изменения концентрации носителей заряда за счет их переноса. В этом

случае существенный вклад в процесс релаксации заряда дает ток утечки, определяемый темпом восстановительных реакций лития на катоде. С другой стороны, в квазиравновесной системе темп генерации неравновесных носителей заряда будет мал по сравнению с током утечки и им можно пренебречь, положив в уравнении (9) $G = 0$. Тогда решение (9) примет вид

$$Q_C = C_1 e^{-\frac{t}{\tau_D} \left(1 + \frac{\alpha t}{\tau_0} \right)^{\frac{1}{\alpha}}}. \quad (10)$$

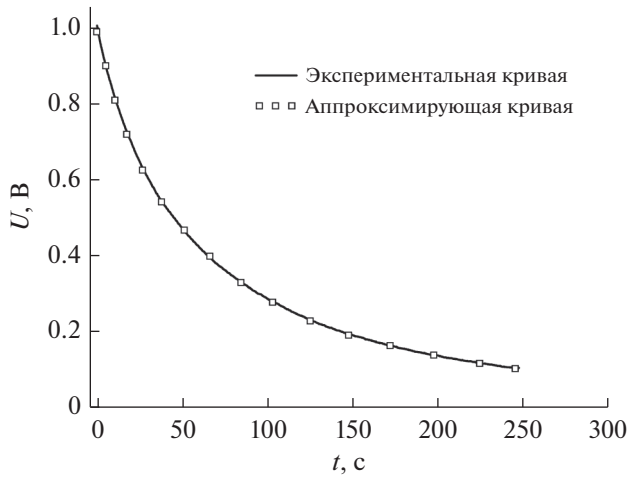


Рис. 10. Зависимость от времени напряжения на сопротивлении нагрузки 1 МОм. Сплошная линия — экспериментальная кривая, квадраты — теоретическая зависимость (13).

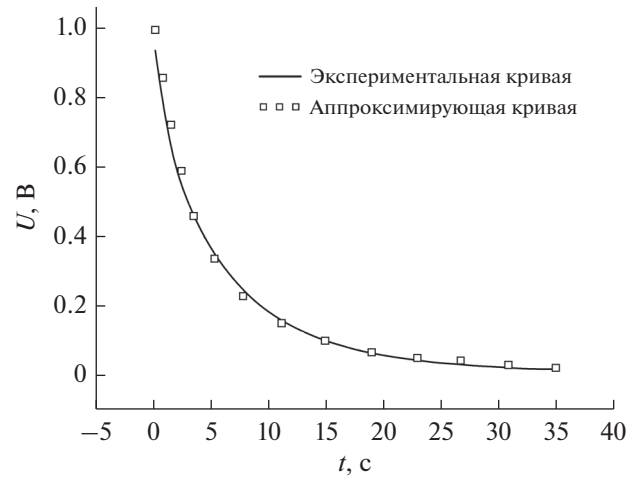


Рис. 11. Зависимость напряжения от времени на сопротивлении нагрузки 10 кОм. Сплошная линия — экспериментальная кривая, квадраты — теоретическая зависимость (13).

Далее из соотношения (10) можно выразить dQ_C/dt и $Q_C/\tau_R(t)$, и, подставив полученные выражения в уравнение (4), найти выражение для полного тока

$$I(t) = -C_1 \frac{\tau_0^{1/\alpha}}{\tau_D} (\tau_0 + \alpha t)^{-\frac{1}{\alpha}} e^{-\frac{t}{\tau_D}}. \quad (11)$$

Постоянная интегрирования, определенная из начального условия (7) имеет вид

$$C_1 = \frac{U_0}{R_{ld}} \tau_D. \quad (12)$$

Подстановка (12) в (11) дает окончательный вид решения начальной задачи (6), (7) и позволяет найти зависимость падения напряжения на нагрузке R_{ld} от времени

$$I(t)R_{ld} = U_0 \left(1 + \frac{\alpha t}{\tau_0}\right)^{-\frac{1}{\alpha}} e^{-\frac{t}{\tau_D}}. \quad (13)$$

Полученное выражение хорошо аппроксимирует кривые разряда через большие сопротивления нагрузки. Качество аппроксимации иллюстрируют рис. 10, 11.

Небольшие отклонения расчетной кривой от экспериментальной (рис. 11) становятся более выраженными при дальнейшем уменьшении сопротивления нагрузки, когда условие $G = 0$ перестает выполняться. Параметры аппроксимации для обеих кривых приведены в табл. 2.

Разряд через малое сопротивление

Изменение вида разрядных кривых при уменьшении сопротивления от 10 кОм до 10 Ом иллю-

стрирует рис. 6. Основное отличие кривых на рис. 6 от разрядных кривых, приведенных на рис. 7, 8, состоит в появлении линейного участка. Такая зависимость напряжения от времени возможна только при наличии линейного по t члена в правой части уравнения (3). Он появляется естественным образом, если в уравнении (9) разложить темп генерации в ряд, ограничившись линейным членом $G(t) \approx g_0 - \beta t$, где $\beta > 0$.

При большой скорости разряда темп восстановления лития, ввиду быстрого снижения концентрации ионов лития в прикатодной области, будет мал и им можно пренебречь, положив $\tau_0 \gg \tau_D$. Для этого сначала пренебрежем зависимостью $\tau(t)$, положив $\alpha = 0$, найдем решение уравнения (9), а затем исследуем влияние отношения параметров $\tau_D/\tau_0 \ll 1$ на вид полученного решения.

При $\alpha \rightarrow 0$ имеем $\lim_{\alpha \rightarrow 0} (1 + \alpha t/\tau_0)^{\pm 1/\alpha} = e^{\pm x}$, а решение (9) принимает вид

$$Q_C = e^{-t/\tau} \left[\int (g_0 - \beta t) e^{-t/\tau} dt + C_1 \right], \quad (14)$$

Таблица 2. Численные значения параметров выражения (13), аппроксимирующего кривую разряда через большие сопротивления нагрузки

R_{ld} , МОм	1	0.1
U_0 , В	1.02	1.02
τ_0 , с	51.34	110.2
α	1.056	3.1
τ_D , с	456	5.4

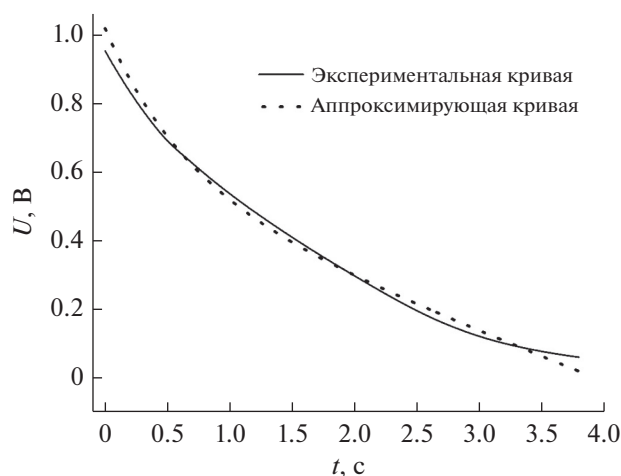


Рис. 12. Зависимость от времени напряжения на сопротивлении нагрузки 1 кОм.

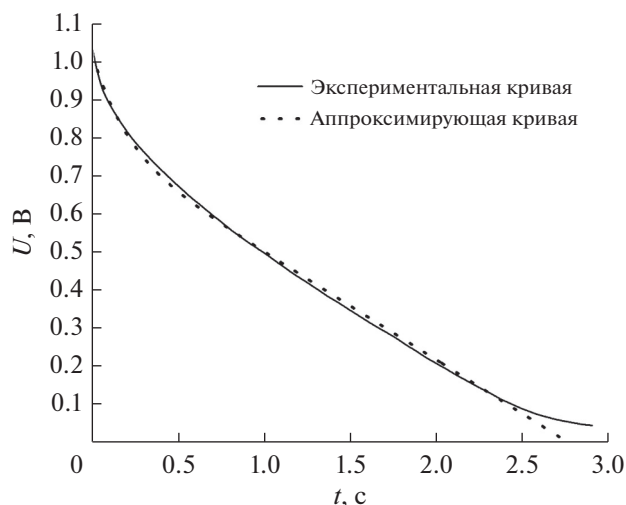


Рис. 13. Зависимость от времени напряжения на сопротивлении нагрузки 50 Ом.

где $\tau = \frac{\tau_D \tau_0}{\tau_0 + \tau_D}$.

Интегрируя (14), находим

$$Q_C = g_0 \tau - \beta \tau (t - \tau) + C_1 e^{-t/\tau}. \quad (15)$$

Отметим, что это решение справедливо только для временного интервала $[0, g_0/\beta]$.

Следуя изложенному выше алгоритму (уравнения (10)–(13)), получим окончательный вид решения задачи (6), (7) для случая разряда через малое сопротивление.

$$U_C(t) = \left(U_0 - \frac{R_{ld} g_0}{1 + \tau_D/\tau_0} - R_{ld} \beta \tau \frac{1 - \tau_D/\tau_0}{1 + \tau_D/\tau_0} \right) e^{-t/\tau} + \frac{R_{ld}}{1 + \tau_D/\tau_0} (g_0 - \beta t) + R_{ld} \beta \tau \frac{1 - \tau_D/\tau_0}{1 + \tau_D/\tau_0}. \quad (16)$$

С учетом условия $\tau_D/\tau_0 \ll 1$ соотношение (16) преобразуется в выражение

$$U_C(t) = [U_0 - R_{ld}(g_0 + \beta \tau)] e^{-t/\tau} + R_{ld}(g_0 - \beta \tau) H(g_0 - \beta \tau) + R_{ld} \beta \tau, \quad (17)$$

в котором остаются только три подгоночных параметра g_0 , β , τ . Здесь для распространения решения (17) на всю область независимой переменной включена функция Хевисайда $H(g_0 - \beta t)$.

Качество аппроксимации экспериментальных кривых (рис. 6) соотношением (17) иллюстрируют кривые на рис. 12–14. Как видно на графиках, формула (17) работает тем лучше, чем меньше сопротивление нагрузки. Численные значения параметров соотношения (17), полученные с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта, приведены в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 значения τ , C , R_{ld} и соотношение $\tau \approx \tau_D$ позволяют рассчитать внутреннее сопротивление как $R_{in} = \tau_D/C - R_{ld}$. Соответствующие значения проводимости σ оказываются несколько ниже, чем приведенные в литературных

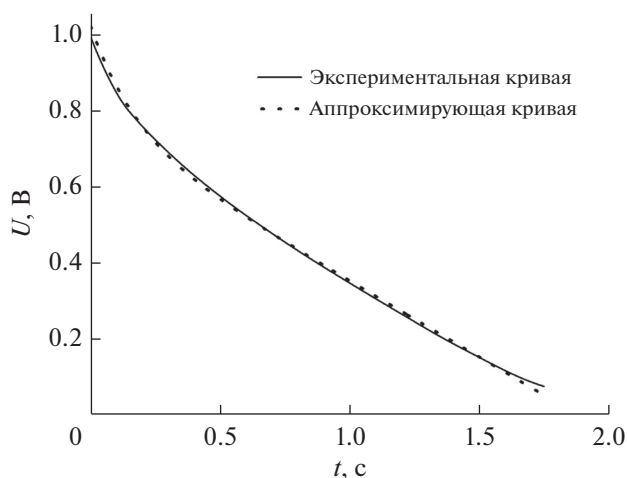


Рис. 14. Зависимость от времени напряжения на сопротивлении нагрузки 10 Ом.

Таблица 3. Численные значения параметров выражения (17), аппроксимирующего кривую разряда через большие сопротивления нагрузки

R_{ld} , Ом	10	50	1000
U_0 , В	1.02	1.02	1.02
τ , с	0.174	0.192	0.646
β , Кл/с ²	0.0400	5.67×10^{-3}	1.45×10^{-4}
g_0 , Кл/с	0.0681	0.0145	4.78×10^{-4}
C , Ф	9.08×10^{-4}	9.08×10^{-4}	9.08×10^{-4}
R_{in} , Ом	182	161	—
ρ , Ом · см	1.16×10^6	1.03×10^6	—
σ , См/см	0.859×10^{-6}	0.970×10^{-6}	—

Таблица 4. Темп генерации ионов лития при различных сопротивлениях нагрузки

R_{ld} , Ом	10	50	1000
$\frac{g_0}{V \cdot e}$, см ⁻³ с ⁻¹	6.6×10^{21}	1.4×10^{21}	4.7×10^{19}

данных. Принимая во внимание, что рассматриваемая модель предназначена для качественной интерпретации динамики разряда и ее особенностей, полученное значение проводимости близко к литературным данным [1, 2] и свидетельствует об адекватности модели. Кроме того, при низких сопротивлениях нагрузки система сильно не равновесна и поэтому не линейна, как и ее параметры. Отметим, что кривые на рис. 6 указывают на существование предельного значения сопротивления нагрузки (порядка 10 Ом), ниже которого вид разрядной кривой практически не изменяется, так как определяется внутренним сопротивлением R_{in} . Приведенные в табл. 3 значения сопротивлений $R_{ld} = 10$ Ом и $R_{in} = 182$ Ом вполне соответствуют условию $R_{in} \gg R_{ld}$, что также подтверждает адекватность предложенной модели разряда.

При выводе уравнения (3) темп генерации неравновесных носителей заряда был введен формально, без объяснения его механизма. Некоторые предположения о природе генерации можно сделать на основании значений параметров g_0 и β . Результаты пересчета параметра g_0 в количество ионов, генерируемых в единице объема в единицу времени приведены в табл. 4. Соответствующая величина заряда $Q_C(t)|_{t=g_0/\beta} = g_0^2/2\beta$, генерируемого за промежуток времени $[0, g_0/\beta]$, составляет 0.058 Кл. В пересчете на концентрацию лития это дает $n_{Li^+} = 5.6 \times 10^{21}$ см⁻³, т.е. примерно 10% от всего лития в объеме LiPON.

Существует несколько возможных причин столь высокого темпа генерации ионов лития. Это может быть связано с “переполнением” катионных вакансий при катодной области. Их перепополнение (по сравнению с равновесным значением) в заряженной ячейке обусловлено высокой концентрацией ионов лития вблизи катода. При быстром оттоке лития от катода с такой же скоростью устанавливается и равновесная концентрация тепловых дефектов, т.е. высвобождаются ионы лития. Равновесие дефектов в области анода, учитываемое параметром β , устанавливается с шагом по времени, определяемым скоростью дрейфа ионов лития к аноду. Возможно также, что в процесс генерации вносит вклад ионизация накопившегося у катода нейтрального лития. Этот процесс должен приводить к временному нарушению электронейтральности образца, однако для дефектов Френкеля условие электронейтральности не обязательно. Еще одной причиной высокого темпа может быть ударная генерация слабо связанных ионов лития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа математической модели позволяют сделать вывод о справедливости основных предположений, на которых строится модель. В первую очередь это относится к механизму утечки и генерации носителей заряда. При разряде через большое внешнее сопротивление существенное влияние на форму кривой разряда оказывает ток утечки. Если модель учитывает восстановление лития на катоде, определяющее величину тока утечки, то это приводит к появлению гиперболической зависимости в решении (10). Это в свою очередь позволяет точно “уложить” экспериментальные точки на расчетную кривую, (рис. 10, 11), чего не удастся сделать для чисто экспоненциального решения. При разряде через малое сопротивление на разрядной кривой появляется линейный участок, что в рамках модели объясняется генерацией неравновесных носителей заряда. Учет генерации ионов при разряде через малое сопротивление позволяет получить хорошее соответствие между решением начальной задачи и экспериментальными данными.

Хотя темп генерации неравновесных ионов лития (табл. 4) довольно высок, эти данные хорошо вписываются в общую картину спектров ЭИС и позволяют объяснить разброс экспериментальных точек на графиках Найквиста в низкочастотной области. В соответствии с этими данными разброс появляется при $f < 10$ Гц, когда происходит перераспределение большого количества ионов между потенциальными ямами и пространственными неоднородностями. В этом интервале монотонный перенос заряда нарушается случайными процессами генерации и захвата сво-

бодных зарядов вакансиями, которые тем сильнее, чем больше система отклоняется от своего состояния равновесия.

Другими словами, выше этого порога частоты система находится в квазиравновесном состоянии, поскольку механизм возбуждения носителей заряда довольно инерционен и не реагирует на внешнее возбуждение. При $f < 0.1$ Гц система также является квазиравновесной, поскольку она уже успевает соответствовать периодическим внешним условиям. В диапазоне частот $0.1 \text{ Гц} < f < 10 \text{ Гц}$ пленка LiPON как термодинамическая система является неравновесной и недетерминированной в том смысле, что ее реакция на периодическое возмущение всегда будет непредсказуемой и невозможной.

В заключение отметим, что достаточно сложные эквивалентные схемы, используемые в ЭИС, могут быть перекомпонованы различными способами с сохранением общего импеданса цепи. Окончательный выбор эквивалентной схемы, как правило, базируется на интуиции экспериментатора либо результатах дополнительных измерений. Рассмотренный выше метод разряда может использоваться в качестве такого дополнения к методам ЭИС и ЦВА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Соглашение о предоставлении субсидии № 05.604.21.0230, УИ RFMEFI60419X0230.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП "Диагностика микро и наноструктур".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takada K., Aotani N., Iwamoto K., Kondo S. Electrochemical behavior of Li_xMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) in all solid state cells using a glass electrolyte // *Solid State Ionics*. 1995. V. 79. P. 284–287.
2. Takada K., Inada T., Kajiyama A., Kouguchi M., Kondo S., Watanabe M. Research on highly reliable solid-state lithium batteries in NIRIM // *J. Power Sources*. 2001. V. 97–98. P. 762–764.
3. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R., Zuhr R.A., Choudhury A., Luck C.F., Robertson J.D. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films // *Solid State Ionics*. 1992. V. 53–56. Part 1. P. 647–654.
4. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R., Zuhr R.A., Choudhury A., Luck C.F., Robertson J.D. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries // *J. Power Sources*. 1993. V. 43–44. Issues 1–3. P. 103–110.
5. Xiaohua Yu., Bates J.B., Jellison G.E. Characterization of lithium phosphorous oxynitride thin films // *Proc. of the Symposium on Thin Film Solid Ionic Devices and Materials*. 1995. V. 95–22. P. 23–30.
6. Xiaohua Yu., Bates J.B., Jellison G.E., Hart F.X. A Stable thin-film lithium electrolyte: lithium phosphorus oxynitride // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. № 2. P. 524–532.
7. Ho Young Park, Sang Cheol Nam, Young Chang Lim, Kyu Gil Choi, Ki Chang Lee, Gi Back Park, Seong-Rae Lee, Heesook Park Kim. Sung Baek Cho Effects of sputtering pressure on the characteristics of lithium ion conductive lithium phosphorous oxynitride thin film // *J. Electroceram.* 2006. V. 17. P. 1023–1030.
8. Zongqian Hu, Dezhan Li. Kai Xie Influence of radio frequency power on structure and ionic conductivity of LiPON thin films // *Bull. Mater. Sci.* 2008. V. 31. Issue 4. P. 681–686.
9. Roh N.S., Lee S.D., Kwon H.S. Effects of deposition condition on the ionic conductivity and structure of amorphous lithium phosphorus oxynitrate thin film // *Scripta mater.* 2000. V. 42. P. 43–49.
10. Yoon Gu Kim, Wadley H.N.G. Lithium phosphorous oxynitride films synthesized by a plasma-assisted directed vapor deposition approach // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2008. V. 26. Issue. 1. P. 174–183.
11. Belous A.G., V'yunova O.I., Kovalenko L.L., Bohnke O., Bohnke C. Synthesis of thin-film electrodes based on LiPON and LiPON–LLTO–LiPON // *Russian J. Electrochemistry*. 2014. V. 50. Issue 6. P. 523–530.
12. Рудый А.С., Васильев С.В., Лебедев М.Е., Метлицкая А.В., Мироненко А.А., Наумов В.В., Новожилова А.В., Федоров И.С., Чурилов А.Б. Экспериментальное исследование тонких пленок твердого электролита фосфор-оксинитрида лития // *Письма в ЖТФ*. 2017. Т. 43. Вып. 11. С. 3–11.
13. Fleutot B., Pecquenard B., Martinez H., Letellier M., Lévassieur A. Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance // *Solid State Ionics*, 2011. V. 186. Issue 1. P. 29–36.
14. Du Y.A., Holzwartha N.A.W. Li ion Migration in Li_3PO_4 Electrolytes: Effects of O Vacancies and N Substitutions // *ECS Transactions*, 2008. V. 13. Issue 26. P. 75–82.
15. Рудый А.С., Васильев С.В., Лебедев М.Е., Мазацкий Л.А., Метлицкая А.В., Мироненко А.А., Наумов В.В., Новожилова А.В., Федоров И.С. Разработка технологии магнетронного нанесения пленок LiPON и исследование их характеристик // *Микроэлектроника*. 2017. Т. 46. № 6. С. 462–471.