

عنوان مقاله: مقایسه مدل فراکتال با مدل عدم تطابق و رلاکسیون در بررسی رسانایی یونی لایه های نازک لیتیم برات

محمد رضا شعار ابوذری

گروه فیزیک، دانشگاه زابل

EMAIL: abouzari@uoz.ac.ir

یافته ها

مقاومت R_{dc} با استفاده از رابطه (5) به ازای $\omega \rightarrow 0$ به دست می‌آید:

$$R_{dc} = \frac{d}{S} \cdot \frac{1}{\sigma'(0)} = \frac{d}{S} \cdot \frac{1}{\sigma(\infty) \cdot W(\omega)} \quad (6)$$

S و d به ترتیب ضخامت و سطح رسانا است. $R(\omega)$ را با استفاده از اختلاف رسانایی $\sigma'(\omega) - \sigma'(0)$ به صورت زیر تعریف میکنیم

$$R(\omega) = \frac{d}{S} \cdot \frac{1}{\sigma(\infty) \cdot \left(\int_0^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} (\cos(\omega t) - 1) dt \right)} \quad (7)$$

با استفاده از رابطه (5) $C_{ion}(\omega)$ میشود

$$C_{ion}(\omega) = \frac{S}{d} \cdot \frac{\sigma(\infty)}{\omega} \cdot \int_0^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} \sin(\omega t) dt \quad (8)$$

و ظرفیت شبکه عبارت است از:

$$C_{mv} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{mv} \cdot \frac{S}{d} \quad (9)$$

بنابراین مدار معادل با CPE را میتوان به صورت اتصال موازی سه عنصر $R(\omega)$ و $C_{ion}(\omega)$ و C_{mv} در نظر گرفت. از مقایسه امپدانس این مدار

معادل با امپدانس مدار معادل R-CPE به ازای $\omega_p = (QA)^{-1/n}$ فرکانس در بالاترین نقطه نیمدایره داریم

$$C = R^{1-n} \cdot Q^{1/n} \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{2}\right) \quad (10)$$

بحث و نتیجه گیری

با توجه به بررسی های انجام شده در این مقاله بر روی زبری سطوح رسانای یونی لیتیم برات و مقایسه آن با کوارتز که فاقد رسانندگی یونی است، می توان نتیجه گرفت که فشردگی نیمدایره امپدانس به علت زبری سطوح رسانا نبوده و نظریه فراکتال پاسخ مناسبی برای این رفتار نیست. این رفتار می تواند به علت ماهیت حرکت یونها در ماده ایجاد شود که بررسی های انجام شده در این مقاله با استفاده از نظریه CMR آن را تایید می کند.

مراجع

- J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, New York : Wiley, 1987.
- M. Shoar Abouzari, *Ion-conductivity of thin film lithium borate glasses*. Germany : Westfälische Wilhelms-Universität Münster; Ph.D. Thesis, 2007.
- A.R. James, C. Prakash, G. Prasad, J. Pdys. Structural properties and impedance spectroscopy of excimer laser ablated Zr substituted BaTiO₃ thin films. s.l.: D: App. Phys., 39 (2006) 1635.
- S. Gupta, N. Prasad, V. Wadhawan. Impedance Spectroscopy of the Relaxor Behaviour of P.M.N. and La-Doped P.M.N.-P.T. Compositions, *Ferroelectrics*, 326-1 (2005) 43-47.
- J.L. Souquet, Ionic Transport in Amorphous Solid Electrolytes, *Ann. Rev. Mater.Sci.*, 11 (1981), p. 211.
- Liu, S.H., Fractal model for the ac response of a rough interface, *Phys.Rev.Lett.*, 55-5 (1985), 529-532.
- T. Kaplan, L.J. Gray, S.H. Liu., Self-affine fractal model for a metal-electrolyte interface, *Phys.Rev.B.*, 35-10 (1987), 5379-5381.
- G. Brankovic, Z. Brankovic, V.D. Jovic, J.A. Varela, Fractal approach to ac impedance spectroscopy of ceramic materials, *Journal of Electroceramics*, 7 (2001), 89-94.
- F. Berkemeier, M. Shoar Abouzari, and G. Schmitz, Thickness dependent ion conductivity of lithium borate network glasses, *Applied physics letters* 90 (2007), 113110.
- Frank Berkemeier, Mohammad Reza Shoar Abouzari, Guido Schmitz, Thickness-dependent dc conductivity of lithium borate glasses, *Physical review B* 76 (2007), 024205.
- C.H. Hsu, F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the conversation of the Constant Phase Element Parameter Y into a Capacitance, *Corrosion*, 57-9 (2001), 747-748.
- K. Funke, R.D. Banhatti, S. Brückner, C. Cramer, C. Krieger, A. Mandanici, C. Martini, and I. Ross, Ionic motion in materials with disordered structures: conductivity spectra and the concept of mismatch and relaxation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3155-3167.
- P. Heitjans, J. Kärger, Diffusion in condensed matter, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2005) 857-893.
- F. Berkemeier, M. Shoar Abouzari, G. Schmitz, Sputter deposited network glasses, structural and electrical properties, *Ionics*, 15(2009), 241-248.

مواد و روش ها

در این تحقیق به منظور بررسی اثر ناصافی فصل مشترک بر مقدار فشردگی نیمدایره امپدانس از دو نمونه لیتیم برات با ترکیب های یکسان و با زبری سطح متفاوت استفاده شده است. از ترکیب موازی R-CPE را به منظور توصیف داده های تجربی استفاده میکنیم. امپدانس این مدار عبارت است از:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{Z_{CPE}} \quad (2)$$

سطوح یکی از نمونه‌ها تا حد ممکن صیقل داده شده و سطوح نمونه دیگر خراش داده شده است. سپس تحت شرایط یکسان لایه‌های نازک از الکترودهای فلزی بر روی آنها نشانده شده است. همچنین دو نمونه از شیشه کوارتز مشابه با روش فوق با زبری سطوح متفاوت به منظور بررسی اثر رسانایی یونی تهیه گردیده است. نتایج این بررسی نشان میدهد که اولاً ضریب n ، که معیاری برای فشردگی نیمدایره امپدانس است، مستقل از زبری سطح است و دوم آنکه برای شیشه کوارتز که فاقد حاملهای یونی است، n برابر 1 است، در حالیکه برای شیشه لیتیم برات مقدار آن کوچکتر از یک است. با توجه به نتیجه این آزمایش اثر فشردگی نیمدایره امپدانس را نمیتوان به نامسطح بودن فصل مشترک بین رسانای یونی و الکتروود نسبت داد.

به منظور بررسی حرکت یونها در این تحقیق از مدل CMR به منظور توصیف دینامیک یونها استفاده میکنیم [13,12]. بر اساس این مدل پتانسیل اعمال شده بر یون متحرک در محیط رسانا از دو بخش تشکیل شده است. یک پتانسیل استاتیکی حاصل از شبکه ثابت و یک بخش دینامیکی حاصل از سایر یونهای متحرک در مجاورت یون مورد نظر. پرش یک یون به محلی دیگر در مجاورت آن موجب عدم تطابق و به هم خوردن تعادل سایر یونها میگردد. برای کاهش این عدم تطابق، یا سایر یونها باید طوری جابجا شوند که تطابق ایجاد گردد و یا اینکه یون اولیه دوباره به محل قبلی خود بازگردد. بر طبق این مدل دینامیک یونها با استفاده از دو معادله جفت شده زیر بیان میگردد

$$\frac{dW(t)}{dt} = -BW(t) \frac{dW(t)}{dt} \quad (3)$$

در این روابط $W(t)$ ضریب جفت شدگی وابسته به زمان است که بیانگر احتمال حضور یون در محل جدید آن (پس از پرش) است. تابع عدم تطابق بهنجار شده $g(t)$ فاصله بین یون مرکزی را با محلی توصیف میکند که سایر یونها انتظار دارند یون مرکزی در آنجا باشد. K ، B و A پارامترهای ثابتی هستند که بستگی به ماده رسانا دارند. رسانایی نسبی به عنوان تابعی از ضریب جفت شدگی [13] عبارت است از

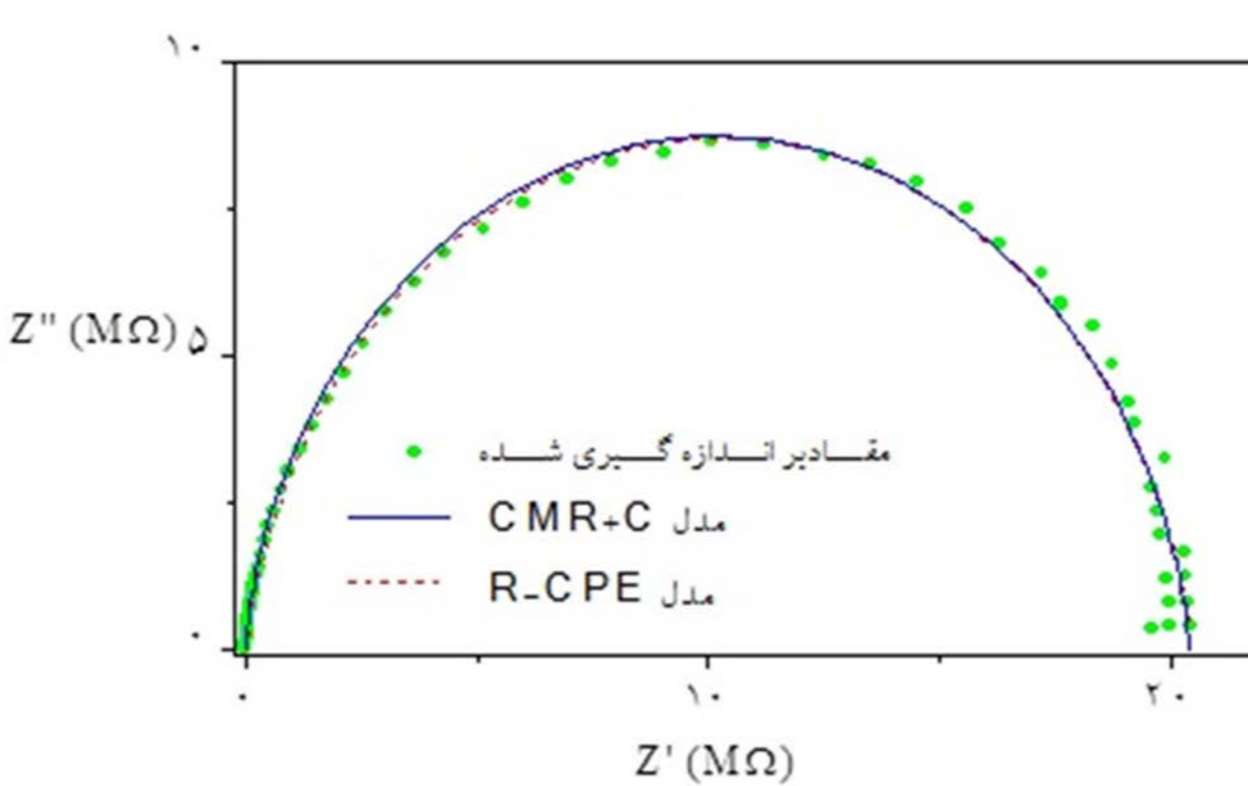
$$\frac{\hat{\sigma}(\omega)}{\sigma(\infty)} = 1 + \int_0^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (4)$$

که بخشهای حقیقی و موهومی آن به صورت زیر هستند

$$\sigma'(\omega) = \sigma(\infty) \cdot \left(1 + \int_0^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} \cos(\omega t) dt \right) \quad (5)$$

$$\sigma''(\omega) = \sigma(\infty) \cdot \int_0^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} \sin(\omega t) dt$$

ثابت دی‌الکتریک مربوط به رسانای یونی را به صورت مجموع ϵ_{ion} که ناشی از یونهای متحرک بوده و توسط مدل CMR از رابطه (5) می توان آن را استخراج نمود، و ϵ_{nw} که مربوط به شبکه ثابت اتم ها است، در نظر میگیریم. این تغییر را که معادل با افزودن یک خازن ثابت به مدل CMR است را با CMR+C نشان میدهم. در شکل 1 داده‌های تجربی نیمدایره امپدانس با استفاده از دو مدل CPE و CMR+C فیت شده است.



شکل 1: مقایسه دو مدل CPE و CMR+C با داده‌های تجربی.

اگر پرش یونها در داخل نمونه را به پرش های موفق و ناموفق (بازگشت دوباره یون به محل قبل از پرش) تقسیم بندی کنیم، افزایش رسانایی در فرکانس های بالا را میتوان به پرش های ناموفق نسبت داد. علت این امر کوتاه بودن زمان اندازه گیری در این ناحیه از فرکانس است، به طوری که فقط بخش کوچکی از حرکت یون در این بازه زمانی کوتاه قابل مشاهده است. بنابراین رسانایی یونی و همینطور مقاومت یونی را می توان به دو بخش ثابت و وابسته به فرکانس تقسیم بندی نمود.

چکیده

ساده ترین مدار معادلی که ممکن است برای توصیف پاسخ الکتریکی یک رسانای یونی به کار رود عبارت است از یک مقاومت الکتریکی و یک خازن که به طور موازی به هم متصل شده اند. نیمدایره امپدانس حاصل از این مدار معادل یک نیمدایره کامل است، در حالی که حاصل داده های تجربی معمولاً به صورت نیمدایره فشرده شده بوده، و از این رو متفاوت با نیمدایره‌های کامل هستند. برای توصیف این رفتار معمولاً به جای خازن از یک عنصر دیگر به نام عنصر فاز ثابت استفاده میشود، که پارامترهای تعریف شده در آن به صورت تجربی تعیین میشوند. تنها توصیف فیزیکی ارائه شده برای این عنصر، توصیفی است بر اساس ناهمواریهای سطح خارجی جسم موسوم به نظریه فراکتال. در این مقاله ضمن مطالعه و بررسی ناهمواریهای سطح بر اساس داده های تجربی و رد تاثیر آن در فشردگی نیمدایره امپدانس، یک مدار معادل برای رساناهای یونی بر اساس مدل "عدم تطابق و رلاکسیون" (CMR) ارائه شده است.

مقدمه

طیف سنجی امپدانس روشی شناخته شده در مطالعه خواص الکتریکی رساناهای یونی است [1]. در ساده ترین حالت میتوان پاسخ الکتریکی مربوط به یک رسانای یونی را با استفاده از یک مدار معادل شامل یک مقاومت الکتریکی و یک خازن که به صورت موازی به هم متصل شده‌اند توصیف کرد. نمودار مختلط امپدانس (بخش موهومی امپدانس به صورت تابعی از بخش حقیقی آن) در این حالت به شکل یک نیمدایره کامل است. اما در موارد فراوانی نیمدایره‌های امپدانس حاصل از نتایج تجربی به صورت نیمدایره‌های فشرده شده است [2-4]، که نمی توان آنها را با مدار معادل R-C توصیف نمود. راه حلی که اغلب در این مورد به کار برده میشود، استفاده از "عنصر الکتریکی با فاز ثابت" (CPE) به جای خازن است [5].

$$\frac{1}{Z_{CPE}} = Q \cdot (i\omega)^n \quad (1)$$

n یک عدد ثابت بین صفر و یک است، که به ازای $n=1$ Q برابر با C ظرفیت خازن میشود. از آنجا که مدار معادل R-CPE در اکثر موارد به خوبی نتایج تجربی را توصیف میکند، از عنصر CPE به طور گسترده‌ای استفاده میشود، اما در باره مفهوم فیزیکی آن کمتر بحث شده است. در چند مورد کارهای تئوری انجام شده در این زمینه، این اثر به ناصافی سطح مشترک بین رسانای یونی و الکترودهای فلزی و یا به توزیع ناهمگن بارهای الکتریکی در مجاورت مرزدهانه‌ها نسبت داده شده است [6-8]. در این پژوهش ها با استفاده از مدل فراکتال و محاسبات ریاضی حاصل از ترکیبات سری و موازی مقاومتها و خازنهای توصیف کننده حجم رسانا و فصل مشترک ناصاف آن با الکتروود، رابطه (1) استخراج میگردد.

در کار حاضر از لیتیم برات که دارای ساختاری آمورف است به عنوان رسانای یونی استفاده شده است. اندازه گیریهای مربوط به رسانایی که در این تحقیق از آنها استفاده شده است توسط نگارنده در انستیتوی فیزیک مواد در دانشگاه مونستر آلمان انجام شده است. نتایج اندازه گیری ها نشان میدهد که دو نیمدایره امپدانس برای حجم رسانا و فصل مشترک آن با الکتروود فلزی وجود دارد. در عین حال، نیمدایره‌های مشاهده شده کامل نبوده و فشرده شده هستند [9,10]. از اینرو استدلال انجام شده در کارهای فوق را نمیتوان در این مورد به کار برد. از طرف دیگر با استفاده از R-CPE به عنوان مدار معادل، کمیت Q به جای C به دست می‌آید. جهت ارزیابی صحیح داده‌ها یا باید یک تعریف فیزیکی از این کمیت داشت و یا اینکه یک رابطه بین این کمیت وسایر کمیت‌های فیزیکی مانند R و C ارائه نمود. یک رابطه ریاضی موجود بین Q و C که قبلاً ارائه شده است [11] به صورت زیر است:

$$C = R^{1-n} \cdot Q^{1/n} \quad (2)$$

مدل "عدم تطابق و رلاکسیون" (CMR) توصیفی فیزیکی از دینامیک یونها در یک رسانای یونی بر اساس پتانسیل های موجود در محدوده حرکت یونها ارائه می کند [12,13]. در این تحقیق ضمن بررسی مدل فراکتال و رد آن در مورد تغییر شکل نیمدایره های امپدانس بر اساس شواهد تجربی یک مدار معادل بر اساس مدل CMR ارائه میشود.

مدل فراکتال: در این مدل فرض میشود که سطح خارجی الکترولیت که در تماس با الکتروود فلزی است، دارای ناصافی هایی است، که این ناصافی ها موجب تغییر شکل در نیمدایره امپدانس میشود [6-8]. جهت توصیف ناصافی سطح خارجی در مدل فراکتال، ساختار سطح خارجی به صورت مکعب مستطیل هایی با ارتفاع متفاوت در نظر گرفته میشود که بر روی آنها همین ساختار اما با ابعاد کوچکتر تکرار میشود [7,6]. با محاسبه امپدانس مدار معادلی که میتواند چنین ساختاری را توصیف کند [7] می توان رابطه (1) را به دست آورد. در مدل فراکتال، فشردگی نیمدایره امپدانس به ناهمواری سطح خارجی رسانای یونی در تماس با الکتروود فلزی نسبت داده میشود.