

# 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*  $D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  (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  $D \sim 10^{-12} - 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$
- Известны *суперионные проводники* с проводимостью по ионам H, Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, O, F, Cl.
- Типичные представители:  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}$ .

# Диффузия. Основные формулы.

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

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

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

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

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

$$j_k = -\frac{\sigma_k}{q_k} (\nabla \mu_k + q_k \nabla \varphi) \quad (3)$$

$\sigma_k$  – 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:

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

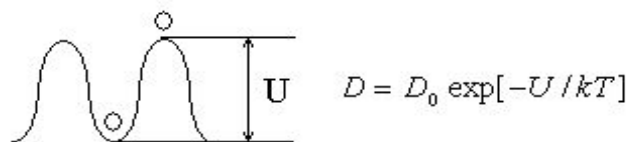
Тогда, дифференцируя (4) и подставляя в (3) получаем:

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

Сравнивая с (1) находим:

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

Формула (6) носит название соотношения Нернста-Эйнштейна



Типичные величины  $U$  в твёрдых телах  $\sim 1 - 2$  эВ  
Типичные величины  $U$  в суперионных проводниках  $\sim 0,1 - 0,2$  эВ

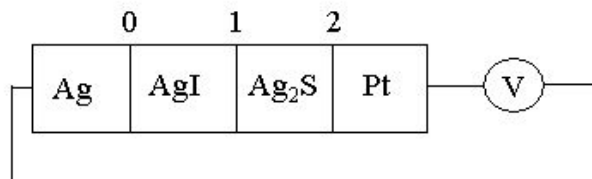
Для проводимости любых частиц справедливо:

$$\sigma = nq v; \quad v - \text{подвижность}$$

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<sub>2</sub>S

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

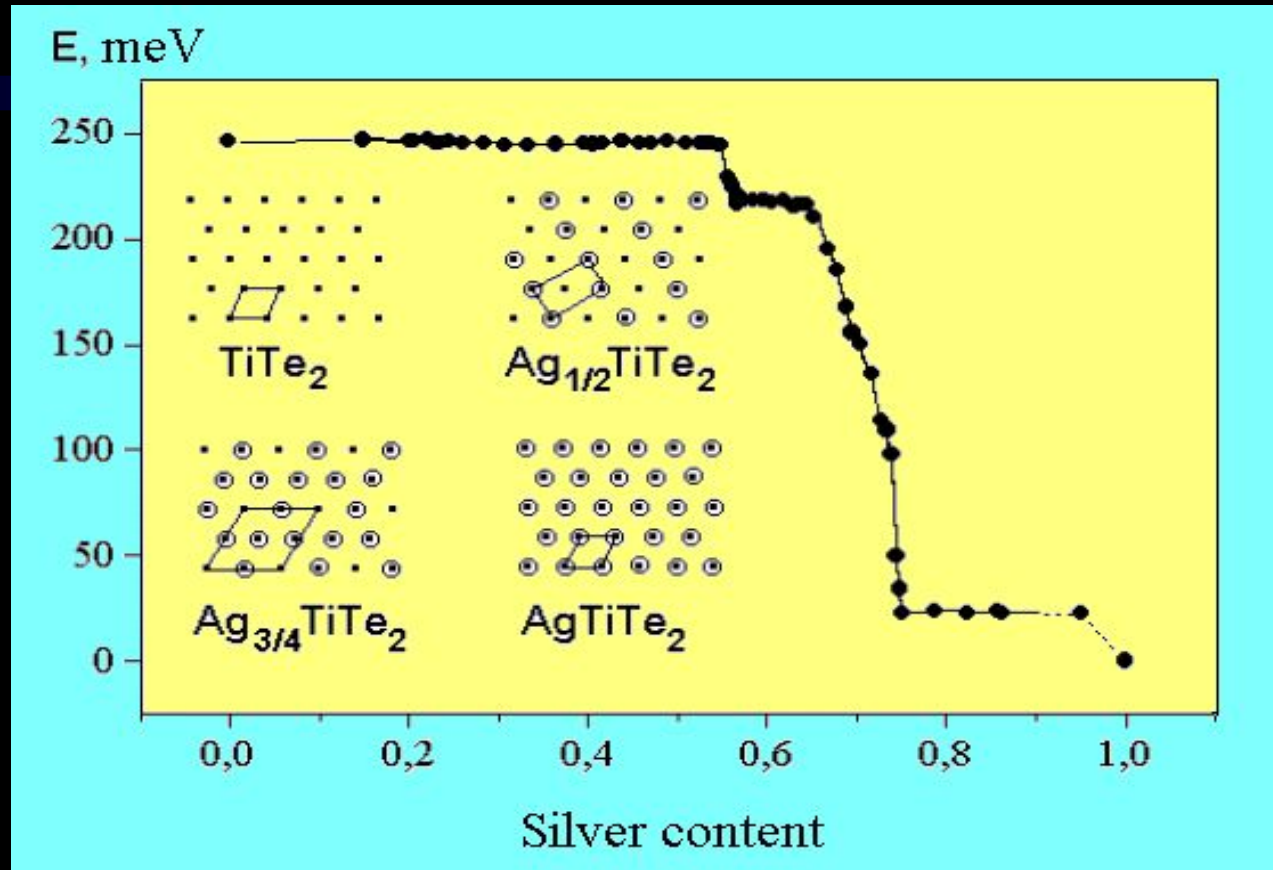
или в расчёте на одну частицу 
$$E = \frac{\mu_{Ag}^0 - \mu_{Ag}^2}{q}$$

C. Wagner "Über die Electromotorische Kraft der Kette: Ag/AgI/Ag<sub>2</sub>S/Pt+S" // Z. Electrochem. **В. 40** (7A), 1934, 364-365.

или в общем виде:

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

# 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:

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

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  $\mu_e, \mu_i$  - химические потенциалы электронов и ионов в исследуемом материале,

а  $\mu_0^e, \mu_0^i$  - в стандартном состоянии (металлическом серебре)

Для концентрации электронов в зоне проводимости  $n$  справедливо выражение:

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

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

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

$E_F$  - энергия Ферми, равная, по определению, химическому потенциалу электронов в

исследуемом материале -  $\mu_e$

# 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 энтальпия имеет следующий вид:

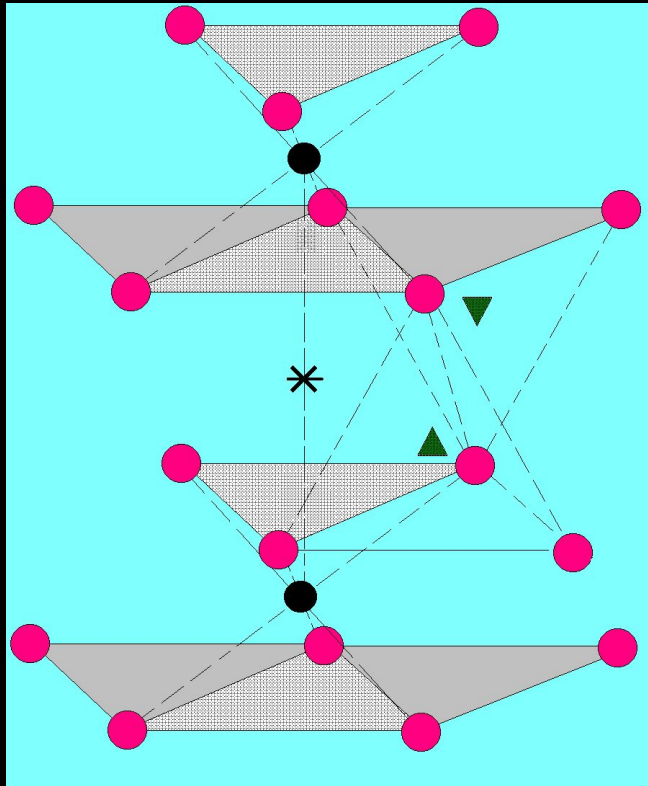
$$H_{Ag} = H^0 - \frac{\lambda n}{2}$$

$H^0$  Энергия взаимодействия с ближайшим окружением

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

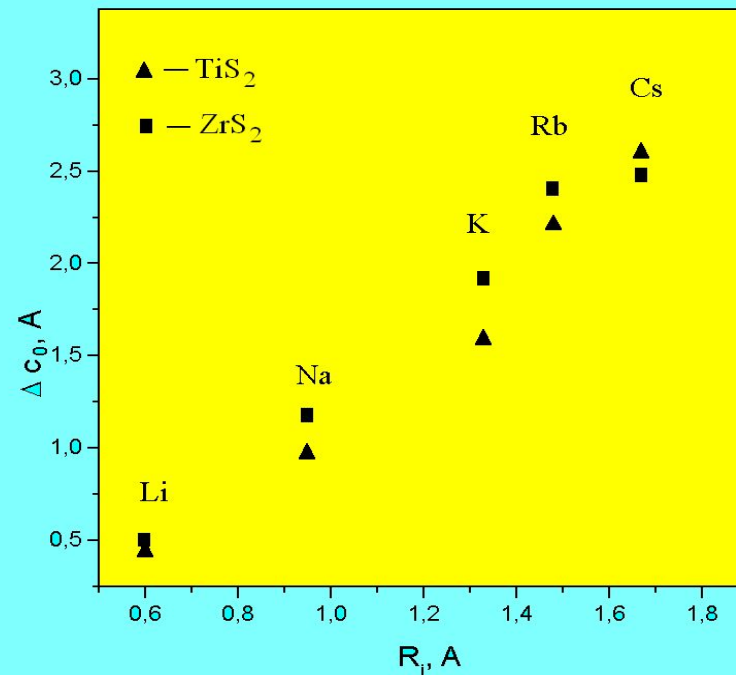
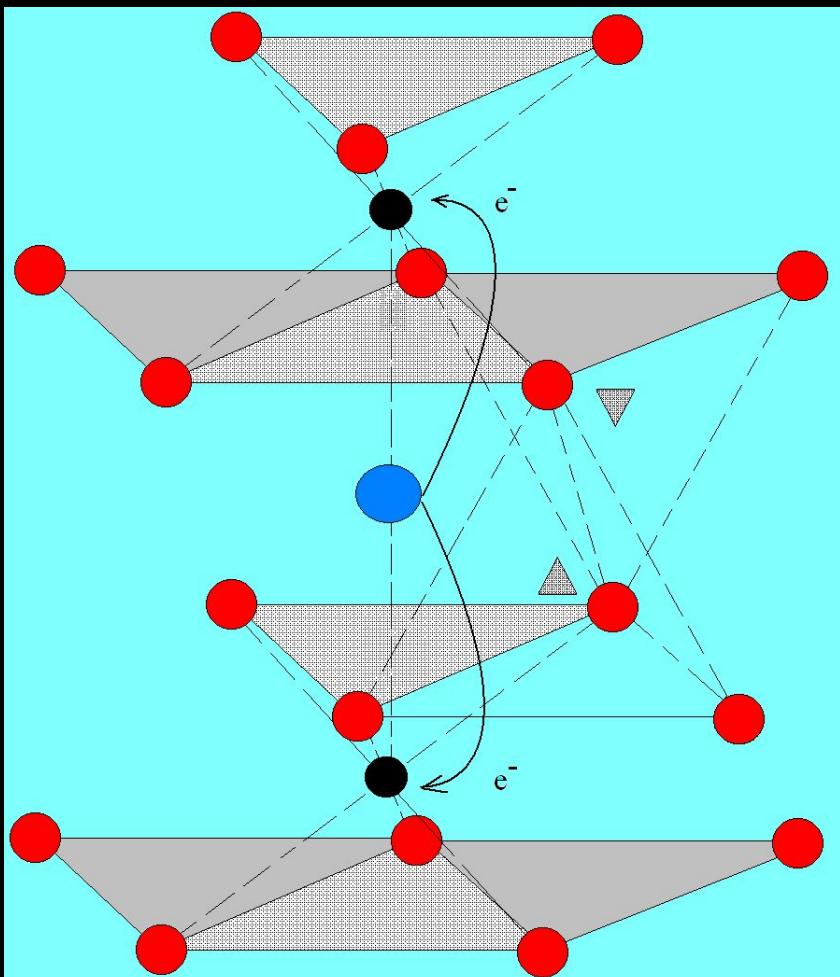


# Структура дихалькогенидов титана $M_xTiX_2$ , $X=S, Se, Te$



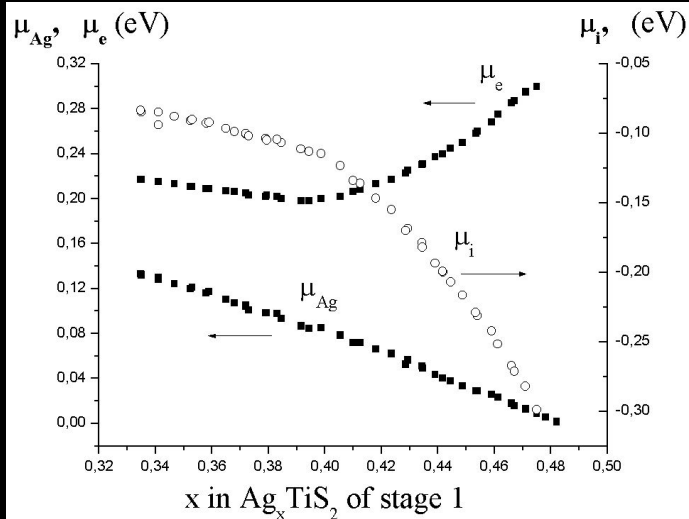
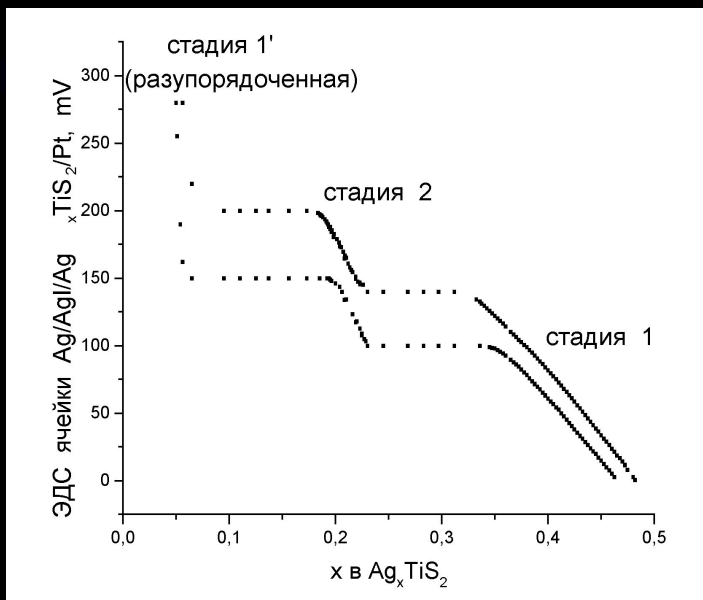
- Красный кружок – халькоген,
- Чёрный кружок – Ti,
- Звёздочка – окта-позиция,
- Треугольники – тетра-позиции

# Интеркаляция щелочных металлов



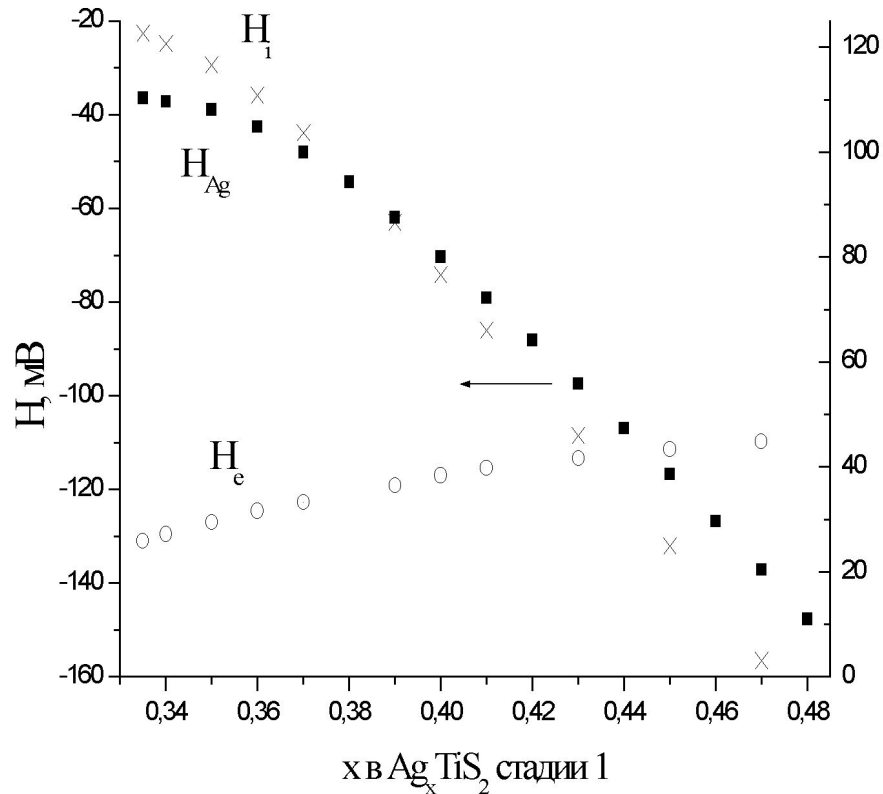
- Интеркаляция щелочных металлов приводит к переносу электронов на решётку-матрицу и увеличению межслоевых расстояний

# Термодинамические функции $Ag_xTiS_2$ , стадии 1



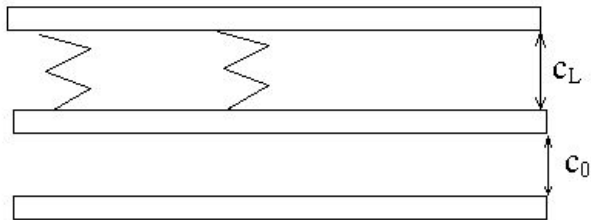
- Верхний график – концентрационная зависимость ЭДС электрохимической ячейки  $Ag_xTiS_2$ .
- Нижний график – результат разложения хим. потенциала атома серебра на электронный и ионный вклады

# 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 «решётчного 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 интеркаляцией - с длиной  $c_L$  (равновесное межслоевое расстояние при максимальной концентрации интеркаланта) и жёсткостью  $k$ .

тогда результирующая энергия в расчёте на атом будет:

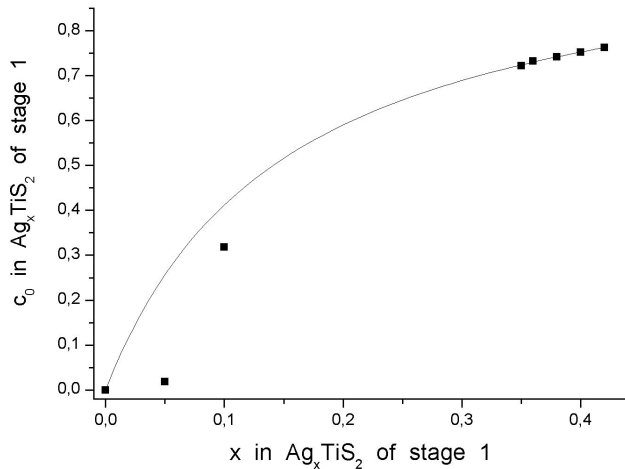
$$\frac{E}{N} = J \frac{x}{\alpha + x} \quad \text{где} \quad J = \frac{K}{2} (c_L - c_0)^2$$

- энергия при максимальной деформации, возможной при заданной жёсткости ведрённого объекта

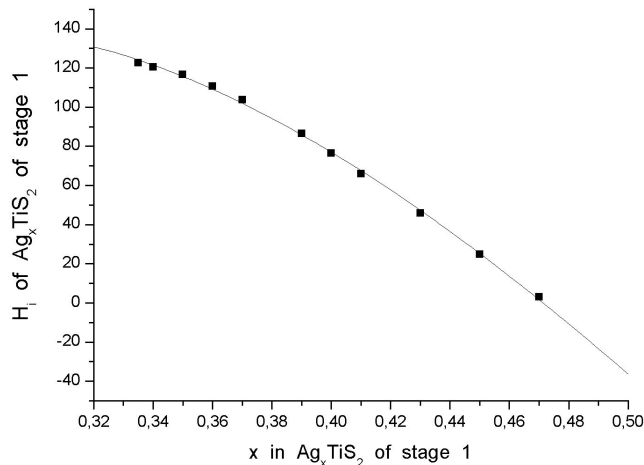
и

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

# 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

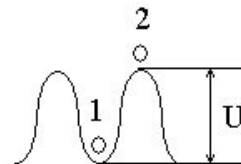
Таким образом, общая энтальпия подвижного иона имеет вид:

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

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 дальнедействующий 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.