

Быстрый ионный транспорт в Ag_xTiS_2

© А.Н. Титов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,

Екатеринбург, Россия

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,

Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2008 г.)

На основе электрохимически измеренных термодинамических функций подсистемы серебра в интеркалатном соединении Ag_xTiS_2 вычислена энтальпия подсистемы ионов серебра. Измерены ионная проводимость и коэффициент сопряженной химической диффузии серебра. Определена величина энергии активации диффузии, которая интерпретирована на основе анализа концентрационной зависимости энтальпии ионной подсистемы. Сделан вывод о том, что высокая диффузионная подвижность является результатом конкуренции ковалентного и упругого взаимодействий, понижающей величину энергии активации диффузии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-32900.

PACS: 66.30.Dn, 66.30.hd

1. Введение

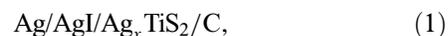
Суперионные проводники уже давно привлекают к себе внимание благодаря высокой подвижности атомов, характерной, скорее, для жидкостей или даже газов, нежели для твердых тел. Обычно условиями реализации суперионного состояния называют структурные особенности материала — наличие большого числа эквивалентных позиций, доступных для подвижных ионов, их связность [1]. Однако пример интерканальных соединений дихалькогенидов титана, многие из которых демонстрируют высокую диффузионную подвижность интеркаланта и в связи с этим находят практическое применение в электрохимических устройствах, ясно показывает ограниченность таких условий. Действительно, большинство внедряемых атомов занимает одни и те же позиции, октаэдрически координированные халькогеном [2]. Следовательно, и число позиций, и их связность одинаковы для этих материалов, тогда как диффузионная подвижность различается драматически. Хотя экспериментальные работы по определению коэффициента диффузии не охватывают большинства интеркалатных соединений, его оценку можно получить, сравнивая времена достижения однородного состояния при гомогенизационном (повторном) отжиге в процессе интеркаляции. При первичном отжиге существенную роль могут играть затруднения на границе интеркалируемый металл/дихалькогенид титана. При гомогенизационном же отжиге достигается однородное распределение уже внедренного компонента по образцу. Если однородное состояние в системе Ag-TiSe_2 достигается за 0.5 h при температуре 200°C [3], то аналогичный результат, например, для системы Co-TiSe_2 требует 100 h отжига при температуре не ниже 800°C [4]. Принимая аррениусовскую форму температурной зависимости коэффициента диффузии и пренебрегая различием предэкспоненциальных факторов и разбросом размеров зерен, определяющих диффузионную длину, получаем разницу в диффузи-

онной подвижности кобальта и серебра в $\sim 10^6$ раз при совершенно одинаковой структуре решетки-матрицы и характере занимаемых позиций.

Очевидно, что решающую роль в диффузионной подвижности интеркаланта играет природа взаимодействия подвижного атома с решеткой. Представляется, что определение характера такого взаимодействия и его связи с диффузионными параметрами в интеркалатных соединениях могло бы пролить свет и на природу суперионного состояния в целом. Настоящая работа посвящена определению характера взаимодействий в подрешетке подвижных ионов на примере системы Ag-TiS_2 с целью установления роли различных вкладов в диффузионную подвижность иона серебра. Для этого измерена ионная проводимость наиболее широкой однофазной области Ag_xTiS_2 как функция концентрации и температуры, а характер взаимодействий в подрешетке серебра определен из анализа термодинамических функций ионной подсистемы, полученных из электрохимического эксперимента.

2. Эксперимент

Для получения термодинамических функций использовался метод ЭДС электрохимических ячеек [5] с AgI в качестве твердого электролита. Измерительная ячейка имела вид



где AgI — твердый электролит с проводимостью по ионам серебра; C — графитовый электрод. ЭДС этой ячейки может быть записана в следующем виде [5]:

$$eE = -(\mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}), \quad (2)$$

где E — ЭДС электрохимической ячейки (1), e — заряд электрона, μ_{Ag} , $\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}$ — химический потенциал атома серебра в объемном металлическом серебре и в Ag_xTiS_2

соответственно. Тогда для энтропии S и энтальпии H с учетом $\mu = H - TS$ справедливы следующие соотношения:

$$S_{\text{Ag}} - S_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} = e \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_x,$$

$$H_{\text{Ag}} - H_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} = eT \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_x - eE, \quad (3)$$

где $S_{\text{Ag}}, H_{\text{Ag}}$ — энтропия и энтальпия атомов серебра в соединении, $S_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}, H_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}$ — то же, но в металлическом серебре. Все функции рассчитаны на атом серебра. Индекс x означает постоянство концентрации интеркаланта. Определяя концентрационную и температурную зависимости ЭДС ячейки (1) можно получить термодинамические функции подсистемы интеркалированных атомов. Поставленная задача определения характера взаимодействия в ионной подсистеме требует выделения термодинамических функций не для атомов, но для ионов серебра. В чисто ионном приближении μ_{Ag} можно считать аддитивной суммой электронного и ионного вкладов

$$eE = (\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}) = (\mu_{\text{Ag}}^e + \mu_{\text{Ag}}^i - \mu_e - \mu_i), \quad (4)$$

где $\mu_{\text{Ag}}^e, \mu_{\text{Ag}}^i$ — химические потенциалы электронов и ионов в металлическом серебре, μ_e, μ_i — то же в соединении.

Очевидно, что, используя только данные об ЭДС ячейки (1), невозможно однозначно выполнить разделение термодинамических функций ионной и электронной подсистем. В случае Ag_xTiS_2 ситуация облегчается тем, что в работе [6] был вычислен химический потенциал электронной подсистемы как функция температуры и концентрации электронов. В качестве исходных данных при этом использовались экспериментальные зависимости коэффициента Зеебека, магнитной восприимчивости и плазменной частоты. Это позволяет получить термодинамические функции подсистемы ионов серебра как разность между соответствующими функциями для подсистемы атомов серебра и электронной подсистемы. Данные работы [6] показывают, что концентрационные зависимости электронных свойств можно описать в предположении полной ионизации атомов серебра при интеркалляции, что как раз и соответствует ионному приближению.

Подробности приготовления образцов Ag_xTiS_2 и экспериментального измерения ЭДС ячейки (1) изложены в [7]. Постоянные решетки материала определялись с помощью рентгеноструктурного анализа (ДРОН 4-13, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре и показали хорошее согласие с литературными данными.

Измерения ионной проводимости σ_i выполнены на постоянном токе методом Вагнера с ячейкой, изображенной на рис. 1. Ионный ток пропускать между контактами 1 и 2. В стационарном состоянии ток ионов

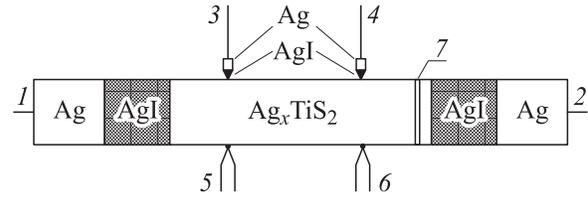


Рис. 1. Ячейка для измерения ионной проводимости и КСХД в Ag_xTiS_2 .

серебра описывается формулой Вагнера

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{e_i^2} (\nabla\mu_i + e_i\nabla\varphi), \quad (5)$$

где $\nabla\varphi$ и $\nabla\mu_i$ — градиенты электрического и химического потенциалов ионов серебра. Разность электрических потенциалов, измеренная зондами 3 и 4 (рис. 1), определяется разностью электрохимических потенциалов ионов серебра

$$e\Delta U_i = \eta_4^i - \eta_3^i, \quad (6)$$

где η_i — электрохимический потенциал ионов серебра ($\eta_i = \mu_i + e\varphi$). После выключения тока остаточная разность электрохимических потенциалов ионов обеспечивается остаточным градиентом их концентрации. Процесс выравнивания концентрации описывается вторым законом Фика, решение которого в указанных начальных и граничных условиях и в пределе больших времен дает [8]

$$\ln(\Delta n(t)) = -\frac{\pi^2 \tilde{D}t}{L^2}, \quad (7)$$

где Δn — разность концентраций между точками наблюдения, L — диффузионная длина, \tilde{D} — коэффициент сопряженной химической диффузии (КСХД), t — время в секундах. В том случае, когда электронная проводимость существенно превосходит ионную, электрохимические потенциалы в формуле (6) можно заменить химическими [8], связь которых с измеряемым потенциалом зондов 3 и 4 (рис. 1) задается формулой (2). Зависимость же ЭДС ионных зондов от концентрации атомов серебра определяется экспериментально [7]. Падение напряжения после приведения образца в стационарное состояние измерялось электрохимическими зондами 3 и 4 соответственно, позволяя контролировать состав образца в двух сечениях. Кроме того, они служили средством контроля температуры в сечениях измерений. С другой стороны, КСХД рассчитывался по формуле Нернста–Эйнштейна с использованием экспериментальных значений σ_i в предположении равного участия всех ионов серебра в процессах переноса.

Измерения выполнялись в изотемпературном режиме, с градиентом температуры между зондами 3 и 4 не более 1°C . Для предотвращения деградации образцов все измерения проводились в атмосфере очищенного азота с остаточным давлением кислорода не более 10^{-15} Торр,

определенным по температуре восстановления окиси меди до металлической меди. Ионный ток составлял 10–100 μA и стабилизировался с точностью не хуже 5%. ЭДС ионных зондов измерялась с точностью ± 1 mV, температура регистрировалась с точностью $\pm 0.1^\circ C$ и поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1^\circ C$.

Образцы для диффузионных измерений представляли собой поликристаллические холоднопрессованные параллелепипеды TiS_2 размером $30 \times 5 \times 2$ mm. После прессования образцы отжигались для снятия возможной текстуры прессования и улучшения контакта между зернами. Серебро в образцы внедрялось электрохимически путем пропускания тока через контакты 1 и 7. Так же изменялся состав образца — пропусканием импульса тока требуемой длительности и полярности через контакты 1 и 7 без перезарядки измерительной ячейки.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Термодинамика подсистемы подвижных ионов. Общий вид зависимости ЭДС ячейки (1) от содержания серебра x в Ag_xTiS_2 показан на рис. 2 для температур 200 и $300^\circ C$. Согласно формуле (2) и правилу фаз Гиббса, наклонные участки соответствуют однофазным областям, а области „плато“ между ними — областям смеси фаз. Вид зависимости $E(x)$ согласуется с литературными данными [9]. Однофазные участки соответствуют стадиям интеркаляции I', 2 и 1.

Температурные зависимости ЭДС ячейки (1) для стадий 1 и 2 позволяют с высокой точностью построить границы однофазных областей на плоскости $T - x$. Вид границ однофазных областей обсуждался в работе [7], где был сделан вывод о том, что основным фактором, определяющим их положение, является упругое взаимодействие интеркаланта с решеткой-матрицей.

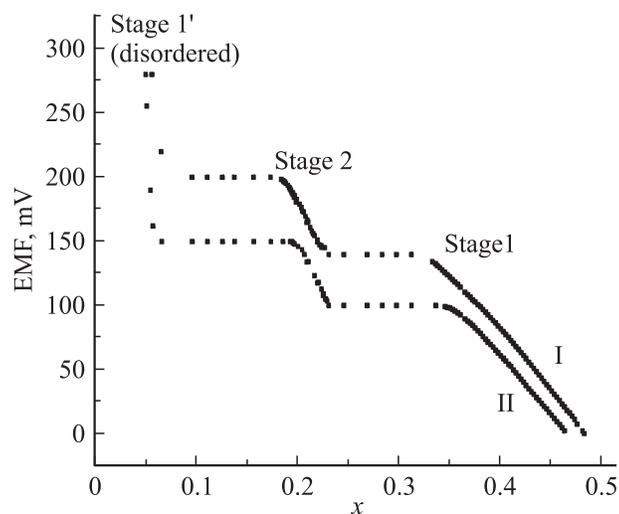


Рис. 2. Концентрационные зависимости ЭДС ячейки $Ag/AgI/Ag, TiS_2/Pt$, полученные при 300 (I) и $200^\circ C$ (II). Наклонные участки соответствуют однофазным областям (подписаны рядом с соответствующим участком), участки „плато“ — областям смеси фаз (фазовый переход первого рода).

С точки зрения поставленной задачи наибольший интерес среди термодинамических функций представляет энтальпия ионной подсистемы, определяемая взаимодействиями, в которых участвует подвижный ион. Температурные зависимости ЭДС ячейки (1) позволяют вычислить энтропию подсистемы интеркаланта. Используя полученную в работе [6] энтропию электронной подсистемы, легко рассчитать концентрационную зависимость энтропии ионной подсистемы. Эти данные представляют самостоятельный интерес и не будут обсуждаться в настоящей работе. Однако они использовались для вычисления энтальпии ионной подсистемы по формулам (2)–(4).

Интерпретировать характер взаимодействий в подрешетке подвижных ионов удобно в рамках модели решетчатого газа (РГ) [10]. В этом приближении удельная энтальпия имеет следующий вид:

$$H_{Ag} = H_0 - \frac{\lambda n}{2}, \quad (8)$$

где H_0 — результат взаимодействия иона с решеткой (жестким каркасом в случае суперионных материалов или решеткой-матрицей в случае интеркалатов); а $\frac{\lambda n}{2}$ описывает взаимодействие в подрешетке подвижных ионов, n — их концентрация, λ — постоянная ион-ионного взаимодействия. Очевидно, что для корректного применения формулы (8) следует определить природу взаимодействия в подрешетке подвижных ионов. Традиционно учитывают два вклада: кулоновское отталкивание одноименно заряженных ионов и их взаимодействие между собой посредством полей упругих искажений решетки. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, по-разному учитывающих эти взаимодействия. Их обзор можно найти, например, в [1].

Легко видеть, что модель РГ предполагает независимость величины H_0 от концентрации интеркалированных ионов. Ясно, что такое предположение может быть справедливым только в случае слабости искажений решетки при интеркаляции. Поскольку практически для всех соединений наблюдается зависимость постоянных решетки от концентрации интеркаланта, указанное приближение выглядит весьма искусственным. Как показано в [11], обычно это пытаются учесть, используя довольно сложные выражения для постоянной ион-ионного взаимодействия λ , непосредственная экспериментальная проверка которых не представляется возможной для случая обычных трехмерных материалов. В случае же интеркалантных соединений задача о зависимости энергии упругих искажений, вызываемых внедрением иона, от их концентрации была решена в связи с необходимостью учета концентрационной зависимости упругой энергии при образовании стадии интеркаляции [12]. Согласно этой модели, внедрение иона интеркаланта приводит к образованию затухающего по мере удаления от внедренного иона квазиупругого искажения — „квазиупругого диполя“, по выражению авторов. Такие диполи отталкиваются друг от друга в направлении нормали

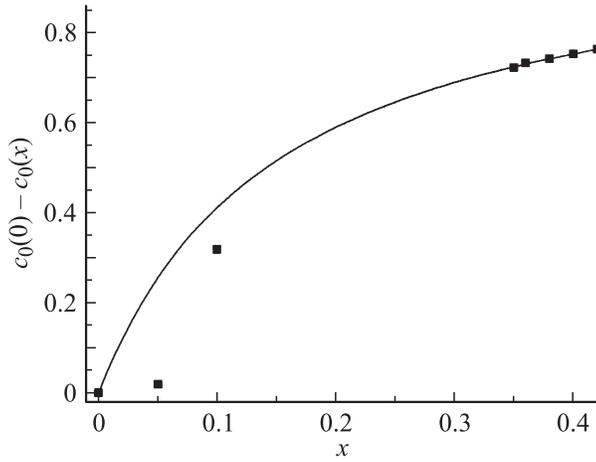


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальной зависимости увеличения постоянной решетки c_0 Ag_xTiS_2 на стадии 1 при интеркаляции по модели [12]. Линия — расчет, точки — эксперимент. Существенное расхождение в области малых x связано, вероятно, с наличием неупорядоченных стадий, не позволяющим однозначно вычислить величину c_0 .

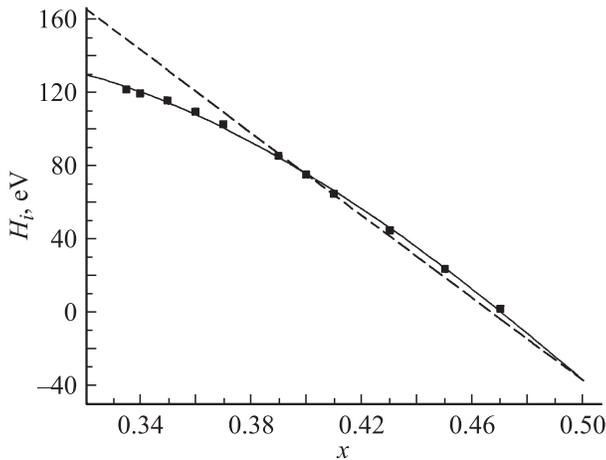


Рис. 4. Аппроксимация экспериментальной зависимости энthalпии подсистемы серебра H_i в Ag_xTiS_2 на стадии 1. Сплошная линия — аппроксимация по модели (9), штриховая — по формуле (8), т.е. без учета упругих искажений, вносимых интеркалянтom в решетку-матрицу, точки — эксперимент.

к плоскости и притягиваются в пределах одной щели на больших расстояниях. Межслоевые связи и упругие свойства внедряемого иона моделируются с помощью пружин с равновесной длиной, равной исходному межслоевому расстоянию (c_0), и жесткостью K , а также пружин длиной c_L (равновесное межслоевое расстояние при максимальной концентрации интеркалянта) и жесткостью k . Тогда результирующая энергия в расчете на ион будет [12]

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

x — безразмерная концентрация. Увеличение концентрации интеркалянта приводит к росту ширины щели

и, следовательно, понижению энергетических затрат для внедрения новых ионов в ту же щель. Экспериментальная фазовая диаграмма Ag_xTiS_2 [7,13] подтверждает справедливость этой модели, по крайней мере для данного материала. Следовательно, с учетом упругого взаимодействия формула (8) принимает вид

$$H_{\text{Ag}} = H_0 - \frac{\lambda n}{2} - J \frac{x}{\alpha + x}. \quad (9)$$

Упростить ситуацию можно, получив численное значение постоянной α из концентрационной зависимости параметра решетки c_0 , описывающей изменение межслоевого расстояния при интеркаляции. Результат аппроксимации экспериментальной зависимости $c_0(x)$ приведен на рис. 3. Из него видно, что зависимость $c_0(x)$ удовлетворительно описывается моделью [12] с параметрами: $\alpha = 0.15174$; $c_L = 6.74568$ Å. Величину параметра J можно получить в модели [12] из температуры тройной точки фазовой диаграммы, определенной в [7] и [13]. Эта величина составляет $J = 0.435$ eV.

Общий вид аппроксимации концентрационной зависимости энthalпии ионной подсистемы выражением (9) с указанными параметрами упругого ион-решеточного взаимодействия показан на рис. 4. Для сравнения там же приведена аппроксимация в рамках стандартной модели РГ, не учитывающей упругих искажений решетки, сопровождающих изменение концентрации подвижных ионов. Видно, что хотя на большей части области гомогенности стадии 1 обе аппроксимации дают неплохой результат, точность аппроксимации по формуле (9) существенно выше, особенно в области $x \cong 0.33$, где расхождение экспериментальных данных с моделью РГ многократно превышает экспериментальную ошибку. Параметры аппроксимации по формуле (9) составили $H_0 = 1.80$ eV, $\frac{\lambda}{2} = 2.34$ eV против $H_0 = 0.86$ eV, $\frac{\lambda}{2} = 1.06$ eV в приближении РГ.

3.2. Диффузия серебра в Ag_xTiS_2 . Температурная зависимость ионной проводимости σ_i Ag_xTiS_2 в аррениусовских координатах приведена на рис. 5. Концентрационные зависимости энергии активации E_a химической диффузии и σ_i суммированы в таблице вместе со сравнительными значениями КСХД, рассчитанными из величины ионной проводимости и измеренными

Энергии активации сопряженной химической диффузии $E_a(\ln \bar{D})$ и ионной проводимости $E_a(\ln \sigma_i T)$ Ag_xTiS_2 на стадии 1 в зависимости от содержания серебра x и величины КСХД, рассчитанные по уравнению Нернста–Эйнштейна $\bar{D}(\sigma_i)$ и измеренные по временной зависимости распада поляризации \bar{D}_{exp} при температуре 250°C

x	$E_a(\ln \bar{D})$, eV	$E_a(\ln \sigma_i T)$, eV	$\bar{D}(\sigma_i) \cdot 10^{-5}$, cm ² /s	$\bar{D}_{\text{exp}} \cdot 10^{-5}$, cm ² /s
0.355	0.231	0.228	1.10	1.04
0.373	0.228	0.232	1.28	1.27
0.405	0.246	0.234	1.71	1.73
0.425	0.251	0.236	1.99	2.01

экспериментально. Хорошее согласие величин КСХД и энергий активации, определенных разными методами, указывает на правильность выбранной модели, полагающей все ионы серебра равноправными участниками переноса. На это же указывает линейный вид концентрационной зависимости этих величин (рис. 6).

То обстоятельство, что температурная зависимость σ_i и КСХД имеет обычный вид, позволяет использовать традиционную интерпретацию величины E_a как высоты барьера, преодолеваемого ионом при диффузионном прыжке. Тогда можно воспользоваться выражением энthalпии ионной подсистемы для интерпретации концентрационной зависимости E_a

$$E_a = H_{Ag}^{ex} - H_{Ag}^{okt}, \quad (10)$$

где H_{Ag}^{okt} и H_{Ag}^{ex} — энthalпии ионов серебра в основной позиции и в положении над барьером. В межслоевой щели известно только два набора позиций, доступных для атомов интеркаланта [2]: октаэдрически и тетраэдрически координированные халькогеном. Поскольку основными позициями, занимаемыми ионами серебра являются позиции октаэдрические, тетраэдрические позиции

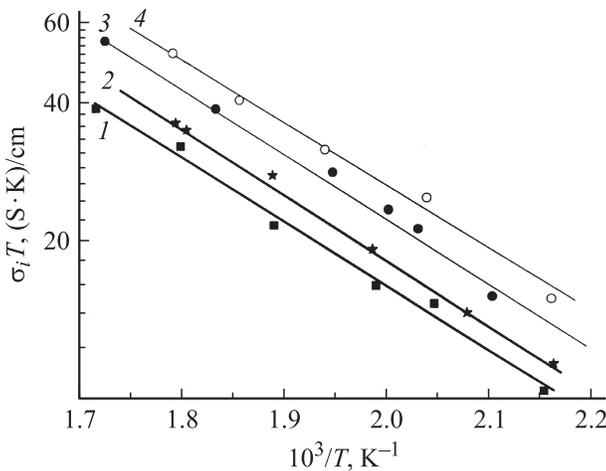


Рис. 5. Температурные зависимости ионной проводимости Ag_xTiS_2 для $x = 0.355$ (1), 0.373 (2), 0.405 (3) и 0.425 (4).

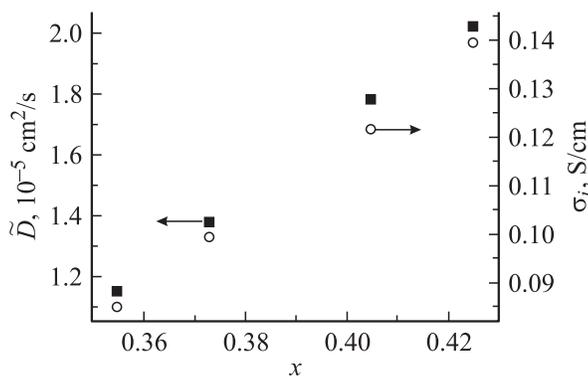


Рис. 6. Зависимость КСХД (\tilde{D}) и ионной проводимости (σ_i) от содержания серебра x в Ag_xTiS_2 на стадии 1.

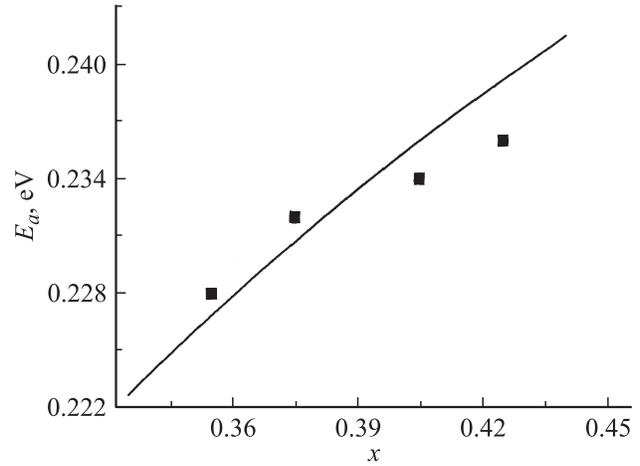


Рис. 7. Концентрационная зависимость энергии активации ионной проводимости Ag_xTiS_2 на стадии 1. Точки — экспериментальные значения, линия — результат оптимизации по формуле (11) с параметрами J и α , определенными в тексте.

соответствуют возбужденному состоянию. Из определения ион-ионного взаимодействия как взаимодействия каждого иона с каждым при независимости постоянной взаимодействия от концентрации ионов ясно, что перемещение иона серебра из октаэдрической в тетраэдрическую позицию не влияет на величину $\frac{1}{2}n$. Надежно установлено, что внедрение ионов в тетраэдрические позиции приводит к меньшим упругим искажениям, нежели внедрение их в октаэдрические [2]. Следовательно, возбуждение иона серебра должно сопровождаться понижением энергии упругой деформации. С другой стороны, то, что основной позицией является октаэдрическая, означает, что ион-решеточное взаимодействие H_0 является более сильным, определяя равновесное положение иона в решетке. Таким образом, в пренебрежении упругим искажением, вызываемым подвижным ионом в возбужденном состоянии, выражение энергии активации ионной проводимости принимает вид

$$E_a = \Delta H_0 - \frac{J}{\alpha + x}, \quad (11)$$

где ΔH_0 — разность энthalпий ион-решеточного взаимодействия в основном и возбужденном состояниях. Оптимизация этого выражения относительно экспериментальных значений энергии активации ионной проводимости (рис. 7) позволяет определить величину $\Delta H_0 = H_{Ag}^{ex} - H_{Ag}^{okt} = 0.88$ eV. Легко видеть, что если бы не было влияния упругого взаимодействия, понижающего величину диффузионного барьера, то энергия активации составила бы ~ 1 eV как в классических твердых телах.

4. Заключение

Высокая диффузионная подвижность в интеркалатных соединениях может быть связана с конкуренцией энер-

гии взаимодействия атома с ближайшим окружением, имеющей, по-видимому, ковалентную природу, и энергией упругого искажения, вызываемого интеркалированным атомом в решетке-матрице. Как представляется, такой подход можно распространить на все твердые тела с ионной и/или ковалентной природой химической связи. Тогда возможно управление диффузионной подвижностью путем усиления конкурирующего взаимодействия для повышения диффузионной подвижности и его ослабления для замедления диффузии. Следовательно, суперионные материалы различаются тем, что в них достигается компенсация этих величин, наиболее близкая к полной.

Список литературы

- [1] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники. Наука, М. (1992).
- [2] T. Hibma. In: Intercalation chemistry / Eds M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen. Acad. Press. London (1982). P. 285.
- [3] А.Н. Титов. С.Г. Титова. ФТТ **37**, 2, 567 (1995).
- [4] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, А.В. Куранов. ФТТ **39**, 10, 1618 (1997).
- [5] К. Вагнер. Термодинамика сплавов. Metallurgizdat, М. (1957).
- [6] А.Н. Титов, Х.М. Биккин. ФТТ **34**, 11, 3593 (1992).
- [7] А.Н. Титов, Х.М. Биккин. ФТТ **33**, 6, 1876 (1991).
- [8] I. Yokota. J. Phys. Soc. Jpn. **8**, 5, 595 (1953).
- [9] G.A. Gerardes, H. Roede, R.J. Haange, B.A. Boukamp, A.G. Wieggers. Synth. Met. **10**, 51 (1984/85).
- [10] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978). 312 с.
- [11] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. УФН **136**, 4, 693 (1982).
- [12] J.R. Dahn, D.C. Dahn, R.R. Haering. Solid State Commun. **42**, 3, 179 (1982).
- [13] K.K. Bardhan, G. Kirczenow, G. Jackle, J.C. Irwin. Phys. Rev. B **33**, 4149 (1986).