

PRZEWODNIKI JONOWE I

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Ciała stałe przewodzące prąd elektryczny kationami lub anionami

Jeżeli przewodnictwo jest rzędu elektrolitu ciekłego to:

Elektrolit Stały = Przewodnik Szybkich Jonów = Przewodnik Superjonowy
Solid Electrolyte = Fast Ion Conductor = Superionic Conductor

przewodnictwo – zjawisko

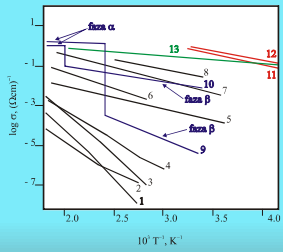
przewodność – wielkość

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Kryształ Jonowy – Przewodnik Superjonowy

Materiał		Przewodność $\sigma_{27^{\circ}\text{C}}$ ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) ¹	Ruchliwość $\mu_{27^{\circ}\text{C}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Koncentracja $n_{27^{\circ}\text{C}}$ (cm^{-3})
Przewodzący elektronowo	Metal	$\sim 10^5$	$\sim 10^2$	$\sim 10^{22}$
	Półprzewodnik	$\sim 10^{-5} - 10^0$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{10} - 10^{13}$
Przewodzący jonowo	Superjonowy	$\sim 10^{-1} - 10^{-4}$	$\leq 10^0$	$\leq 10^{22}$
	Jonowy	$\sim 10^{-5} - 10^{-10}$		
	Izolator	$\sim 10^{-10}$		

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO



Kryształy jonowe
 1. AgCl, 2. CuI, 3. AgBr,
 4. β -PbF₂, 5. Li₁₀B₃O₁₂Cl, 6. RbBiF₄, 7. β -Al₂O₃,

Kryształy superjonowe
 8. Ag₁₃(Mo₄N₂)₂I₁₅; 9. AgI, 10. Ag₃SI;

Roztwory
 11. 34 % roztwór KOH,
 12. 35 % roztwór H₂SO₄;

The best
 13. RbAg₄I₃;

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

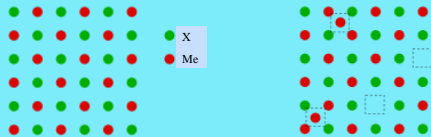
Właściwości Przewodzące = Źródło Nośników Ładunku + Możliwości Transportowe

Źródło nośników		Możliwości transportowe	
defekty przestrzenne	pory, wtarcenia	100 μ m	DYFUZJA
defekty płaskie	granice, błędy ułożenia	10 μ m	
defekty liniowe	dyslokacje	1 μ m	
defekty punktowe	wakancje, międzywęzłowe	1 nm	

źródła

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Defekty Frenkla i anty-Frenkla



podsić kationowa - $Me_{Me} = Me_i^+ + V_{Me}^-$

podsić anionowa - $X_X = X_i^- + V_X^+$

stężenie defektów - $n = \sqrt{N \cdot N'} \cdot \exp\left(-\frac{E_f}{2 \cdot k \cdot T}\right)$

Elektroceramika

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Defekty Schottky'ego i anty-Schottky'ego

● X
● Me

defekt Schottky'ego - $z_{Me} V_{Me}^{\prime} + z_X V_X^{\bullet}$

defekt anty-Schottky'ego - $Me_{Me} X_X = Me_i^{\bullet} + X_i^{\prime}$

stężenie defektów - $n = N \cdot \exp\left(-\frac{E_f}{k \cdot T}\right)$

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Dyfuzja

Opis ilościowy dyfuzji

$$j = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)$$

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Mechanizmy dyfuzji

mechanizm wakancyjny

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Mechanizmy dyfuzji

- mechanizm wakancyjny
- mechanizm międzywęzłowy



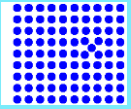
Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Mechanizmy dyfuzji

- mechanizm wakancyjny
- mechanizm międzywęzłowy
- okrężny mechanizm międzywęzłowy



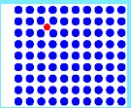
Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Mechanizmy dyfuzji

- mechanizm wakancyjny
- mechanizm międzywęzłowy
- okrężny mechanizm międzywęzłowy
- mechanizm wypychania



Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Mechanizmy dyfuzji

- mechanizm wakancyjny
- mechanizm międzywęzłowy
- okrężny mechanizm międzywęzłowy
- mechanizm wypychania
- mechanizm Franka-Turnbulla



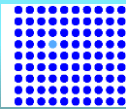
Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Mechanizmy dyfuzji

- mechanizm wakancyjny
- mechanizm międzywęzłowy
- okrężny mechanizm międzywęzłowy
- mechanizm wypychania
- mechanizm Franka-Turnbulla
- mechanizm pierścieniowy


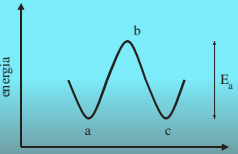


Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

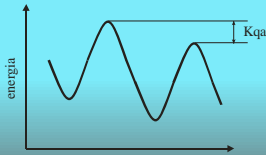
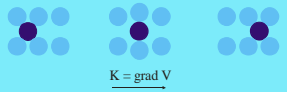
Zmiany energetyczne podczas dyfuzji sieciowej

Przewodniki Jonowe I

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Dyfuzja sieciowa w polu elektrycznym



FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Dyfuzja sieciowa w polu elektrycznym – zależności ilościowe

W ogólnym przypadku:

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot q \quad \text{oraz (zależność Nernsta-Einsteina)} \quad \frac{\mu}{D} = \frac{q}{k \cdot T}$$

Co w połączeniu daje równanie zależne od n (koncentracja nośników) oraz D (współczynnik dyfuzji). Wielkości te zmieniają się w zależności od rodzaju zdefektowania i mechanizmu dyfuzji. W najczęściej spotykanym przypadku – defekty Frenkla i mechanizm wakancyjny – otrzymujemy:

$$\sigma = \frac{N}{2 \cdot k \cdot T} \cdot q^2 \cdot a^2 \cdot c \cdot (1-c) \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k \cdot T}\right)$$

q – ładunek, c – względna koncentracja nośników, a – odległość równowagowa, ν – częstość drgań sieciowych, E_a – energia aktywacji przeskoku

FENOMENOLOGIA PRZEWODNICTWA JONOWEGO

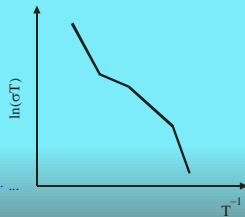
Temperaturowa zależność przewodnictwa jonowego

Zarówno powstanie defektu jak i jego migracja są procesami aktywowanymi termicznie. Energia aktywacji przewodnictwa jest sumą aktywacji wszystkich procesów w tym powstawania defektu i jego migracji.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k \cdot T}\right)$$

$E_a = E_f + E_m + \dots$

$$\exp\left(\frac{E_a}{k \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{E_f}{k \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_m}{k \cdot T}\right) \cdot \dots$$



Elektroceramika

MODELE TRANSPORTU W PRZEWODNIKACH JONOWYCH

Model przeskoków pojedynczych cząstek i dyfuzji ciągłej

- Jon pozostaje w dobrze zdefiniowanym położeniu (studnia potencjału) średnio w czasie t_k po czym przeskakuje do następnego położenia, odległego o „ a ”, przez barierę potencjału w czasie $t_p - t_k \gg t_p$.
- Funkcja kinetyczna określająca ilość jonów $n_i(t)$ w i -tym położeniu w czasie t ma postać funkcji Langevina:

$$[n(\Psi, t) n(-\Psi, 0)] = \exp(-\Gamma(\Psi) |\Psi|)$$

gdzie: Ψ - wektor falowy zaś funkcja zaniku Γ wyraża się jako:

$$\Gamma(\Psi) = \left(\frac{1}{t_k}\right) \cdot (1 - \cos(a \cdot \Psi))$$

W granicy $\Psi \rightarrow 0$:

$$\Gamma(\Psi) \approx \frac{a^2}{2 \cdot t_k} \cdot \Psi^2 = D \cdot \Psi^2$$

gdzie: D – współczynnik dyfuzji.

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

MODELE TRANSPORTU W PRZEWODNIKACH JONOWYCH

Modele fenomenologiczne

Modele te dobrze opisują powolne, nieciągłe i nagle zmiany przewodności na podstawie zmian ilości nośników ładunków związanych ze wzajemnymi oddziaływaniami chemicznie generowanych defektów. Modele fenomenologiczne oparte są na bezładnych przeskokach ruchliwych jonów. Model przeskoków nie jest w stanie wyjaśnić szeregu zjawisk takich jak: niskie wartości współczynnika korelacji w niektórych strukturach, bliskozasięgowy charakter czynnika struktury czy efekty współoddziaływania.

- o Huberman; 1974
- o Rice, Strassler, Toombs; 1974
- o Welch, Dienes; 1977
- o O'Reilly; 1978
- o Phillips; 1977
- o Kharkats; 1977

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

MODELE TRANSPORTU W PRZEWODNIKACH JONOWYCH

Modele gazu sieciowego

Modele gazu sieciowego uwzględniają problem oddziaływań wielu ciał. Zakłada się, że duża liczba ruchliwych jonów, liczba osiągalnych położeń jest porównywalna lub nieco większa, tworzy podsić o właściwościach cieczy. Ruchliwe jony podczas przeskoków mogą oddziaływać ze sobą zmieniając energię aktywacji dyfuzji.

- ✓ Sato, Kikuchi; 1971
Metoda ścieżek prawdopodobieństwa (PPM) użyta do opisu dyfuzji Na^+ w β^- - i β'' - Al_2O_3 (dwuwymiarowa struktura plastra miodu).
 - ✓ Sato, Funke; 1992
 - ✓ Murch, Thorn; 1997
- Symulacja komputerowa metodą Monte Carlo (*MCM*) łącząca bezładny ruch defektów z mechaniką statystyczną. Metoda polega na statystycznym opisie konfiguracji generowanych jako następstwo przypadkowych ruchów z kryteriami wyboru zależnymi od stałej Boltzmana.
- ✓ Maass; 1995
 - ✓ Dieterich; 1981;

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

MODELE TRANSPORTU W PRZEWODNIKACH JONOWYCH

Modele gazu sieciowego

✓Pardee, Mahan; 1975

Teoria polaronu jonowego stanowi analogię do modelu Isinga opisującego zjawisko antyferromagnetyzmu – węzeł zajęty i pusty jako odpowiedniki spinu *up* i *down*. Zakłada się istnienie sieci węzłów o liczebności znacznie przekraczającej ilość poruszających się po niej jonów oraz istnienie sił odpychających pomiędzy najbliższymi sąsiadami. Najważniejszą cechą modelu jest założenie oddziaływań pomiędzy ruchliwym jonem a całą siecią. Przemieszczający się jon polaryzuje otoczenie – zmiany przemieszczają się wraz z nim. Oddziaływania pomiędzy jonem a zniekształconym otoczeniem (fonon optyczny) zmieniają wartość energii aktywacji przewodnictwa.

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

MODELE TRANSPORTU W PRZEWODNIKACH JONOWYCH

Model wolnego jonu (Rice, Roth; 1972)

Teoria mikroskopowa opisująca dynamikę jonu w kryształach superjonowych. Zakłada się, że aktywowany termicznie jon opuszcza węzeł pokonując barierę potencjału, E_a , przechodząc w stan wolnego jonu poruszającego się przez kryształ translacyjnie z energią równą $\frac{1}{2}m \cdot v^2$. Czas przebywania w stanie wolnego jonu, τ , jest skończony. Przewodność określona jest zależnością:

$$\sigma = \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \left[\frac{(Z \cdot e)^2}{k \cdot T \cdot m}\right] \cdot n \cdot E_a \cdot \tau \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right)$$

gdzie: n – ilość osiągalnych ruchliwych jonów na jednostkę objętości. Zgodnie z proponowanym modelem wielkość E_a powiązana jest z siłą termoelektryczną, Θ , wzorem:

$$E_a = Z \cdot e \cdot T \cdot \Theta$$

Porównanie E_a obliczonych z zależności Arrheniusa ($\log \sigma = f(1/T)$) i powyższego wzoru pozwoliło stwierdzić dobrą ich zgodność.

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

MODELE TRANSPORTU W PRZEWODNIKACH JONOWYCH

Model przeskok – dyfuzja (Huberman, Sen; 1974)

Teoria mikroskopowa zakładająca że jon opisuje energia oscylacyjna w studni potencjału (węzeł) oraz energia translacyjna w trakcie dyfuzji. Obydwa rodzaje ruchów nie są skorelowane zaś przeskok następuje chwilowo. Rozpatruje się sztywne, okresowo zmienne pole potencjałów oraz poruszające się w nim ruchami Browna cząstki włączając w opis polaryzowalność sieci oraz korelację przeskoków. Wynikiem jest określenie wielkości trzech charakterystycznych częstotliwości:

- częstotliwości oscylacji cząstki w studni potencjału,
- częstotliwości $\omega_b = 1/\tau_b$ gdzie τ_b jest czasem niezbędnym do relaksacji sieci po przeskoku,
- częstotliwości $\omega_j = 2/\tau_n$ gdzie τ_n jest czasem przebywania cząstki poza studnią potencjału.

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

MODELE TRANSPORTU W PRZEWODNIKACH JONOWYCH

Modele przeskok – relaksacja

Bezpośrednie informacje o dynamice jonów można otrzymać badając czas relaksacji, τ . Problem leży w doborze odpowiedniej funkcji korelującej fluktuacje lokalnych pól potencjałów obrazujących dynamikę jonów.

- Ngai, 1979
- Funke, 1985;

Model przeskok-relaksacja rozwinięty o *model klatki* jako próba wyjaśnienia szeregu nieinterpretowalnych wyników eksperymentalnych takich jak: częstotliwościowa zależność przewodnictwa, relaksacja nie-Debayowska czy quasi-elastyczne rozpraszanie neutronów. Ideą modelu jest przyjęcie, że przeskok jonu do sąsiadującej z nim wakanacji może odbywać się na dwa sposoby:

- sukces – chmura defektów obejmująca wszystkie istniejące defekty relaksuje się w odniesieniu do nowo zajętego miejsca;
 - porażka – przeskok do wakanacji i powrót ze względu na odpychanie pomiędzy jonami.
- Model podaje częstotliwościową zależność przewodnictwa.

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

MODELE TRANSPORTU W PRZEWODNIKACH JONOWYCH

Metoda dynamiki molekularnej

Metoda komputerowej symulacji zachowania się zbioru wielu ciał. Jedynym ograniczeniem stosowania MD w przypadku przewodników superjonowych jest brak możliwości wprowadzenia polaryzacji. Metoda daje rozwiązanie numeryczne równania ruchu (Newtona) zespołu wielu cząstek:

$$m_i \cdot \ddot{\vec{r}}_i = - \text{grad}_i V$$

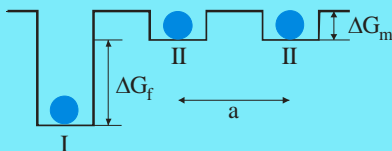
gdzie: $i = 1, \dots, N$, \vec{r}_i - wektor położenia cząstki o masie m_i , $V = V(r_1, \dots, r_N)$ - energia potencjalna układu. Cząstki (300 – 500) znajdują się w pudle o określonej wielkości i periodycznych warunkach brzegowych. Pozycje startowe oraz prędkości wszystkich cząstek są dokładnie określone. Obowiązuje zasada zachowania energii całkowitej np. energia kinetyczna – $3/2 N k T$.

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Model



Kryształ jonowy, MeX, zdefektowanie typu Frenkla

I – położenie węzłowe, II – położenie międzywęzłowe

a – odległość pojedynczego skoku,

ΔG_f – energia tworzenia defektu,

ΔG_m – energia aktywacji migracji.

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Model

 N_N – liczba położeń węzłowych, N_I – liczba położeń międzywęzłowych n_N – liczba jonów w położeniach węzłowych, n_I – liczba jonów w położeniach międzywęzłowych

$$\sigma = \left[\left\{ n_I + n_N \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{R \cdot T}\right) \right\} \cdot \left\{ \frac{N_I}{N_I + N_N} \right\} \right] \cdot \left[\frac{v \cdot (z \cdot e \cdot a)^2}{k \cdot T} \right] \cdot \left(\frac{-\Delta G_m}{R \cdot T} \right)$$

$$\sigma = A \cdot B$$

A – część związana z ilością nośników ładunku,

B – część związana z ruchliwością nośników ładunku,

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Ilość nośników – A

 ΔG_f – jest duża

$$A \approx \frac{n_I \cdot N_I}{N_I + N_N}$$

Pojedyncze nośniki, słabe przewodnictwo, niestabilne położenie nośników

Przewodniki Jonowe I

Elektroceramika

STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Ilość nośników – A

 ΔG_f – jest mała

$$A \approx \frac{(n_I + n_N) \cdot N_I}{N_I + N_N}$$

Dobre przewodnictwo pod warunkiem, że liczba N_N jest wysoka →

Dobre przewodnictwo występuje w strukturach, w których liczba dostępnych położeń międzywęzłowych o identycznej lub niewiele wyższej energii jest znaczna.

Przykład

- w α -AgI dwa kationy Ag^+ mogą zajmować 36 pozycji ($c=0,06$)
 $\sigma = 2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 200°C - w RbAg_3I_5 16 kationów Ag^+ zajmuje 56 różnych pozycji ($c=0,29$)
 $\sigma = 0,3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 30°C

Przewodniki Jonowe I

STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Ilość nośników – A

Wzrost liczby ruchliwych nośników w pozycjach międzywęzłowych powoduje wzrost ΔG_f pomimo wyższych wartości entropii (wzrost nieuporządkowania). Przyczyną jest odpychanie jednoimiennych jonów – pojawia się czynnik ΔG_{rep} .

Energia odpychania pomiędzy jednoimiennymi jonami jest minimalna wówczas gdy jony te mają najniższy możliwy ładunek – są jednowartościowe.
