



abouzari@uoz.ac.ir:

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۲/۲۱ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۱۳۹۰/۱۰٬۲۳)

الکتریکی با فاز ثابت '(CPE) به جای خازن است [۵]. امپدانس این عنصر الکتریکی با استفاده از رابط هٔ تجربی زیر تعریف میشود

(۱) $\hat{Z}_{CPE} = Q \cdot (i\omega)^n$ (۱) در این رابطه n یک عدد ثابت بین صفر و یک است، که به ازای n = 1، Q برابر با C ظرفیت خازن می شود. از آنجا که مدار معادل R-CPE در اکثر موارد به خوبی نتایج تجربی را توصیف میکند، از عنصر CPE به طور گستردهای استفاده می شود، اما دربارهٔ مفهوم فیزیکی آن کمتر بحث شده است. در چند مورد کارهای نظری انجام شده در این زمینه، این اثر به ناصافی سطح مشترک بین رسانای یونی و الکترودهای فلزی و یا به توزیع طیف سنجی امپدانس روشی شناخته شده در مطالعهٔ خواص الکتریکی رساناهای یونی است [۱]. در ساده ترین حالت می توان 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 شده اند، توصیف کرد. نمودار مختلط امپدانس، یعنی بخش موهومی امپدانس به صورت تابعی از بخش حقیقی آن، در این حالت به شکل یک نیم دایره کامل است. اما در موارد فراوانی نیم دایره های امپدانس حاصل از نتایج تجربی به صورت نیم دایره های فشرده شده است [۲-۴]، که نمی توان آنها را با مدار معادل C-R توصیف نمود. راه حلی که اغلب در این مورد به کار برده می شود، استفاده از عنصر

1. Constant Phase Element



شکل ۱. سه مرحله از مدل فراکتال برای یک ساختار خودهمگر با N=۴ [۷].

ناهمگن بارهای الکتریکی در مجاورت مرزدانه ها نسبت داده شده است [۶-۸]. در کارهای مذکور با فرض آنکه ترکیب دو نیم دایره امپدانس مربوط به حجم رسانا و فصل مشترک بین رسانا والکترود منجر به ایجاد یک نیم دایره فشرده می شود، با استفاده از مدل فراکتال و محاسبات ریاضی حاصل از ترکیبات سری و موازی مقاومت ها و خازن های توصیف کنندهٔ حجم رسانا و فصل مشترک ناصاف آن با الکترود، رابطهٔ (۱) استخراج می گردد.

در کار حاضر از لیتیم برات که دارای ساختاری آمورف است به عنوان رسانای یونی استفاده شده است. اندازه گیری های 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. به منظور اندازه گیری رسانایی یونی نمونه ها، الکترودهای فلزی از جنس Al-LI با استفاده از روش اسپاترینگ بر روی نمونه های لیتیم برات نشانده شده است و از یک لایه نازک طلا نیز به عنوان محافظ استفاده شده است. نتایج اندازه گیری ها نشان می دهد که دو نیم دایره امپدانس برای حجم رسانا و فصل مشترک آن با الکترود فلزی وجود دارد. در عین

(۹, ۱۰]. از ایـن رو اسـتدلال انجـام شـده در کارهـای فـوق را نمی توان در این مورد به کار بـرد. از طـرف دیگـر بـا اسـتفاده از R-CPE به عنوان مدار معـادل، کمیـت Q بـه جـای T بـه دسـت می آید. جهت ارزیابی صحیح داده ها یا باید یک تعریف فیزیکی از این کمیت داشت و یا اینکه یک رابطه بین ایـن کمیـت وسایر کمیتهای فیزیکی مانند R و T ارائه نمود. رابطهٔ ریاضی موجـود بین Q وT، که قبلاً ارائه شده است [۱۱]. به صورت زیر است: $C = R^{\frac{h-n}{n}} \cdot Q^{\frac{h}{n}}$

اما این رابطه هنگامی معتبر است که n و یا حاصلضرب RQ برابر با یک و یا نزدیک به یک باشد [۲]. مدل عدم تطابق و واهلش ^۲(CMR) توصیفی فیزیکی از دینامیک یونها در یک رسانای یونی بر اساس پتانسیلهای موجود در محدودهٔ حرکت یونها ارائه میکند [۱۳، ۱۳]. در این تحقیق ضمن بررسی مدل فراکتال و رد آن در مورد تغییر شکل نیمدایرههای امپدانس بر اساس شواهد تجربی، T یک مدار معادل بر اساس مدل CMR ارائه میشود.

در این مدل فرض می شود که سطح خارجی الکترولیت که در تماس با الکترود فلزی است، دارای ناصافی هایی است، که این ناصافی هما موجب تغییر شکل در نیم دایره امپدانس می شود [۶–۸]. عمق ناصافی ها در این مدل بین ۱۰۰ نانومتر تا یک میکرومتر پیش بینی می شود. جهت توصیف ناصافی سطح خارجی در مدل فراکتال، ساختار سطح خارجی به صورت مکعب مستطیل هایی با ارتفاع متفاوت در نظر گرفته می شود که بر روی آنها همین ساختار اما با ابعاد کوچکتر تکرار می شود. این ساختار، خودهمگر^۳ نامیده می شود. شکل ۱ یک نمونه از این ساختار را با (۴=۸) نشان می دهد، که بر روی هر مکعب، چهار مکعب کوچکتر با ابعاد ۲/۸ نسبت به مکعب زیرین می شود [۶،۶].

Y. Concept of Mismatch and Relaxation

۳. Self-affine

^{1.} Institüt für Materialphysik, Münster



شکل ۲. مدار معادل برای ساختار شکل (۱) [۷].

مدار معادلی که می تواند چنین ساختاری را توصیف کند در شکل ۲ نشان داده شده است. امپدانس کل این مدار عبارت است از [۷]:

 $Z(\omega) = R +$

 $+ \frac{1}{j\omega C + \frac{N_x N_y}{(a_x a_y/a_z)R + \frac{1}{j\omega (C/a_z)(1/a_z + 1/a_y) + \frac{N_x N_y}{(a_x a_y/a_z)^2 R + \frac{1}{j\omega (C/a_z^2)(1/a_z^2 + 1/a_y^2) + \cdots}}}$

از رابطهٔ بالا می توان رابطهٔ (۱) را برای امپدانس به دست آورد، که در آن توان n تابعی از N، مرتبه تکرار ساختار، و a ضریب کوچک شدن ابعاد ساختار خودهمگر است. با این اثبات، بر اساس مدل فراکتال، فشردگی نیمدایره امپدانس به ناهمواری سطح خارجی رسانای یونی در تماس با الکترود فلزی نسبت داده می شود.

در ابتدا ترکیب موازی R-CPE بـهصـورت نـشان داده شـده در شکل ۳ را به منظور توصیف دادههای تجربی در نظر می گیـریم.



شکل ۳. مدار معادل متشکل از ترکیب موازی R و CPE.



امپدانس این مدار عبارت است از:

 $\frac{1}{\hat{Z}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\hat{Z}_{CPE}}.$ (٣) (*)

به منظور بررسی اثر ناصافی فصل مشترک بر مقدار فشردگی نیمدایره امپدانس از دو نمونه لیتیم برات با ترکیب مشردگی نیمدایره امپدانس از دو نمونه لیتیم برات با ترکیب است. سطوح یکی از نمونه ها تا حد ممکن صیقل داده شده و سطوح نمونه دیگر خراش داده شده است. سپس تحت شرایط یکسان لایه های 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.

شکل ۵ مقدار n را به عنوان تابعی از دما برای نمونههای لیتیم برات وکوارتز با زبری سطح متفاوت نشان میدهد. در ایـن شـکل مشاهده میگردد که اولاً ضریب n مستقل از زبری سـطح اسـت و



شکل۵. ضریب n که معیاری برای فشردگی نیمدایره امپدانس است در دماهای متفاوت برای شیشههای لیتیم برات وکوارتز با زبری سطح متفاوت.

ثانیاً آنکه برای شیشه کوارتز که فاقد حاملهای یونی است n برابر یک است، در حالی که برای شیشه لیتیم برات مقدار آن کوچکتر از یک بوده، و همچنین مشاهده می شود که مقدار n به دما بستگی نداشته و در گستره دمای ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰ فقط در حدود ۲ درصد تغییر می کند. با توجه به نتیجهٔ این آزمایش اثر فشردگی نیم دایره امپدانس را نمی توان به نامسطح بودن فصل مشترک بین رسانای یونی و الکترود نسبت داد، بلکه این اثر می بایست مربوط به طبیعت رسانندگی یونی و نوع حرکت یونها در رسانا باشد.

بررسی رسانایی لایه های نازک از لیتیم برات نیز نشان میدهد که نیم دایره های امپدانس در این حالت نیز فشرده بوده و *n* مربوطه حدود ۷/۰ است [۱۴]. بررسی این لایه ها توسط میکروسکوپ الکترونی (TEM) نشان میدهد که ناهمواری های فصل مشترک بسیار ناچیز و در حد یک نانومتر است. یک نمونه از تصویر مربوط به لایه نازک لیتیم برات والکترودهای فلزی که به روش اسپاترینگ تهیه شده، در شکل ۶ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج فوق نمی توان از مدل فراکتال به عنوان یک توجیه فیزیکی جهت استفاده از رابطهٔ تجربی (۱) استفاده نمود.

> . CMR منظور بررس جرکت رون

به منظور بررسی حرکت یونها در این تحقیق از مدل CMR به منظور توصیف دینامیک یونها استفاده میکنیم [۱۲،۱۳]. بـر



شکل ۶. تصویر مربوط به لایهٔ نازک از رسانای یونی لیتیم برات و الکترودهای فلزی که به روش اسپاترینگ تهیه شده است.

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 می گردد. برای کاهش این عدم تطابق، یا سایر یونها باید طوری جابه جا 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 معادلهٔ جغت شده زیر بیان

ے گر دد

(4)

(**b**)

$$-\frac{dg(t)}{dt} = Ag^{K}(t)W(t),$$

 $-\frac{dW(t)}{dt} = -BW(t)\frac{dg(t)}{dt}.$

س میں مرابط (*t*) خریب جفت شدگی وابسته به زمان است در این روابط (*t*) خریب جفت شدگی وابسته به زمان است که بیانگر احتمال حضور یون در محل جدید آن پس از پرش است. تابع عدم تطابق بهنجار شده (*t*) فاصله بین یون مرکزی را با محلی توصیف می کند که سایر یونها انتظار دارند یون مرکزی در آنجا باشد. *K* و *A* پارامترهای ثابتی هستند که بستگی به مادهٔ رسانا دارند. حل عددی این معادلات با پارامترهای ^۲ ۱۰× ۸ = *A* ، F = g و A = 1 در شکل ۷ نشان داده شده است. رسانایی نسبی به عنوان تابعی از ضریب جفت شدگی [۱۳] عبارت است از

$$\frac{\hat{\sigma}(\omega)}{\sigma(\infty)} = 1 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt , \qquad (9)$$



شکل ۷ . حل عددی معادلات جفت شده دینامیک یـونی بـر اسـاس مدل CMR.





که بخشهای حقیقی و موهومی آن به صورت زیر هستند $\sigma'(\omega) = \sigma(\infty) \cdot \left(1 + \int_{0}^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} \cos(\omega t) dt \right), \quad (\forall)$

$$\sigma''(\omega) = \sigma(\infty) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} \sin(-\omega t) dt . \tag{A}$$

ثابت دی الکتریک مربوط به رسانای یونی، به صورت مجموع Eion و mr در نظر گرفته می شود، که به ترتیب اولی ناشی از یون های متحرک بوده و از مدل CMR از رابطهٔ (۸) به دست می آید، و دومی مربوط به شبکه ثابت اتم ها است. این تغییر را که معادل با افزودن یک خازن ثابت به مدل CMR است را با CMR نشان می دهیم. در شکل ۸ داده های تجربی نیم دایره امپدانس با



استفاده از دو مدل CPE و CMR+C برازیده شده است. ظاهراً به نظر می رسد که هر دو مدل انطباق خوبی با داده های تجربی دارند، اما با رسم لگاریتمی این نمودار می توان دید که در محدودهٔ فرکانس های بالا مدل CPE سازگاری کمتری دارد.

در صورتی که رسانایی مستقل از فرکانس باشد، نیمدایره امپدانس حاصل یک نیمدایره کامل با n=۱ خواهد بود. اندازه گیریهای انجام شده بر روی رساناهای یونی، نشان میدهد که رسانایی در فرکانسهای ثابت، ولی در فرکانسهای بالا وابسته به فرکانس است. شکل ۸ رسانایی را به صورت تابعی از فرکانس برای یک نمونه از لیتیم برات نشان میدهد.

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 می توان 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 بازهٔ زمانی کوتاه قابل مشاهده است. بنابراین رسانایی نشان داده شده در شکل ۹ را می توان به دو بخش ثابت و وابسته به فرکانس تقسیم بندی نمود. بخش ثابت که به ازای $\bullet \leftarrow @$ به دست می آید را با (۰) م یا م² نشان می دهیم. بخش وابسته به فرکانس برابر با

$$C_{ion}(\omega) = \frac{S}{d} \cdot \frac{\sigma(\infty)}{\omega} \cdot \int_{0}^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} \sin(-\omega t) dt , \qquad (11)$$

$$e \quad \text{(11)}$$

$$C_{nw} = \varepsilon_{\circ} \cdot \varepsilon_{nw} \cdot \frac{S}{d} \quad . \tag{11}$$

CMR+C در شکل ۱۰ مدار معادل پیشنهادی بر اساس مدل CMR+C نمایش داده شده است که سه عنصر زیرین در شکل را می توان نمایش داده شده است که سه عنصر زیرین در شکل را می توان معادل با CPE در نظر گرفت. از مقایسه امپدانس این مدار معادل با امپیدانس میدار معیادل R-CPE بیه ازای معیادل بیا امپیدانس میدار معیادل R-CPE بیه ازای $\omega_p = (QA)^{-\frac{1}{n}}$ $C = R^{\frac{1-n}{n}} \cdot Q^{\frac{1}{n}} \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{r}\right).$ (۱۳)

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 نیم دایره امپدانس به علت زبری سطوح رسانا نبوده و نظریهٔ 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 تأیید می کند.

Varela, Journal of Electroceramics 7 (2001) 89.

- 9. F Berkemeier, M Shoar Abouzari, and G Schmitz, *Applied physics letters* **90** (2007) 113110.
- F Berkemeier, M R Shoar Abouzari, G Schmitz, Phys. Rev. B 76 (2007) 024205.
- 11. C H Hsu, F Mansfield, Corros. Sci. 57 (2001) 747.
- 12. K Funke, R D Banhatti, S Brückner, C Cramer, C Krieger, A Mandanici, C Martini, and I Ross, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3155.
- 13. P Heitjans, J Kärger, "*Diffusion in condensed matter*", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2005) 857.
- 14. F Berkemeier, M Shoar Abouzari, and G Schmitz, *Ionics* 15 (2009) 241.



شكل • ١ . مقايسة مدار معادل CMR+C با CPE.

مقاومت در برابر حرکت یـونها، را نیـز بـه دو بخـش
$$R_{dc}$$
 و R_{dc} تقسیم نمود. مقاومت R_{dc} بـه $R(\omega)$ تقسیم نمود. می آید از م

$$R_{dc} = \frac{d}{S} \cdot \frac{1}{\sigma'(\circ)} = \frac{d}{S} \cdot \frac{1}{\sigma(\infty) \cdot W(\infty)}, \qquad (9)$$

که d و S به ترتیب ضخامت و سطح رسانا است. (@) R را بــا اســتفاده از اخــتلاف رســانایی (۰) – ((۵) م بــه صـورت زیــر تعریف می کنیم

$$R(\omega) = \frac{d}{S} \cdot \frac{1}{\sigma(\infty) \cdot \left(\int_{0}^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} (\cos(\omega t) - 1) dt \right)}.$$
 (10)
$$\sigma(\infty) \cdot \left(\int_{0}^{\infty} \frac{dW(t)}{dt} (\cos(\omega t) - 1) dt \right).$$

- 1. J R Macdonald, "Impedance Spectroscopy", Wiley, New York, (1987).
- M Shoar Abouzari, "Ion-conductivity of thin film lithium borate glasses", Ph.D. Thesis: Westfälische Wilhelms-Universität Münster; Germany (2007).
- 3. A R James, C Prakash, G Prasad, and J Pdays. *App. Phys.* **39** (2006) 1635.
- S Gupta, N Prasad, and V Wadhawan. *Ferroelectrics* 326, 1 (2005) 43.
- 5. J L Souquet, Ann. Rev. Mater. Sci. 11 (1981) 211.
- 6. S H Liu, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 529.
- T Kaplan, L J Gray, and S H Liu., *Phys. Rev.* B 35 (1987) 5379.
- 8. G Brankovic, Z Brankovic, V D Jovic, and J A