

Ю. Я. ГУРЕВИЧ

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 24 I 1975)

Твердыми электролитами (¹⁻⁴) принято называть кристаллические вещества, имеющие в твердом состоянии аномально высокую ионную проводимость, близкую к их проводимости в расплавленном состоянии (и иногда даже превосходящую ее). К настоящему времени известно значительное число таких веществ, например AgJ, Ag₂S, LuF₃. Структурно рассматриваемые кристаллы характеризуются жестким правильным остовом, образуемым одним сортом ионов и относительным разупорядоченным размещением другого сорта ионов, обычно катионов*.

При нулевой температуре все ионы занимают строго определенные положения (узлы) в кристаллической решетке и ионная проводимость отсутствует. При $T \neq 0$ часть катионов переходит в межузельные положения, причем геометрия решеток такова, что число энергетически эквивалентных межузельных положений для них обычно значительно превосходит число катионных узлов. С ростом температуры увеличивается число катионов в межузлиях и растет проводимость, как и в обычных ионных кристаллах (⁵). Однако в окрестности некоторой температуры T_c , существенно меньшей температуры плавления рассматриваемых веществ, проводимость их скачком возрастает в несколько раз или даже на несколько порядков. В окрестности T_c наблюдаются также аномалии в температурной зависимости ряда термодинамических характеристик (^{6, 7}). Цель настоящей работы — построение количественной теории, описывающей возникновение указанных особенностей в поведении твердых электролитов.

В ионных кристаллах для нахождения равновесного числа n ионов, переместившихся при $T \neq 0$ из своих узлов в межузлия можно исходить (⁸) стр. 108) из выражения

$$F_0 = E(n) - TS(n) = wn - kT \ln \left\{ \frac{N!}{(N-n)!n!} \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \right\}. \quad (1)$$

Здесь F_0 — доля свободной энергии кристалла, связанная с образованием дефектов; $E(n) = wn$ — избыточная энергия, обусловленная наличием дефектов, где n — их число, а $w > 0$ — энергия, соответствующая образованию одного дефекта, и $S(n)$ — конфигурационная энтропия. Первый сомножитель в фигурных скобках есть число возможных способов расположения n пустых узлов (вакансий) среди полного числа катионных узлов N , а второй — n межузельных ионов в N' межузлиях. Равновесное значение n определяется условием минимума свободной энергии, т. е. $\partial F_0 / \partial n = 0$. Используя соотношение $\ln z! = z \ln z - z$ из (1) легко найти уравнение для n

$$n^2 / (N-n)(N'-n) = e^{-w/kT}. \quad (2)$$

Обычно плавление происходит, когда еще $n \ll N$. Случай $n \lesssim N$ реализуется в твердых электролитах, однако формула (2) не описывает их поведение при таких значениях n даже грубо качественно.

* В веществах сложного состава каждый из указанных сортов может включать ионы различных веществ, например, в RbAg₂J₅ остов образуют ионы Rb и J.

Изменение характера колебаний в результате перемещения катионов из узлов и междоузлия приводит к появлению дополнительного слагаемого в свободной энергии $F_{\text{осц}}(n)$. Статистическая сумма одномерного осциллятора равна

$$Z_{\omega} = \sum_{m=0}^{\infty} e^{\hbar\omega(m+1/2)} = \frac{1}{2} \left(\text{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^{-1}, \quad (3)$$

где \hbar — постоянная Планка и ω — частота. Обозначая $\omega_{\alpha, \beta}^{(r)}$ ($r=1, 2, 3$) частоты нормальных колебаний катионов в узлах (α) и междоузлиях (β) и полагая, что изменилось состояние n осцилляторов, с учетом (3) найдем

$$F_{\text{осц}}(n) = -nkT \ln \chi;$$

$$\chi \equiv \prod_r \frac{\text{sh}(\hbar\omega_{\alpha}^{(r)}/2kT)}{\text{sh}(\hbar\omega_{\beta}^{(r)}/2kT)}.$$

Как следует из сопоставления (1) и (4), прибавление к (1) слагаемого $F_{\text{осц}}$ эквивалентно замене величины w на $w - kT \ln \chi$, что приводит к появлению в (2) множителя χ перед экспонентой. Общий вид зависимости n от T , описываемой (2) не претерпевает при этом существенных изменений*.

Примем теперь во внимание, что межузельные ионы и оставленные ими пустые узлы взаимодействуют между собой и «перекрестно» друг с другом, причем полное число взаимодействующих пар пропорционально $n(n-1) \approx n^2$. Вводя обозначение $x = n/N$ ($0 < x < 1$), запишем теперь энергию $E(n)$, входящую в F_0 в виде $E(x) = N(wx - \lambda x^2/2)$; здесь λ — феноменологическая константа, знак и величина которой определяются природой кристалла. Выражение для $E(x)$ указанного типа используется при описании свойств бинарных сплавов^(8, 9), регулярных растворов⁽⁸⁾, а также адсорбции при наличии взаимодействия между частицами^(10, 11). Используя (1) и (4), запишем свободную энергию $F(x)$ в виде ($N'/N \gg 1$):

$$\frac{1}{N} F(x) = wx - \frac{\lambda}{2} x^2 - kT [\ln x^2 - (1-x) \ln(1-x)]. \quad (5)$$

Здесь $v \equiv \frac{N'}{N} \chi$; если $\omega_{\alpha, \beta}^{(r)} < kT$, то $v = \frac{N'}{N} \prod_r \frac{\omega_{\beta}^{(r)}}{\omega_{\alpha}^{(r)}}$ и хотя $N' \gg N$,

возможно, $v < 1$.

Дифференцирование (5) дает:

$$(1/N) F'(x) = w - \lambda x + kT [\ln x^2 - \ln(1-x) - \ln v], \quad (6)$$

$$(1/N) F''(x) = -\lambda + kT [2/x + 1/(1-x)]. \quad (7)$$

Имея в виду, что равновесное значение x определяется условием $F'(x) = 0$, из (6) находим

$$1 - x = x^2 v^{-1} e^{(\lambda x - w)/kT}. \quad (8)$$

* Рассмотрение более сложных моделей приводит к сходным результатам.

Если $\lambda=0$, то (8) совпадает с уравнением, получающимся из (2) с учетом замены $w \rightarrow w - kT \ln \chi$ и условия $N' \gg N$. При этом (8) имеет лишь одно решение (см. рис. 1). При достаточно больших λ , однако, (8) имеет три корня в интервале $0 < x < 1$. Критическое значение $\lambda = \lambda_{\min}$, соответствующее появлению второго корня у $F'(x)$, определяется появлением первого корня у $F''(x)$. Из (7) находим $\lambda_{\min}/kT \equiv \xi = 3 + \sqrt{8}$; при этом $x = (1 - \xi)/2\xi \equiv x_*$; численно $x_* = 2 - \sqrt{2}$. Полученные числа ξ и x_* не зависят от параметров системы и являются инвариантами задачи. Как следует из (5) — (7), при $\lambda > \lambda_{\min}$ наименьший (x_i) и наибольший (x_j) из корней (8) отвечают минимуму, а средний корень — максимуму $F(x)$. Кристалл находится в том из двух (x_i и x_j) состояний, которому отвечает абсолютный минимум $F(x)$. Если, однако, $F(x_i) = F(x_j)$, то формально допустимы оба состояния. Последнее означает, что в системе осуществляется фазовый переход, в результате которого величина x скачком изменяется от значения x_i до x_j . Ионный кристалл при этом переходит в состояние, которое мы будем называть суперионным.

С использованием (5) и (8) равенство $F(x_i) = F(x_j)$ приводится к виду

$$\bar{F}(x_i) = \bar{F}(x_j), \quad (9)$$

где $\bar{F}(x) = \ln(1-x) - x + \lambda x^2/2kT$. Величины x_i и x_j из (8) зависят от λ , w , v и T и (9) определяет температуру перехода T_c как функцию параметров системы.

Рассмотрим сперва случай, когда все три корня уравнения (8) близки друг к другу. Заметим, что $F'''(x_*) = 0$; поэтому если и $F'(x_*) = 0$, функция $F(x)$ в окрестности $x = x_*$ имеет, согласно (5) — (7), вид

$$\frac{1}{N} F(x) = \frac{1}{N} F(x_*) - \frac{1}{2} (\lambda - \lambda_{\min}) (x - x_*)^2 + \frac{kT}{6x_*^3} (1 + \sqrt{2}) (x - x_*)^4 + \dots$$

В пренебрежении более высокими степенями $(x - x_*)$, $F(x)$ имеет при $x = x_*$ максимум и два симметрично расположенные относительно него минимума, соответствующие x_i и x_j . Непосредственное вычисление дает $x_j - x_i = \gamma \sqrt{(\lambda - \lambda_{\min})/\lambda_{\min}}$, где $\gamma = 2\sqrt{3}(3\sqrt{2} - 4) \approx 1,66$. Очевидно, что проведенное рассмотрение справедливо, если $x_j - x_i \ll 1$, т. е. $(\lambda - \lambda_{\min})/\lambda_{\min} \ll 1$. Такой переход будем называть слабым. Величина T_c определяется условием $F'(x_*) = 0$, откуда

$$kT_c = (w - \lambda x_*) / (\ln v - \ln v_*), \quad (13)$$

где $v_* = x_*^2/(1 - x_*)$, $v_* \approx 0,83$. Тепловая перехода дается соотношением $Q = T_c [S(x_j) - S(x_i)]$, что после несложных выкладок дает выражение $Q = kT_c \gamma \ln(v/v_*) \sqrt{(\lambda - \lambda_{\min})/\lambda_{\min}}$.

Предположим теперь, что $x_i \ll 1$, $x_j = 1 - \epsilon$, где $\epsilon \ll 1$. Будем называть такой переход сильным, поскольку отношение x_j/x_i может составлять несколько порядков. Из уравнения (8) имеем $x_i \approx v^{1/2} \exp(-w/2kT)$, $\epsilon = v^{-1} \exp\{(w - \lambda)/kT\}$. Подставляя эти значения корней в (9), найдем

$$kT_c = (w - \lambda/2) 2 / (\ln v + 1). \quad (14)$$

Теплота перехода оказывается равной $Q = kT_c(1 + \ln v)$. Теплоемкость, связанная с образованием дефектов, $C = dE/dT = (w - \lambda) dx/dT$ в случае сильного перехода равна

$$C = \frac{w^2}{2kT^2} v^{1/2} e^{-w/2kT}, \quad x < x_i; \quad C = \frac{(w - \lambda)^2}{kT^2} v^{-1} e^{(w - \lambda)/kT}, \quad x > x_j.$$

Обратим внимание, что величина x_j может оказаться больше значения x_* , соответствующего $T \rightarrow \infty$ и определяемого, согласно (8), соотношению

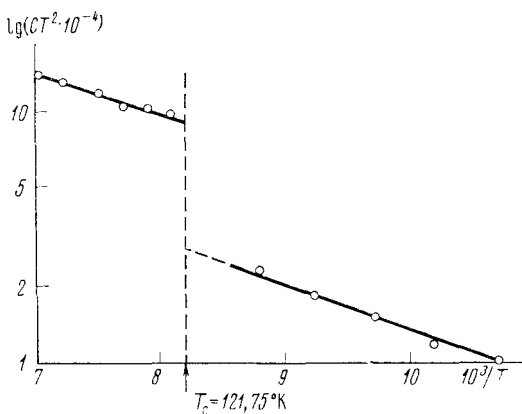


Рис. 2. Обработка результатов эксперимента ⁽⁶⁾ в соответствии с формулой (15) (C — в кал/моль²)

$> w/x_*$; если λ близка к $2w$, то сильный переход возможен в случае $v > e^{-1} \approx 0,37$.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты, приведенные в ⁽⁶⁾, обработанные согласно (15). В координатах $(\ln CT^2, 1/T)$ имеем прямые линии не только при $T < T_c$, но и в соответствии с предлагаемой теорией при $T > T_c$. Из наклонов указанных прямых приближенно получаем: $w = (7,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ эв, $\lambda \approx (10,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ эв; используя затем найденное по «отсечке» в области $T < T_c$ значение $v \approx 2$, вычислим, согласно (14), критическую температуру $kT_c \cdot 10^2 = (7,2 - 5,15) / (1 + \ln 2) \approx 1,2$ эв. Эта величина находится в соответствии с приведенной в ⁽⁶⁾ $T_c \approx 122^\circ \text{K}$ ($kT_c = 1,05 \cdot 10^{-2}$ эв).

В заключение остановимся на случае $N' = N$ (попытка решения этой задачи была предпринята в ⁽¹²⁾). Однако в ⁽¹²⁾ не найдены температура и теплота перехода, а приведенное выражение для теплоемкости некорректно. Не обсуждая правомочность использования при $N = N'$ того же выражения для $E(x)$, отметим, что формально значения указанных величин могут быть получены достаточно просто. В частности, теперь $x_* = 1/2$, $\xi = 4$, а для T_c имеем единое выражение: $kT_c = (w - \lambda/2) / \ln v$, которое справедливо как для сильных, так и слабых переходов.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность Р. Р. Догондзе и А. М. Кузнецову за подробное обсуждение работы и А. К. Иванову-Шницю за помощь при обработке экспериментальных данных.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Укше, Н. Г. Букин, Электрохимия, т. 8, 463 (1972). ² H. Wiedersich, S. Geller. In: The Chemistry of Extended Defects in Non Metallic Solids, North Holland, N. Y., 1970, p. 629. ³ M. O'Keeffe, Science, v. 180, 1276 (1973). ⁴ J. N. Bradley, P. D. Green, Trans. Farad. Soc., v. 63, 424 (1967). ⁵ А. Лудьярд, Ионная проводимость кристаллов, ИЛ, 1962. ⁶ W. V. Jonston, H. Wiedersich, G. W. Lindberg, J. Chem. Phys., v. 51, 3739 (1969). ⁷ J. Nolting, Ber. Bunsen, B. 67, 192 (1963). ⁸ Р. Кубо, Статистическая механика, М., «Мир», 1967. ⁹ Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, Мир, М., 1974. ¹⁰ А. Н. Фрумкин, Тр. Инст. пм. Л. Я. Карпова, в. 4, 56 (1925); в. 5, 3 (1926). ¹¹ Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, М., ИЛ, 1949. ¹² B. A. Huberman, Phys. Rev. Lett., v. 32, 1000 (1974).

* В пределе $\lambda = \lambda_{\min}$ величина x остается непрерывной, однако при $T_c = \lambda_{\min} / k\xi$ испытывает скачок dx/dT .