Термодинамика суперионных проводников

А.Н.Титов

Институт физики металлов УрО РАН

Ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620219,

Уральский госуниверситет

Главный проспект, 51, Екатеринбург, 620083

Суперионные проводники

- Коэффициент диффузии в *суперионных проводниках* $D \sim 10^{-5}$ cm^2/sec (это коэффициент диффузии молекулы сахара в горячем чае или тяжёлых газов, типа HSe, при комнатной температуре);
- Коэффициент диффузии в твёрдых телах вдали от температуры плавления $D \sim 10^{-12} – 10^{-15}$ cm^2/sec
- Известны *суперионнные проводники* с проводимостью по ионам H, Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, O, F, Cl.
- Типичные представители: Li_2S, CuBr, AgI, Bi_2O_3, CaF.

Диффузия. Основные формулы.

Диффузионный поток любых частиц описывается законами Фика. Первый закон выражает пропорциональность между плотностью потока частиц j_k и градиентом их концентрации ∇n_k :

$$j_k = -D_k \nabla n_k \qquad (1)$$

D_k – коэффициент диффузии. Второй закон описывает временную зависимость концентрации частиц и получается из первого при учёте закона сохранения вещества:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = D_k \nabla^2 n_k \qquad (2)$$

В случае наличия одновременно электрического и концентрационного полей, поток заряженных частиц определяется уравнением Вагнера:

$$j_k = -\frac{\sigma_k}{q_k^2}\left(\nabla \mu_k + q_k \nabla \varphi\right) \qquad (3)$$

σ_k - удельная проводимость частиц сорта k; q_k - их заряд; $\nabla \mu_k, \nabla \varphi$ - градиенты химического потенциала частиц сорта k и электрического потенциала, соответственно.

Если диффузионная среда представляет собой идеальную термодинамическую систему, то для неё справедливо соотношение:

$$\mu_k = \mu_k^0 + kT \ln n_k \qquad (4)$$

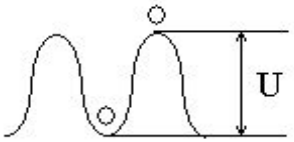
Тогда, дифференцируя (4) и подставляя в (3) получаем:

$$j_k = -\left(\frac{kT\sigma_k}{q_k^2 n_k}\right)\nabla n_k \qquad (5)$$

Сравнивая с (1) находим:

$$D_k = \frac{kT\sigma_k}{q_k^2 n_k} \qquad (6)$$

Формула (6) носит название соотношения Нернста-Эйнштейна



$D = D_0 \exp[-U/kT]$

Типичные величины U в твёрдых телах ~ 1- 2 эВ
Типичные величины U в суперионных проводниках ~ 0,1 – 0,2 эВ

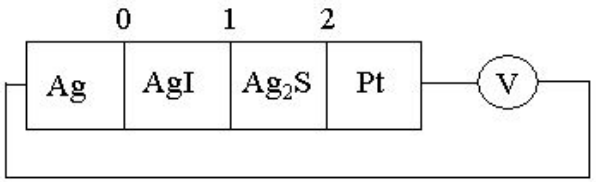
Для проводимости любых частиц справедливо:

$\sigma = nq\nu$; ν - подвижность

Стало быть, высокого D можно добиться не только за счёт малой величины U, но и высокой концентрации или заряда подвижных частиц.

Суперионными проводниками называют вещества, в которых $U \sim 0{,}1 - 0{,}2$ эВ! Остальные материалы носят название ионных проводников.

ЭДС электрохимических ячеек



$$E = -\frac{1}{F}\int_{\mu_{Ag}^{0}}^{\mu_{Ag}^{1}} t_{Ag^+}^{(AgI)}\, d\mu_{Ag} + \frac{1}{F}\int_{\mu_{Ag}^{1}}^{\mu_{Ag}^{2}} t_{Ag^+}^{Ag_2S}\, d\mu_{Ag}$$

$t_{Ag^+}^{AgI}, t_{Ag^+}^{Ag_2S}$ - числа переноса ионов серебра в AgI и Ag_2S

Поскольку $t_{Ag^+}^{AgI} \approx 1$ и в условиях равновесия $\mu_{Ag}^{1} = \mu_{Ag}^{2}$ то $$E = \frac{\mu_{Ag}^{0} - \mu_{Ag}^{2}}{F}$$

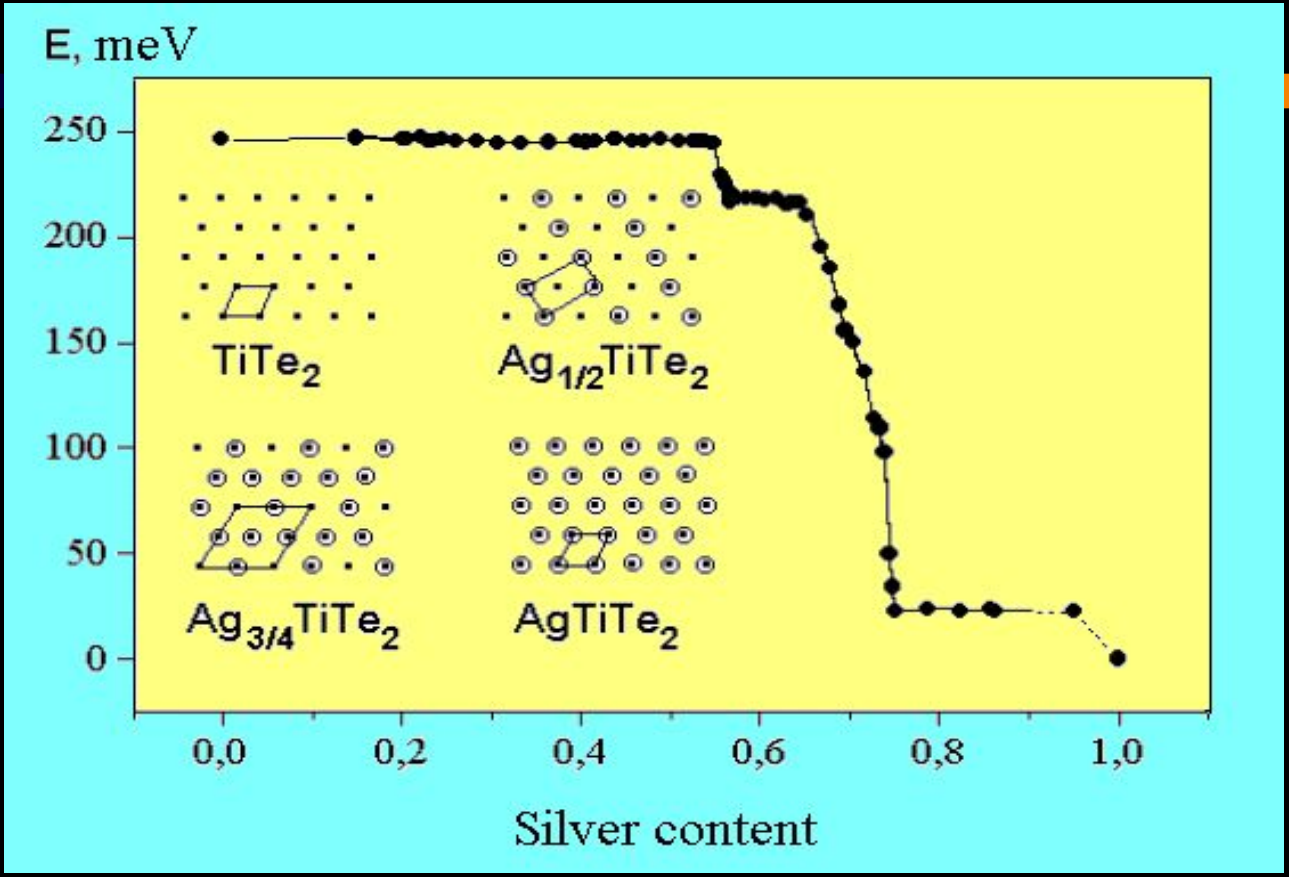
или в расчёте на одну частицу $$E = \frac{\mu_{Ag}^{0} - \mu_{Ag}^{2}}{q}$$

C.Wagner "Uber die Electromotorisce Kraft der Kette: Ag/AgI/Ag_2S/Pt+S"// Z. Electrochem. **B. 40** (7A), 1934, 364-365.

или в общем виде:

$$Eq = \mu_{Ag}^{Ag} - \mu_{Ag}^{phase} = \mu_0 - \mu_{Ag}^{phase}$$

Типичная изобарно-изотерическая зависимость ЭДС электрохимической ячейки для Ag_xTiTe_2



- Согласно правилу фаз Гиббса, участки «плато» соответствуют области смеси фаз, находящихся на их краях.
- Наклонные участки соответствуют однофазным областям.

Термодинамические функции

Свободная энергия Гиббса:

$$\Delta G = H - SdT + VdP$$

Химический потенциал частицы:

$$\mu = \frac{\partial \Delta G}{\partial n} = H^{p} - S^{p}dT + V^{p}dP$$

Как правило, dP = 0 (условия изобарические)

Тогда

$$\mu = H^{p} - S^{p}dT$$

Стало быть, для энтропии S и энтальпии H справедливо:

$$S = -\left[\frac{\partial \mu}{\partial T}\right]_X \qquad H = \mu + T\left[\frac{\partial \mu}{\partial T}\right]_X$$

Выражая термодинамические функции через ЭДС электрохимической ячейки E имеем:

$$S_0 - S_{Ag}^{phase} = \left[q\frac{\partial E}{\partial T}\right]_X = \left[\frac{\partial \mu_0}{\partial T} - \frac{\partial \mu_{Ag}^{phase}}{\partial T}\right]_X$$

$$H_0 - H_{Ag}^{phase} = q\left(E - T\left[\frac{\partial E}{\partial T}\right]_X\right)$$

Таким образом, знание зависимости E(n, T) позволяет определить основные термодинамические функции исследуемой системы.

Парциальные вклады в термодинамические функции

В случае идеально ионной связи можно ввести отдельные термодинамические функции для подсистемы подвижных ионов и электронов проводимости:

$$qE = (\mu_0 - \mu_{Ag}^{phase}) = (\mu_0^e + \mu_0^i - \mu_e - \mu_i)$$

где μ_e, μ_i - химические потенциалы электронов и ионов в исследуемом материале,

а μ_0^e, μ_0^i - в стандартном состоянии (металлическом серебре)

Для концентрации электронов в зоне проводимости n справедливо выражение:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} f(E - E_F)\rho(E)dE$$ где

$f(E - E_F)$ - функция распределения Ферми-Дирака;

$\rho(E)$ - плотность состояний в зоне проводимости

E_F - энергия Ферми, равная, по определению, химическому потенциалу электронов в исследуемом материале - μ_e

Ионный вклад

Основную проблему составляет нахождение и интерпретация энтальпии подвижных ионов которая непосредственно зависит от характера взаимодействия в подсистеме подвижных ионов.

Наиболее популярное приближение – модель «решёточного газа»

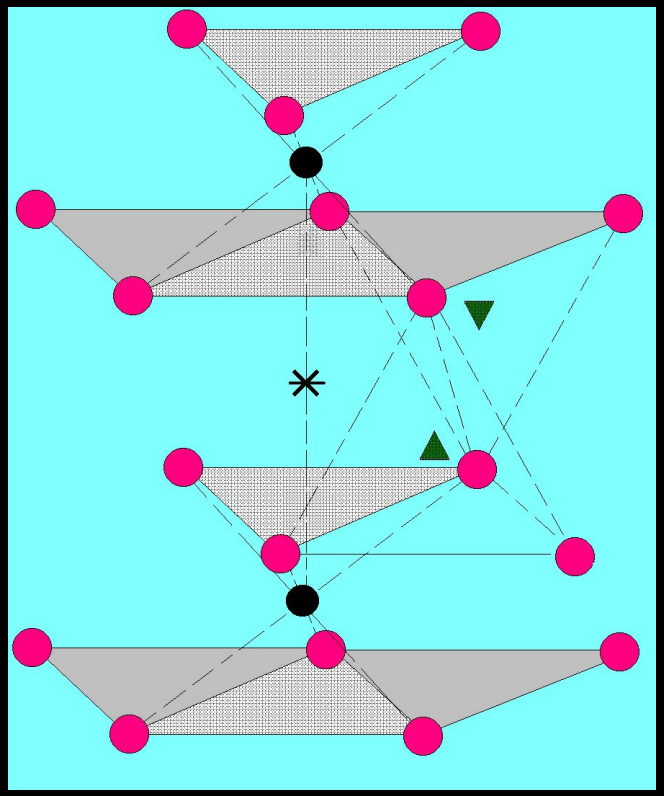
В этом приближении удельная энальпия имеет следующий вид:

$$H_{Ag} = H^0 - \frac{\lambda n}{2}$$

H^0 Энергия взаимодействия с ближайшим окружением

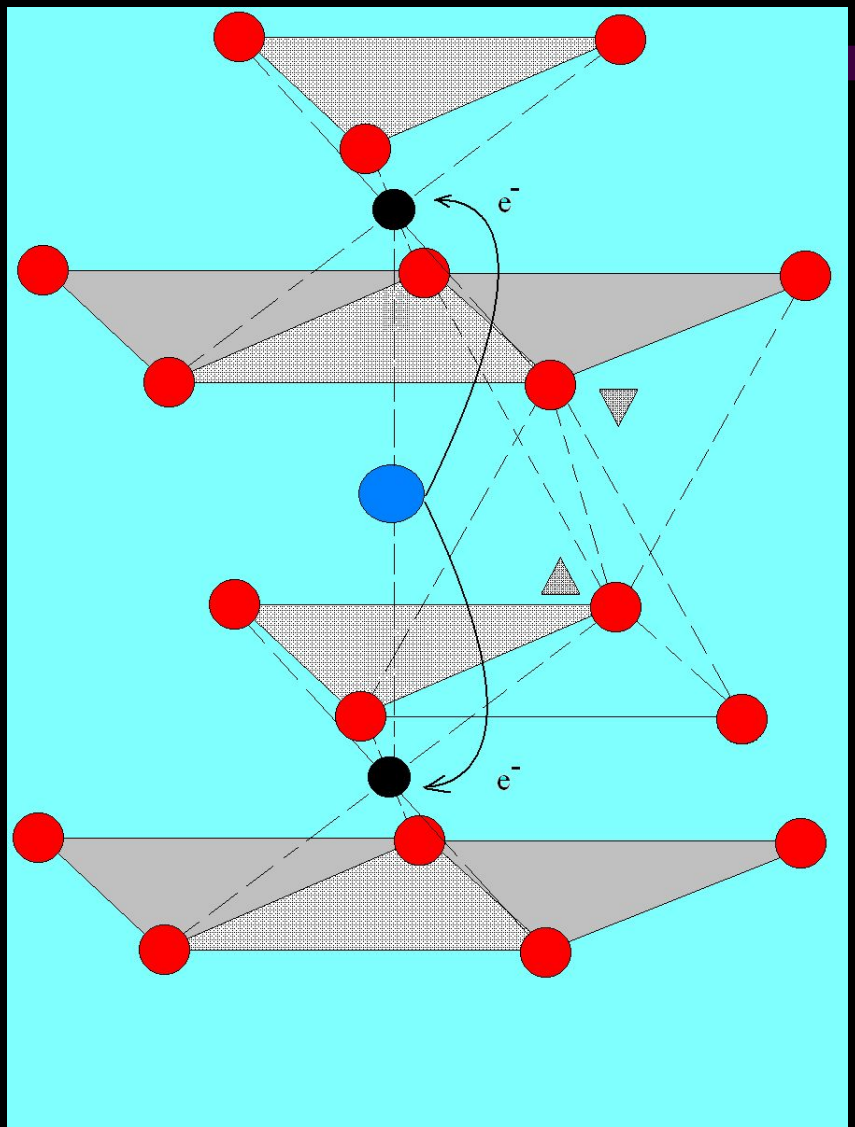
$\frac{\lambda n}{2}$ энергия ион-ионного взаимодействия

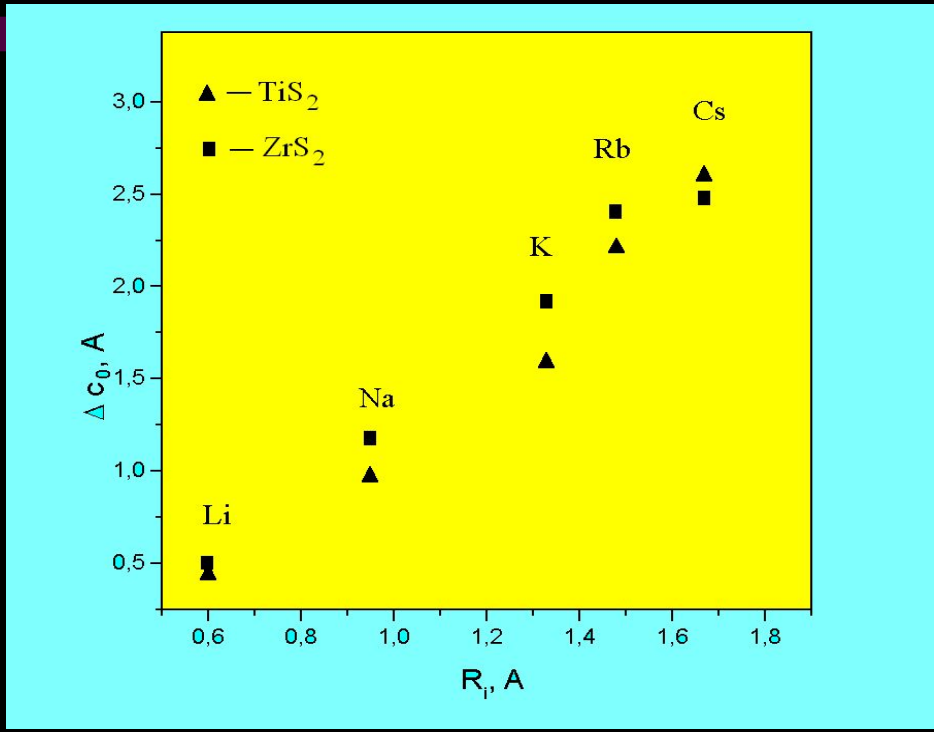
Структура дихалькогенидов титана M_xTiX_2, X=S,Se,Te



- Красный кружок – халькоген,
- Чёрный кружок – Ti,
- Звёздочка – окта-позиция,
- Треугольники – тетра-позиции

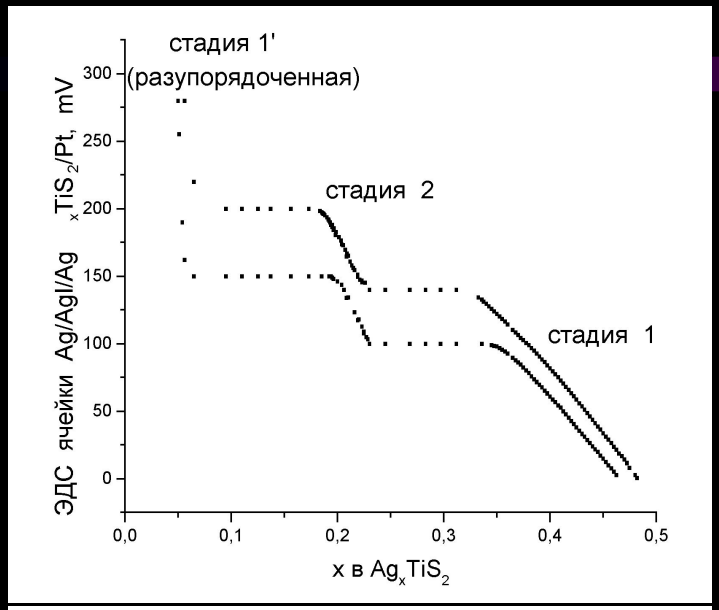
Интеркалация щелочных металлов

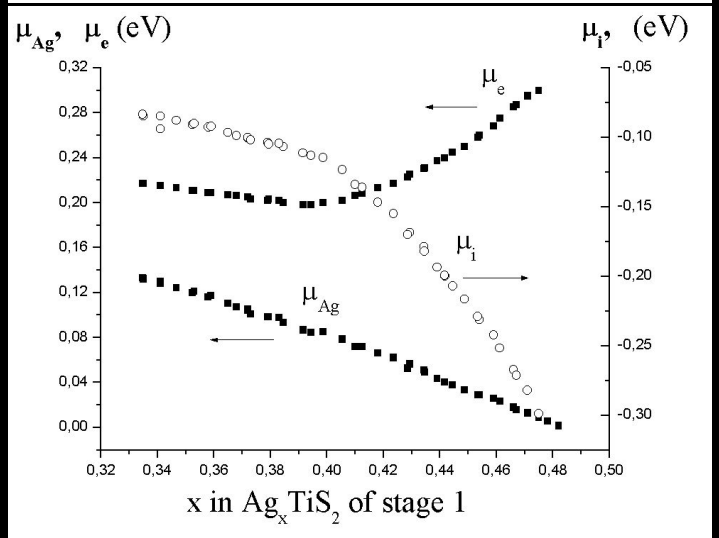




- Интеркалация щелочных металлов приводит к переносу электронов на решётку-матрицу и увеличению межслоевых расстояний

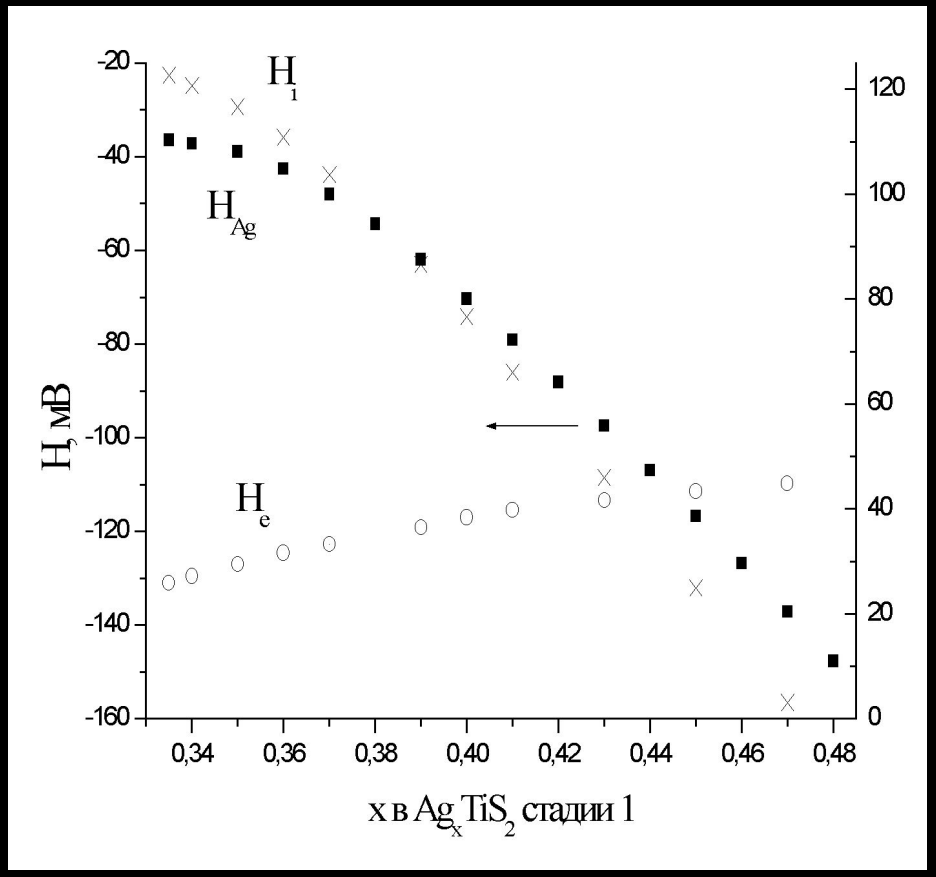
Термодинамические функции Ag_xTiS_2, стадии 1





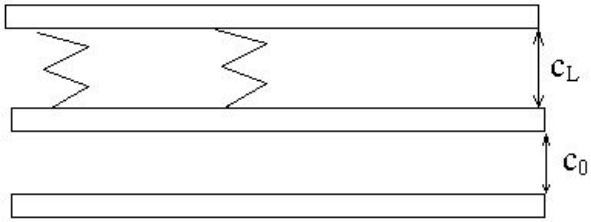
- Верхний график – концентрационая зависимость ЭДС электрохимической ячейки Ag_xTiS_2.
- Нижний график – результат разложения хим. потенциала атома серебра на электронный и ионный вклады

Энтальпия ионной, электронной и атомной подсистем Ag_xTiS_2, стадии 1



- Результат разложения энтальпии атомов серебра на ионный и электронный вклады.
- Ясно видно, что концентрационная зависимость ионного вклада отнюдь не линейна, как предсказывается моделью «решёточного газа»
- Причина расхождения – влияние изменения концентрации на состояние решётки.

Упругий вклад в свободную энергию интеркалированного иона



Межслоевые связи и упругие свойства внедряемого иона моделируются наличием пружин с равновесной длиной, равной межслоевому расстоянию (c_0) и жёсткостью K и модифицированных интеркалацией - с длиной c_L (равновесное межслоевое расстояние при максимальной концентрации интеркаланта) и жёсткостью k.

тогда результирующая энергия в расчёте на атом будет:

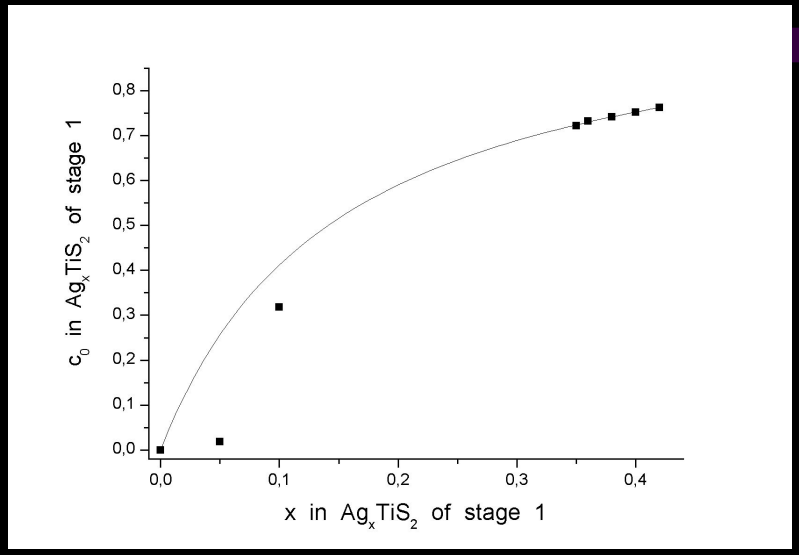
$$\frac{E}{N} = J\frac{x}{\alpha + x}$$

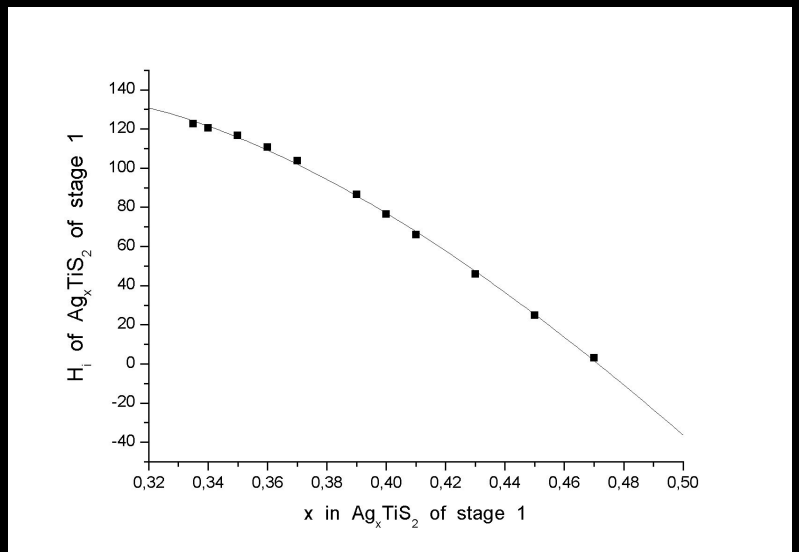
где $J = \frac{K}{2}(c_L - c_0)^2$ - энергия при максимальной деформации, возможной при заданной жёсткости ведрённого объекта

и

$$\alpha = \frac{K}{k}$$

Энтальпия подвижных ионов с учётом упругого вклада





- Концентрационная зависимость параметра ***c*** описывается в модели упругих искажений, по крайней мере при больших x
- Энтальпия подвижных ионов также описывается с использованием тех же численных значений параметров той же модели

Энтальпия активации подвижного иона

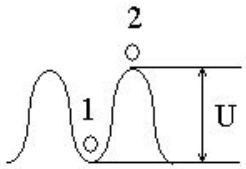
Таким образом, общая энтальпия подвижного иона имеет вид:

$$H_I = H_0 - \frac{\lambda x}{2} + J\frac{x}{\alpha + x}$$

Запишем энтальпию ионов в основном (1) и возбуждённом состояниях:

$$H_i^1 = H_0^1 - \frac{\lambda_1 x}{2} + E_{elast}^1$$

$$H_i^2 = H_0^2 - \frac{\lambda_2 x}{2} + E_{elast}^2$$



Разность между ними есть ни что иное как энергия активации U.

$$\Delta H_i = (H_0^2 - H_0^1) + (E_{elast}^2 - E_{elast}^1)$$

ион-ионное отталкивание носит дальнодействующий характер и не изменяется при переходе иона из позиции в междоузлие

Выводы

1. Правильное описание энтальпии подвижных ионов требует учёта упругого вклада от взаимодействия подвижных ионов с жёстким остовом.
2. Энергия активации диффузии, по крайней мере в первом приближении, определяется не самими взаимодействиями подвижных ионов, но результатом конкуренции упругого вклада и вклада взаимодействия с ближайшим окружением, имеющего, по-видимому, ковалентную природу.