

Г.М. МОРОЗОВСЬКА,¹ В.В. ОБУХОВСЬКИЙ,² О.В. УДОД,³ С.В. КАЛІНІН,⁴
О. ЦЕЛІВ ⁴

¹ Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: anna.n.morozovska@gmail.com)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, радіофізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 4, Київ 03022)

³ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
(Вул. Крещатиківського, 3, Київ-142 03680)

⁴ The Center for Nanophase Materials Sciences, Oak Ridge National Laboratory
(Oak Ridge, TN 37831)

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОМІГРАЦІЇ ТА ДИФУЗІЇ В СКАНУЮЧІЙ ЗОНДОВІЙ МІКРОСКОПІЇ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

УДК 539

Проведено чисельне моделювання та аналіз локального механо-електро-хімічного відгуку твердих електролітів в наближенні Больцмана–Планка–Нернста–Ейнштейна з урахуванням везардівського механізму. Розрахована геометрія є типовою для експериментів у галузі скануючої зондової мікроскопії електрохімічних деформацій (СЗМЕД). Розраховано частотні спектри різних компонент зміщення поверхні електроліту та глибини відгуку СЗМЕД, а також зміни концентрацій донорів, і проведено їх порівняльний аналіз.

Ключові слова: скануюча зондова мікроскопія електрохімічних деформацій, наближення Больцмана–Планка–Нернста–Ейнштейна, дрейф-дифузійна теорія, закон Везарда.

1. Вступ

Сильний електромеханічний зв'язок у твердих електролітах, що використовується у елементах живлення, може бути використаний для локального детектування та візуалізації процесів деінтеркаляції та дифузії літію у нанометровому масштабі, а отже дозволяє детально проаналізувати середньомасштабні механізми роботи батарей. Вістря скануючого зондового мікроскопа (СЗМ), до якого прикладений електричний потенціал, діє як рухомий, електрокаталітично активний зонд, що досліджує локальну електрохімічну активність електроліту поблизу його поверхні. Зонд створює сильно неоднорідне електричне поле, сконцентроване в нанометровому об'ємі матеріалу. Електричне поле змінює локальний електрохімічний потенціал іонів літію на поверхні, змушуючи їх інтеркалювати або деінтеркалювати. Це змінює локальну концентрацію рухомих іонів завдяки міграційному (спричиненому полем) та дифузійному (спри-

чиненому градієнтом концентрації) механізму і також змінює відстань між певними групами атомів (локальний молярний об'єм) під вістря. Відповідні зміни молярного об'єму [1, 2] призводять до локальних електрохімічних деформацій внаслідок зміни концентрації іонів. Електрохімічна деформація поверхні вимірюється СЗМ на рівні 2–5 пм. Контакт вістря–електроліт може описуватись моделлю гармонічного осцилятора, резонансна частота якого визначається, головним чином, модулем Юнга контактної області між вістря та електролітом. З використанням фазочутливого детектування, резонансна амплітуда зміщення поверхні, вимірювана в нано- або пікометрах, може бути визначена за допомогою вістря СЗМ, даючи інформацію про локальні зміни концентрації літію, спричинені зміною електричного потенціалу, і, таким чином, про транспорт літію. Ця методика, що одержала назву скануюча зондова мікроскопія електрохімічних деформацій (СЗМЕД) [3–9], є подібною до п'єзоелектричної силової мікроскопії, що застосовується для сегнетоелектричних матеріалів і пристроїв [10–12]. СЗМЕД може виявляти зміни об'єму, що відповідають пов-

© Г.М. МОРОЗОВСЬКА, В.В. ОБУХОВСЬКИЙ,
О.В. УДОД, С.В. КАЛІНІН, О. ЦЕЛІВ, 2015

ній літіації та делітіації на одиничному атомному шарі, або змінам $\sim 5\text{--}10\%$ у концентрації літію в області ~ 20 нм [3–9]. Електрохімічні реакції, що виявляються за допомогою СЗМЕД, відіграють важливу роль в механізмах роботи мемристивних елементів, таких як електроформінг та подальше резистивне перемикання [13, 14]. Локалізація сигналу СЗМЕД на поверхнях поділу означає, що вони є відповідальними за механічну стабільність і незворотні втрати потужності, вказуючи можливі стратегії оптимізації електролітних матеріалів.

Гістерезис амплітуди поверхневого зміщення як функції напруги імпульсів спостерігається в СЗМЕД, коли частота зміни напруги є близькою до оберненого характерного часу дифузії літію [3–9]. Нуклеаційні електричні напруги, які визначаються точкам перегину на прямій і зворотній кривих [15], не залежать від напруги, прикладеної до вістря. Така поведінка нагадує незалежні від швидкості, термодинамічно обмежені нуклеацієподібні явища. Наявні теоретичні моделі відгуку СЗМЕД є лінійними [16–19]. Лінійні моделі доводять, що відповідність між перерозподілом іонів та вегардівських напружень призводить до СЗМЕД відгуку у цих матеріалах, і адекватно описують його частотний спектр, але спостережувані сегнетоелектричноподібні форми петель гістерезису залишаються здебільшого незрозумілими. Фактично, термодинаміка електромеханічно-пов'язаних змішаних іонно-електронних твердих електролітів визначається вегардівськими напруженнями і флексоелектричним ефектом [17]. Одновимірні [18] і двовимірні аналітичні моделі [16] лінеаризованої дифузійної кінетики в СЗМЕД, а також двовимірна аналітична модель, яка розглядає лінеаризовану дрейф-дифузійну кінетику [19] були розвинуті і призвели до петель еліптичної форми з “коерцитивною” напругою, що не є такою насправді, а визначається натомість лінійно залежить від прикладеної напруги.

Мета цього дослідження – самоузгоджене двовимірне моделювання локального механо-електрохімічного відгуку твердих електролітів з використанням кінетичної теорії Больцмана–Планка–Нернста–Ейнштейна. Таке моделювання включає найпростішу форму нелінійності яка притаманна розглядуваній системі.

2. Мотивація досліджень в галузі скануючої зондової мікроскопії електрохімічних деформацій

Ефективність джерел живлення та метало-повітряних батарей суттєво обмежується активацією окисно-відновних реакцій [3–6, 20]. На протилежність загальноновизнаним ролі кінетики реакцій в процесах, що відбуваються в твердих електролітах на нанорозмірному рівні, їх головні механізми залишаються невлотимими і до цього часу описувались лише макроскопічними дослідженнями. Цей брак фундаментального розуміння стримує розвиток джерел живлення [3–6, 20].

Виявлення електрохімічних деформацій методом СЗМЕД дозволяє за допомогою прямих вимірювань спостерігати за ходом реакцій в нанометровому масштабі, в об'ємах, що на шість–вісім порядків менші, ніж це можливо під час застосування загальноприйнятих електрохімічних методів. Нанорозмірне зондування кінетики електрохімічних деформацій відкриває широкий спектр можливостей з дослідження і контролю механізмів, що є базовими для роботи паливних комірок на основі твердих електролітів [4]

Сильний зв'язок між прикладеною напругою та механічним напруженням у матеріалі електрода, що застосовується в елементах живлення, може бути використаний також для вимірювання локального розподілу деінтеркаліції і дифузії літію в нанометровому масштабі, а отже, дозволяє вивчення механізмів роботи джерел живлення. Візуалізація літійіонної дифузії на окремих зернах і фіксованих межах зерен є першим необхідним кроком до розуміння ролі протяжних дефектів у втратах потужності і зменшенні ємності джерел живлення. Вимірювання показують на те, що здатність іонів літію до дифузії є вищою для певних зерен і вибраних меж зерен. Оптимізація іонної провідності меж зерен, таким чином, відкриє прямий шлях до підвищення електрохімічної ефективності цих матеріалів [3]

В СЗМЕД вістря скануючого зондового мікроскопа під напругою діє як рухомий, електрокаталітично активний зонд, досліджуючи локальну електрохімічну активність. Зонд зосереджує електричне поле в об'ємі матеріалу нанометрових масштабів і викликані прикладеним потенціалом пікометрові зміщення поверхні дають інформацію про

локальні електрохімічні процеси. Цей підхід дозволяє напряму візуалізувати активаційні процеси реакцій, і може бути розширений на широкий спектр матеріалів з кисневою провідністю та електрокаталітичних матеріалів [4].

3. Постановка задачі

Для моделювання сигналу СЗМЕД розглянемо випадок змішаної іонно-електронної провідності електролітичного матеріалу з рухомими іонізованими донорами та електронами. Відповідні поля концентрацій $N_d^+(\mathbf{r})$ та $n(\mathbf{r})$ відповідно. Припускається, що наявні у матеріалі донори нейтральні або однократно іонізовані. Нейтральні донори є нерухомими, тоді як заряджені – рухомі [21]. Геометрія задачі, використана в розрахунках, показана на рис. 1.

Завдяки радіальній симетрії контакту вістря зонду–поверхня, математичне формулювання задачі спрощується у циліндричних координатах. Електричний потенціал $\varphi(\mathbf{r})$ під вістрям може бути розрахований самоузгодженим чином в квазістатичному наближенні як розв’язок крайової задачі:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \right) \varphi(\mathbf{r}) = -\frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon} (N_d^+(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})), \quad (1a)$$

$$\varphi(\rho, z = \sqrt{R_0^2 - \rho^2}, t) = V_0(t), \quad (1b)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z}(\rho > 0, z = 0, t) = 0, \quad \varphi(\rho, z = h) = 0,$$

де $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ – радіус-вектор і $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ – радіус в полярній системі координат, $q = 1,6 \times 10^{-19}$ Кл – заряд електрона, $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ Ф/м – електрична проникність вакууму, ε – відносна діелектрична проникність електроліту. Товщина електроліту h , R_0 – радіус контакту вістря зонда з поверхнею електроліту. Крайові умови відповідають випадку експериментів СЗМЕД без провідного водяного меніску [22, 23], що утворюється на з’єднанні вістря зонда з поверхнею у випадку підвищеної вологості оточуючого вістря повітря та гідрофільного контакту. Відмінність між цими випадками полягає в тому, що для ідеального контакту вістря–поверхня контактний радіус становить 3–10 нм і може бути

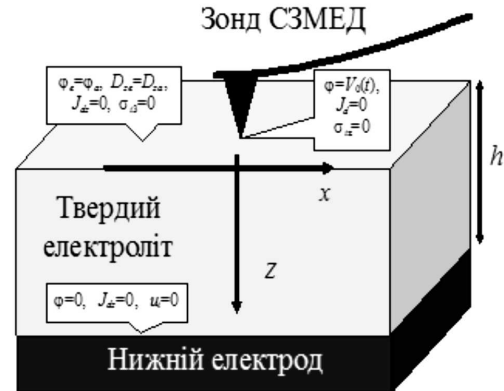


Рис. 1. Типова геометрія скануючої зондової мікроскопії електрохімічних деформацій. Позначено крайові умови

визначений з класичної теорії контактної взаємодії, і механічні напруження визначаються по всій контактній області. Для випадку водяної краплини область електричного контакту значно більша (0,1–1 мкм), а напруження визначаються лише по площі механічного контакту вістря–поверхня.

Для малого періодичного електричного потенціалу $V_0(t) \approx V_0 \exp(i\omega t)$ припускається, що періодичні зміни $N_d^+(\mathbf{r}, t)$ і $n(\mathbf{r}, t)$ спричиняються періодичним електричним потенціалом $\varphi(\mathbf{r}, t)$ контакту, однак стерична межа не досягається і наближення Больцмана–Планка–Нернста–Ейнштейна може бути застосоване до струмів і електричного потенціалу. Тому використовується лінійна дрейф-дифузійна модель для іонних та електронних струмів:

$$J_d \approx D_d \nabla N_d^+ - \eta_d N_d^+ \nabla \varphi, \quad (2a)$$

$$J_n \approx D_n \nabla n - \eta_n n \nabla \varphi. \quad (2b)$$

Далі припускається, що є сталими коефіцієнти дифузії $D_{d,n}$ і рухливості $\eta_{m,d}$ [24, 25]. Кінетичні рівняння Планка–Нернста–Ейнштейна [26, 27] набувають такого вигляду:

$$\frac{\partial N_d^+}{\partial t} + \frac{1}{q} \operatorname{div} \mathbf{J}_d = 0, \quad (3a)$$

$$-\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{q} \operatorname{div} \mathbf{J}_n = 0. \quad (3b)$$

У правій частині рівнянь (3) знехтовано доданками, що відповідають іонізації та рекомбінації, за

припущення, що підтримується локальна рівновага і рухливість іонізованих донорів достатньо висока. Доданки у правій частині рівнянь (3) мають бути враховані, коли донори є нерухомими.

Крайові умови до кінетичних рівнянь (3) є такими: інтерфейс вістря–поверхня вважається непроникним для донорних іонів, і тому нема іонних струмів через інтерфейс:

$$J_{dz}(\rho, z = 0, t) = 0, \quad J_{dz}(\rho, z = h, t) \rightarrow 0. \quad (4a)$$

Оскільки ми вважаємо, що бокові поверхні зразка розміщені в діелектричному оточенні, кругові струми відсутні, тому:

$$\mathbf{J}_d(\rho \rightarrow \infty, t) = 0, \quad \mathbf{J}_n(\rho \rightarrow \infty, t) = 0. \quad (4b)$$

Крайові умови для електронного струму взято в лінеаризованій формі Чанга–Яффа [28]:

$$\begin{aligned} J_{nz}(\rho, z = 0) &= w_0 (n(\rho, z = 0, t) - n_0), \\ J_{nz}(\rho, z = h) &= w_1 (n(\rho, z = h, t) - n_1). \end{aligned} \quad (4c)$$

Константи $w_{0,1}$ є додатними величинами, що пов'язані зі швидкістю поверхневої рекомбінації електронів та дірок відповідно [29]. Числові значення визначаються матеріалами електрода і досліджуваного зразка. Якщо константи є нескінченно великими, то рівноважні концентрації електронів на контактах задаються електродами і не залежать від прикладеної напруги [30]. Таким чином, умова (4c) містить неперервний перехід від “відкритого” омичного контакту ($w \rightarrow \infty \Rightarrow \delta n(\rho, 0, t) = 0$) до інтерфейсу з обмеженою кінетикою ($w > 0$) і повністю “блокуючого” контакту ($w = 0$).

Для конкретного випадку, коли хімічний внесок є домінуючим механізмом виникнення механічного напруження, до узагальненого закону Гука для хімічно активного твердого пружного середовища входять напруження, викликані зміною концентрації іонів, $\delta N_d^+(\mathbf{r}, t) = (N_d^+(\mathbf{r}, t) - \bar{N}_d^+)$, тензор механічного напруження σ_{ij} та пружна деформація u_{ij} [2, 16]:

$$u_{ij}(\mathbf{r}, t) = \beta_{ij} \delta N_d^+(\mathbf{r}, t) + s_{ijkl} \sigma_{kl}(\mathbf{r}, t), \quad (5)$$

де s_{ijkl} – тензор пружних податливостей, β_{ij} – тензор Вегарда (інша назва – пружний диполь).

Як правило, контактна область в експерименті СЗМЕД має масштаб значно менший, ніж мікронний. Відповідні власні резонансні частоти матеріалу знаходяться в діапазоні ГГц, що набагато вище

практично важливих обмежень як щодо динаміки іонів, так і щодо заснованих на СЗМЕД виявленні локалізованих механічних вібрацій. Це дозволяє застосувати квазістатичне наближення до механічних явищ. Було розв'язано загальне рівняння механічної рівноваги $\partial \sigma_{ij} / \partial x_j = 0$ у квазістатичному випадку. З нього випливає рівняння для вектора механічного зміщення u_i в основній частині системи:

$$c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} - c_{ijkl} \beta_{kl} \frac{\partial \delta N_d^+}{\partial x_j} = 0. \quad (6a)$$

Крайові умови на вільній поверхні такі:

$$\left(c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} - c_{ijkl} \beta_{kl} \delta N_d^+ \right) n_j \Big|_{z=0} = 0, \quad (6b)$$

де c_{ijkl} – тензор механічної жорсткості, n_j – компоненти нормалі до поверхні.

Надалі обмежимося розглядом поперечно-ізотропного тензора Вегарда $\beta_{ij} = \delta_{ij} \beta_{ii}$ (з $\beta_{11} = \beta_{22} \neq \beta_{33}$). Спектр зміщення поверхні на з'єднанні вістря–поверхня $z = 0$, спричинений перерозподілом рухомих донорів, що вимірюється електронікою СЗМ, для еластично-однорідного напівпростору визначається за формулою [31]:

$$\begin{aligned} u_3(\rho, 0, \omega) &= \int_0^\infty dk J_0(k\rho) k \int_0^\infty dz (\beta_{33}(1 + kz) + \\ &+ \beta_{11}(1 + 2\nu - kz)) \exp(-kz) \delta \tilde{N}_d^+(k, z, \omega). \end{aligned} \quad (7)$$

Тут ν – коефіцієнт Пуассона, $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, $\delta \tilde{N}_d^+(k, z, \omega)$ – двовимірний фур'є-образ і частотний спектр поля відхилення концентрації іонів $\delta N_d^+(\mathbf{r}, t)$, $J_0(x)$ – функція Бесселя нульового порядку. Крайові умови $\sigma_{3j}(z = 0, t) = 0$ відповідають механічно вільній поверхні $z = 0$.

4. Самоузгоджене моделювання локального відгуку СЗМ у твердих електролітах з урахуванням нелінійних ефектів першого порядку

Чисельне розв'язання системи рівнянь (1)–(6) було здійснене за допомогою програмного пакета COMSOL Multiphysics для параметрів, що наведені в таблиці. До зонда прикладено періодичний у часі потенціал, $V_0(t) \propto \sin(\omega t)$, промодульований

Параметр	Діапазон можливих значень	Значення, використані для рис.
Контактний радіус зонда R_0	1–1000 нм	5 нм
Відносна діелектрична проникність ε	1–100	10
Товщина плівки h	10 нм–100 мкм	150 нм
Амплітуда прикладеної напруги V_0	0,01–10 В	1 В
Частота зміни напруги ω	1 Гц–1 МГц	300 кГц, період $0,333 \cdot 10^{-6}$ с
Концентрації \bar{N}_d^+ і \bar{n}	10^{23} – 10^{26} м ⁻³	$1,661$ моль/м ³ ($\cong 10^{24}$ м ⁻³)
Коефіцієнт дифузії донорів D_d	10^{-16} – 10^{-12} м ² /с	10^{-14} м ² /с
Коефіцієнт дифузії електронів D_n	$D_n \propto (10^{-10})^3 D_d$	10^{-12} м ² /с
Рухливості $\eta_{n,d}$	$\eta_n = qD_n/k_B T$ $\eta_d = qD_d/k_B T$	$4,0091 \cdot 10^{-16}$ с·моль/кг $4,0091 \cdot 10^{-18}$ с·моль/кг
Коефіцієнти в рівнянні Чанга–Яффа $w_{0,1}$	0, для випадку $J_{nz}(\rho, 0) = J_{nz}(\rho, h) = 0$ Нескінченність для випадку $n(\rho, 0, t) = n(\rho, h, t) = n_0$	10^{-3} м/с
Концентрація n_0	10^{27} – 10^{29} м ⁻³	10^{24} м ⁻³
Коефіцієнт Пуасона ν	0,25–3	0,25
Тензор Вегарда β_{ij}	0,1–0,01 м ³ /моль для спрощення припускаємо $\beta_{11} = \beta_{33}$	0,1 м ³ /моль
Густина	$(1-3)10^3$ кг/м ³	$2 \cdot 10^3$ кг/м ³

гладкою функцією, подібною на \tanh , щоб мінімізувати розгойдування системи під час симуляцій. Перехідний процес вже закінчено, і лише встановлені коливання, присутні на рис. 1–6 для випадку іонно- та електронно-блокуючих електродів.

Результати чисельного моделювання наведено на рис. 2–7. Прикладена напруга $V_0(t)$, промодульована функцією \tanh -подібної форми, показана на рис. 2, а. Варто підкреслити, що електричний потенціал $\varphi(t)$ майже збігається з $V_0(t)$ в тонкому шарі під поверхнею електроліту. Однак, вертикальне механічне зміщення електроліту (фактично – сигнал СЗМЕД) і концентрація донорів відносно швидко прямують до об’ємних значень в межах того самого шару (див. рис. 2, б та 2, в). Порівняння рис. 2, в та 2, г показує, що коливання електронів та донорів є протифазними, тоді як коливання концентрації донорів співфазні з вертикальним зміщенням (але протифазні до прикладеної напруги). Відмінності у глибині проникнення хвиль концентрації електронів та донорів визначаються відмінностями їх коефіцієнтів дифузії, які, в свою чергу, пов’язані з дифузійними довжинами пропорційними $\sqrt{\omega D_i}$ (порівняйте рис. 2, д та 2, е).

На рис. 3 показано розподіл електричного потенціалу під зондом СЗМЕД залежно від часу про-

тягом одного періоду прикладеної напруги. В початковий момент значення електричного потенціалу під зондом становить 60 мВ (рис. 3, а). Через чверть періоду максимальне значення потенціалу сягає 80 мВ (рис. 3, б). За наступні 0,3 мс електричний потенціал під зондом спадає до –80 мВ (рис. 3, в). В кінці періоду потенціал виростає до –60 мВ (рис. 3, г).

На рис. 4 показано розподіл концентрації електронів для різних моментів часу протягом одного періоду прикладеної напруги. В початковий момент концентрація електронів під зондом СЗМЕД становить 2 моль/м³ (рис. 4, а). Вона зростає на 10% внаслідок зростання електричного потенціалу (рис. 4, б). Під час зменшення потенціалу концентрація електронів поблизу зонда спадає до 1,26 моль/м³ (рис. 4, в). В кінці періоду прикладеної напруги концентрація електронів починає зростати до 1,33 моль/м³ (рис. 4, г).

Розподіл концентрації іонів поблизу зонда СЗМЕД для різних моментів часу наведено на рис. 5. Спочатку максимальна концентрація іонів під зондом дорівнює 1,38 моль/м³ (рис. 5, а). За першу частину періоду вона зменшується на 15% (рис. 5, б). Потім зростає до 2,17 моль/м³ під час зменшення електричного потенціалу (рис. 5, в). В

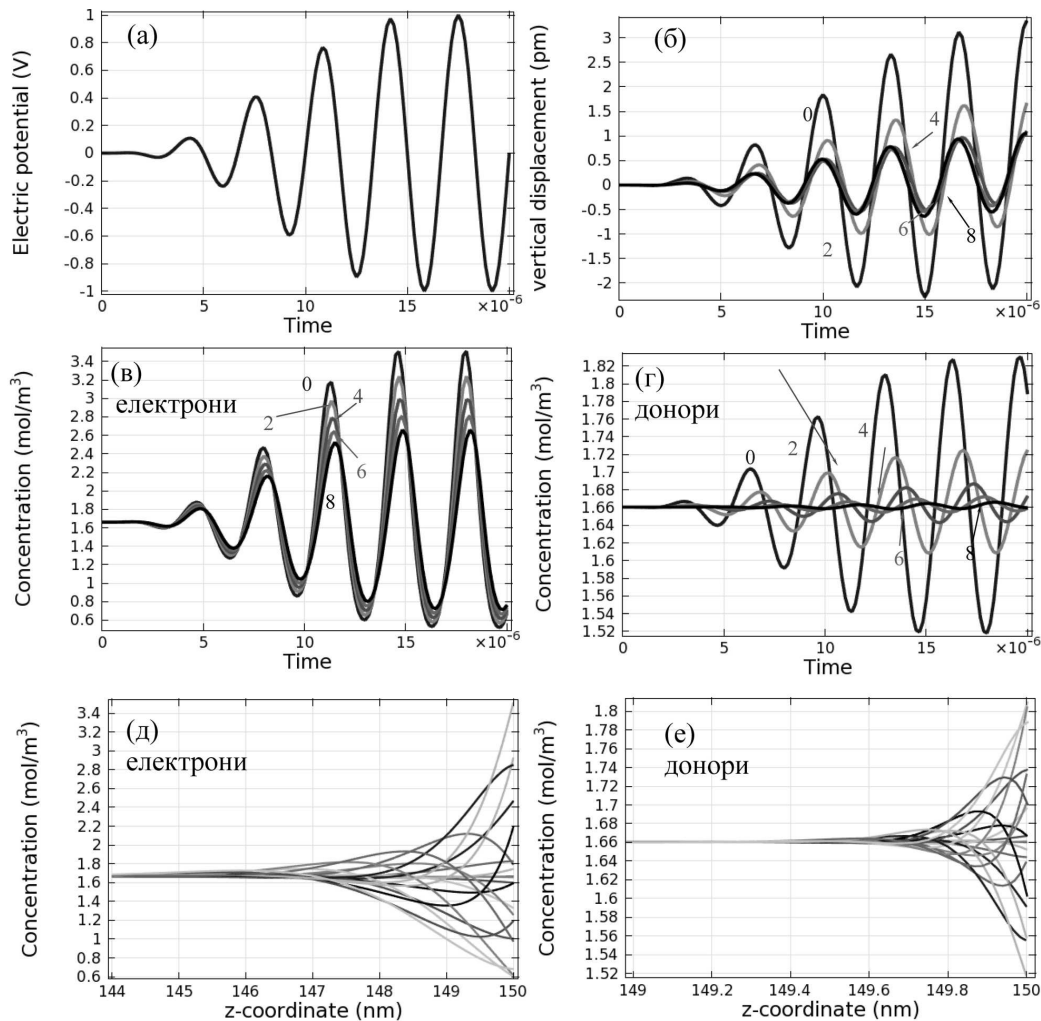


Рис. 2. Часова залежність прикладеної напруги (а), вертикального зміщення електроліту (б), концентрації електронів (в) та донорів (г) на осі зонда $\rho = 0$, розраховані на різних відстанях від поверхні $z = 0, 2, 4, 6, 8 \text{ \AA}$ (числа біля кривих). Розподіли електронів (д) та донорів (е) поблизу контакту вістря – поверхня ($\rho = 0$) для різних моментів часу з проміжком 10^{-6} с (різні криві). Співвідношення коефіцієнтів дифузії $D_n/D_d = 10^3$

останній момент концентрація іонів біля зонда спадає до $2,14 \text{ моль/м}^3$ (рис. 5, з).

Часова еволюція розподілу вертикального зміщення $u_z(\rho, z)$ поблизу зонда СЗМЕД проілюстрована на рис. 6. В початковий момент вертикальне зміщення під зондом становить $-0,11 \text{ нм}$ (рис. 6, а). Потім воно ще більше спадає до $-0,25 \text{ нм}$ внаслідок зменшення концентрації іонів на 15% (рис. 6, б). Після цього воно зростає до $0,18 \text{ нм}$ слідуючи за ростом концентрації іонів до $2,17 \text{ моль/м}^3$ (рис. 6, в). Наприкінці періоду вертикальне зміщення виростає ще на 33% і остато-

чно дорівнює $0,24 \text{ нм}$, що відповідає концентрації іонів $2,14 \text{ моль/м}^3$ (рис. 6, з). При розрахунках потенціалу і руху вільних носіїв це невелике зміщення поверхні не враховувалось (воно, принаймні, на порядок менше за товщину шару, в якому носії зазнають суттєвого впливу поля зонда).

Далі було проаналізовано властивості глибини відгуку СЗМЕД як функції частоти f змінної напруги та зміни коефіцієнта дифузії донорів D_d . Типові результати наведені на рис. 7 для частот $0,1 \text{ Гц} - 1 \text{ МГц}$. Для частот, нижчих, ніж 10 Гц , чисельної збіжності вдалося досягти лише за ра-

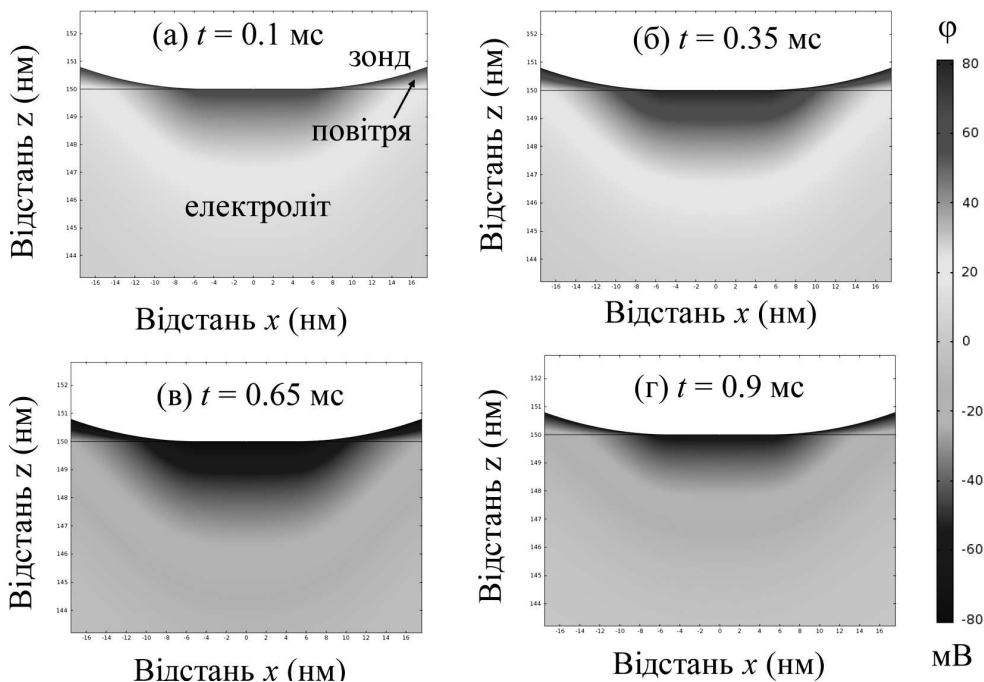


Рис. 3. Карта розподілу електричного потенціалу φ в координатах $\{x, z\}$ поблизу зонда СЗМЕД, розрахована для моментів часу $t = 0,1$ мс (а), $0,35$ мс (б), $0,65$ мс (в) та $0,9$ мс (г). Період прикладеної змінної напруги 1 мс

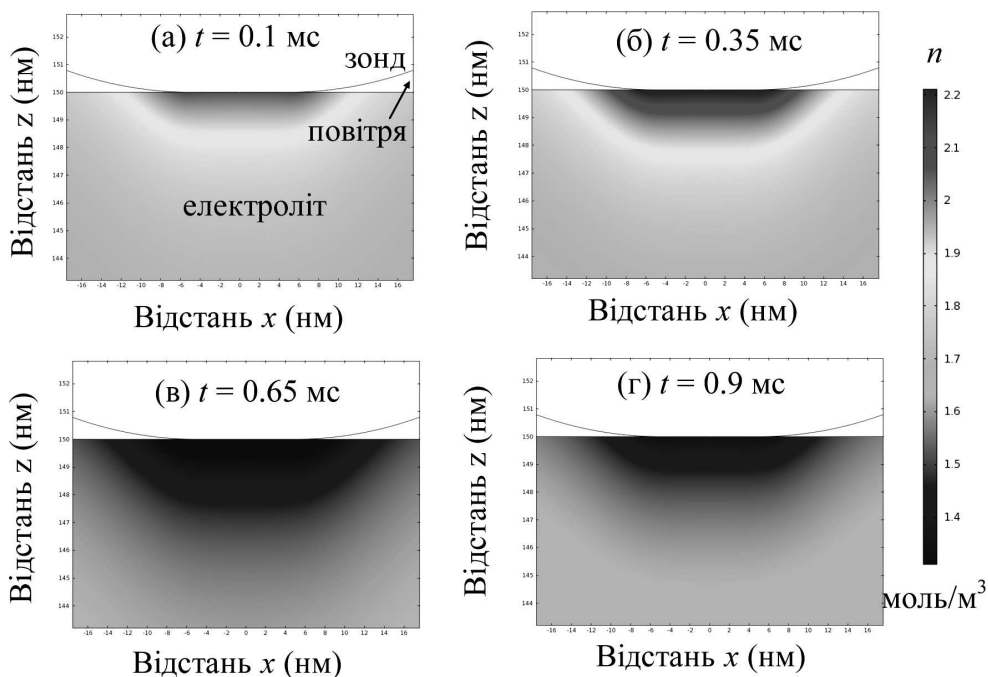


Рис. 4. Карта розподілу концентрації електронів n в координатах $\{x, z\}$ поблизу зонда СЗМЕД, розрахована для моментів часу $t = 0,1$ мс (а), $0,35$ мс (б), $0,65$ мс (в) та $0,9$ мс (г). Період прикладеної змінної напруги 1 мс

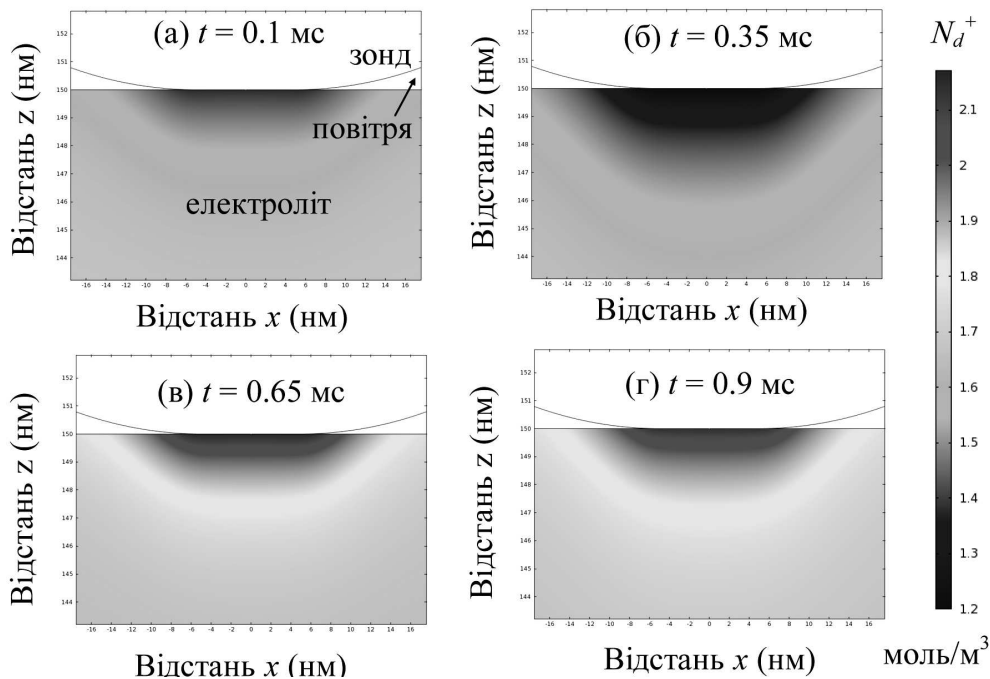


Рис. 5. Карта розподілу концентрації іонів N_d^+ в координатах $\{x, z\}$ поблизу зонда СЗМЕД, розрахована для моментів часу $t = 0,1$ мс (а), $0,35$ мс (б), $0,65$ мс (в) та $0,9$ мс (г). Період прикладеної змінної напруги 1 мс

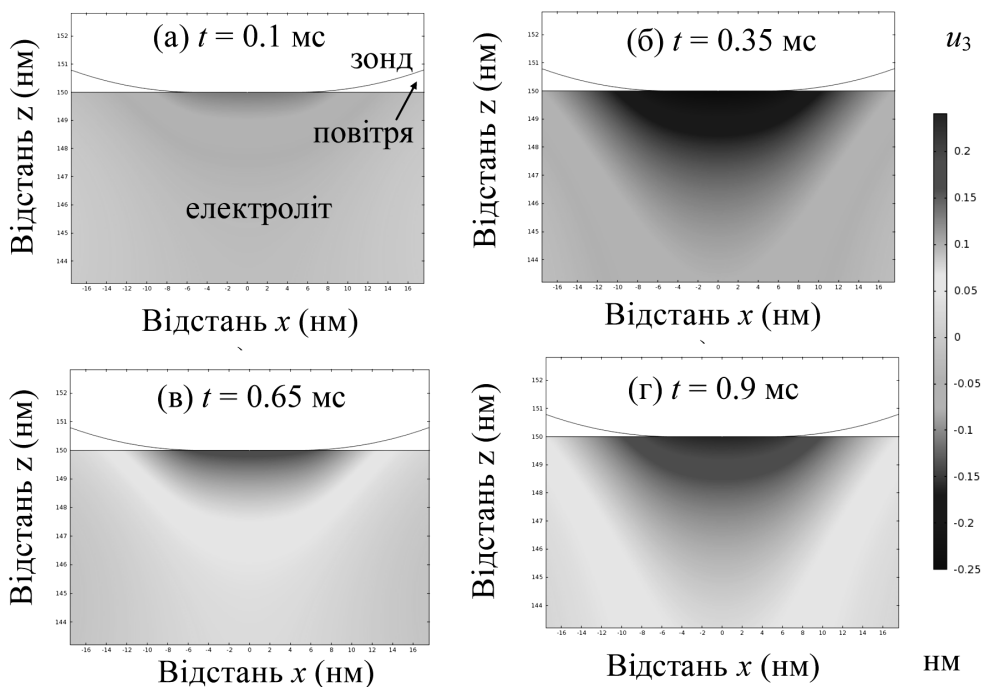


Рис. 6. Карта розподілу вертикального зміщення u_z в координатах $\{x, z\}$ поблизу зонда СЗМЕД, розрахована для моментів часу $t = 0,1$ мс (а), $0,35$ мс (б), $0,65$ мс (в) та $0,9$ мс (г). Період прикладеної змінної напруги 1 мс

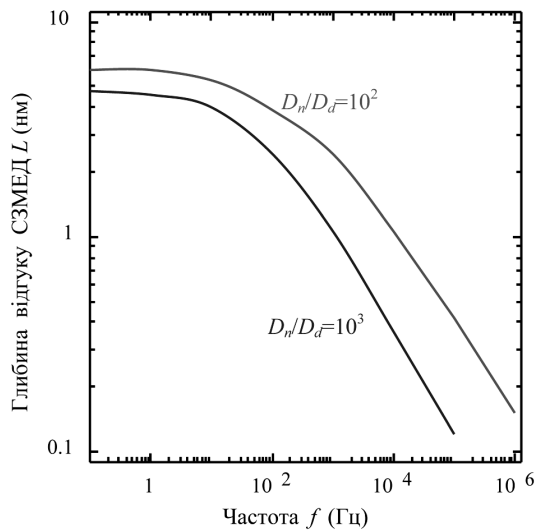


Рис. 7. Залежність глибини відгуку СЗМЕД від частоти f прикладеної напруги для різних співвідношень $D_n/D_d = 10^2$ – 10^4 . Коефіцієнт дифузії електронів становить $D_n = 10^{-12}$ і амплітуда напруги 10 мВ

хунок зменшення амплітуди напруги V_0 (до речі, це узгоджується з розбіжністю в статичній границі, що була передбачена теоретично [19]). Частотні спектри глибини відгуку СЗМЕД L підкорюються закону $L(f) \propto 1/\sqrt{f}$ на великих частотах незалежно від співвідношення D_n/D_d . Як і очікувалося, низькочастотна статична границя u_3 не залежить від кінетичних характеристик, таких як коефіцієнти дифузії та їх співвідношення. Статична границя u_3 визначається зміною сумарного електричного заряду іонів [17].

5. Висновки

1. Розроблено модуль до програмного пакета Comsol Multiphysics, за допомогою якого проведено самоузгоджене моделювання локального відгуку СЗМ (локального зміщення поверхні електроліту) у твердих електролітах з урахуванням нелінійних ефектів, використовуючи наближення Больцмана–Планка–Нернста–Ейнштейна та вегардівський механізм.

2. Показано, що вегардівські деформації, спричинені міграцією іонів, дійсно викликають пружне зміщення поверхні електроліту, що безпосередньо вимірюється СЗМ.

3. Показано, що частотний спектр вертикального зміщення та глибини відгуку насичується при

низьких частотах та підкорюється степеневому закону при високих частотах електричного поля, прикладеного до зонда СЗМ.

4. Показано, що локальний відгук СЗМ не є прямо пропорційним середньому відхиленню концентрації донорів. Між відгуком СЗМ та напругою, прикладеною до зонда, існує постійний зсув фази в випадку малих величин електричного поля.

5. Результати нелінійної теорії добре узгоджуються з лінійною дрейф-дифузійною теорією в частковому випадку малих значень електричного поля.

Г.М.М. вдячна Національній Академії наук України (спільний україно-білоруський грант 07-06-15).

1. S.R. Bishop, K.L. Duncan, and E.D. Wachsman, *Electrochim. Acta.* **54**, 1436 (2009).
2. G.G. Botte, V.R. Subramanian, and R.E. White, *Electrochim. Acta.* **45**, 2595 (2000).
3. N. Balke, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Eliseev, D.W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R.E. Garcia, N. Dudney, and S.V. Kalinin, *Nature Nanotechnology* **5**, 749 (2010).
4. A. Kumar, F. Ciucci, A.N. Morozovska, S. Kalinin, and S. Jesse, *Nature Chemistry* **3**, 707 (2011).
5. S. Jesse, N. Balke, E. Eliseev, A. Tselev, N.J. Dudney, A.N. Morozovska, and S.V. Kalinin, *ACS Nano* **5** (12), 9682 (2011).
6. N. Balke, E.A. Eliseev, S. Jesse, S. Kalnaus, C. Daniel, N.J. Dudney, A.N. Morozovska, and S.V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **112**, 052020 (2012).
7. A. Kumar, M.T. Arruda, Y. Kim, I.N. Ivanov, S. Jesse, C.W. Bark, N.C. Bristowe, E. Artacho, P.B. Littlewood, C.-B. Eom, and S.V. Kalinin, *ACS Nano.* **6** (5), 3841 (2012).
8. N. Balke, S. Jesse, Y. Kim, L. Adamczyk, I.N. Ivanov, N.J. Dudney, and S.V. Kalinin, *ACS Nano* **4**, 7349 (2010).
9. N. Balke, S. Jesse, Y. Kim, L. Adamczyk, A. Tselev, I.N. Ivanov, N.J. Dudney, and S.V. Kalinin, *Nano Lett.* **10**, 3420 (2010).
10. A. Gruverman and A. Kholkin, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 2443 (2006).
11. S.V. Kalinin, A.N. Morozovska, L.Q. Chen, and B.J. Rodriguez, *Rep. Prog. Phys.* **73**, 056502 (2010).
12. A. Kumar, O.S. Ovchinnikov, H. Funakubo, S. Jesse, and S.V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 202903 (2011).
13. D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, and R.S. Williams, *Nature* **453**, 80 (2008).
14. K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, *Nat. Mater.* **5**, 312 (2006).

15. S. Jesse, H.N. Lee, and S.V. Kalinin, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 073702 (2006).
16. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, N. Balke, and S.V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **108**, 053712 (2010).
17. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, A.K. Tagantsev, S.L. Bravina, Long-Qing Chen, and S.V. Kalinin, *Phys. Rev. B* **83**, 195313 (2011).
18. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 222906 (2010).
19. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.L. Bravina, F. Ciucci, G.S. Svechnikov, Long-Qing Chen, and S.V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **111**, 014107 (2012).
20. N. Balke, S. Jesse, Y. Kim, L. Adamczyk, I.N. Ivanov, N.J. Dudney, and S.V. Kalinin, *ACS Nano*. **4**, 7349 (2010).
21. Y. Gil, O.M. Umurhan, and I. Riess, *J. Appl. Phys.* **104**, 084504 (2008).
22. M. Molotskii, *J. Appl. Phys.* **97**, 014109 (2005).
23. B.L. Weeks, M.W. Vaughn, and J.J. DeYoreo, *Langmuir*. **21**, 8096 (2005).
24. J.R. Macdonald, *J. Chem. Phys.* **58**, 4982 (1973).
25. I. Riess and J. Maier, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 205901 (2008).
26. J. Jamnik and J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **146** (11), 4183 (1999).
27. Zhan Chen, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1576 (2004).
28. H.-Ch. Chang and G. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **20**, 1071 (1952).
29. G. Nanz, in *Simulation of Semiconductor Devices and Processes, Vol. 4*, edited by W. Fichiner and D. Aemmer (Hartung-Gorre, Zurich, 1991), p. 321.
30. Y. Gil, O.M. Umurhan, and I. Riess, *Solid State Ionics*. **178**, 1 (2007).
31. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, and S.V. Kalinin, *J. Appl. Phys.* **111**, 014114 (2012).

Одержано 18.03.15

*А.Н. Морозовская, В.В. Обуховский,
А.В. Удод, С.В. Калинин, А. Целев*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ И ДИФФУЗИИ В СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Резюме

Проведены численное моделирование и анализ локального механо-электро-химического отклика твердых электролитов в приближении Больцмана–Планка–Нернста–Эйнштейна с учетом вегардвского механизма. Рассчитанная геометрия типична для экспериментов в области сканирующей зондовой микроскопии электрохимических деформаций (СЗМЭД). Рассчитаны частотные спектры различных компонент смещения поверхности электролита и глубины отклика СЗМЭД, а также изменения концентраций доноров и проведен их сравнительный анализ.

*A.N. Morozovska, V.V. Obukhovskiy,
O.V. Udod, S.V. Kalinin, O. Tselev*

ELECTROMIGRATION AND DIFFUSION RESEARCHES IN SCANNING PROBE MICROSCOPY OF SOLID ELECTROLYTES

Summary

The local mechanico-electrochemical response of solid electrolytes has been simulated numerically and analyzed in the Boltzmann–Planck–Nernst–Einstein approximation with regard for the Vegard mechanism. The geometry of the problem is selected to be typical of electrochemical strain microscopy (ESM) experiments. The frequency spectra for various components of the electrolyte surface displacement and the ESM response depth are calculated, as well as the variations of donor concentrations. The corresponding comparative analysis is carried out.