

УДК 548.51

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

¹Халенов О.С., ²Юров В.М., ³Коровкин М.В.

¹ТОО «Институт Высоких технологий», Алматы, e-mail: otangaly@mail.ru;

²РКГП «Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова», Караганда;

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

Середина шестидесятых годов двадцатого века ознаменовалась бурным развитием раздела физики твердого тела, связанного с исследованиями ионного транспорта. Возникло новое научное направление – физика твердых электролитов. Электропроводность твердых электролитов оказалась такой высокой, что для ее объяснения потребовалось разделение общей решетки кристаллов на две фазы: упорядоченную, состоящую из тяжелых структурных единиц, и неупорядоченную, образованную структурными единицами, обладающими высокой подвижностью. Несмотря на значительные успехи в понимании механизмов ионного транспорта, многие вопросы не нашли своего количественного соответствия между теорией и экспериментом. В работе предложена термодинамическая модель, которая описывает связь электрической проводимости кристаллов и твердых растворов от соотношения химических компонент, температуры, давления, размера зерен кристаллов. Получены формулы для экспериментального определения критического радиуса. Предложенная модель позволяет определять поверхностное натяжение твердых растворов.

Ключевые слова: неравновесная термодинамика, электрическая проводимость, твердые растворы, критический радиус, поверхностное натяжение

THERMODYNAMIC ASPECTS OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE CRYSTAL AND SOLID SOLUTIONS

¹Khalenov O.S., ²Yurov V.M., ³Korovkin M.V.

¹LLP «Institute of High Technologies», Almaty, e-mail: otangaly@mail.ru;

²RCSE Karaganda State University, named E.A. Buketov, Karaganda;

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

Mid-sixties of the twentieth century was marked by the rapid development of solid-state physics section associated with studies of ion transport. There was a new scientific direction – physics of solid electrolytes. Conductivity of solid electrolyte was so high that for explanation it took to separation common crystal lattice into two phases: orderly, consisting of heavy structural units, and disordered formed structural units having high mobility. Despite significant advances in understanding the mechanisms of ion transport, many issues have not found the quantitative correspondence between theory and experiment. Proposed thermodynamic model that describes the connection of the electrical conductivity of crystals and solid solutions on the ratio of the chemical components, temperature, pressure, size of crystal grains. Obtained the formulas for the experimental determination of the critical radius. The proposed model allows to determine the surface tension of the solid solutions.

Keywords: non-equilibrium thermodynamics, electrical conductivity, solid solutions, the critical radius, the surface tension

Начиная с классических работ Френкеля и Шоттки, число работ по электронной и ионной проводимости чистых кристаллов, кристаллов с дефектами и твердых растворов, включая природные минералы, росло значительными темпами. Несмотря на достигнутые успехи в понимании многих процессов в твердых электролитах [1–5], новые модели, описывающие ряд мало исследованных явлений и, в частности, размерные эффекты, будут, на наш взгляд, полезными. Такая модель рассматривается в настоящей работе.

Дефекты кристалла (вакансии, примесные ионы и т.д.) будем рассматривать как систему невзаимодействующих частиц, погруженную в термостат. Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием дефектов с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью P) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F). Диссипативные процессы приводят к тому,

что вторичное поле (отклик системы) всегда меньше первичного, вызывающего образование дефектов.

Поскольку подсистема дефектов обменивается с термостатом только энергией, то соответствующий им ансамбль частиц будет каноническим. В этом случае выражение для статистической энтропии имеет вид

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i,$$

где f_i – функция распределения; k – постоянная Больцмана. Дифференцируя по времени и преобразуя, получим:

$$\frac{dSk}{dt} = -\frac{k}{2} \sum_{i,j} (\ln f_i - \ln f_j) (P_{ij} f_i - P_{ji} f_j),$$

где P_{ij} – вероятность перехода из начального i (с энергией E_i) в возбужденное состояние j (с энергией E_j).

Для диссипативных процессов принцип детального равновесия имеет вид

$$\frac{g_i P_{ij}}{g_j P_{ji}} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}},$$

где g_i, g_j – статистические веса для уровней E_i и E_j .

Каноническая функция распределения:

$$f_{ij} = \frac{1}{Z} e^{-E_{ij}/kT},$$

$$\frac{dSk}{dt} = - \sum_{i,j} P_{ij} e^{G^0/kT} e^{-\bar{N}} e^{-E_i/kT} \left(\frac{E_j - E_i}{kT} \right) \left(1 - \frac{g_i}{g_j} e^{\frac{2E_i - E_j}{kT}} \right).$$

Пренебрегая малыми членами и заменяя сумму интегралом получим:

$$P = \frac{2\Delta S}{k\tau} \exp \left\{ - \frac{E_m - G^0/N}{kT} \right\},$$

где ΔS – изменение энтропии в диссипативном процессе; E_m – среднее значение энергии основного состояния дефектов; τ – время релаксации.

Для функции отклика Φ системы на внешнее поле имеем:

$$\Phi = \frac{F}{F + P},$$

где P – вероятность диссипативного процесса; F определяет вероятность перехода в возбужденное состояние за счет первичного внешнего поля, причем $F = 1/\tau_p$, где τ_p – время жизни возбужденного состояния. Тогда имеем:

$$\Phi = \frac{1}{1 + \frac{\tau_p}{\tau} \frac{2\Delta S}{k} \exp \left(- \frac{E_m - G^0/N}{kT} \right)}.$$

Обозначая предэкспоненциальный множитель через C , получим:

$$\Phi = \frac{1}{1 + C \exp \left(- \frac{E_m - G^0/N}{kT} \right)}. \quad (1)$$

Рассмотрим сначала гомогенную изотропную среду, которая содержит \bar{N} электронов проводимости и характеризуется термодинамическим потенциалом Гиббса G^0 . Возникновение тока плотностью j в среде является откликом системы невзаимодействующих электронов на внешнее поле и имеет вид (1), где $E_m = eE$, e – заряд электрона.

где статистическая сумма: $Z = e^{-G/kT}$, G – потенциал (свободная энергия) Гиббса системы термостат + система дефектов.

Положим, что не конфигурационная часть потенциала Гиббса линейно зависит от концентрации N дефектов:

$$e^{-G/kT} = \sum_N h(N),$$

где $h(N) = \omega(N) \cdot e^{-G/kT}$; $\omega(N)$ – статистический вес.

Опуская промежуточные вычисления, находим

После линеаризации (1) при $\Phi = j$ (в скалярном виде), получаем:

$$j = \frac{kT}{C_1} \frac{eE}{G^0} \cdot \bar{N}. \quad (2)$$

Когда $\bar{N} = \text{const}$, мы из (2) имеем закон Ома в дифференциальной форме:

$$j = \sigma E;$$

где $\sigma = \frac{kT}{C_1} \frac{e\bar{N}}{G^0}$. (3)

Проводимость σ связана с удельным сопротивлением ρ соотношением:

$$\rho = 1/\sigma = C \cdot G^0 / e\bar{N}; \quad (4)$$

$$C = C_1 / kT.$$

Константа C_1 характеризует процесс перехода системы электронов из возбужденного состояния в основное и примерно одинакова для многих веществ. Таким образом, гетерогенность твердых растворов будет сказываться на ее электропроводности через энергию Гиббса G^0 .

Поскольку, как известно,

$$G^0 = H - TS + PV, \quad (5)$$

где H – энтальпия; T – температура; S – энтропия; V – объем, то при $C = \text{const}$ из (5) следует, что

$$\rho/\rho_0 = \beta \cdot P/P_0, \quad (6)$$

где P_0 – атмосферное давление; β – некоторая константа. Из (6) следует линейная зависимость удельного сопротивления от давления. Действительно, как показано на рис. 1 для CaSO_4 , график относительного удельного сопротивления хорошо аппроксимируется линейной функцией [6].

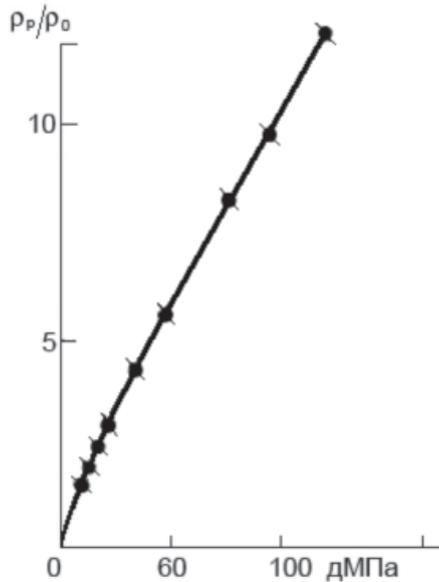


Рис. 1. Изменение удельного сопротивления CaSO_4 под действием всестороннего давления [6]

Температурная зависимость электропроводности твердых растворов имеет сложную форму из-за температурной зависимости практически всех параметров, входящих в выражение (4). Ситуация упрощается, поскольку в реальных и практически важных случаях наблюдается, как правило, один тип проводимости. В случае электролитов выражение (4) дает:

$$\rho = A/kT, \quad (7)$$

где A – некоторая константа.

Формула (7) показывает гиперболическую зависимость электропроводности электролитических твердых растворов, аналогичную эмпирической зависимости [6]. В случае, когда твердые растворы представляют собой диэлектрики или полупро-

водники, то в (4) следует положить концентрацию зарядов N , равной

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right),$$

где Q – энергия активации. Из формулы (4) тогда следует:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{Q}{kT}\right),$$

что соответствует классическим теориям.

На рис. 2 показана зависимость $\sigma = 1/\rho$ в логарифмическом масштабе для измеренных нами твердых растворов

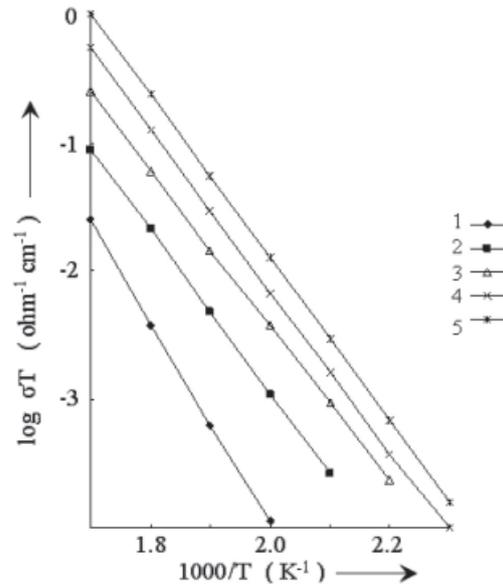


Рис. 2. Зависимость $\log \sigma(T)$ от $1000/T$ для твердых электролитов:
1 – $\text{K}_2\text{SO}_4 + 3,8 \text{ mol\% BaSO}_4$; 2 – $\text{K}_2\text{SO}_4 + 3,8 \text{ mol\% SrSO}_4$; 3 – $\text{K}_2\text{SO}_4 + 3,8 \text{ mol\% CaSO}_4$;
4 – $\text{K}_2\text{SO}_4 + 3,8 \text{ mol\% MgSO}_4$;
5 – $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3$

В случае идеальных твердых растворов

$$G_{\text{p-ра}}^\circ = X_1 G_1^\circ + X_2 G_2^\circ + \dots + X_n G_n^\circ = \sum_{i=1}^n X_i G_i^\circ, \quad (8)$$

где X_i – мольная концентрация i -й компоненты, причем

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1.$$

Из (4) и (8) вытекает, что для сложной (гетерогенной) среды

$$\rho_{\text{p-ра}} = X_1 \rho_1 + X_2 \rho_2 + \dots + X_n \rho_n = \sum_{i=1}^n X_i \rho_i. \quad (9)$$

Из (9) следует, что без дополнительной информации о средних значениях содержания различных компонентов в твердом растворе найти корреляционную связь между

содержанием искомого компонента и $\rho_{\text{p-ра}}$ практически невозможно. В случае, когда компонента $X_1 \gg X_2 \gg \dots \gg X_n$, то можно установить корреляционную связь между ρ и концентрацией компонента X_1 на основе выражения (4).

В случае бинарного твердого раствора из (9) следует:

$$\rho_{\text{p-ра}} = X_1 \rho_1 + X_1 \rho_2.$$

На рис. 3 в качестве примера показана зависимость $\rho_{\text{p-ра}}$ от соотношения компонент в бинарной смеси Fe_3O_4 – BaO , а на рис. 4 – для системы Fe_3O_4 – BaO – BaSO_4 .

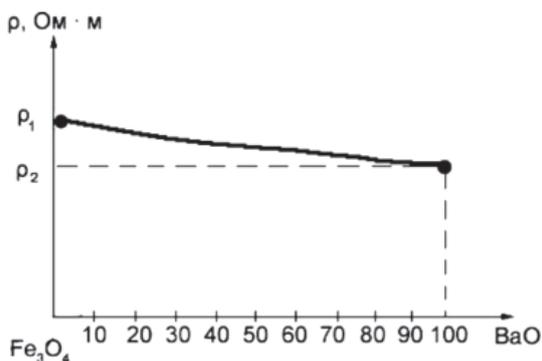


Рис. 3. Зависимость $\rho_{p-ра}$ от соотношения компонент в системе Fe_3O_4 -BaO

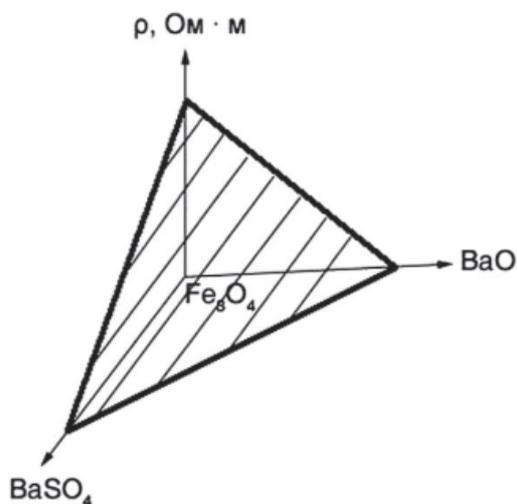


Рис. 4. Зависимость $\rho_{p-ра}$ от соотношения компонент в смеси Fe_3O_4 -BaO-BaSO₄

Перепишем уравнение (3) в виде

$$\sigma = \frac{C}{G^0}, \quad (10)$$

где $C = \text{const}$.

Изменение радиуса зерна минерала приводит к изменению давления P на межфазной границе, описываемому уравнением Кельвина:

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(\frac{2\sigma\vartheta}{rRT}\right), \quad (11)$$

где r – радиус зерна; σ – межфазное поверхностное натяжение; ϑ – молярный объем зерна; P_0 – давление над плоской поверхностью; R – универсальная газовая постоянная.

Поскольку

$$G^0 = H - TS + \vartheta P, \quad (12)$$

то (10), с учетом (11) и (12), примет вид

$$\sigma = \frac{C}{\vartheta P_0} \cdot \exp\left(-\frac{2\alpha\vartheta}{rRT}\right). \quad (13)$$

Обозначая $D = C/\vartheta P_0$, разлагая (13) в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами, получим:

$$\sigma = D \left(1 - \frac{R_0}{r}\right), \quad (14)$$

где «критический радиус» R_0 равен

$$R_0 = \frac{2\alpha\vartheta}{RT}.$$

Уравнение (14) можно переписать следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{R_0}{r}\right). \quad (15)$$

Таким образом, мы получили уравнение (15), описывающее зависимость электропроводности от размера зерна твердого раствора. Критический радиус R_0 , при котором электропроводность обращается в ноль, определяется поверхностным натяжением или поверхностной энергией. В случае жидкостей эти две величины совпадают. В случае твердых тел – нет, и связь между ними дается уравнением Шаттльворта и Херинга [7]:

$$\sigma = \omega + \Omega \left(\frac{\partial \omega}{\partial \Omega}\right)_T,$$

где Ω – площадь поверхности твердого тела; ω – поверхностная энергия.

Для диэлектрической проницаемости, проводя аналогичные рассуждения, мы получаем уравнение подобное (15):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{R_0}{r}\right). \quad (16)$$

Уравнения (15) и (16) хорошо описывают экспериментально наблюдаемое поведение диэлектрической проницаемости и электрической проводимости.

Обобщенная зависимость электрических параметров кристаллов и твердых растворов показана на рис. 5.

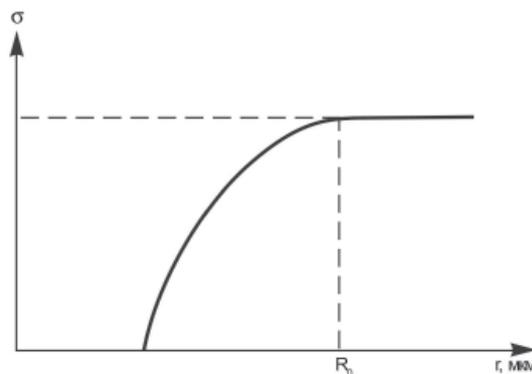


Рис. 5. Обобщенная зависимость электропроводности от размера зерна твердого раствора

Уравнения (15) и (16) позволяют по экспериментальным данным определять поверхностное натяжение твердых растворов.

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления [7]. Недавно нами предложено 3 метода экспериментального определения поверхностного натяжения твердых тел – диэлектриков и магнитных материалов [8–10].

Выводы

Предложенная нами термодинамическая модель, как показано выше, позволяет прогнозировать поведение вновь синтезированных твердых растворов в различных условиях и внешних воздействиях. Уравнения (15) и (16) позволяют по экспериментальным данным определять поверхностное натяжение кристаллов и твердых растворов. Поверхностные явления имеют место в любой гетерогенной системе, состоящей из двух или нескольких фаз. По существу весь материальный мир – гетерогенен. Как однородные можно рассматривать системы лишь в ограниченных объемах пространства. Поэтому роль поверхностных явлений в природных и технологических процессах чрезвычайно велика.

Список литературы

1. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. – М.-Л.: Изд-во технико-теоретической литературы, 1949. – 736 с.
2. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 224 с.
3. Вест А. Химия твердого тела, теория и приложения. – Часть 2. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
4. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1977. – 346 с.
5. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперионные проводники. – М.: Наука, 1992. – 234 с.
6. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых: справочник геофизика / под ред. Н.Б. Дортман. – М.: Недра, 1984. – 425 с.
7. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976. – 324 с.

8. Юров В.М. и др. Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел. Патент РК № 57691, Оpubл. 15.12.2008, Бюл. № 12.

9. Юров В.М. и др. Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков. Патент РК № 58155, Оpubл. 15.12.2008, Бюл. № 12.

10. Юров В.М. и др. Способ измерения поверхностного натяжения магнитных материалов. Патент РК № 58158, Оpubл. 15.12.2008, Бюл. № 12.

References

1. Zeits F. *Sovremennaya teoriya tverdogotela* [Existing theory of solids], M.-L.:Technico-teoreticheskayaliteratura, 1949, 736 p.
2. Lidyard A. *Ionnaya provodimost' kristallov*. [Ionic conductivity of crystals]. Moscow: Inostrannaya literatura, 1962, 224 p.
3. Vest A. *Khimiya tverdogo tela, teoriya i prilozheniya* [Chemistry of solids, theory and supplements]. Moscow: Mir, part 2, 1988, 336 p.
4. Uche E.A., Bukun N.G. *Tverdie electrolity* [Solid electrolytes]. Moscow: Nauka, 1977, 346 p.
5. Gurevich Yu.Ya., Kharkats Yu.I. *Superionnie provodniki* [Superionic conductors]. Moscow: Nauka, 1992, 234 p.
6. *Fizicheskie svoystva gornykh porod i poleznykh iskopaemikh. Spravochnik geofizika. Podredakciei N.B.Dortman.* [Physical properties of rocks and ore]. Moscow: Nedra, 1984, 425 p.
7. Gokhstein A.Ya. *Poverkhnostnoe natyazhenie tverdykh tel i adsorbciya.* [Surface tension of solids and adsorbtion]. Moscow: Nauka, 1976, 324 p.
8. Yurov V.M. e.a. *Sposob izmereniya poverkhnostnogo natyazheniya tverdikh tel.* [Surface tension of solids measuring method]. Patent No. 57691 Republic of Kazakhstan, 2008.
9. Yurov V.M. e.a. *Sposob izmereniya poverkhnostnogo natyazheniya i plotnosti poverkhnostnykh sostoyanii dielectricov.* [Measuring method of surface tension of solids and surface-state density of insulators]. Patent no. 58155 Republic of Kazakhstan, 2008.
10. Yurov V.M. e.a. *Sposob izmereniya poverkhnostnogo natyazheniya magnitnykh materialov.* [measuring method of surface tension of magnetic materials]. Patent no. 58158 Republic of Kazakhstan, 2008.

Рецензенты:

Арефьев К.П., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой высшей математики Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск;
Градобоев А.В., д.т.н., начальник лаборатории специспытаний ОАО «Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 07.05.2014.