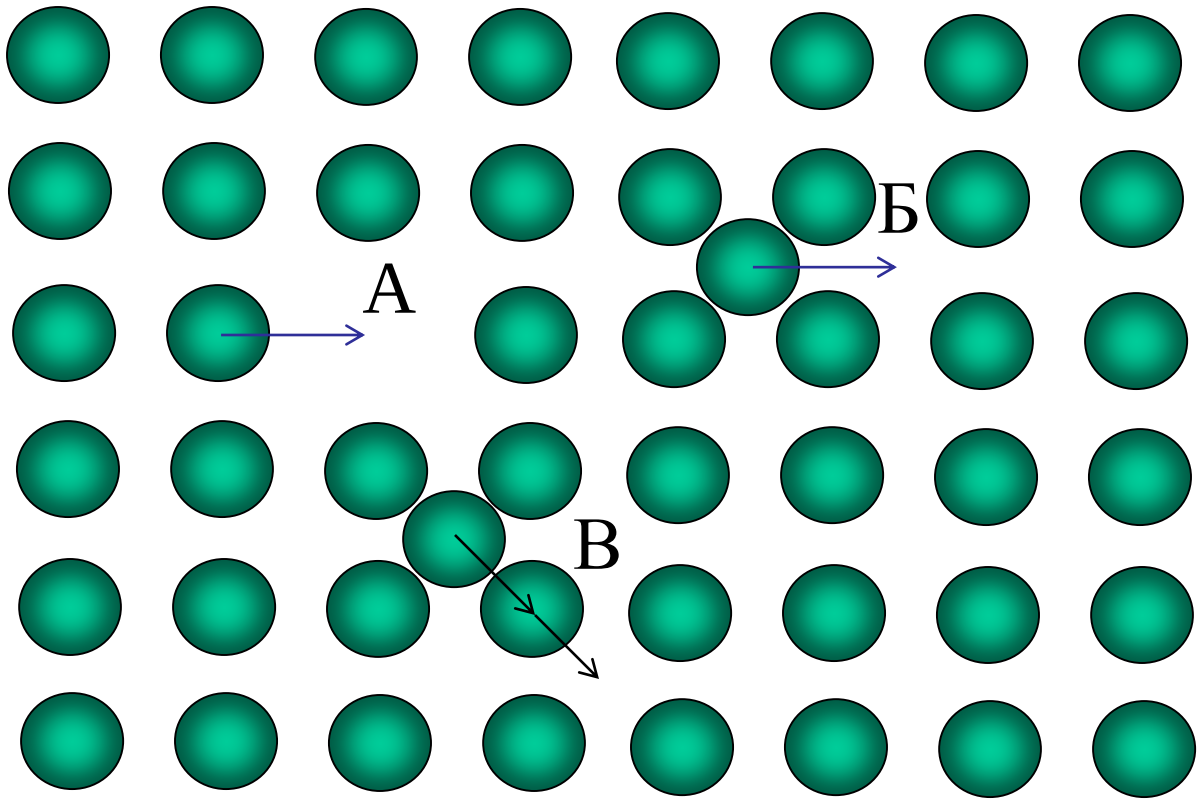
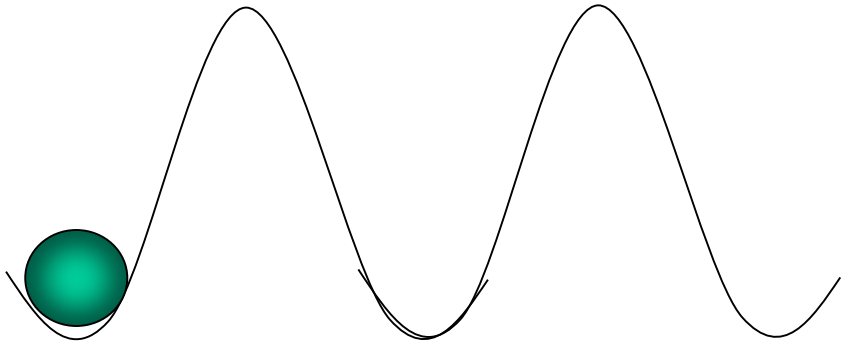
Лекция 13

# *Диффузия в кристаллах. Часть 2*

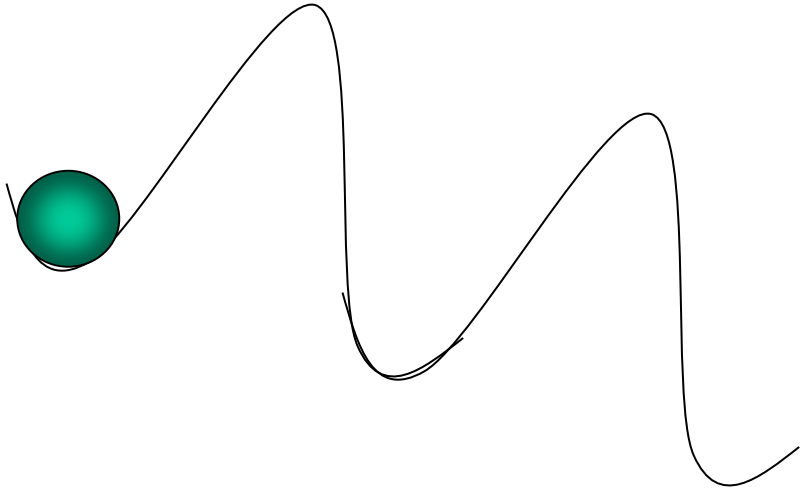
# Основные механизмы диффузии в кристаллах




А – вакансионный (наиболее распространенный )
Б – прямой межузельный ( пример: С в Fe)
В – непрямой межузельный или эстафетный ( пример: $Ag_i^{\bullet}$ в AgBr)



*Хаотическая диффузия* – диффузия атомов в кристалле в отсутствии градиента концентрации и внешних сил.



*Направленная диффузия* – направленное движение атомов в градиенте химического потенциала или внешних сил.

## Направленная диффузия

$$j = -C \cdot \frac{D}{k \cdot T} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x}$$

$$\eta = \mu + q \cdot \varphi = \mu_0 + k \cdot T \cdot \ln C + q \cdot \varphi$$

- электрохимический потенциал, $\mu_o$ – независимая от концентрации часть хим. потенциала , C- концентрация, q – заряд, φ – электростатический потенциал

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial \mu_0}{\partial x} + k \cdot T \cdot \frac{1}{C} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + q \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

$$j = -C \cdot \frac{D}{kT} \cdot \frac{\partial \mu_0}{\partial x} - D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + C \cdot \frac{D}{kT} \cdot q \cdot E$$

- суммарный поток, где E –напряженность электрического поля.

# Диффузия в электрическом поле – ионная проводимость

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \frac{\partial \mu_o}{\partial x} = 0$$

$$\boxed{j = C \cdot \frac{D}{kT} \cdot q \cdot E}$$

- поток в электрическом поле

$$i = q \cdot j = \sigma \cdot E$$

-закон Ома, σ – удельная электропроводность ($Ом^{-1} \cdot см^{-1}$)

$$\sigma = C \cdot \frac{D}{kT} \cdot q^2 = C \cdot q \cdot \chi$$

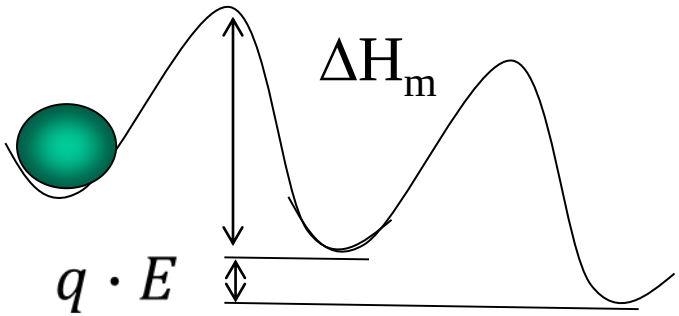
$$\chi = \frac{D}{kT} \cdot q$$

- подвижность частицы- соотношение Нерста-Энштейна

$$\sigma = \sum_i^N \sigma_i$$

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum_i^N \sigma_i}$$

число переноса - это вклад проводимости по данному типу носителей в общую проводимость



В нестехиометрических соединениях преобладает электронная проводимость (по $e'$ или $h^{\bullet}$), а в стехиометрических – ионная проводимость (вакансии или междоузельные атомы).

*Температурная зависимость ионной удельной электропроводности имеет вид:*

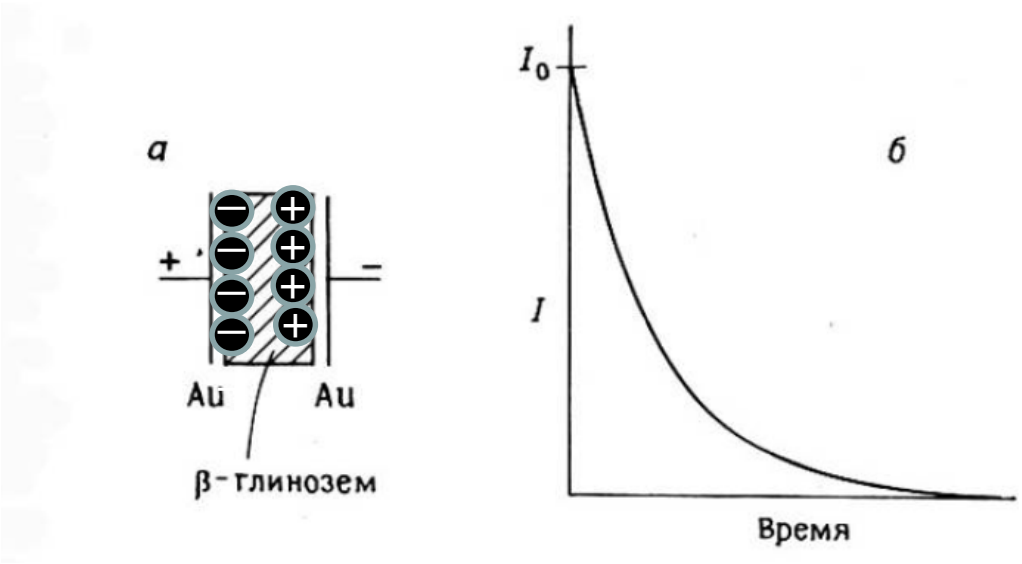
$$\sigma = C \cdot \frac{D}{k \cdot T} \cdot q^2 = C \cdot q^2 \cdot \frac{D_o}{k \cdot T} \cdot \exp(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T})$$

$$\sigma \cdot T = \sigma_o \cdot C \cdot \exp(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T})$$

$$\ln \sigma \cdot T = \ln \sigma_o + \ln C - \frac{\Delta H_m}{k \cdot T}$$

Из измерений ионной проводимости, можно получить информацию о концентрации дефектов и их подвижности.

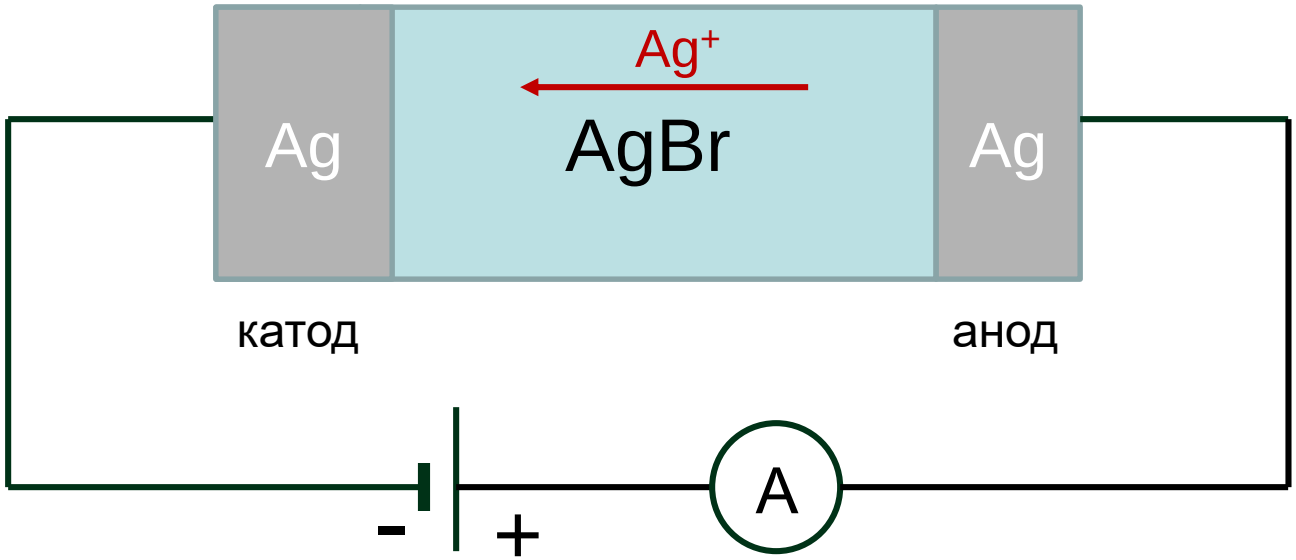
# Измерение свойств (постоянный ток)




Измерения при постоянном токе приводят к поляризации. Чтобы это не происходило, необходим выбор совместимых электродов, обладающих электрон-ионной проводимостью по подвижным ионам в образце.

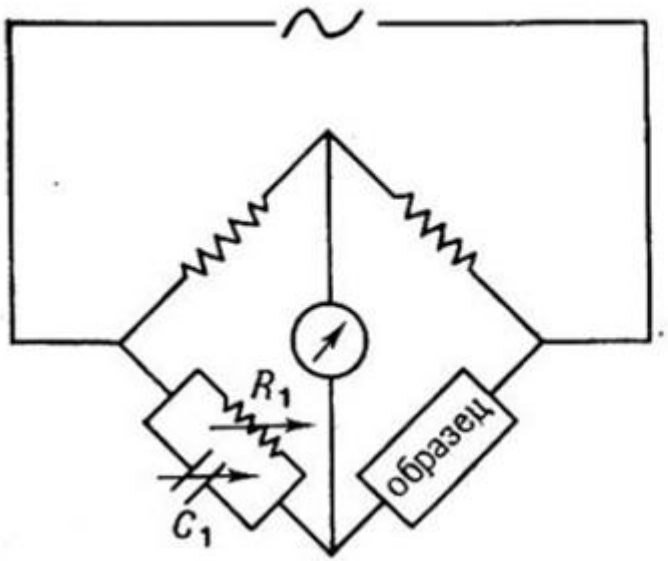
# Метод Тубанта

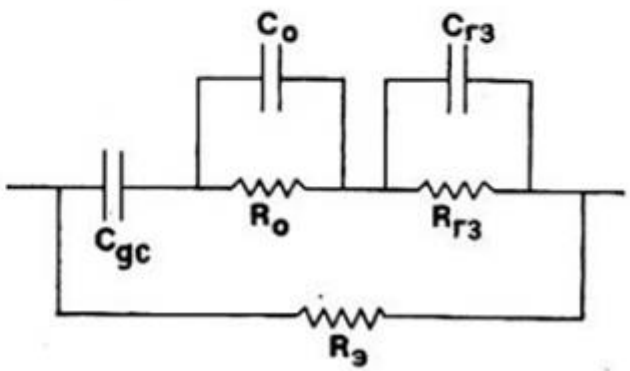
$Ag^+ + e = Ag^0$ $Ag^0 - e = Ag^+$




Измерения при постоянном токе с совместимыми электродами, обладающими электрон-ионной проводимостью по подвижным ионам в образце.

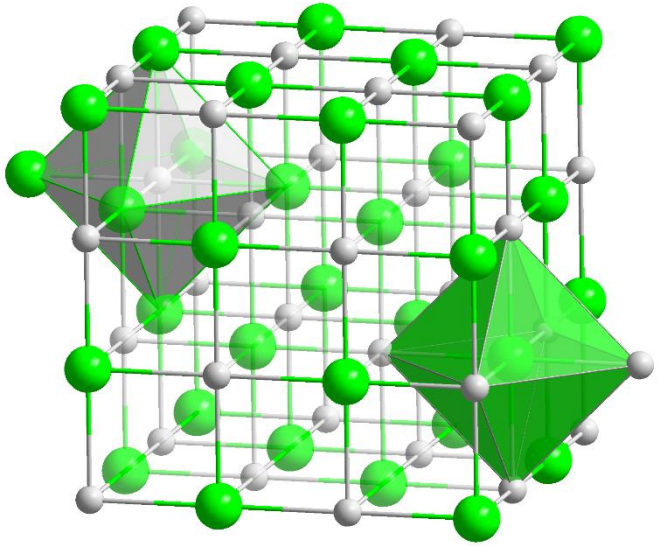
# Измерение свойств (переменный ток)

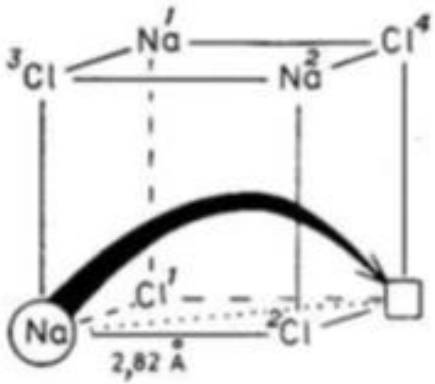


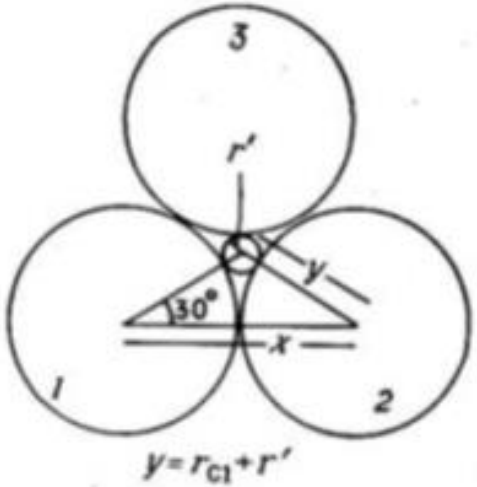



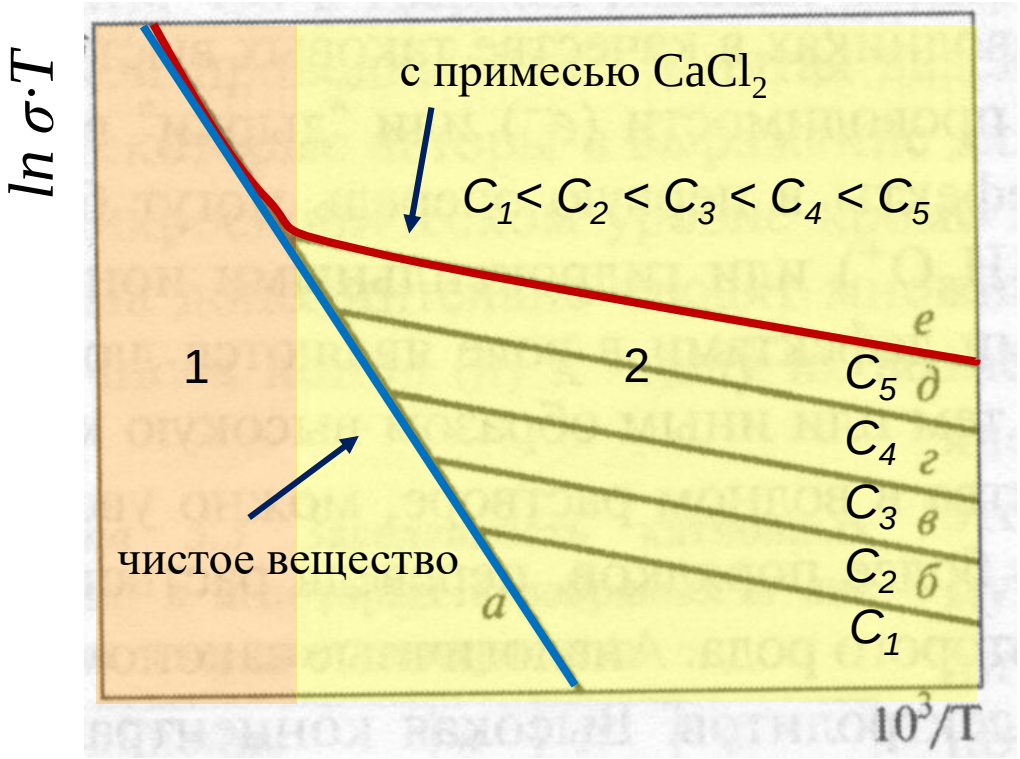

Измерения при переменном токе в широком диапазоне частот позволяют определить сопротивление образца, электродную ёмкость, ёмкости и сопротивления границ зёрен и вклад электронной проводимости.

# Ионная проводимость хлорида натрия с примесью $CaCl_2$






Зависимость ионной проводимости от температуры для различных концентраций $CaCl_2$.
а- чистое вещество,
б-е – последовательно увеличивающаяся концентрация примеси.

Число переноса катиона равно 1 т.е. ток переносится катионами натрия.

*Температурная зависимость ионной удельной электропроводности имеет вид:*

$$\sigma = C \cdot \frac{D}{k \cdot T} \cdot q^2 = C \cdot q^2 \cdot \frac{D_o}{k \cdot T} \cdot \exp(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T})$$

$$\sigma \cdot T = \sigma_o \cdot C \cdot \exp(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T})$$

$$\ln \sigma \cdot T = \ln \sigma_o + \ln C - \frac{\Delta H_m}{k \cdot T}$$

Температурная зависимость ионной проводимости, определяется температурными зависимостями концентрации дефектов и их подвижности.

*Участок 1 - собственная проводимость.*

При температурах близких к температуре плавления в кристалле преобладают тепловые дефекты.

$$«O» \leftrightarrow V'_{Na} + V^{\bullet}_{Cl}$$

В этом случае концентрация носителей заряда – катионных вакансий определяется выражением

$$[V_{Na}'] = \exp(\Delta S / 2R) \cdot \exp(-\frac{\Delta H_{Ш}}{2R \cdot T})$$

и проводимость равна:

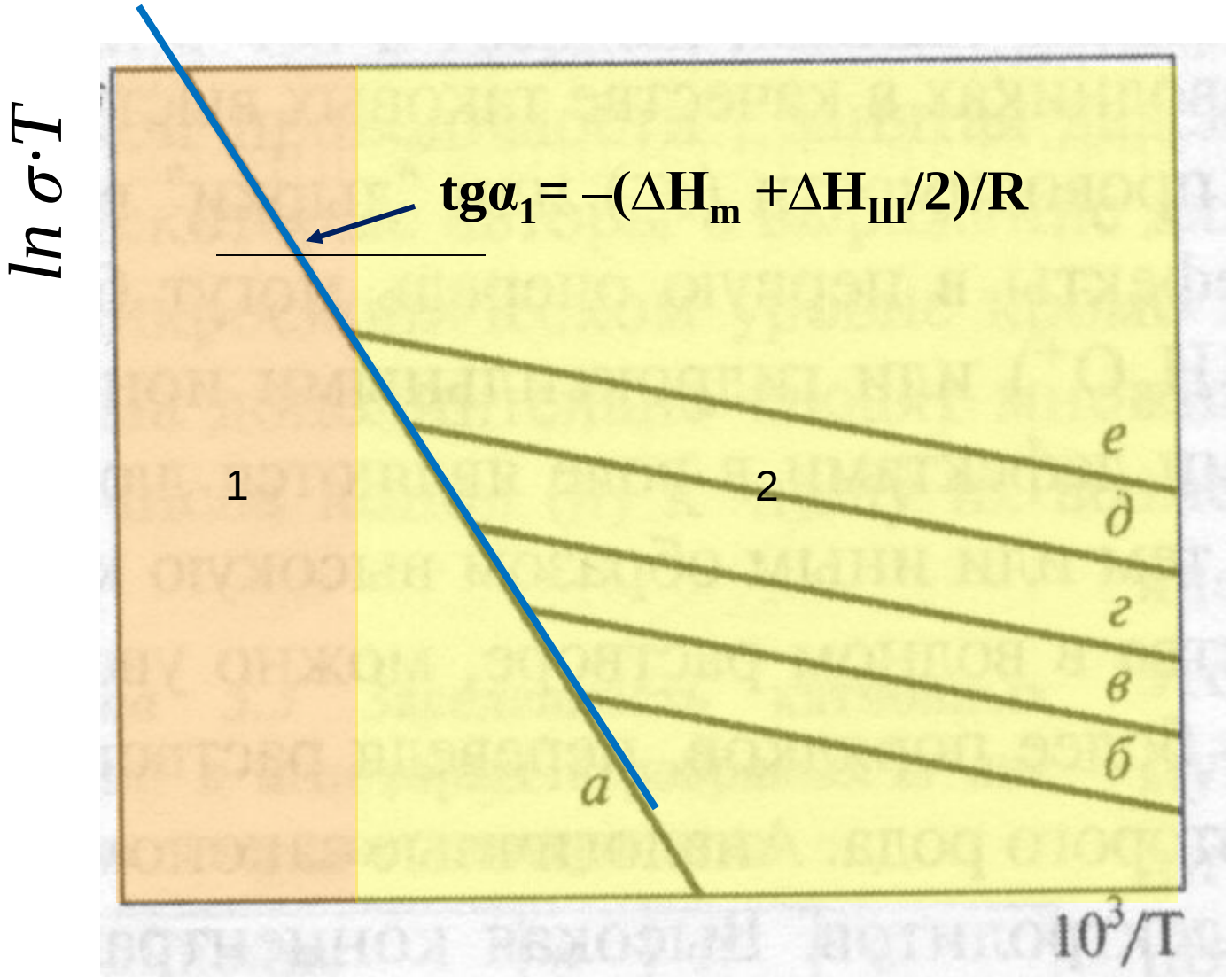
$$\sigma = \frac{\sigma_o}{T} \cdot [V_{Na}'] \cdot \exp(-\frac{\Delta H_m}{R \cdot T}) = \sigma_o' \cdot \exp(-\frac{(\Delta H_m + \Delta H_{Ш} / 2)}{R \cdot T}$$

$$\ln \sigma \cdot T = \ln \sigma_o' - \frac{(\Delta H_m + \Delta H_{Ш} / 2)}{R \cdot T}$$

Тангенс угла наклона первого участка будет равен

**$-(\Delta H_m + \Delta H_{Ш}/2)/R$.**

# Ионная проводимость хлорида натрия с примесью $CaCl_2$



*Участок 2 - примесная проводимость.*

Наличие $CaCl_2$ приводит к образованию катионных вакансий

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{\bullet}_{Na} + V'_{Na} + 2\ Cl^{x}_{Cl}$$

При понижении температуры количество вакансий, образовавшихся в результате введения примесных атомов, может превысить концентрацию собственных тепловых точечных дефектов. В этом случае $[V'_{Na}]=[Ca^{2+}]$ и не зависит от температуры.

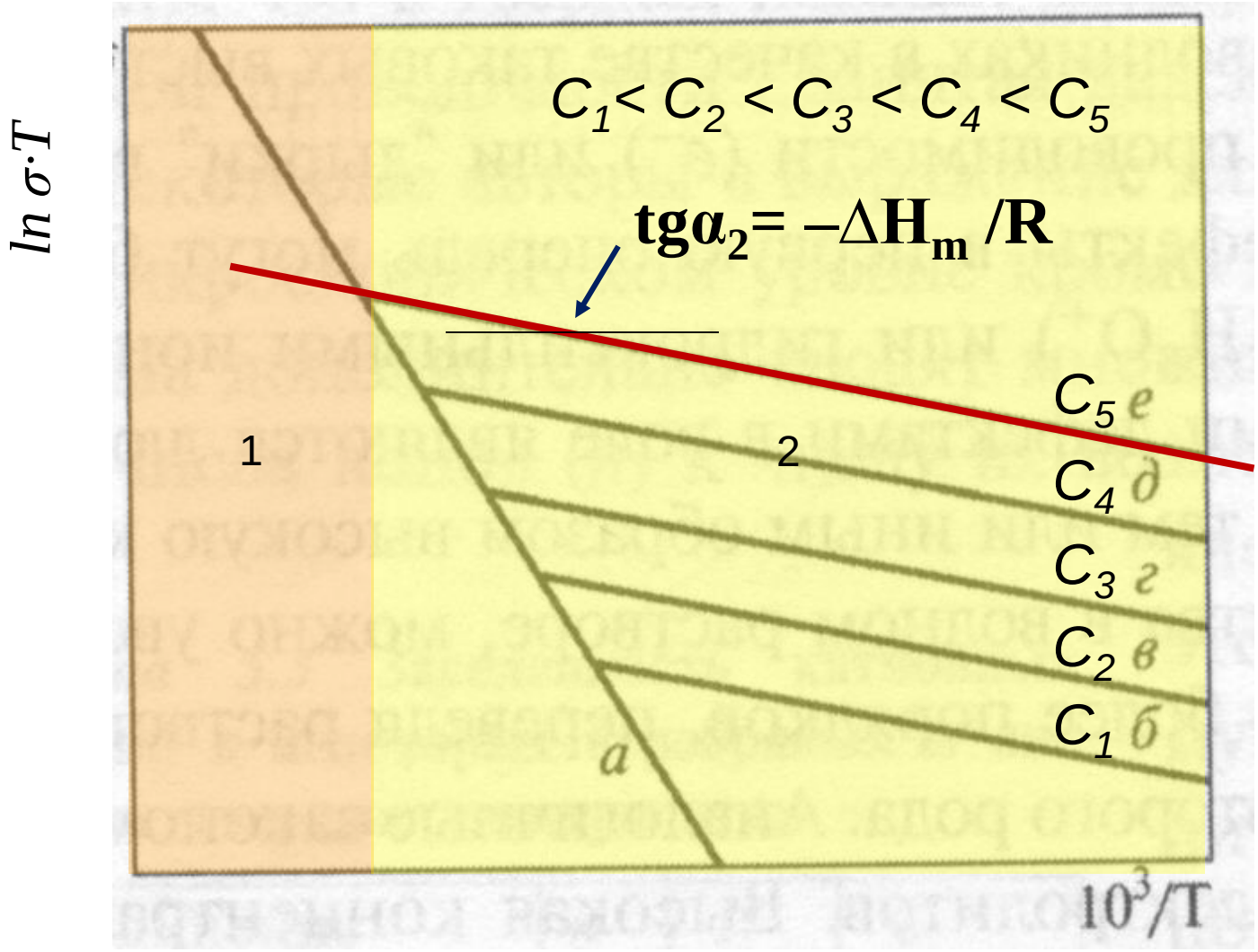
$$\sigma = \frac{\sigma_o}{T} \cdot [Ca_{Na}{}^{\bullet}] \cdot \exp(-\frac{\Delta H_m}{R \cdot T})$$

$$\ln \sigma \cdot T = \ln \sigma_o' - \frac{\Delta H_m}{R \cdot T}$$

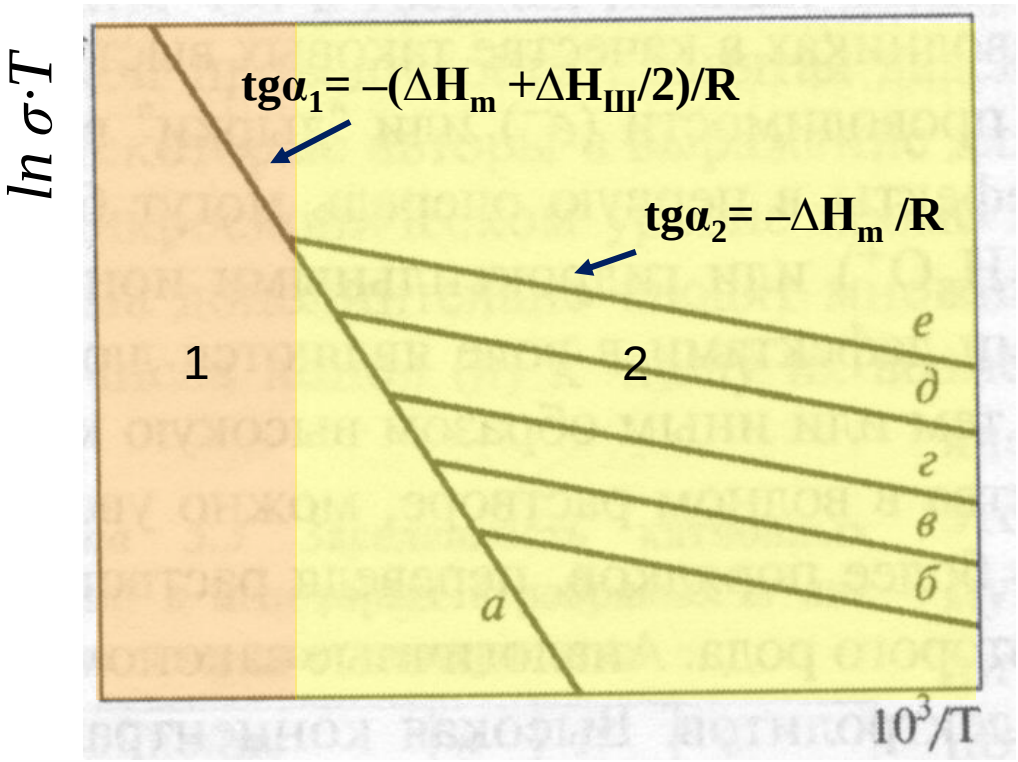
Тангенс угла наклона второго участка будет равен

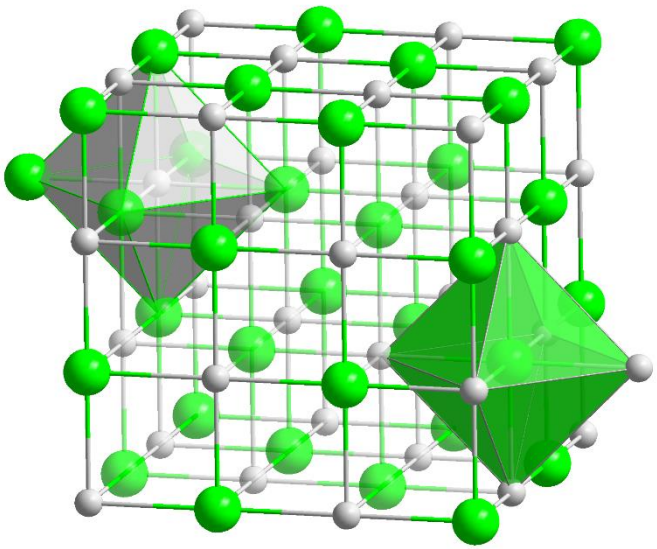
**$-\Delta H_m / R$.**

# Ионная проводимость хлорида натрия с примесью $CaCl_2$



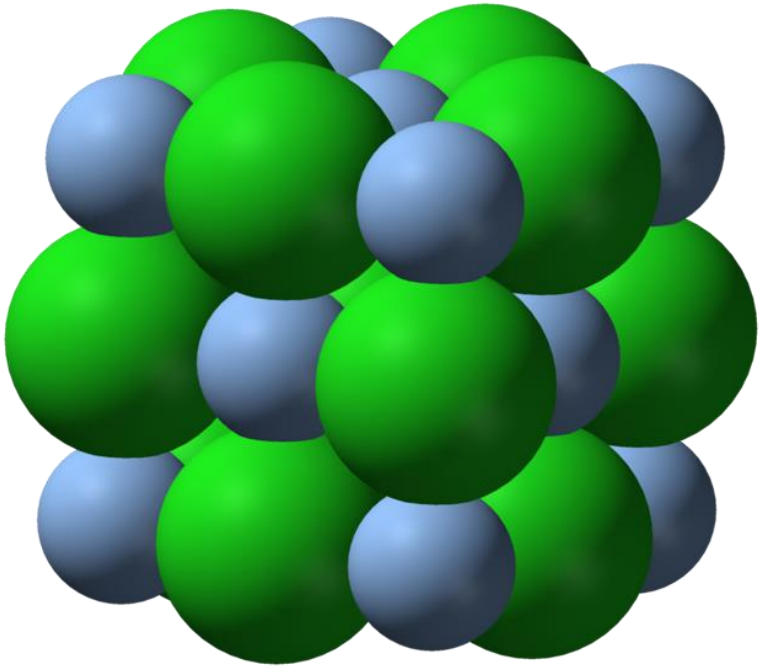
# Ионная проводимость хлорида натрия с примесью $CaCl_2$

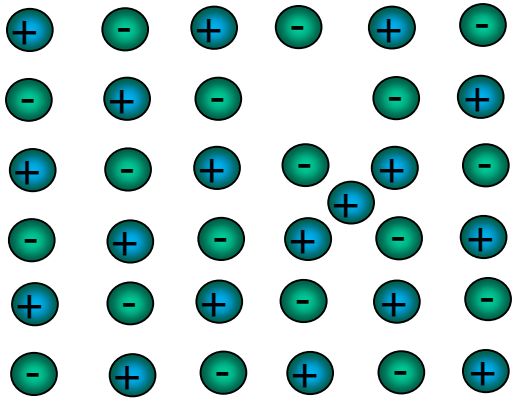


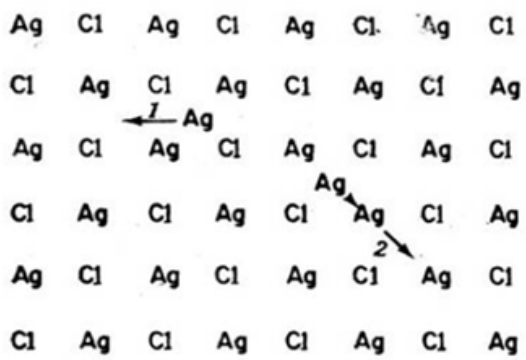
Таким образом, из температурной зависимости ионной проводимости в NaCl можно определить энтальпию образования вакансий $\Delta H_{Ш}$ и энтальпию миграции катионных вакансий $\Delta H_m$. Величины $\Delta H_{Ш}$ и $\Delta H_m$ определяют концентрацию вакансий и их подвижность.

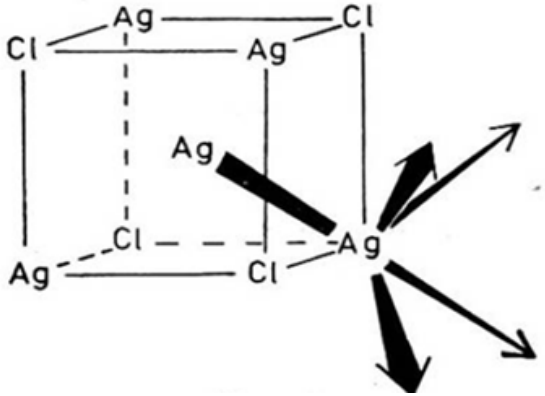
# Хлорид серебра





$$«O» \leftrightarrow Ag^{\bullet}_{i} + V'_{Ag}$$

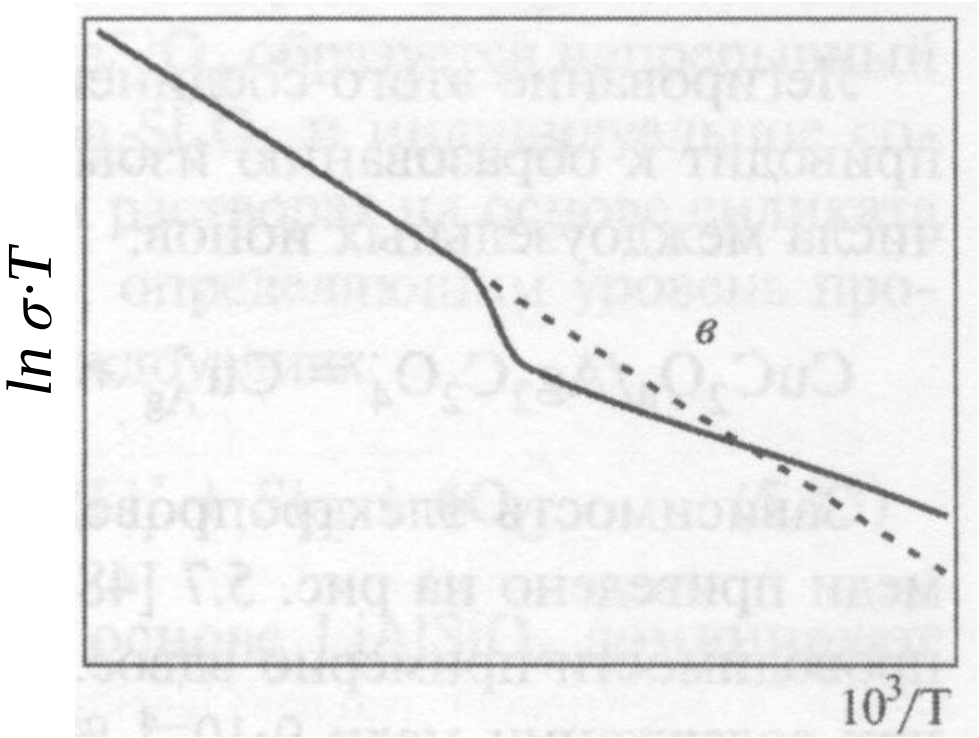



Число переноса катиона равно 1 т.е. ток переносится катионами серебра.

# Ионная проводимость AgCl с примесью $CdCl_2$. Эффект Коха-Вагнера.

Зависимость проводимости AgCl от концентрации введенной примеси (а – $Ag_2O$, б – $CdCl_2$).




Зависимость проводимости AgCl, допированного $CdCl_2$, от температуры.

$$Ag_2O \rightarrow O'_{Cl} + Ag^{\bullet}_{i} + Ag^{x}_{Ag}$$

$$CdCl_2 \rightarrow Cd^{\bullet}_{Ag} + V'_{Ag} + 2\,Cl^{x}_{Cl}$$

## *Эффект Коха - Вагнера*

В AgBr ионный перенос происходит за счёт диффузии катионов. Катионы могут диффундировать как по вакансионному, так и межузельному механизму. Каждый из этих диффузионных процессов вносит свой вклад в проводимость кристалла.

$$\sigma = q \cdot (\left[ Ag^{\bullet}_{i} \right] \cdot \chi_i + \left[ V'_{Ag} \right] \cdot \chi_V)$$

Зависимость относительной ионной проводимости в кристаллах AgBr с увеличением концентрации введенной примеси $CdBr_2$ при постоянной температуре сначала убывает, достигает минимума, а затем начинает увеличиваться. Такая необычная зависимость ионной проводимости от концентрации примесных атомов называется эффектом Коха-Вагнера. Подвижность межузельного серебра выше подвижности катионной вакансии ($\chi_i > \chi_V$). Поэтому в чистом веществе больший вклад в проводимость вносит диффузия межузельного серебра. Замещение ионов серебра ионами кадмия приводит к образованию вакансий серебра.

$$CdCl_2 \rightarrow Cd^{\bullet}_{Ag} + V'_{Ag} + 2\ Cl^{x}_{Cl}$$

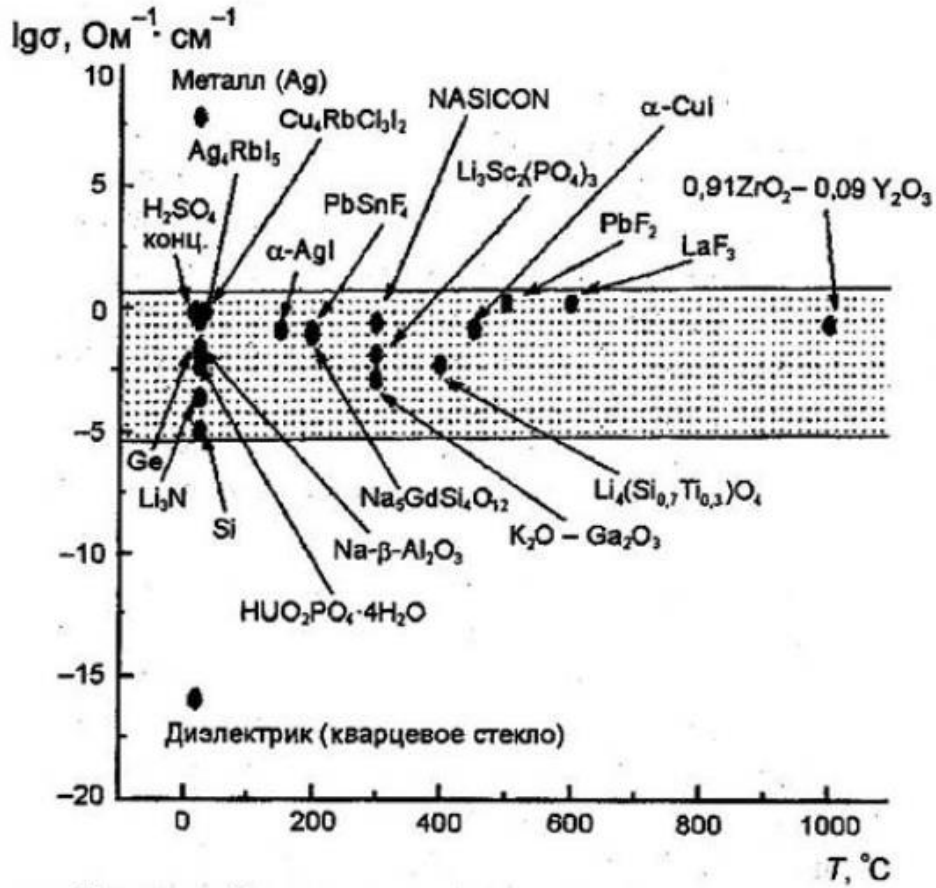
При этом концентрация межузельного серебра уменьшается. Начальное падение проводимости связано с тем, что увеличение вклада в проводимость связанное с повышением концентрации катионных вакансий не может компенсировать уменьшение проводимости, связанное с уменьшением концентрации межузельного серебра. Падение будет происходить до тех пор, пока вклад вакансионного потока в общую проводимость не станет доминирующим. Дальнейшее повышение концентрации примеси приводит к увеличению потока вакансий и общему росту проводимости.

# Факторы, определяющие подвижность ионов.

1. ***Дефектность кристалла или свободные позиции в структуре.***
2. ***Заряд иона.*** Чем меньше заряд, тем выше подвижность.
3. ***Размер иона.*** Чем меньше размер, тем выше подвижность.
4. ***Поляризуемость.*** Поляризуемость увеличивает подвижность.
5. ***Координационный полиэдр.*** Уменьшение координационного числа и силы связи увеличивает подвижность.
6. ***Размер и поляризуемость противоиона.*** Чем больше размер и поляризуемость противоиона, тем выше подвижность.

| Соединение | $\Delta H_D$, кДж/моль калия | Соединение | $\Delta H_D$, кДж/моль хлора |
|---|---|---|---|
| KCl | 207 | KCl | 216 |
| KBr | 122 | RbCl | 193 |
| KI | 62 | CsCl | 122 |

# Уровни проводимости




Выделенный сектор представляет важную с практических позиций область значений проводимости.

$$\sigma_i = C_i \cdot q_i \cdot \chi_i$$

**(концентрация*заряд*подвижность)**

$$\sigma = \Sigma\sigma_{ионн} + \Sigma\sigma_{электр}$$

Важнейшие величины:

-абсолютная величина проводимости,

-кажущаяся энергия активации,

-рабочий интервал.

*Электронная проводимость*, *Ом⁻¹см⁻¹*

| | |
|---|---|
| **Металлы:** | $10\text{-}10^{5}$ |
| **Полупроводники:** | $10^{-5}\text{-}10$ |
| **Диэлектрики:** | $10^{-12}$ |

*Ионная проводимость*, *Ом⁻¹см⁻¹*

| | |
|---|---|
| **Растворы/электролиты:** | $10^{-3}\text{-}10$ |
| **Твердые электролиты:** | $10^{-3}\text{-}10$ |
| **Ионные кристаллы:** | $10^{-18}\text{-}10^{-4}$ |

# Особенности твердых электролитов

Рис. 13.9. Положение твердых электролитов относительно обычных кристаллических веществ и жидкостей.

$\Delta S_{пл.}$(NaCl)=24Дж/мол*К~

**β→α AgJ** (14.5 Дж/моль*К) («плавление» подрешетки серебра)

+

**α AgJ→ L** (11.3 Дж/моль*К) (разупорядочнение $J^-$)

**Отличие от жидких электролитов: твердые электролиты представляют собой вещества, промежуточные по структуре и свойствам между нормальными кристаллическими твердыми телами с регулярной трехмерной структурой, построенной из «неподвижных» атомов или ионов, и жидкими электролитами, не имеющими регулярной структуры, но обладающими подвижными ионами.**

1914 – Тубанд и Лоренц обнаружили резкое увеличение проводимости после β→α превращения в AgI.

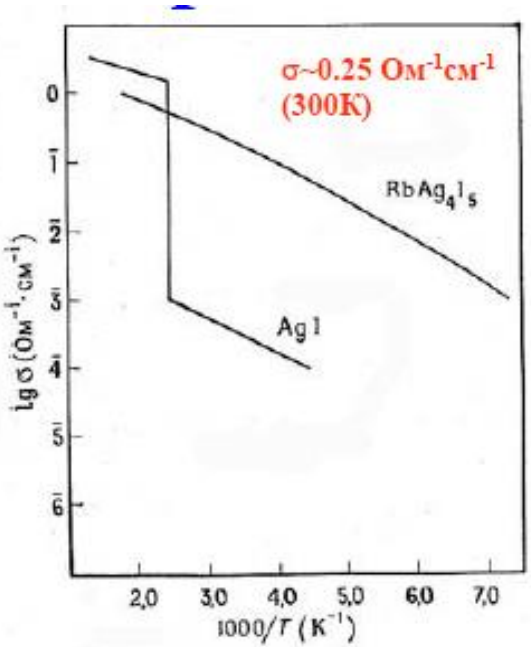
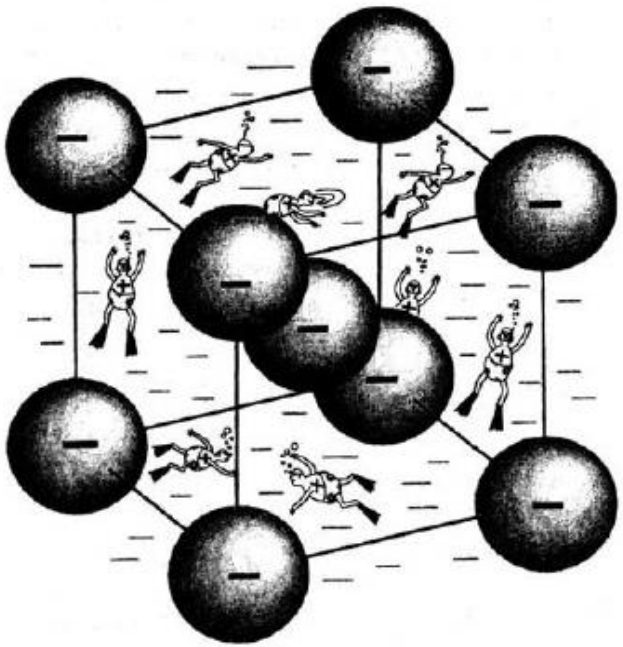



Рис. 13.16. $Ag^+$-ионная проводимость в AgI и $RbAg_4I_5$.

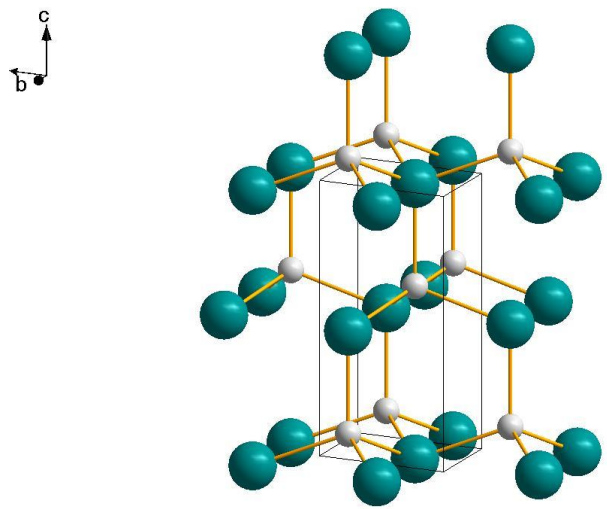
$T_{\beta\to\alpha}$=146 °C

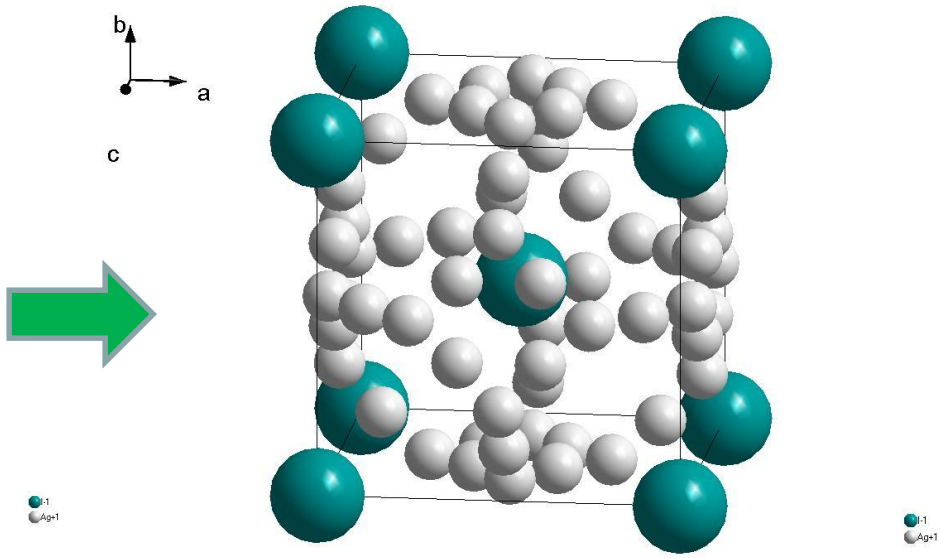


Схематическое изображение "расплавленной катионной подрешетки" серебра в модельном кристалле α-AgI (крупные шары — анионы иода).

**α AgJ – проводимость ~1 Ом$^{-1}$см$^{-1}$ (>146$^0$C), энергия активации проводимости: 0.05 эВ. Структура благоприятна для свободного движения $Ag^+$ - $J^-$ образуют объемоцентрированный куб, а $Ag^+$ статистически располагаются в тетраэдрических позициях (36 позиций на ячейку), легко перемещаясь между ними.**

# Фазовый переход в AgI



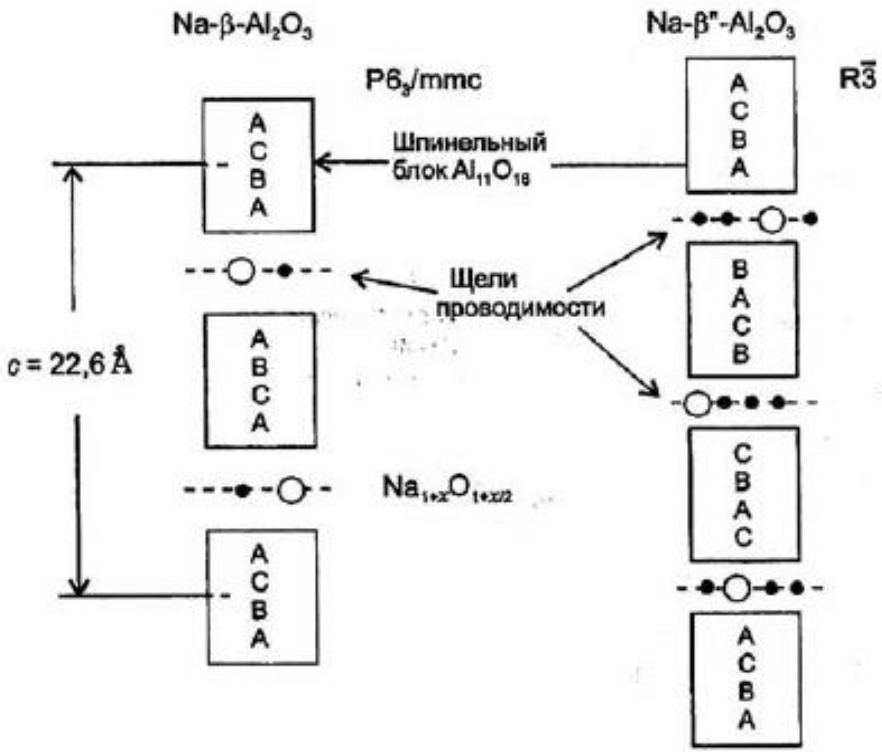

β-фаза
$P6_3mc$

α-фаза
Im-3m

| | wyck | x/a | y/b | z/c | S.O.F. |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 a | 0. | 0. | 0. | 1. |
| Ag1 | 12 d | 0.25 | 0. | 0.5 | 0.0967 |
| Ag2 | 24 h | 0.385(7) | 0.385(7) | 0. | 0.035 |

Cooper M. J., Sakata M. Acta Crystallographica A, 35(1979) 989-991

# β - глинозем (структура)



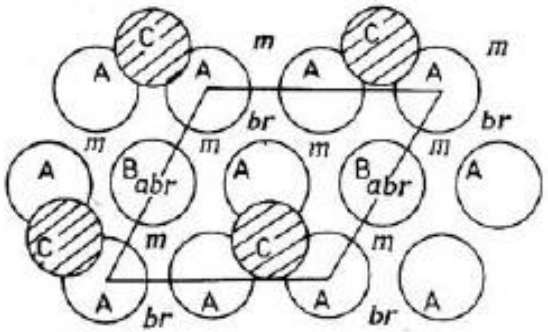
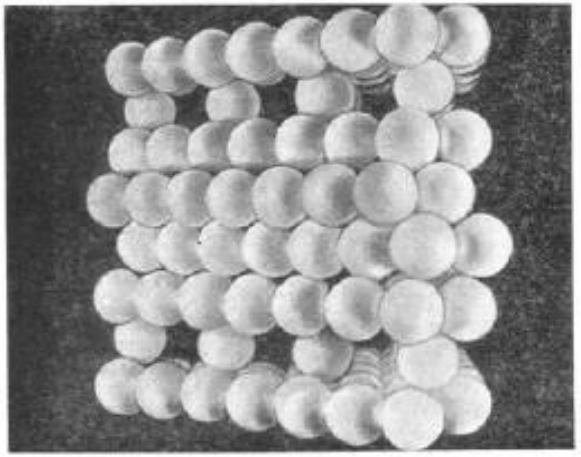
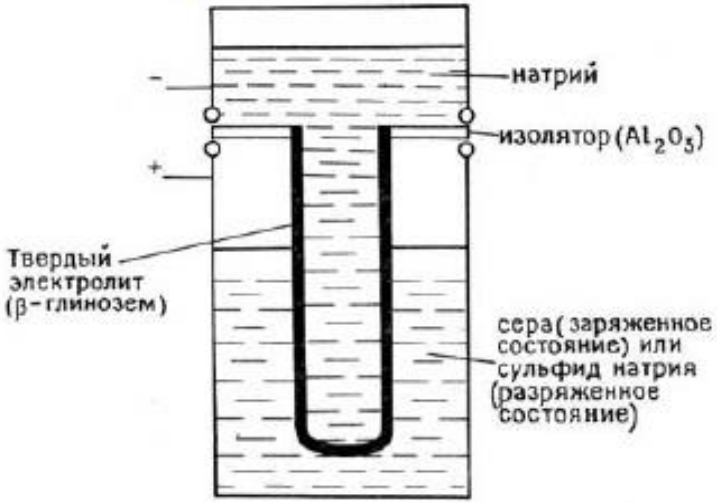




Рис. 13.13. Плоскость проводимости в β-глиноземе.



# β - глинозем (применение)




Суммарная реакция ячейки: $2Na + 5S \rightleftharpoons Na_2S_5$ 2,08В

Рис. 13.30. Серно-натриевая ячейка с твердым электролитом

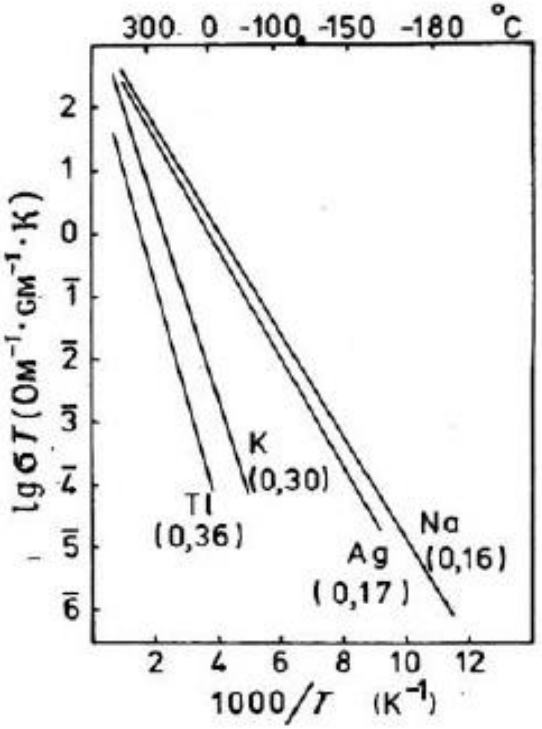


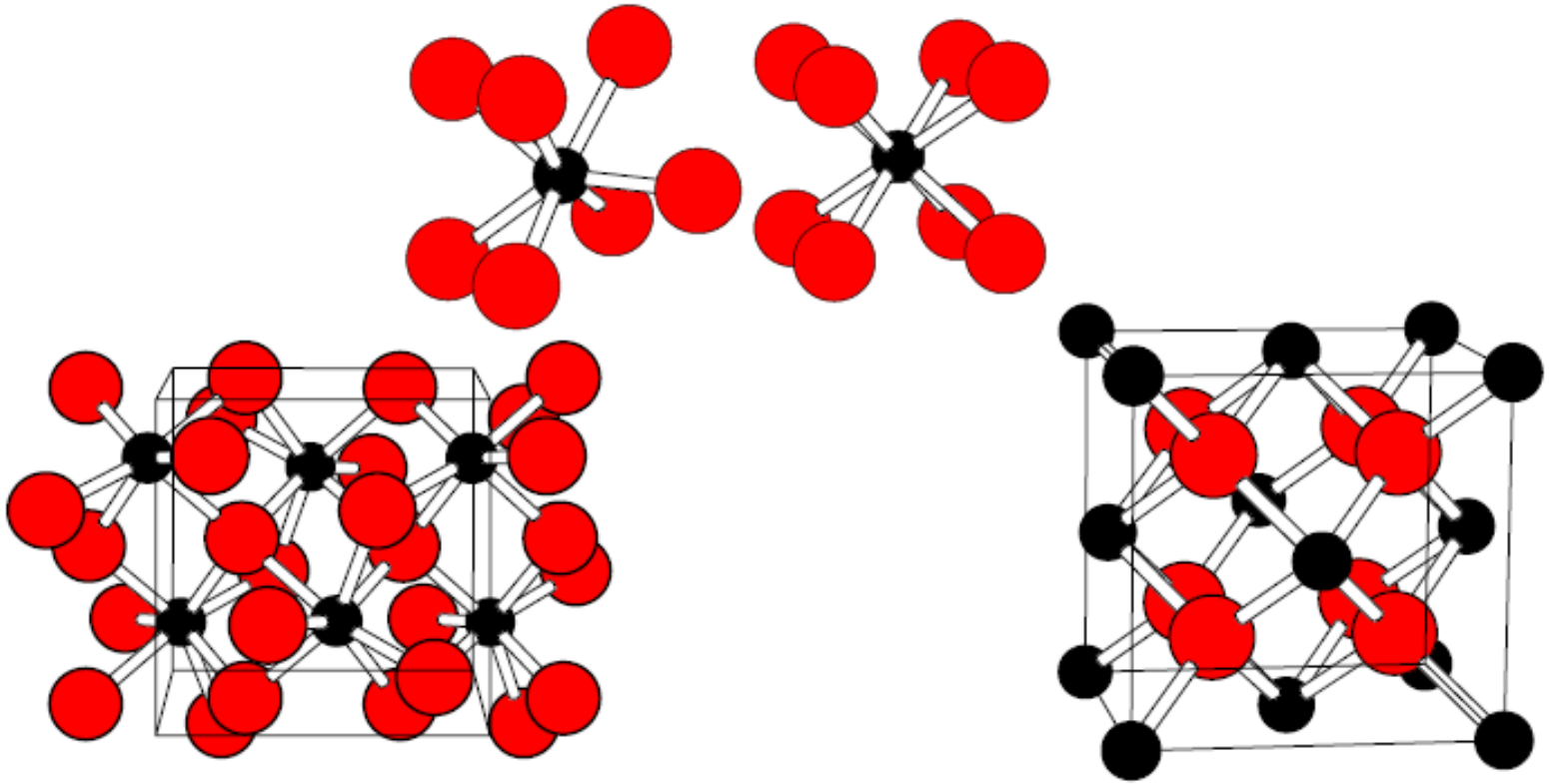

Рис. 13.14. Проводимость монокристаллов некоторых замещенных форм β-глинозема. В скобках указаны соответствующие значения энергий активации в электронвольтах [12].

**-термодинамика т/ф реакций,**
**-натрий-серные батареи,**
**-э/х детекторы и регуляторы содержания натрия в амальгамах,**
**-гальванические ячейки для очистки сплавов (от натрия и др.)**

# Фазовые переходы $ZrO_2$

**Низкотемпературная моноклинная модификация ($P2_1/c$), КЧ(Zr) = 7, 4 + 3 – для $O^{2-}$**

**Высокотемпературная кубическая модификация (Fm3m), КЧ(Zr)=8, тетраэдры - для $O^{2-}$**



# Температурные диапазоны

Легирование $ZrO_2$ ($Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$, $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$):

- -Рост концентрации анионных вакансий (низковалентный катион)
- -Стабилизация кубической модификации (крупные катионы)

Возможно также замещение Zr на катион с большим ионным радиусом ($Ce^{4+}$) для стабилизации кубической структуры, или более низковалентным катионом ($Bi^{3+}$) для увеличения концентрации вакансий.

$$CaO(ZrO_2) = Ca_{Zr}'' + V_o^{\bullet\bullet} + O_o^x$$

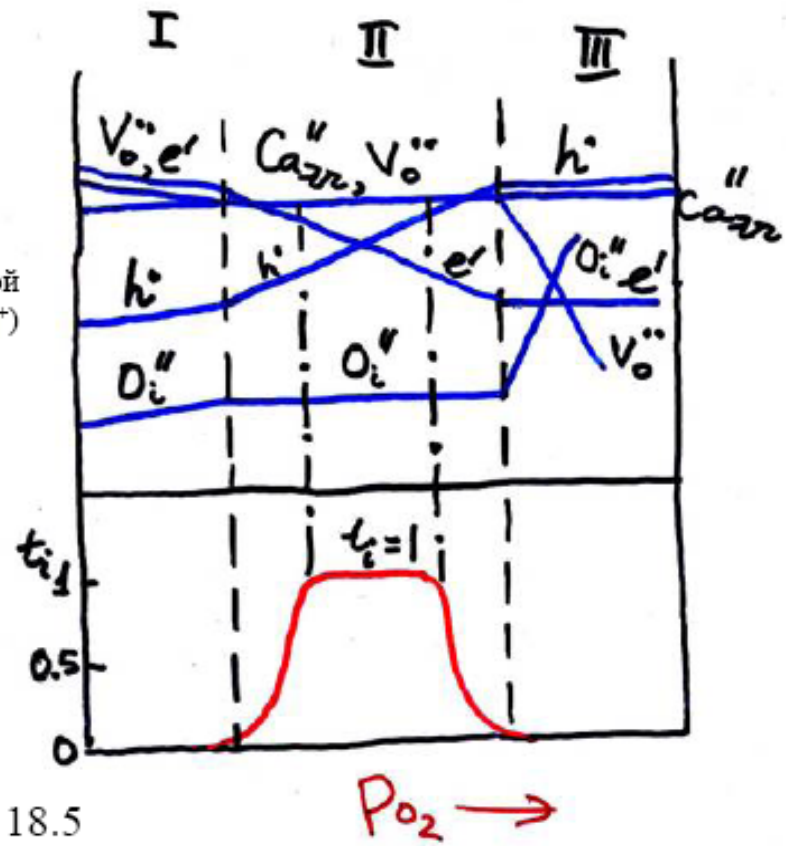
15 мол.% CaO

$$t_i = \sigma_i/(\sigma_i + \sigma_e + \sigma_h)$$

$$O = e' + h^\bullet \ (n \sim pO_2^{1/4})$$

При низких $pO_2$

$$O = 0.5\ O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2e' \ (n \sim pO_2^{-1/4})$$




$t_i > 0.99$, если $\lg(pO_2(Па)) > -60500/T + 18.5$

# Кислородные сенсоры

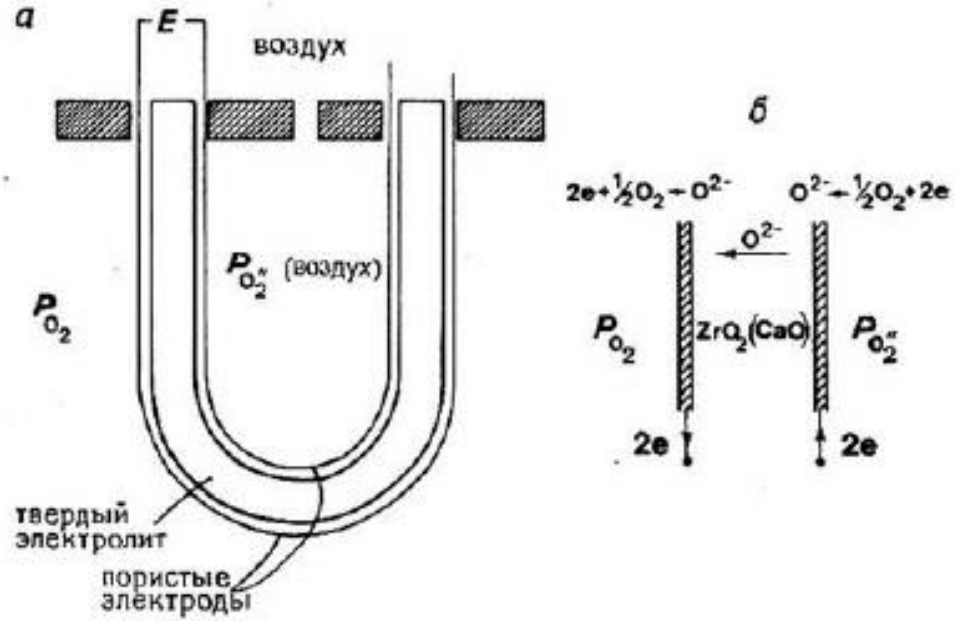



**Рис. 13.32. Кислородная концентрационная ячейка с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония.**

$$V = (RT/4F)\ \ln[\{(P_{O2}(\text{эталон})\}/\{(P_{O2}(\text{образец})\}]$$

**$pO_2$ в анализируемой газовой атмосфере может быть определено из измеряемой э.д.с. по уравнению Нернста.** *Из-за низкой величины ионной проводимости диапазон рабочих температур может быть выше 650 °С.*

R=8.31 Дж/моль*К, F=96485.33 Кл/моль – постоянная Фарадея.

# Топливные элементы

Топливные элементы производят электрический ток и тепло путем «электрохимического» взаимодействия газообразного топлива (водород, метан, синтез-газ и пр.) и газа-окислителя *через твердый электролит* при повышенных температурах ~ 800-1000 °С.

**Типичные реакции** -

$$2H_2 + O_2 \text{ (возд.)} \rightarrow H_2O$$

$$2CO + O_2 \text{ (возд.)} \rightarrow 2CO_2$$

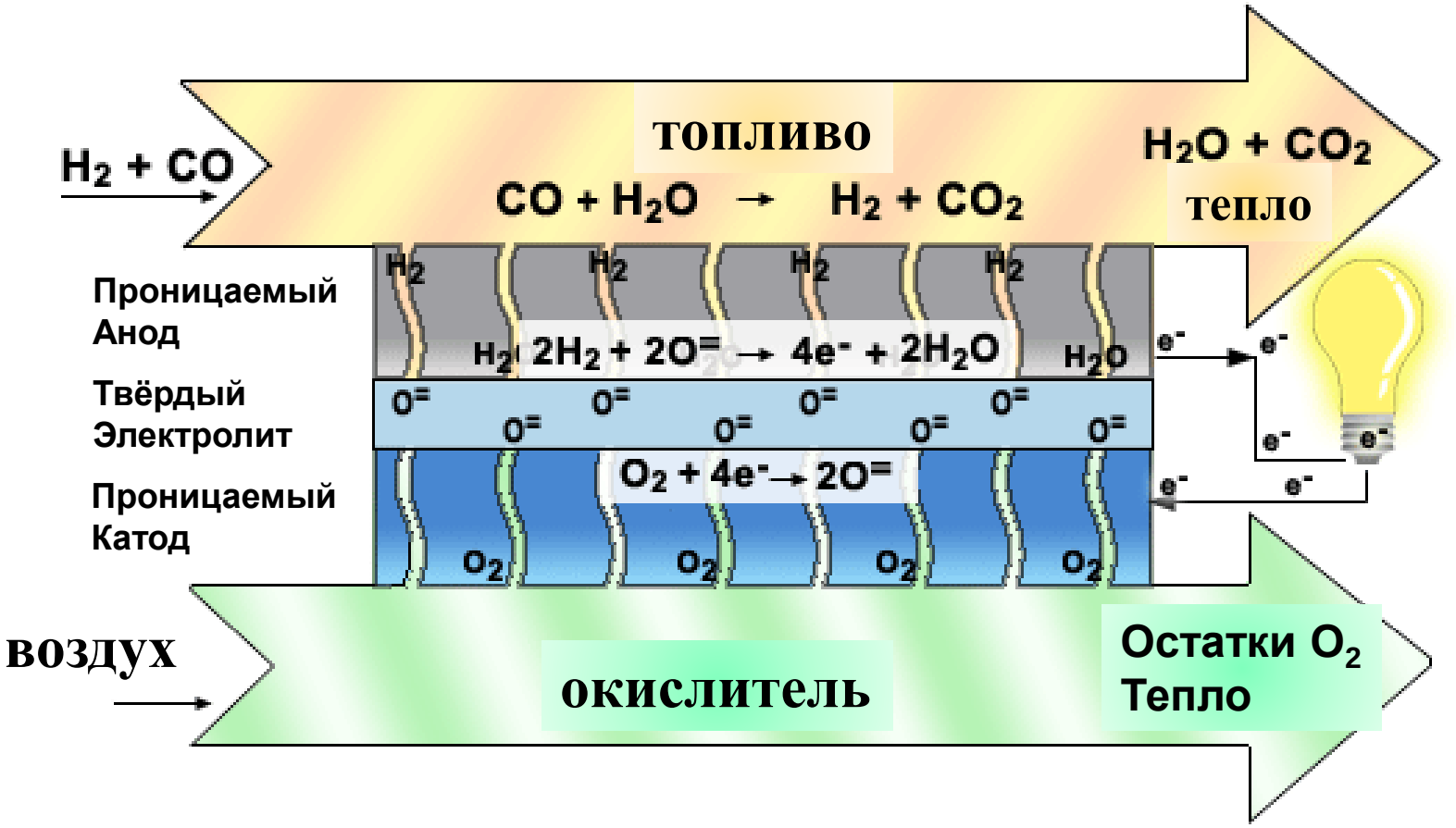
**Преимущества** -

**-высокий КПД**

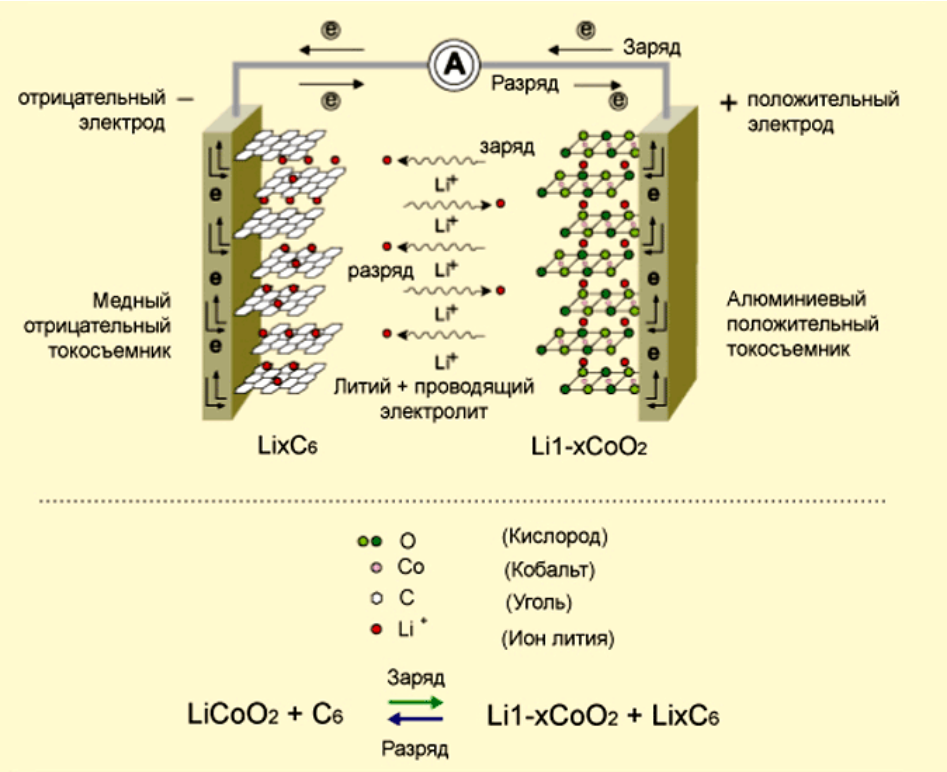
**-оптимизированное выделение $CO_2$**

**-прямое производство электрической энергии**

# Топливный элемент



# Электродные материалы




1. Ион переходного металла должен иметь высокий окислительный потенциал для увеличения максимального напряжения ячейки.

2. Катодный материал должен позволять интеркаляцию/экстракцию большого количества лития для увеличения емкости ячейки.

3. Процесс интеркаляции лития должен быть обратим и не должен вызывать существенных структурных и микроструктурных изменений.

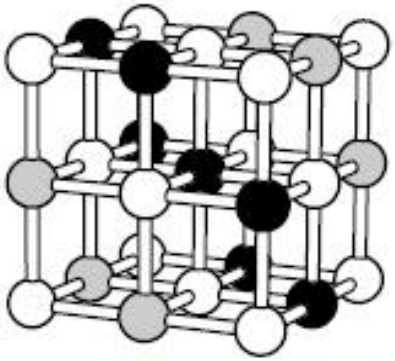
4. Катодный материал должен иметь высокую проводимость по электронам и Li+.

5. Катодный материал должен быть электрохимически стабилен во всем диапазоне напряжений и не должен химически или физически взаимодействовать с электролитом.

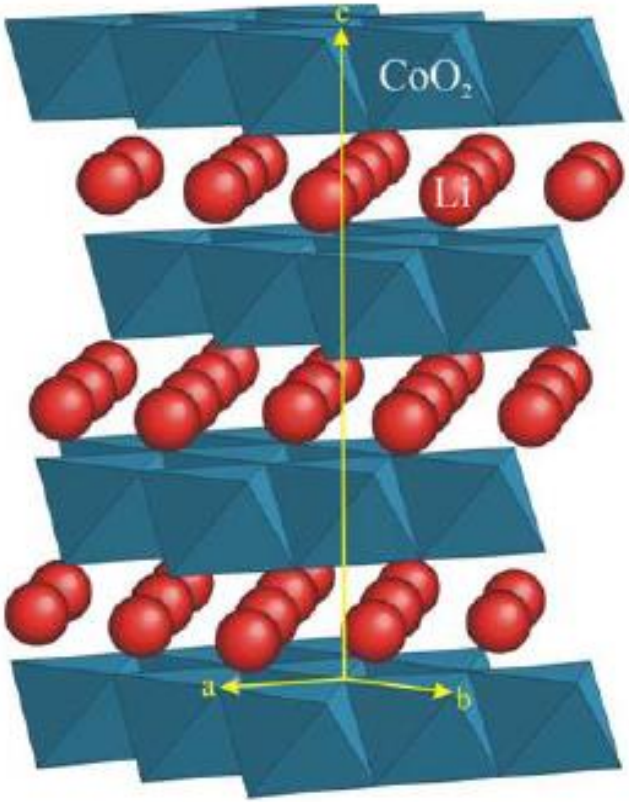
6. Катодный материал должен быть дешев, экологически надежен и легок.

Катодные материалы для Li-ионных аккумуляторов:
$LiCoO_2$, $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$.

# $Li_{1-x}CoO_2$



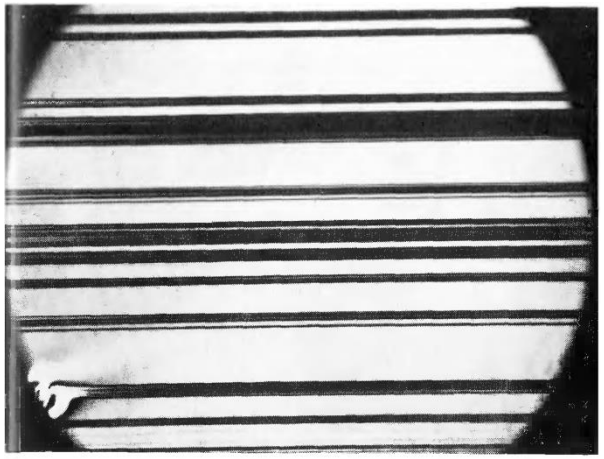
- Структуры типа $LiMO_2$ – упорядоченные вдоль чередующихся в направлении (111) слоев производные от структуры каменной соли.
  Кобальтит лития в гексагональных координатах имеет ячейку a~2.81A, c~14.1A. Октаэдры $CoO_6$ связаны попарно ребрами и образуют отрицательно заряженные слои $CoO_2$, которые стабилизированы и экранированы слоями октаэдрически координированных ионов лития, которые могут свободно перемещаться в плоскости слоя, обратимо интеркалироваться и деинтеркалироваться в структуру ($0 \geq x \geq 0.5$) с одновременным изменением формальной степени окисления кобальта $Co^{3+}$ / $Co^{4+}$.
- Хороший электронный проводник
- Емкость ~ 45 А-ч/кг
- Напряжение ~ 3.7 В
- Плотность энергии ~ 165 Вт-ч/кг
- Кобальт относительно дорог (по сравнению с Ti, Ni и Mn).



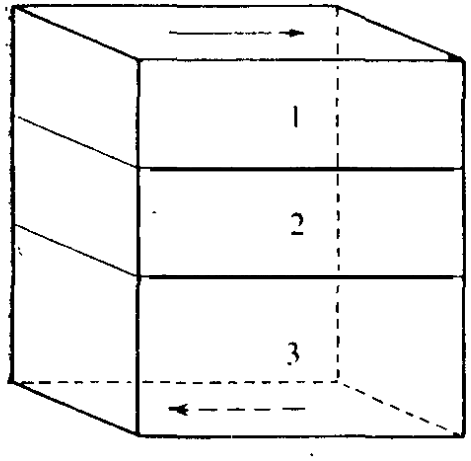
# Дефекты в кристаллах

## *Дислокации*

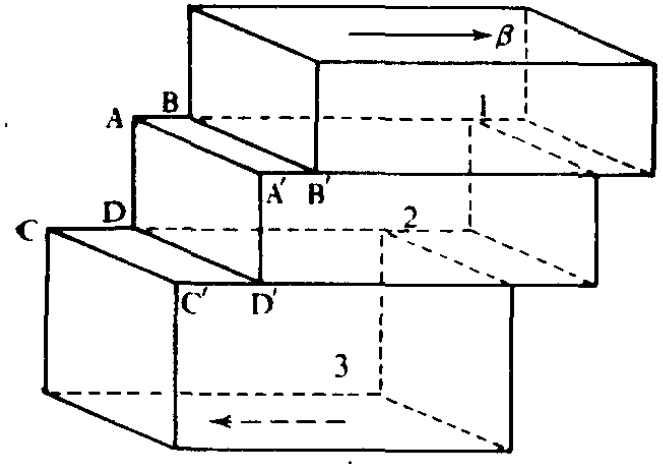
# Дислокации были придуманы для объяснения пластической деформации кристаллов.



***Скольжение*** – это трансляция одной части кристалла по отношению к другой без изменения объёма. Трансляция происходит по определенной плоскости (*плоскость скольжения*) и в определенном кристаллографическом направлении (*направление скольжения*).



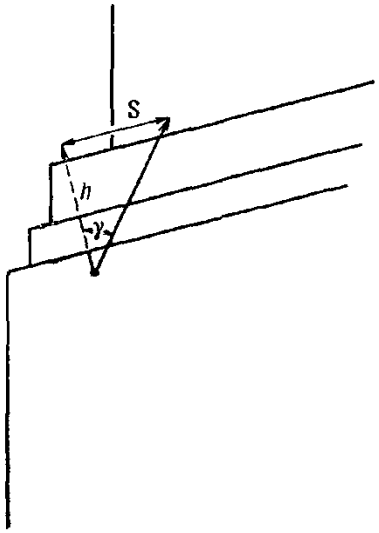

до деформации

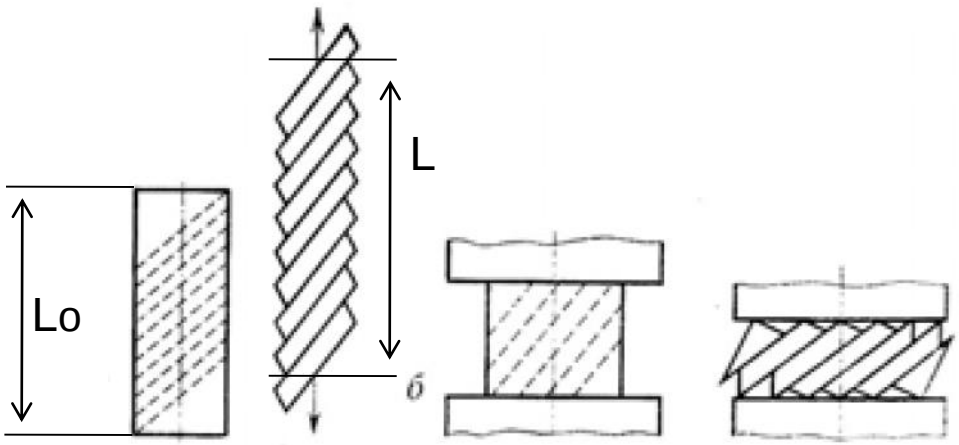



после деформации

# Деформация

Скольжение обеспечивает деформации сдвига, растяжения и сжатия.



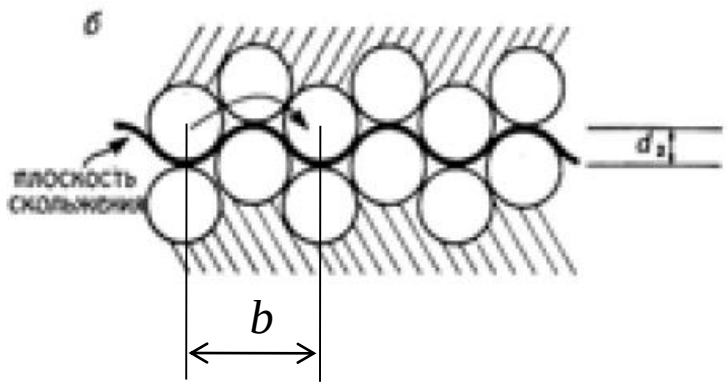

$$\gamma = \frac{S}{h} = tg\alpha$$

деформация сдвига

$$\varepsilon = \frac{L - L_o}{L_o}$$

деформация растяжения, сжатия

# Оценка критического напряжения для скольжения (Френкель)



$\tau = \tau(\max)\cdot\sin(2\pi x/b)$, *а при малых* $x$

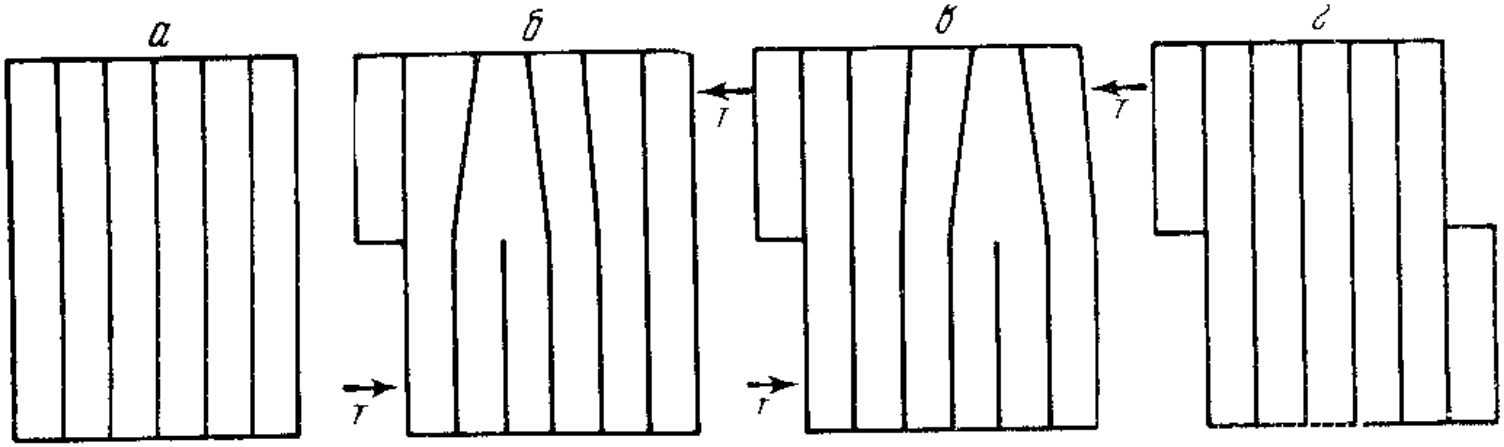
$\tau = \tau(\max)\cdot 2\pi x/b$

$\tau = G\cdot x/b$ – *закон Гука, G – модуль сдвига,* $x/b$ – *деформация.*

$\tau(\max)\cdot 2\pi x/b = G\cdot x/b$, $\tau(\max) = G/2\pi$

Экспериментальные значения $\tau(\max)$ в $10^4 - 10^5$ раз меньше.

# Дислокации




Краевая дислокация - Поляни, Орован, Тейлор – 1934 г.
Винтовая дислокация – Бюргерс -1939 г.

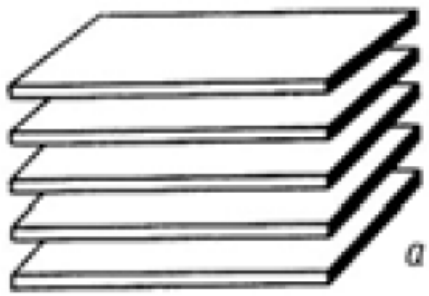
***Дислокация*** – линейное несовершенство решётки, являющееся границей зоны сдвига.

Аналогии:

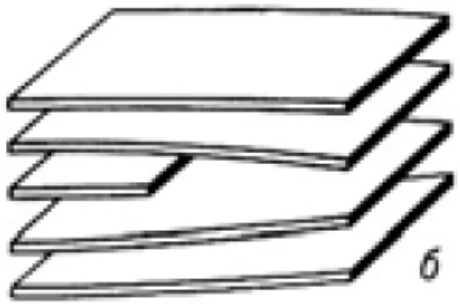
1) Складка на ковре
2) Движение гусеницы

# Расположение атомных плоскостей

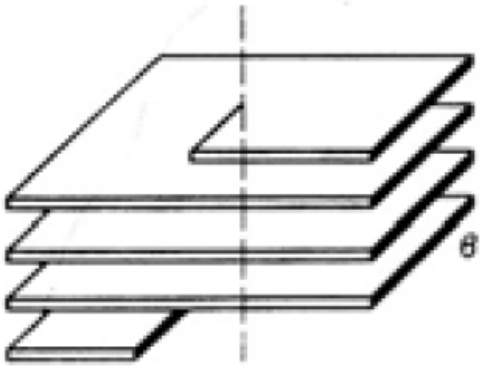
*В идеальном кристалле*




*В кристалле с краевой дислокацией*

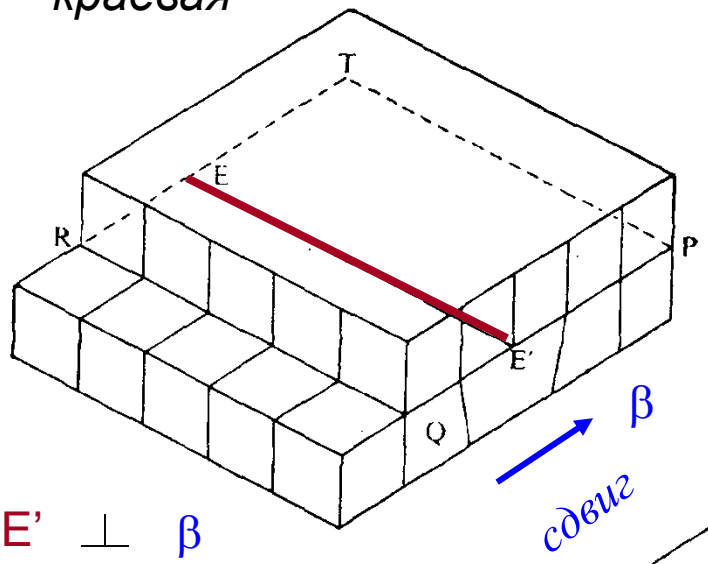



*В кристалле с винтовой дислокацией*



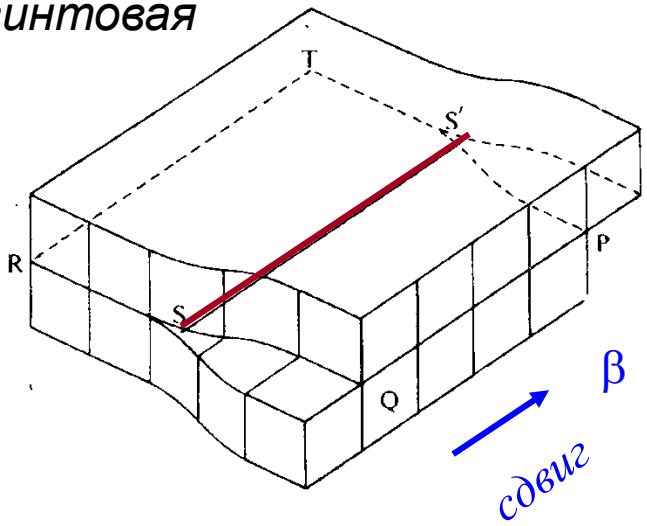
# Дислокации

*краевая*



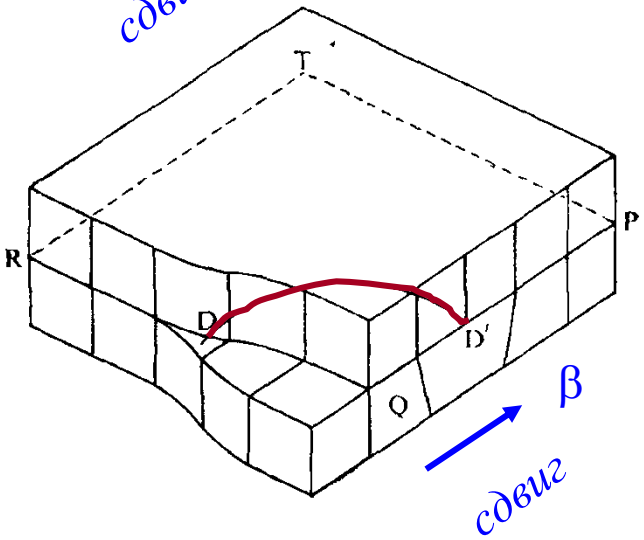

EE' ⊥ β

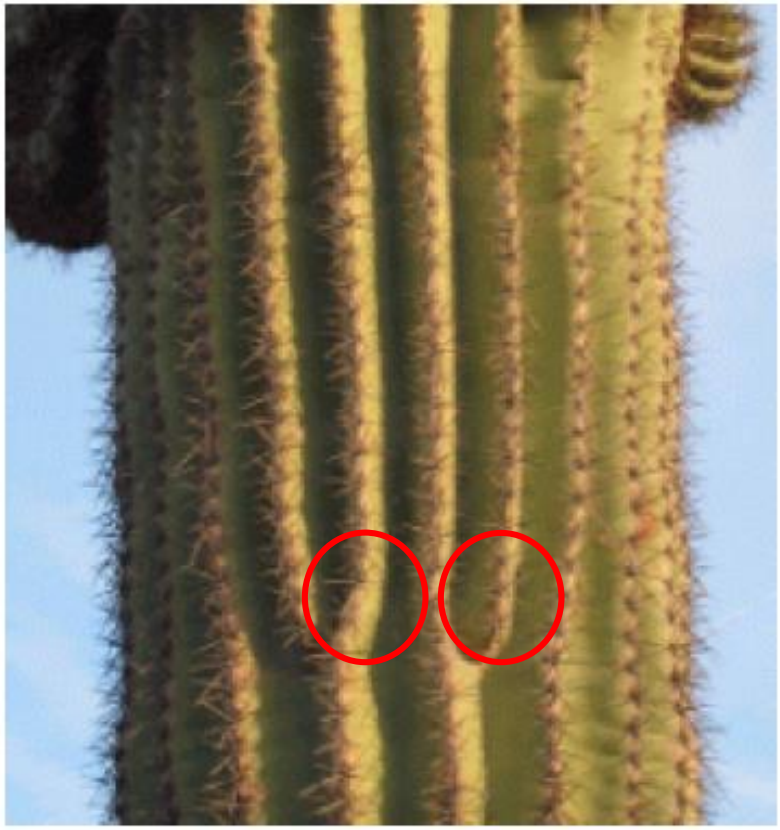
*винтовая*

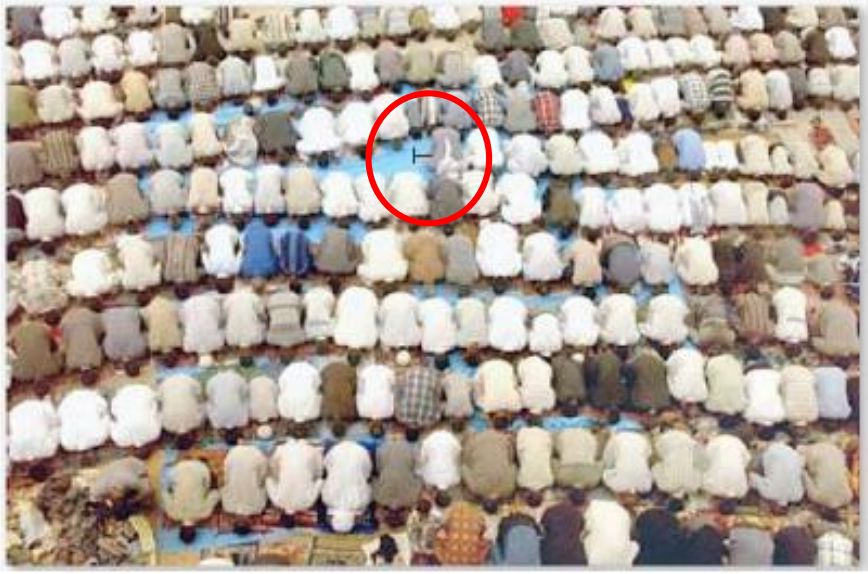


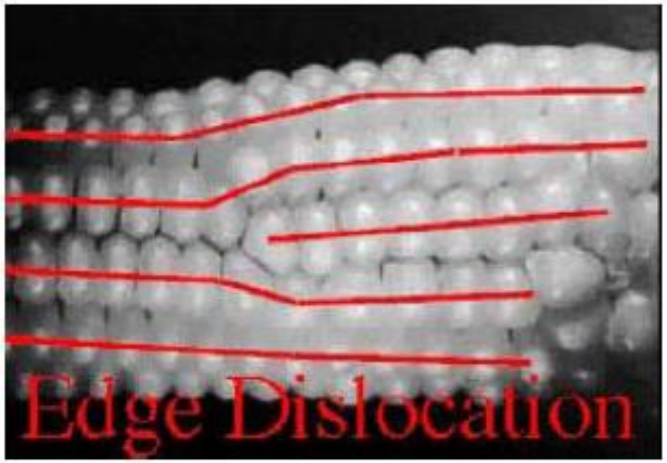

SS' // β

*смешанная*

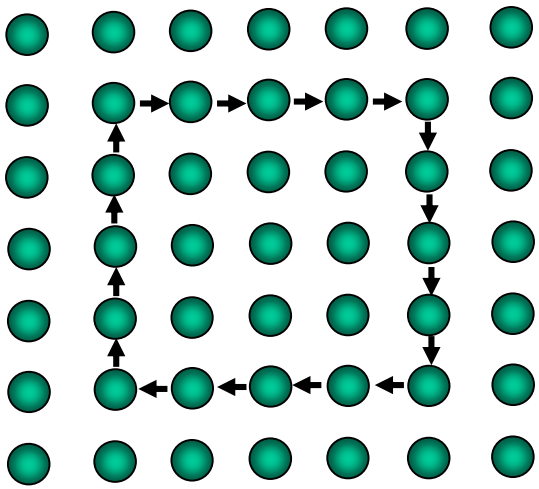







Edge Dislocation

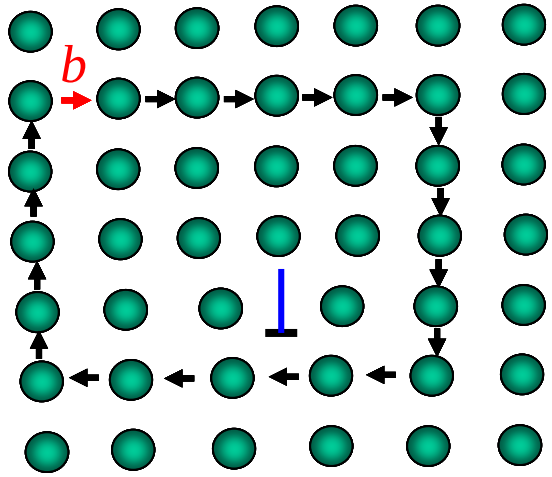
# Контур Бюргерса

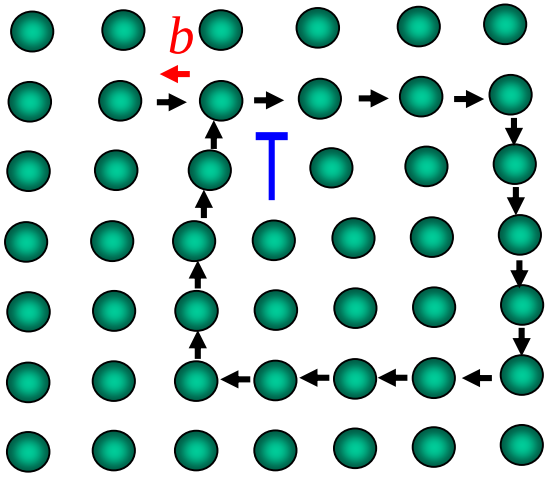


Контур Бюргерса – контур, построенный в реальном кристалле путём последовательного обхода дефекта от атома к атому в совершенной области кристалла, совершая одинаковое число шагов в противоположных направлениях.
В идеальном кристалле контур Бюргерса всегда замкнут.

Дислокация – несовершенство кристаллической решётки разрывающее контур Бюргерса.

Вектор Бюргерса – вектор, соединяющий конечную и начальную точки контура Бюргерса. Вектор Бюргерса определяет меру искаженности кристаллической решётки, обусловленную присутствием в кристалле дислокации.



Контрольные вопросы:

1. Температурная зависимость ионной проводимости кристаллов NaCl, допированных $CaCl_2$.
2. Влияние примесных атомов на ионную проводимость в AgCl. Эффект Коха-Вагнера.
3. Факторы, определяющие подвижность ионов.
4. Твёрдые электролиты. Основные причины высокой ионной подвижности в твёрдых электролитах.
5. Что такое дислокация? Какие типы дислокаций Вы знаете?
6. Какими векторами определяется дислокация? Что такое контур и вектор Бюргерса? Дислокации разных знаков.