

NASVETI

Uporaba impedančne spektroskopije za študij električnih lastnosti tankih plasti

Darja Kek, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

1 Uvod

Električne in kemijske transportne lastnosti materialov lahko merimo z različnimi metodami, ki nam omogočajo določitev ionske in elektronske prevodnosti ter študij osnovnih elementarnih procesov.

Impedančna spektroskopija je zelo razširjena metoda za preučevanje elektrokemijskih sistemov. Odlikujeta jo natančnost in možnost ločevanja posameznih elementarnih transportnih procesov, ki potekajo v materialih. Pri določevanju električnih lastnosti materialov v obliki tankih plasti navadno uporabljamo dvoelektrodne celice. V takih sistemih poteka več različnih transportnih procesov, npr. transport električnega naboja skozi različne faze v notranjosti materiala, prenos naboja na fazni meji. Proces se odzivajo v različnih frekvenčnih območjih, če potekajo »zaporedno« in z različnimi relaksacijskimi časi. V takih primerih lahko posamezne transportne procese ločimo med seboj.

Ker so transportne lastnosti polikristaliničnih trdnih snovi močno odvisne od mikrostrukture materiala, se to v splošnem izraža tudi na njihovih impedančnih odzivih. V literaturi navajajo, da je za električno karakterizacijo polikristaliničnih materialov nadvse pomembna kombinirana uporaba impedančne spektroskopije in mikroskopije. Tako lahko ugotovimo prevodne lastnosti posameznih mikrostrukturnih faz.

2 Osnove

Elektrokemijski sistem vzbujamo z nizko napetostjo sinusne oblike, impedančni odziv pa dobimo z merjenjem razmerja med vzbujevalno napetostjo U in tokovnim odzivom I kot funkcijo krožne frekvence ω :

$$\frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z(\omega) \quad (1)$$

$$U(\omega) = U_0 e^{j\omega t} = U_0 [\cos(\omega t) + j \sin(\omega t)] \quad (2)$$

$$I(\omega) = I_0 e^{j(\omega t + \phi)} = I_0 [\cos(\omega t + \phi) + j \sin(\omega t + \phi)] \quad (3)$$

U_0 pomeni amplitudo vzbujevalne napetosti, I_0 amplitudo tokovnega odziva, ϕ pa fazni kot med vzbujevalno napetostjo in tokovnim odzivom. Vrednost $Z(\omega)$ pri izbrani frekvenci ω_0 imenujemo impedanca, ki ima fazni kot $\phi(\omega_0)$, njena velikost pa je enaka razmerju U_0/I_0 . Impedanco Z ponavadi predstavimo v kompleksni ravnini v obliki Nyquistovega diagrama (Z_{Im} proti Z_{Re}) ali v obliki Bodejevega diagrama ($|Z|$ proti ω).

V kompleksni ravnini impedanco določata $Z' = \text{Re}(Z) = |Z| \cos \phi$ na abscisni osi in $Z'' = \text{Im}(Z) = |Z| \sin \phi$ na

ordinati. Teoretično je impedančni odziv, predstavljen v kompleksni ravnini, sestavljen iz enega ali več polkrogov s centri na abscisni osi, vendar pri realnih meritvah dobimo polkroge s centri pod realno osjo.

Izmerjene impedančne odzive primerjamo s spektri nadomestnih shem, ki so sestavljene iz komponent (elektrokemijski upor, elektrostatski kondenzator, kemijski kondenzator...), katerim pripišemo fizikalni pomen in tako izračunamo parametre spektra.

V primeru, da ima impedančni odziv notranjosti materiala obliko enega polkroga, ga navadno prilagajamo s spektrom nadomestne sheme, ki je sestavljen iz enega RQ-člena. Ta pomeni en relaksacijski proces, zanj velja Cole-Colejeva enačba:

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega\tau_0)^n}, \quad (0 \leq n \leq 1) \quad (4)$$

R je upornost, τ_0 srednji relaksacijski čas in n parameter, povezan z disperzijo relaksacijskih časov. Simbol Q se uporablja za prikazovanje neidealne kapacitivnosti in je okrajšava za »constant phase element« - CPE. Kompleksno impedanco CPE zapišemo z enačbo:

$$Q = Z_{CPE} = Y^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (5)$$

Y je konstanta, ki se s kotno frekvenco ne spreminja.

V primeru, da je vrednost $n = 1$, CPE pomeni kapacitivnost kondenzatorja Y ($Q=C$). Če pa je $n = 0$, pomeni admitanco upora Y ($Q=R$).

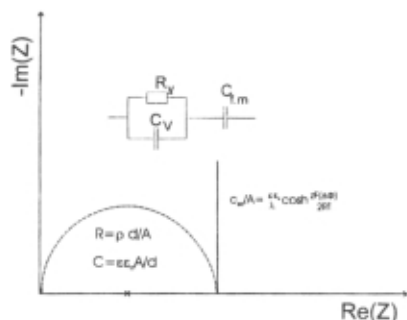
3 Impedančni odziv sistema ionskega prevodnika med dvema elektrodama

a) ionski prevodnik je monokristal

Vzemimo primer, ko imamo trden ionski monokristal, npr. NaCl, LiCl ali z Y dopiran ZrO_2 med dvema platinskima elektrodama. Kakšen odziv in katere lastnosti materiala lahko ugotovimo z uporabo impedančne spektroskopije?

Impedančni odziv ionskega prevodnika v kontaktu z elektronskim prevodnikom (elektrodo) je sestavljen iz visokofrekvenčnega polkroga z izhodiščem v koordinatnem izhodišču in nizkofrekvenčne premice (slika 1). Odziv visokofrekvenčnega polkroga pomeni uporovne (R) in kapacitivne (C) lastnosti materiala. Iz upornosti lahko izračunamo specifično prevodnost materiala, iz kapacitivnosti pa dielektrično konstanto (ϵ). Grafični pomen posameznih parametrov, ki nastopajo v enačbi, in nadomestna shema sta razvidna s slike 1. Nizkofrekvenčna premica pomeni odziv fazne meje ionski prevodnik/elektroda. Na fazni meji pride do drugačne

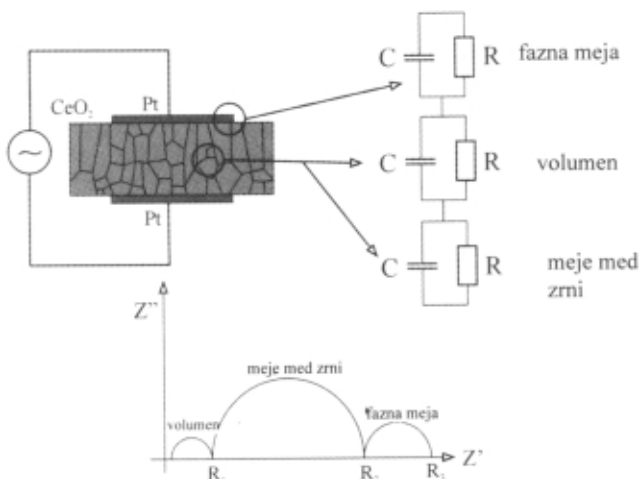
razporeditve nosilcev naboja na strani ionskega prevodnika zaradi druge faze. Kjer so nosilci naboja drugače razporejeni kot v nevtralnem delu elektrolita, pravimo področje prostorskega naboja. Z uporabo zunanje enosmerne napetosti, ki jo pritismo na elektrodo, lahko spreminjamo koncentracijo nosilcev naboja, impedančni odziv fazne meje pa se spremeni. Uporaba zunanje enosmerne napetosti nam omogoča ločiti med odzivom volumna materiala in fazne meje (Glej enačbe na sliki 1).



Slika 1: Teoretični impedančni odziv monokristala ionskega prevodnika med dvema elektrodama. Parameter R_v predstavlja upornost volumna elektrolita, C_v pa kapacitivnost, A je geometrijska površina, d razdalja med elektrodama. C_m predstavlja kapacitivnost fazne meje.

b) ionski prevodnik s polikristalinično strukturo

V realnih sistemih navadno nimamo monokristalov. Večina tankih plasti je polikristalinična, kar pomeni, da imamo v volumnu elektrolita veliko število mej med zrnji. Vsaka meja pomeni drugačno razporeditev nosilcev naboja, kar se izraža pri izmerjenih električnih lastnostih materiala. Če je ob mejah koncentracija nosilcev naboja povečana, se prevodnost poveča in poteka pretežno po mejah. Če pa je koncentracija nosilcev zmanjšana, se prevodnost celotnega materiala zmanjša. V impedančnem odzivu je to razvidno v dodatnem pokrogu, ki pomeni upornost in kapacitivnost mej med zrnji. Shematsko je tak primer prikazan na sliki 2. Nadomestna shema, s katero opišemo tak odziv, pa je prikazana na desnem delu slike.



Slika 2: Teoretični impedančni odziv polikristaliničnega ionskega prevodnika med dvema elektrodama.

c) ionski prevodnik v stiku z dvema fazama, kjer poteka še elektrokemijska reakcija

V primeru, kjer je poleg ionskega prevodnika in elektrode še tretja faza, npr. plin, in poteka še elektrokemijska reakcija, je impedančni odziv in model za opis elektrokemijskih lastnosti takega sistema bolj zapleten. Naj na kratko omenimo le odziv, ki ga dobimo pri gorivnih celicah, kjer tanka plast ionskega prevodnika služi kot elektrolit (slika 3). Nadomestna shema, s katero lahko opišemo vsa ravnotežja v gorivnih celicah, ni enostavna in še vedno ni splošno privzetega modela, ki bi natančno opisal dogajanje.

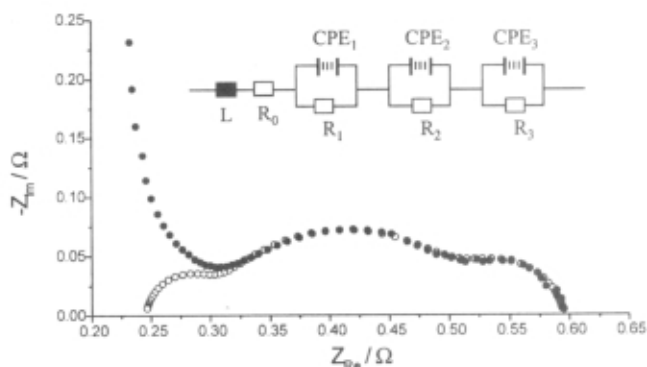
4 Problemi pri analizi impedančnih spektrov

Analiza impedančnih spektrov lahko poteka na več nivojih. Na elektrotehniškem nivoju so modeli nadomestna vezja, sestavljena iz uporov in kondenzatorjev. Elementom nadomestnega vezja pripišemo fizikalni pomen in izračunamo parametre modela. Omenimo naj le nekaj najpogostejših napak in težav, na katere moramo biti pozorni pri interpretaciji impedančnih spektrov:

- Okvirno moramo poznati sistem, ki ga želimo obravnavati. Torej, poleg impedančne spektroskopije potrebujemo dodatno neodvisno metodo za določevanje mikrostrukture ali kemijske sestave.
- Polkrogi in premice se navadno odmikajo od idealnega teoretičnega odziva. Pri tem si pomagamo s Cole-Colejevo enačbo (4) in definicijo neidealne kapacitivnosti (5). Prevelik odklik impedančnega odziva od idealnih polkrogov in premic lahko pomeni, da je nekaj narobe z eksperimentalnim instrumentarjem; preveriti moramo kontakte, dolžino žic ipd.
- Pri trdnih sistemih, kjer za kontakte uporabljamo prevodne paste, moramo paziti, da odstranimo vse organske snovi, ki so v takih pastah, sicer lahko dobimo dodatne »zanimive« odzive in postavljamo nove teorije, ki dejansko ne ustrezajo.

5 Literatura

/1/ D. Raistrick, J. R. Macdonald, D. R. Franceschetti v: Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, Ed. J. R. Macdonald, John Wiley & Sons, New York (1987) Chap. 2



Slika 3: Realni impedančni odziv gorivne celice z ionskim prevodnikom v obliki tanke plasti kot elektrolitom.