

разделы главы посвящены твердым электролитам и их применению, а также экспериментальным методам изучения проводимости.

13.1. Типичные ионные кристаллы

13.1.1. Галогениды щелочных металлов

В кристаллических галогенидах щелочных металлов, например NaCl, катионы более подвижны, чем анионы. На рис. 13.1, где изображена одна из плоскостей структуры NaCl, показано, как ион Na^+ сдвигается на место примыкающей катионной вакансии, оставляя таким образом свой собственный узел вакантным. Далее этот ион Na^+ не может мигрировать, поскольку вблизи нет других вакантных мест, на которые он мог бы переместиться, а межузельная миграция Na^+ в NaCl чрезвычайно затруднена (см. разд. 13.1.2). В то же время катионная вакансия может продолжать свое движение, так как она всегда окружена двенадцатью ионами Na^+ , один из которых может скачкообразно поменяться с вакансией местами. Таким образом, электропро-

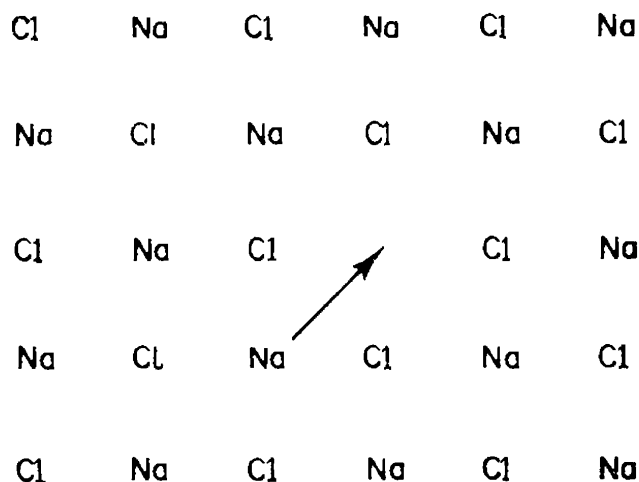


Рис. 13.1. Миграция катионных вакансий (или ионов Na^+) в NaCl.

водность NaCl обусловлена в основном наличием в нем катионных вакансий. Анионные вакансии также присутствуют в NaCl, однако их подвижность много меньше.

Величина ионной проводимости NaCl зависит от числа имеющихся катионных вакансий, которое в свою очередь чрезвычайно сильно зависит от химической чистоты и термической предыстории кристалла. Увеличения числа вакансий можно добиться двумя способами. При нагревании кристалла экспоненциально возрастает число термодинамически равновесных вакансий [см. рис. 9.1 и уравнение (9.9)], присущих чистому беспримесному кристаллу. В то же время при введении гетерова-

лентных примесей могут возникать вакансии, компенсирующие избыточный заряд примесных катионов. Так, например, добавление малых количеств $MnCl_2$ приводит при достижении равновесия к образованию твердого раствора состава $Na_{1-2x}Mn_xV_{Na}Cl$, где на каждый ион Mn^{2+} приходится одна связанная с ним катионная вакансия V_{Na} . Такие вакансии называются примесными, так как в чистом $NaCl$ они не наблюдаются. При низких



Рис. 13.2. Зависимость ионной проводимости $NaCl$ от температуры (схема). Параллельные линии в примесной области соответствуют различной концентрации легирующих примесей.

температурах ($\sim 25^\circ C$) концентрация вакансий термического происхождения настолько мала, что, несмотря на высокую чистоту кристалла, остается много меньше концентрации примесных вакансий. При более высокой температуре, значение которой определяется концентрацией примеси, происходит переход от примесной к собственной проводимости.

Температурная зависимость ионной проводимости обычно выражается уравнением Аррениуса

$$\sigma = A \exp(-E/RT) \quad (13.2)$$

где E — энергия активации, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Предэкспоненциальный множитель

A включает несколько констант, в том числе частоту колебаний потенциально подвижных ионов. Графическая зависимость $\ln \sigma$ от T^{-1} должна выражаться прямой с углом наклона $-E/R$. В некоторых случаях при обработке температурных зависимостей электропроводности в предэкспоненциальный фактор вводят множитель $1/T$. При этом графическую зависимость принято представлять в координатах $\ln \sigma T - T^{-1}$. Наклон получающейся при этом прямой ($-E/R$) может несколько отличаться от наклона в аррениусовских координатах. Аррениусовская зависимость для $NaCl$ схематически изображена на рис. 13.2. В низкотемпературной примесной области число вакансий определяется концентрацией примеси и для каждого концентрационного уровня является величиной постоянной. На рис. 13.2 этому соответствует ряд параллельных прямых, каждая из которых отвечает проводимости кристаллов с различным содержанием легирующей добавки.

В примесной области зависимость σ от температуры определяется лишь температурной зависимостью подвижности катионов μ (см. уравнение 13.1), которая также подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_{\text{миг}}/RT) \quad (13.3)$$

где $E_{\text{миг}}$ — энергия активации миграции катионных вакансий. Для того чтобы понять природу энергии активации миграции, рассмотрим возможные пути скачкообразного движения иона Na^+ из узла решетки в близлежащую катионную вакансию.

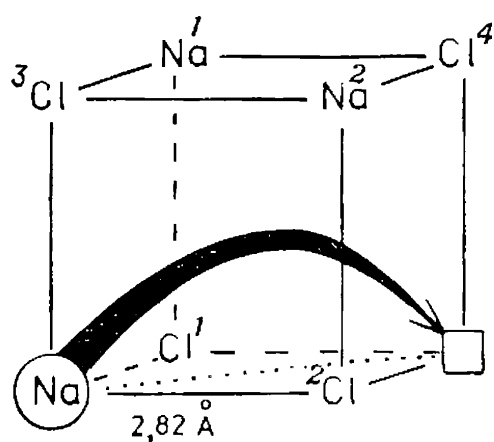


Рис. 13.3. Путь миграции иона Na^+ в NaCl .

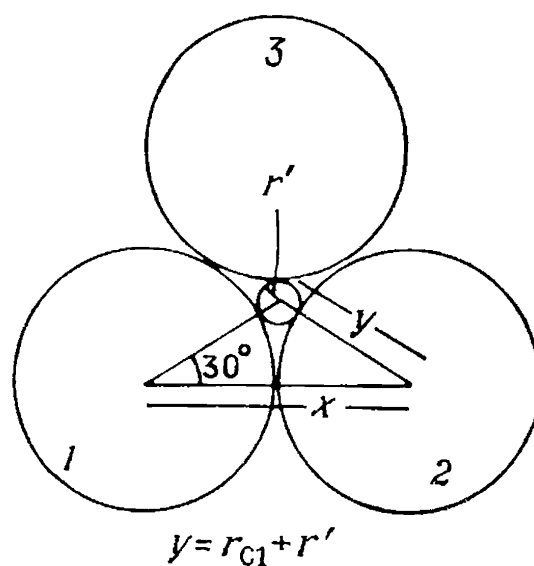


Рис. 13.4. Треугольное междуузлие, через которое должен проходить перемещающийся ион Na^+ в NaCl . r' — радиус вписанной окружности; окружности 1—3 изображают ионы Cl^- с радиусом $x/2$.

На рис. 13.3 изображен фрагмент структуры NaCl ($1/8$ элементарной ячейки) с одной незанятой вершиной. Один из трех ионов Na^+ , расположенных в других вершинах куба, может занять эту вакансию. Прямой перескок через грань куба («след» его показан пунктирной прямой) оказывается невозможным из-за ионов хлора 1 и 2, которые если и не касаются друг друга, то настолько близко расположены, что мешают иону Na^+ протиснуться между ними. В итоге ион Na^+ должен двигаться не по прямой, а через междуузельную позицию в центре куба, равноудаленную от всех восьми вершин (эта траектория показана стрелкой). Четыре вершины заняты ионами Cl^- , образующими тетраэдр. Прежде чем передвигающийся ион Na^+ достигнет центрального междуузлия, он должен пройти через треугольное «окно», образованное ионами Cl^- (1, 2 и 3). Оценим размер этого «окна» для того, чтобы представить себе, насколько трудно проходит сквозь него ион Na^+ . Параметр a элементарной

тарной ячейки NaCl равен 5,64 Å. Длина связи Na—Cl составляет $a/2 = 2,82$ Å. Табулированные ионные радиусы (величина которых несколько меняется в зависимости от того, какая из шкал используется) натрия и хлора равны $\sim 0,95$ Å и $\sim 1,85$ Å. Длина связи Na—Cl, рассчитанная как сумма этих ионных радиусов, оказывается $\sim 2,80$ Å, что близко к экспериментально найденному значению.

В плотноупакованных структурах, таких, как NaCl, анионы или контактируют друг с другом, или находятся в непосредственной близости. Ионы хлора 1, 2 и 3 образуют фрагмент слоя с плотнейшей упаковкой, и расстояние Cl(1)—Cl(3), равное $[(a/2)^2 + (a/2)^2]^{1/2}$, составляет 3,99 Å. Это на $\sim 0,3$ Å больше, чем $2r_{\text{Cl}^-}$, и, следовательно, соседние ионы Cl в NaCl непосредственно не касаются друг друга.

«Радиус окна» r' внутри треугольника, образованного ионами хлора 1, 2 и 3, может быть рассчитан следующим образом (рис. 13.4):

$$\cos 30^\circ = \frac{x/2}{y} = \frac{1,995}{(r_{\text{Cl}^-} + r')}$$

$$(r_{\text{Cl}^-} + r') = \frac{1,995}{\cos 30^\circ} = 2,30 \text{ Å}$$

Если $r_{\text{Cl}^-} = 1,85$ Å то $r' = 0,45$ Å.

Подобным образом можно рассчитать радиус r'' межузельной позиции в центре куба. Длина объемной диагонали куба (рис. 13.3) равна $(2r_{\text{Cl}^-} + 2r'')$, т. е.

$$2(r_{\text{Cl}^-} + r'') = [(a/2)^2 + (a/2)^2 + (a/2)^2]^{1/2} = 4,88 \text{ Å}$$

откуда $r'' = 0,59 \text{ Å}$.

Таким образом, очевидно, что миграция иона Na^+ по решетке NaCl затруднена. Вначале ион Na должен протиснуться сквозь узкое треугольное отверстие с радиусом вписанной окружности 0,45 Å, после чего он попадает в маленькое тетраэдрическое междоузлие с радиусом вписанной сферы 0,59 Å. Время пребывания в этой позиции весьма невелико из-за находящихся на расстоянии 2,44 Å двух ионов Na (1 и 2) и четырех ионов Cl^- . Покидая межузельную позицию, ион Na^+ вновь протискивается через отверстие с $r' = 0,45$ Å, образованное Cl^- -ионами 1, 2 и 4, и занимает вакантную октаэдрическую позицию. Вычисления, подобные сделанным выше, неизбежно страдают некоторой идеализацией, так как вблизи дефекта должны происходить искажение и релаксация структуры, приводящие к изменению значений расстояний по сравнению с расчетными. Тем не менее расчет показывает, что миграция иона Na^+ затруднена и связана с преодолением значительного активацион-

ного барьера. В примесной области (рис. 13.2) проводимость зависит, таким образом, и от концентрации вакансий, и от их подвижности, что отражает уравнение (13.4), полученное комбинацией уравнений (13.1) и (13.3):

$$\sigma = ne\mu_0 \exp(-E_{\text{миг}}/RT) \quad (13.4)$$

При более высоких температурах в области собственной проводимости концентрация вакансий термического происхождения превышает концентрацию вакансий, обусловленную легирующими добавками. Теперь уже число вакансий n зависит от температуры и также подчиняется уравнению Аррениуса:

$$n = N \text{ const} \exp(-E_{\text{обр}}/2RT) \quad (13.5)$$

Это уравнение тождественно уравнению (9.9), в котором $E_{\text{обр}}/2$ есть энергия активации образования одного моля катионных вакансий, т. е. половина энергии, требующейся для образования одного моля дефектов Шоттки. Подвижность вакансий по прежнему описывается уравнением (13.3), и, таким образом, в целом электропроводность в области собственной проводимости подчиняется уравнению

$$\begin{aligned} \sigma &= N \text{ const} e\mu_0 \exp(-E_{\text{миг}}/RT) \exp(-E_{\text{обр}}/2RT) \\ \sigma &= A \exp\left(-\frac{E_{\text{миг}} + E_{\text{обр}}/2}{RT}\right) \end{aligned} \quad (13.6)$$

На рис. 13.2 схематически показана аррениусовская зависимость проводимости для кристаллов NaCl различной степени чистоты. Серия параллельных прямых в примесной области соответствует проводимости при различных концентрациях примеси, например Mn^{2+} , в то же время единственная линия в собственной области показывает независимость проводимости от содержания примесей. Последнее справедливо, если концентрация примеси очень мала ($< 1\%$ Mn^{2+}). При таком уровне примеси ионы Mn^{2+} не влияют в заметной степени на энергию активации миграции катионных вакансий. Наклон зависимости в собственной области больше, чем наклон в примесной области, и если удастся определить тот и другой, то это дает возможность рассчитать отдельно $E_{\text{миг}}$ и $E_{\text{обр}}$.

Надежные экспериментальные данные, полученные на монокристаллах NaCl (рис. 13.5), показывают, что схематическая зависимость проводимости от концентрации примеси, приведенная на рис. 13.2, в значительной степени идеализирована; в действительности картина несколько сложнее. Участки I и II на рис. 13.5 соответствуют областям собственной и примесной проводимости упрощенной схемы (рис. 13.2). Штриховые линии на рис. 13.5 появляются при экстраполяции отрезков I и II, вы-

полненной с целью обнаружения экспериментально наблюдающихся отклонений. Появление участка *I'* вблизи температуры плавления (802°C) приписывают двум различным причинам. Во-первых, анионные вакансии становятся все более подвижными и дают значительный вклад в σ . Во-вторых, с возрастанием концентрации вакансий при высоких температурах становятся заметными дальнедействующие дебай-хюккелевские взаимодействия

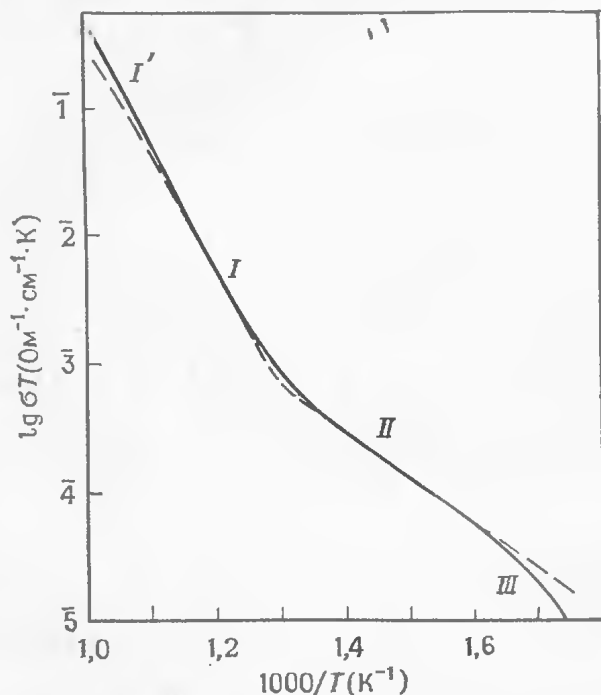


Рис. 13.5. Температурная зависимость ионной проводимости «чистого» NaCl [13].

действия между катионными и анионными вакансиями, подобные взаимодействию ионов в растворах. При этом возникает притяжение, которое частично компенсирует энергию образования вакансий. Таким образом, образование вакансий облегчается, их концентрация увеличивается, что приводит к увеличению проводимости. Хотя неясно, какое из этих объяснений следует принять для NaCl, вероятно, именно дебай-хюккелевский эффект — причина подобного высоко-температурного отклонения проводимости монокристаллов AgCl (см. обсуждение рис. 9.4).

На участке *III* (ниже 390°C для данного образца NaCl) электропроводность отклоняется вниз от идеальной зависимости в примесной области. Это связывают с образованием комплексов дефектов, таких, как пары «катионная вакансия — анионная вакансия» или «катионная вакансия — примесный (гетеровалентный) катион». Комплексы дефектов возникают при взаимодействии простых дефектов, являющихся ближайшими соседями или соседями второго порядка. Взаимодействие ближайших соседей, имеющее место в данном случае, сильно отличается от упоминавшегося выше дебай-хюккелевского взаимодействия, которое, будучи дальнедействующим, связано с необходимостью сохранения электронейтральности. Для того чтобы катионная вакансия, входящая в комплекс дефектов, получила возможность двигаться, ей должна быть сообщена дополнительная энергия, необходимая для диссоциации комплекса. В итоге энергия активации на участке *III* оказывается больше, чем $E_{\text{миг}}$ на участке *II*.

Несмотря на то что проводимость кристаллов NaCl множество раз исследовалась в различных лабораториях, в полученных величинах энергии активации миграции Na^+ $E_{\text{миг}}$ нет хорошего согласия: эти величины лежат в интервале 0,65—0,85 эВ (60—80 кДж/моль). В табл. 13.2 наряду с величинами $E_{\text{миг}}$ приведены значения энергий активации других процессов, связанных с ионной проводимостью в NaCl. Возможно, что наблюдающееся непостоянство величин $E_{\text{миг}}$ обусловлено неизбежным присутствием в кристалле других дефектов, в особенности дислокаций, и их влиянием на миграцию катионов. В области,

Таблица 13.2. Проводимость кристаллов NaCl

Процесс	Энергия активации, эВ
Миграция ионов Na^+ ($E_{\text{миг}}$)	0,65—0,85
Миграция ионов Cl^-	0,90—1,10
Образование пары Шоттки	2,18—2,38
Диссоциация вакансионной пары	$\sim 1,3$
Диссоциация пары катионная вакансия — ион Mn^{2+}	0,27—0,50

примыкающей к дислокации, кристаллическая решетка находится в напряженном и искаженном состоянии, благодаря чему миграция катионов вдоль «дислокационных трубок» может проходить легче, чем в совершенных областях кристалла. Если это так, то проводимость и энергия $E_{\text{миг}}$ должны зависеть от числа и распределения дислокаций, а следовательно, и от термической предыстории кристалла. Однако влияние дислокаций на электропроводность трудно подвергнуть экспериментальной проверке из-за невозможности точного определения плотности дислокаций и их контролируемого введения.

Легче всего проследить зависимость σ от концентрации примесей, так как этим параметром можно управлять, и электропроводность в примесной области именно от него зависит наиболее существенным образом. Термодинамически равновесная концентрация дефектов Шоттки в собственной области проводимости определяется законом действия масс [уравнение (9.3)]

$$K = \frac{[V_{\text{Na}^+}][V_{\text{Cl}^-}]}{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]} \quad (13.7)$$

где V_{Na} и V_{Cl} — вакансии в катионной и анионной подрешетках соответственно. Принимается, что константа равновесия K не

меняется от наличия малых количеств гетеровалентных примесей и что знаменатель — произведение концентраций занятых узлов решетки — имеет примерно постоянное значение и равен 1. Тогда

$$[V_{\text{Na}}][V_{\text{Cl}}] = \text{const} - x_0^2 \quad (13.8)$$

В собственной области $x_0 = [V_{\text{Na}}] = [V_{\text{Cl}}]$. В соответствии с уравнением (13.8) увеличение числа катионных вакансий в примесной области за счет введения гетеровалентных катионных примесей влечет за собой уменьшение концентрации анионных вакансий. Пусть x_a и x_c (причем $x_a \neq x_c$) — концентрации анионных и катионных вакансий в примесной области, а c — концентрация двухзарядных примесных катионов. Тогда

$$x_c = x_a + c \quad (13.9)$$

что следует из общего баланса зарядов, а также из того, что эффективный заряд катионов двухвалентной примеси и анионных вакансий равен +1, а катионной вакансии —1. Решение квадратного уравнения, получаемого из системы уравнений (13.8) и (13.9), дает следующие выражения для x_c и x_a (положительные корни):

$$x_c = \frac{c}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4x_0^2}{c^2} \right)^{1/2} \right] \quad (13.10)$$

$$x_a = \frac{c}{2} \left[\left(1 + \frac{4x_0^2}{c^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (13.11)$$

Если $x_0 \ll c$, то $x_c \rightarrow c$ и $x_a \rightarrow 0$. Этот результат справедлив в примесной области и тождествен выводу из уравнения (13.8). Если $x_0 \gg c$, то $x_c = x_0 = x_a$ — это область собственной проводимости. Далско не все примеси увеличивают электропроводность в примесной области. Примеси, имеющие тот же заряд, например K^+ или Vg^+ в NaCl , обычно не влияют на σ , по крайней мере присутствуя в небольших концентрациях. Примеси, вызывающие уменьшение концентрации подвижных частиц, приводят к уменьшению σ . Так, если двухзарядные анионы могли бы быть растворены в NaCl , то при этом возросла бы концентрация менее подвижных анионных вакансий, что вызвало бы одновременное уменьшение концентрации более подвижных катионных вакансий. Этот эффект не характерен для NaCl , так как в этом веществе плохо растворяются двухзарядные анионы, однако для AgCl это весьма существенно, что будет показано ниже.

ного металла. Этот эффект состоит в том, что подвижность обоих щелочных катионов, например Na^+ и K^+ , оказывается в таком смешанном β -глиноземе (который можно рассматривать как твердый раствор $\text{Na}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{K}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. — *Прим. перев.*) меньше, чем подвижность тех же ионов в «чистых» компонентах твердого раствора, т. е. Na^+ в $\text{Na}^+-\beta$ -глиноземе и K^+ в $\text{K}^+-\beta$ -глиноземе. Для промежуточных составов твердых растворов этих компонентов проводимость проходит через минимум, а энергия активации проводимости — через максимум. Для стеклообразного состояния полищелочной эффект — хорошо известное, хотя еще недостаточно понятное явление (гл. 18). В кристаллических материалах этот эффект до исследований β -глинозема не встречался. Существование такого необычного явления и отсутствие его удовлетворительного объяснения показывают, насколько не просто достичь понимания природы сил, определяющих ионную подвижность, даже если речь идет о кристаллических телах, структура которых, казалось бы, хорошо изучена.

Многие работы по β -глинозему преследовали цель максимального увеличения проводимости керамических (поликристаллических) материалов на его основе. Проводимость β'' -глинозема в несколько раз больше проводимости β фазы, поэтому предпочтительны такие составы, которые стабилизируют β'' -фазу (в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ без добавок эта фаза нестабильна) и повышают ее долю в смесях по отношению к β -глинозему. Было найдено, что эти требования лучше всего удовлетворяются путем легирования малыми добавками Li_2O и MgO . Эти оксиды образуют твердые растворы с β'' -глиноземом и стабилизируют его кристаллическую структуру.

13.2.2. Иодид серебра и другие Ag^+ -проводящие твердые электролиты

13.2.2.1. Иодид серебра AgI . Давно известен фазовый переход $\beta\text{-AgI} \rightleftharpoons \alpha\text{-AgI}$ при 146°C , приводящий к возникновению высокотемпературной модификации с исключительно высокой ($\sim 1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) ионной проводимостью, которая примерно на 4 порядка превышает проводимость при комнатной температуре (рис. 13.10).

Структура $\alpha\text{-AgI}$ настолько благоприятна для свободного движения ионов Ag^+ , что ионная проводимость при плавлении (555°C) не увеличивается, а даже несколько уменьшается. Энергия активации проводимости в $\alpha\text{-AgI}$ составляет лишь 0,05 эВ.

$\beta\text{-AgI}$, существующий ниже 146°C , кристаллизуется по структурному типу вюртцита с гексагональной плотнейшей упаковкой ионов I^- и ионами Ag^+ в тетраэдрических пустотах меж-

ду ними. Другая низкотемпературная форма γ -AgI относится к структурному типу сфалерита. Высокопроводящая полиморфная модификация α -AgI образует объемноцентрированный куб из ионов I^- , а ионы Ag^+ при этом статистически распределяются между тетраэдрическими позициями, которых насчитывается в сумме 36 на одну элементарную ячейку. Тетрагональные позиции соединены друг с другом общими гранями, а тригональные

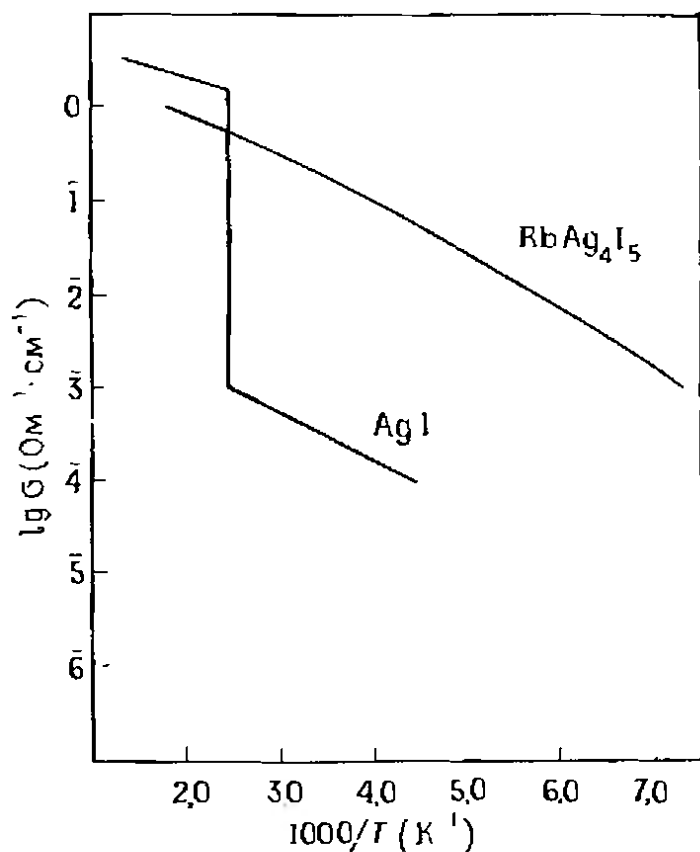


Рис. 13.16. Ag^+ -ионная проводимость в AgI и $RbAg_4I_5$.

позиции образуются в центрах граней тетраэдров AgI_4 . Ионы иода практически неподвижны, тогда как ионы Ag^+ могут передвигаться от позиции к позиции настолько свободно, что это напоминает перемещение жидкости. Разупорядоченное состояние ионов Ag^+ и их ускоренное движение от позиции к позиции определяются природой связи $Ag-I$. Катион серебра обладает высокой поляризующей способностью, так как его внешние $4d$ -электроны малоэффективно экранируют заряд ядра. Большие иодид-ионы легко поляризуются, и таким образом между иодом и

серебром образуется ковалентная связь, для которой характерно образование структур с низкими координационными числами. Участвуя в проводимости, серебро может свободно перемещаться из одной тетраэдрической позиции в соседнюю, проходя через промежуточную позицию с треугольной координацией. Ковалентное связывание в промежуточной позиции оказывает стабилизирующее действие и уменьшает энергию активации проводимости. Интересно, что при высоких температурах $AgCl$ и $AgBr$ имеют заметную проводимость, но ее величина несравнимо меньше проводимости в α -AgI. Считается, что причина такого поведения заключается в меньшей доле ковалентности связей $Ag-Cl$ и $Ag-Br$ по сравнению с $Ag-I$. Впрочем, другой безусловно важный фактор состоит в том, что кристаллическая структура этих соединений (типа каменной соли) сильно отличается от структуры α -AgI.