Transición de fase del xAgI + (1-x)C estudiada por interacción de defectos

Juan Felipe Giraldo Pinedo

universidad del valle

facultad de ciencias naturales y exactas

programa académico de física

santiago de cali

enero de 2019

Transición de fase del AgI + C estudiada por interacción de defectos

Juan Felipe Giraldo Pinedo

Trabajo de Grado presentado a la universidad del valle como requisito parcial para optar al título de físico

Director: Diego Peña Lara, Ph. D.

universidad del valle

facultad de ciencias naturales y exactas

programa académico de física

santiago de cali

mes de año

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA

JUAN FELIPE GIRALDO PINEDO

Transición de fase del xAgI + (1-x)C estudiada por interacción de defectos

Palabras claves

- Conductividad iónica
- Sistemas superiónicos
- Modelos fenomenológicos
- Transiciones de fase

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a mi madre Olga Lucia Pinedo Grajales, mi padre Juan Carlos Giraldo Vidal y a mi abuela Rosa Consuelo Vidal que han hecho que todo sea posible.

Agradezco a:
Viviana Florez por siempre estar ahí en las victorias y derrotas.

Ignacio Restrepo por el compañerismo y trabajo en equípo.

Profesor Diego Peña Lara por apoyarme e instruirme en el desarrollo de este trabajo.

Por último, pero no menos importante a mi alma mater la Universidad del Valle que le abre las puertas a toda la comunidad y transforma sus vidas.

A mi madre Olga Lucia...

Índice general

Resumen xi

Abstract xiii

1. Introducción 1

2. Transiciones de fase 4

2.1. Clasificación de las transiciones de fase 6

3. Conductores superiónicos 10

3.1. Defectos cristalinos 11

3.2. Transporte iónico 13

4. Modelo fenomenológico de la dinámica del transporte 16

4.1. Modelo de Huberman 17

4.2. Modelo de Huberman aleatorio 21

4.3. Descripción de la transición 21

4.4. Calor específico 25

5. Aplicación al sistema $x\mathbf{AgI} + (1-x)\mathbf{C}$ **27**

5.1. Procedimiento experimental 30

5.2. Resultados y discusiones 32

6. Conclusiones **36**

A. Cálculo del calor específico **38**

B. Algoritmo para Resolver la ecuación trasendental. **43**

Bibliografía **45**

Índice de figuras

2.1. Diagrama de fases para un fluido característico 5
2.2. Diagrama de fases para un superconductor 6
2.3. Comportamiento de la energía libre de Gibbs como función de V 8
2.4. Comportamiento del potencial químico en función de la temperatura . . . 9

3.1. Sitios reticulares, vacancias e intersticios 11
3.2. Barrera de potencial de energía E_a para un sistema iónico 12
3.3. Esquema de los modelos de Frenkel y Schottky 13

4.1. Cristal iónico perfectamente ordenado. 18
4.2. Desplazamiento de un ión a un sitio intersticial. 18
4.3. Interacción entre un ión intersticial y una vacancia. 19
4.4. Numero total de iones móviles (rojo). Número total de sitios diponibles (azul). 19
4.5. Vibraciones presentes en el cristal. 20
4.6. Comportamiento de la función densidad de energía para tres temperaturas distintas y $p = 1$ 22
4.7. Comportamiento de la función densidad de energía para tres temperaturas distintas y probabilidades diferentes 23

5.1. Estructura cristalina de la fase α-AgI 28
5.2. Estructuras cristalinas de las fases β-AgI y γ-AgI 29
5.3. Estructura cristalina del grafito 30
5.4. Ilustración del mecanismo de conducción del sistema xAgI + $(1-x)$C . . . 31
5.5. Ajuste a los datos de la conductividad dc σ_0 en función de la temperatura normalizada 32
5.6. Ajuste del modelo fenomenológico para distintas concentraciones 34
5.7. Comportamiento del parametro p en función de la temperatura 35
5.8. Ajuste al comportamiento del calor específico en función de la temperatura. 35

Índice de tablas

5.1. Comparación de los datos experimentales y los reportados por el modelo . 33

Resumen

El yoduro de plata (AgI) es el prototipo de los sistemas que permiten el flujo de carga en forma de iones a través de su estructura. Este prototipo sufre una transición a la temperatura $T_t = 420$ K, caracterizada por un incremento abrupto en la conductividad, un calor latente típico de una transición de primer orden y, generalmente, un cambio en la simetría de la red.

Para modificar el ambiente atómico de transporte del AgI, en un trabajo de grado, se introdujeron diferentes porcentajes de concentraciones de carbono grafito (C) en el AgI puro para estudiar las propiedades térmicas y eléctricas del sistema resultante (x)AgI + $(1-x)$C, donde $0{,}90 \leq x \leq 0{,}99$. Las técnicas usadas fueron calorimetría diferencial de barrido (DSC: Differential Scanning Calorimetry) y espectroscopia de impedancia (IS: Impedance Spectroscopy).

Para entender la dinámica de transporte en este sistema, un modelo fenomenológico por interacciones de defectos se utilizó, para el cual la densidad de energía ($\mathcal{F}$) es función de los portadores de carga (η). El equilibrio de la concentración de defectos se obtiene minimizando $\mathcal{F}$ con respecto a η ($\partial\mathcal{F}/\partial\eta = 0$). La ecuación trascendental que se obtuvo se resolvió por métodos numéricos.

Los datos experimentales del logaritmo de la conductividad como función de la temperatura reducida y del calor específico como función de la temperatura para la concentración $x = 0{,}98$ fueron bien ajustados. Los valores de los parámetros del modelo fueron: $\Gamma = 0,6289; y = 1,3360; \tau_t = 5,5327$ y $p = 0,87$.

Para este sistema mixto, tanto el salto en la conductividad como en el calor específico como función de la temperatura, el modelo fenomenoógico funciona bien en la explicación de la dinámica de transporte.

Abstract

Silver iodide (AgI) is the prototype of systems that allow the charge flow like ions in the structure. This prototype has a transition at $T_t = 420$ K, characterized by an abrupt increase in conductivity, a latent heat typical of a first-order transition and a change in the crystal lattice symmetry.

In order to modify the AgI atomic transport environment , in a degree work, different percentages of graphite carbon concentrations (C) were introduced in the pure AgI to study the thermal and electrical properties in the system $x\text{AgI} + (1-x)\text{C}$, with $0,90 \leq x \leq 0,99$. Differential scanning calorimetry (DSC) and impedance spectroscopy (IS) were techniques used.

To understand the transport dynamics in the system, a phenomenological model by defect interactions was used where the energy density ($\mathcal{F}$) is a function of the charge carriers (η). The equilibrium concentration of defects was obtained minimizing $\mathcal{F}$ with respect to η ($\partial\mathcal{F}/\partial\eta = 0$). The transcendental equation was obtained and by numerical methods solved.

The experimental data of logarithm of the conductivity as a function of the reduced temperature and the specific heat as a function of the temperature for the concentration x0,98 were well fitted. The fitting parameters were: $\Gamma = 0{,}6289, x = 1{,}3360, \tau_t = 5{,}5327$ and $p = 0{,}87$.

For this mixed system, both the jump in the conductivity and the specific heat as a function of the temperature, the phenomenological model works well in the explanation the dynamics of transport.

CAPÍTULO 1

Introducción

La búsqueda de nuevos materiales que tengan aplicaciones en dispositivos ha sido el objetivo principal de la comunidad científica. Hasta finales de la década de los 60's, habían pocos dispositivos basados en materiales donde el transporte de carga eran iones. Los disponibles eran en mayoría basados en electrolitos líquidos-acuosos o baterías acuosas. Sin embargo, estos presentaban algunos inconvenientes como los rangos limitados en la temperatura de operación, fallas debidas a la corrosión de los electrodos por la solución electrolítica, entre otros [1]. Surge la inquietud de reemplazar estos electrolítos para minimizar los inconvenientes [2].

Para eliminar estas discrepancias con los electrolitos líquidos, se proponen materiales sólidos donde los iones pueden migrar a través de las imperfecciones en la red cristalina o DISCONTINUIDADES PUNTUALES, como consecuencia del aumento de la temperatura a partir de 0 K [3]. Estos tipos de materiales se conocen como CONDUCTORES IÓNICOS [4] y

algunos presentan conductividades iónicas, comparables con las sales y soluciones acuosas (aproximadamente 10^{-1} S/cm) [5], denominándolos CONDUCTORES SUPERIÓNICOS (*sic*: superionic conductors) o CONDUCTORES IÓNICOS RÁPIDOS (*fic*: fast ion conductors) [6].

El yoduro de plata (AgI) es el prototipo de los superiónicos más estudiado tanto experimental como teóricamente [7–9]. Al incrementarse la temperatura T se alcanza la fase superiónica o α-AgI en la temperatura de transición $T_t = 420$ K con una alta conductividad iónica $\sigma \sim 10^{-1} - 10^{0}$ S/cm, comparable con los conductores iónicos en la fase líquida [10] exhibiendo un orden cristalino de largo alcance (estructura bcc) donde los iones de plata se mueven fácilmente a través de 42 sitios preexistentes disponibles para ser ocupados.

Diferentes teorías para explicar los mecanismos de transporte se basan principalmente en modelos fenomenológicos [11–14], e.d., se propone una función de prueba de densidad de energía $\mathcal{F}$ dependiente de parámetros $(\eta_i), i = 1, 2, \ldots$ bajo la condición física que se deben interpretar cada uno de ellos y minimizar $\mathcal{F}$ con respecto a η_i. Interpretando uno de ellos como el número de portadores y los otros como las interacciones de defecto en el sistema [15] se ha logrado explicar el mecanismo de transporte vía saltos de los iones.

Desde el punto de vista tecnológico, es útil lograr tener la alta conductividad iónica del AgI pero a temperatura $T < T_t$. Bajo esta condición, se propuso introducir concentraciones (x) de carbón grafito (C) al AgI puro y medir sus propiedades térmicas[1] y eléctricas[2], en el rángo de temperatura 303.15 K – 423.15 K y en el rango de frecuencias de 20 Hz – 5 MHz, en el sistema resultante xAgI + $(1 - x)$C, donde $0{,}90 \leq x \leq 0{,}99$ [16]. Los resultados obtenidos mostraron que la conductividad presentó una alta dependencia con T la cual no se manifiesta en ninguno de los precursores del sistema.

El trabajo está distribuído de la siguiente manera:

- Aspectos generales sobre las transiciones de fases y su clasificación, se presentan en el capítulo §2.

[1] Mediante la técnicas de calorimetría diferencial de barrido (*DSC*: Differential Scanning Calorimetry).
[2] Por espectroscopia de impedancia (*IS*: Impedance spectroscopy)

- Conceptos sobre los conductores superiónicos (conducción iónica, mecanismos de transporte, entre otros), se esbozan en el capítulo §3. Una descripción de un modelo fenomenológico (modelo de Huberman con probabilidad) que se utilizará para el ajuste de los datos experimentales obtenidos, se detalla en el capítulo §4.

- La aplicación del modelo al sistema $x\mathrm{AgI} + (1-x)\mathrm{C}$, la descripción de éste y los resultados obtenidos, se presentan en el capítulo §5.

- Por ultimo las conclusiones se presentan en el capítulo §6.

CAPÍTULO 2

Transiciones de fase

Las diferentes formas de presentarse la materia con distintas propiedades (densidad, estructura cristalina, conductividad, entre otras) y puedan coexistir en equilibrio a las mismas variables termodinámicas (presión P, temperatura T, entre otras) se denominan FASES. Cuando sucede el fenómeno de pasar de una fase a otra, bajo el control de algunas variables termodinámicas y pueda ocurrir cambios abruptos o suaves en alguna propiedad física, se conoce como TRANSICIONES DE FASES. El cambio abrupto hace referencia al comportamiento no analítico de una función termodinámica del sistema.

Como prototipo de estas transiciones se tiene que al aumentar la temperatura a un pedazo de hielo (fase sólida), bajo presión atmosférica (constante), llega un momento donde el hielo empieza a fundirse y pasa a la fase líquida. Esto ocurre a $T = 273{,}15$ K. En la que coexisten hielo y agua líquida, «sorprendentemente» el aporte de calor no aumenta T sino que se funde más hielo. Cuando el hielo está completamente fundido, el agua líquida

se sigue calentando y en $T = 373{,}15K$, empieza a evaporarse y hay coexistencia agua líquida-gas (fase gaseosa). Las transiciones de fase son eventos que se encuentran en la naturaleza y son de gran utilidad en numerosas técnicas industriales.

En la figura 2.1, se ilustra el diagrama de fases [plano (T, P)] para un fluido característico [17] (agua, en el caso descrito).

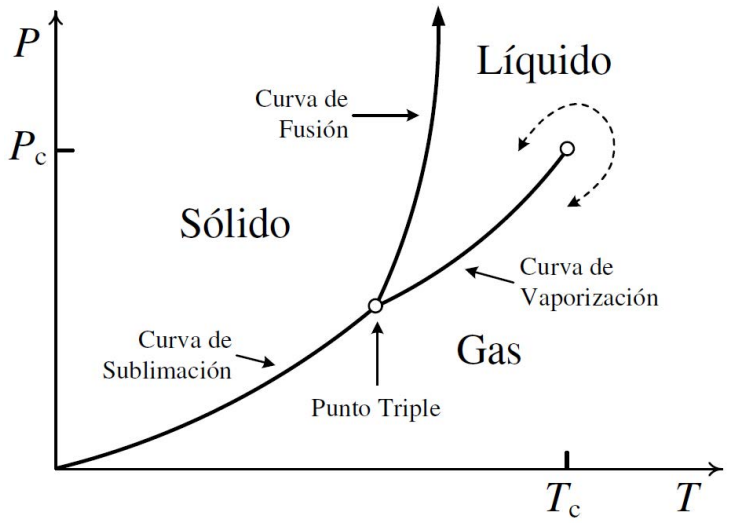


Figura 2.1: Diagrama de fases para un fluido característico en el plano (T, P) Tomado de [17].

En el plano (T, P) hay tres regiones que corresponden a las fases sólida, líquida y gaseosa. Hay dos puntos especiales: Uno, donde hay coexistencia de las tres fases y ocurre bajo unas condiciones especificas ($T_T = 273{,}16$ K y $P_T = 0{,}0060373$ atm), se denomina PUNTO TRIPLE y otro, donde no hay diferencia entre las fases líquida-gas ($T_c = 647{,}3$ K y $P_c = 218{,}4$ atm) y se conoce como PUNTO CRÍTICO. También tres líneas donde coextienen las fases sólida-gas (CURVA DE SUBLIMACIÓN), líquida-solida (CURVA DE FUSIÓN) y líquida-gas (CURVA DE VAPORIZACIÓN). Al final de la curva de vaporización se halla el punto crítico, pero las evidencias experimentales muestran que la curva de fusión no termina en otro punto crítico.

En la figura 2.2, se ilustra el diagrama de fases [plano (T, R)] para un superconductor típico [18] ($YBa_2Cu_3O_7$, en el caso descrito).

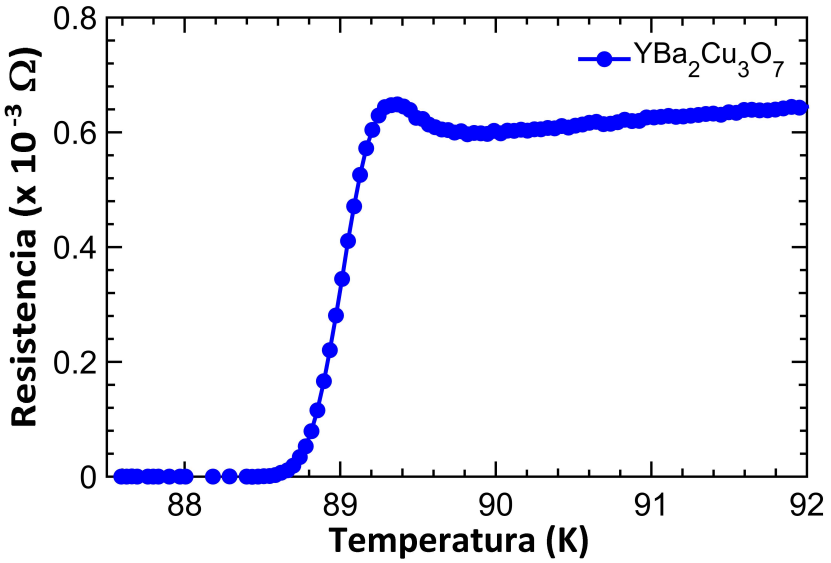


Figura 2.2: Diagrama de fases para un superconductor en el plano (T, R). Tomado de [18].

En el plano (T, R) se puede observar que la resistencia en función de la temperatura del sistema $YBa_2Cu_3O_7$ (más conocido como YBCO) tiende a cero (en $T_c = 95$ K y $P_c = 1$ atm) , de una manera continua cuando T decrece. En esta fase conocida como superconductora [18], el sistema se encuentra en un estado cuántico colectivo, dónde las vibraciones térmicas son esenciales en el apareamiento de dos electrones que forman los pares de Cooper dando lugar al estado colectivo [19].

2.1. Clasificación de las transiciones de fase

La condición de equilibrio termodinámico en un sistema cerrado a T constante depende si el sistema mantiene constante la presión o el volumen V. En el caso donde el sistema a estudiar se lleve a cabo a P constante (bajo la presión atmosférica), la ENERGÍA DE GIBBS es la función de estado fundamental que gobierna este proceso que se realiza a temperatura y a presión constantes. Para este sistema cerrado, se define la ENERGÍA LIBRE DE GIBBS como:

$$G = H - T\,S, \tag{2.1}$$

donde H es la entalpía y S la entropía. El cambio en (2.1) está dado por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = V\Delta P - S\Delta T. \tag{2.2}$$

Si P es constante, ΔG depende de T y se asume que los valores de ΔH y ΔS son independientes de T, siempre que el sistema no tenga una transición de fase.

De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, para un sistema macroscópico se puede tener los siguientes signos para ΔS y ΔH:

- $\Delta S > 0$ y $\Delta H < 0$: Proceso espontáneo a todas las temperaturas ($\Delta G < 0$).
- $\Delta S < 0$ y $\Delta H < 0$: Proceso espontáneo a bajas temperaturas (cuando $T\Delta G$ es pequeño).
- $\Delta S > 0$ y $\Delta H > 0$: Proceso espontáneo a altas temperaturas (cuando $T\Delta G$ es grade).
- $\Delta S < 0$ y $\Delta H > 0$: Proceso no es espontáneo a todas las temperaturas ($\Delta G > 0$).

Para un sistema homogéneo se cumple la condición:

$$\mu = \frac{dG}{dN}, \tag{2.3}$$

la variación de la energía libre de Gibbs correspondiente a un cambio infinitesimal en el número de partículas N cuando P, T y N se mantienen constantes, es la interpretación física del llamado POTENCIAL QUÍMICO del sistema, concepto introducido por W. Gibbs en 1876.

La figura 2.3 ilustra el comportamiento de la energía libre de Gibbs, como función de V, sobre la curva de coexistencia [20]. En el recuadro a la izquierda y arriba, G presenta dos mínimos, uno local y otro global, siendo éste el correspondiente a la fase más estable (líquida, por tener el menor volumen). En el recuadro a la derecha y a la mitad, G vuelve a presentar dos mínimos pero ahora son iguales, correspondientes a la coexistencia de las fases lq́uida-gaseosa. Por último, en el recuadro de la mitad y abajo, G presenta el mínimo

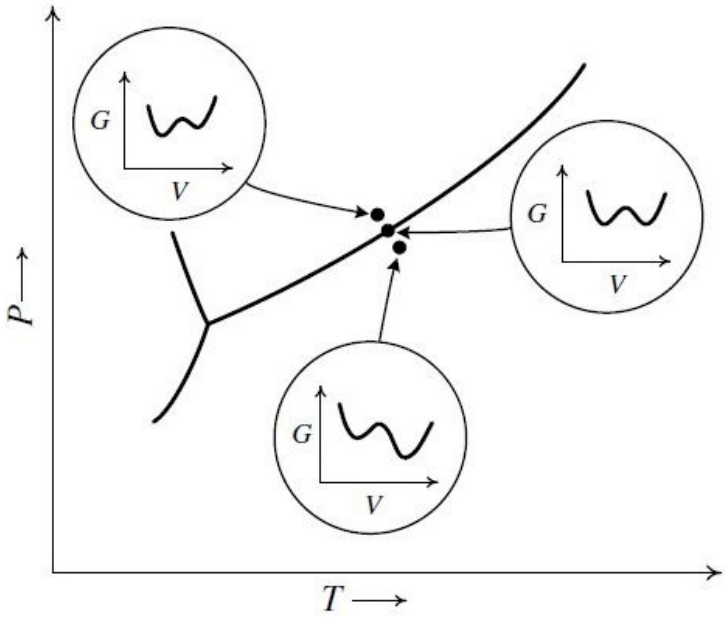


Figura 2.3: Comportamiento de la energía libre de Gibbs como función de V, cerca y sobre la curva de coexistencia. Tomado de [20].

local antes del mínimo global, por tanto a mayor volumen la fase estable corresponde a la fase gaseosa.

El comportamiento de $\mu[T]$ durante el proceso de la transición de fase se observa en la figura 2.4, donde el potencial químico presenta discontinuidades justo en las transiciones de fase.

Este tipo de comportamientos anómalo de μ, como en otras propiedades físicas (entropía, calor específico, entre otras), llevaron a P. Ehrenfest en 1933 a proponer una clasificación para las transiciones de fase basado en la no analiticidad de la energía libre. De acuerdo con Ehrenfest, se dice que una transición es de orden k si la k-ésima derivada de μ con respecto a T es discontinua . Esta definición presenta algunas inconsistencias, p. ej., el calor específico a campo magnético constante, C_B=-$\beta^2(\partial^2\mu/\partial\beta^2)$, diverge logarítmicamente para un sistema ferromagnéctico y por lo tanto C_B no es discontinuo, lo cual implica que la transición sería de tercer orden, pero los datos experimentales muestran que no hay calor latente y, por tanto, la transición es de segundo orden.

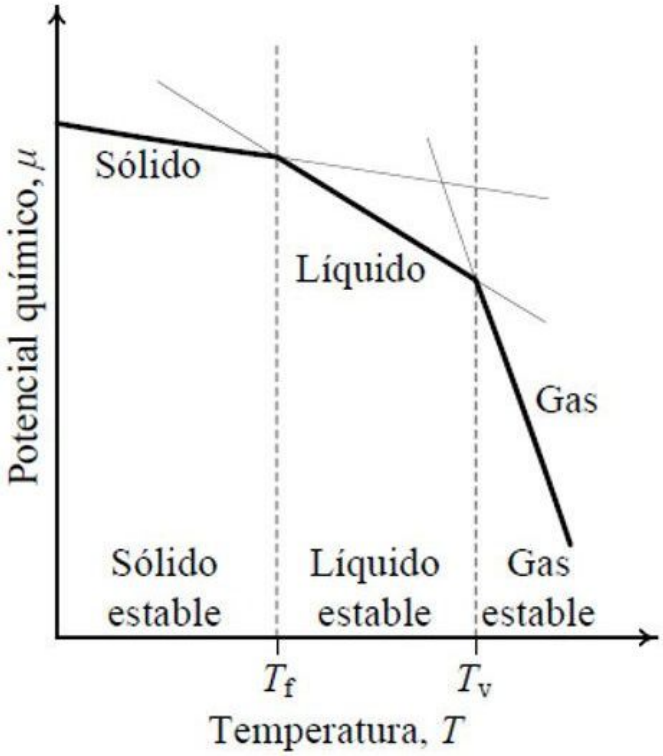


Figura 2.4: Comportamiento del potencial químico μ en función de la temperatura durante las transiciones de fases [20].

Para resolver estas inconsistencias en la clasificación de las transiciones de fase, M. E. Fisher en 1971 propuso la siguiente clasificación: Una transición de fase es de orden n si la n-ésima derivada de un potencial termodinámico apropiado con respecto a T o a un campo de ordenamiento externo ζ (campo magnético H para sistemas magnéticos o μ para fluidos) es singular, e. d., hay discontinuidad, es infinito, no existe, entre otras. De esta forma se tiene que si la primera derivada de un potencial termodinámico apropiado es singular, la transición se denomina TRANSICIÓN DE FASE DE PRIMER ORDEN; para las transiciones de segundo y órdenes superiores, se denominan TRANSICIÓN CONTINUA porque la primera derivada del potencial termodinámico apropiado es continua [21].

CAPÍTULO 3

Conductores superiónicos

Un CRISTAL IÓNICO es un conjunto de iones de signos contrarios, unidos por fuerzas electrostáticas y empaquetados de manera que se minimice su energía. Esto se cumple bajo las siguientes condiciones:

a. Las cargas de los iones deben ser neutralizadas por sus vecinos inmediatos, e. d., el vecino de un catión será un anión o viceversa.

b. El empaquetamiento debe ser lo más compacto posible y la distancia entre dos iones es mayor que la suma de los respectivos radios iónicos, e. d., considerando los iones como esferas, ligeramente se tocarían unos a otros.

Cuando se habla de CONDUCCIÓN IÓNICA o la capacidad de conducir la electricidad en forma de iones, se refiere a materiales no metálicos. Si el material es un sólido con una conductividad superior a 0,1 S/cm, se denomina CONDUCTOR IÓNICO RÁPIDO,

CONDUCTOR SUPERIÓNICO o ELECTROLITO SÓLIDO, además de presentar una baja *energía de activación* $E_a < 0,3$ eV. S. Arrhenius, explicó que en estos materiales hay disociación.

3.1. Defectos cristalinos

Un DEFECTO CRISTALINO es cualquier alteración (a nivel microscópico) en la periodicidad de un cristal perfecto. Pueden ser intrínsecos (propios del material) o extrínseco (impurezas). Dependiendo de las dimensiones de la alteración, se clasifican en puntuales, lineales, superficiales o volumétricos.

Los espacios que ocupan los iones en una red reticular se denominan SITIOS RETICULARES, los no ocupados reciben el nombre de VACANCIAS y aquellos ocupados distintos a los reticulares se llaman INTERSTICIOS, como se aprecia en la figura 3.1.

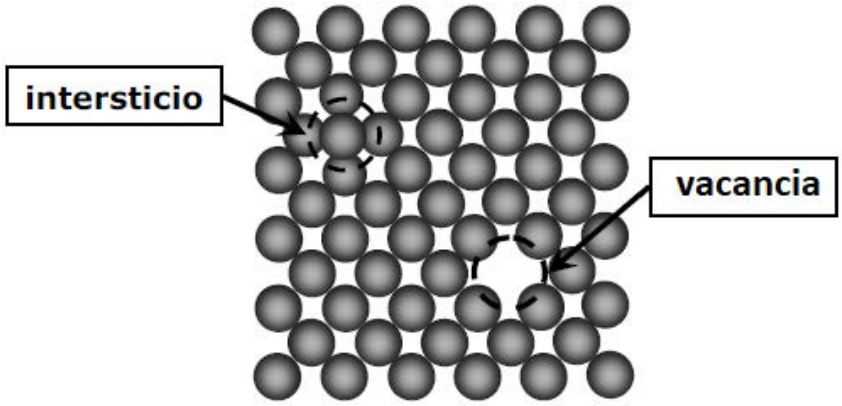


Figura 3.1: Sitios reticulares (espacios ocupados normalmente), vacancias (espacios no ocupados) e intersticios (espacios ocupados no normalmente).

En un cristal real siempre estarán presentes las imperfecciones o defectos (vacancias o intersticios) y juegan un papel importante en las propiedades del material, siendo en nuestro caso la conducción iónica y depende de los defectos en la red, las interacciones ion-ion, el tipo de enlace químico, el alto grado de desorden de la red, entre otros [22].

El mecanismo de transporte es por saltos de iones desde una posición a otra disponible

(generalmente una vacancia) y viene dada por una probabilidad activada térmicamente. Como se observa en la figura 3.2, los iones deben tener una energía suficiente para superar una barrera de potencial E_a y de esta forma pasar a la posición vecina. La frecuencia de ocurrencia es monótonamente creciente con la temperatura.

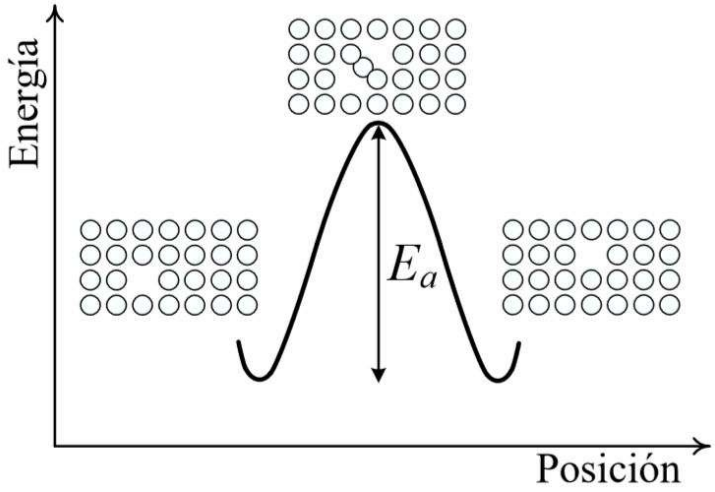


Figura 3.2: Barrera de potencial de energía E_a para un sistema iónico.

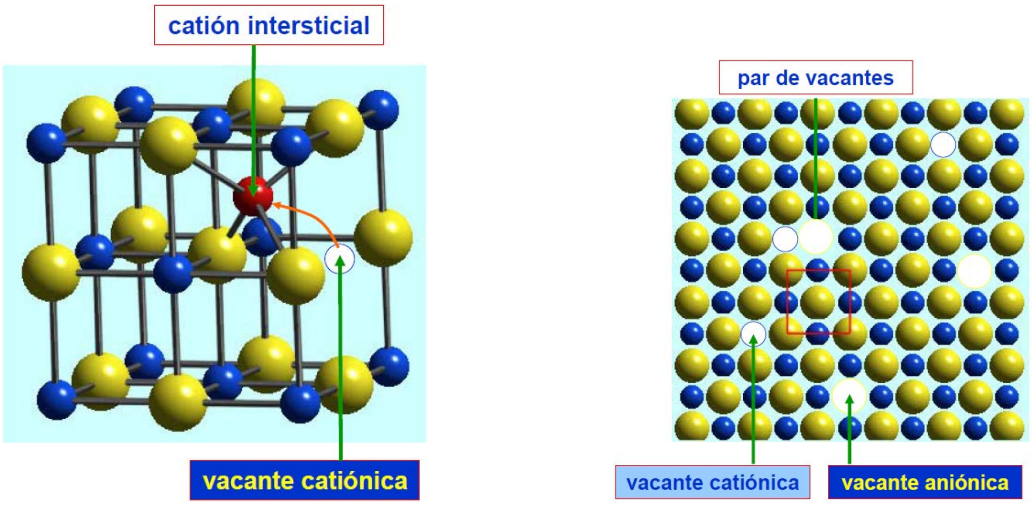
Y. Frenkel [23] y W. H. Schottky [24] proponen modelos clásicos para describir microscópicamente la forma en que los iones de la red, saltan a intersticios o a vacancias, respectivamente. En el modelo de Frenkel un ión salta a una posición intersticial (catión) dejando una vacancia (catión) y a este par se le denomina PAR DE FRENKEL como se aprecia en la figura 3.3(a). Los intersticios se distribuyen al azar por toda la red y se da en el AgI (el ion Ag^+ es intersticial). La concentración de defectos Frenkel se expresa como:

$$n_F \sim \sqrt{NN'} \exp\left[-\frac{E_F}{k_B T}\right], \tag{3.1}$$

donde N y N' son el número de vacancias e intersticios, respectivamente.

En el modelo de Schottky, hay vacancias (catión y anión) y a este par se le llama PAR DE SCHOTTKY, como se observa en la figura 3.3(b). Las vacancias pueeden presentarse en pares, p. e.j, en los haluros alcalinos. La concentraciÃşn es:

$$n_S = N \exp\left[-\frac{E_S}{(k_B T)}\right]. \tag{3.2}$$



(a) (b)

Figura 3.3: Esquema de los modelos de Frenkel y Schottky. (a) Par de Frenkel, (b) Par de Schottky

3.2. Transporte iónico

Un mecanismo de conducción iónica [25] es la DIFUSION INTERSTICIAL. En este mecanismo, los iones en los retículos se saltan de un intersticio a otro vecino sin desplazar de forma permanente a otros iones de la matriz cristalina. Para que el mecanismo sea efectivo, el tamaño de los iones que se difunden debe ser relativamente pequeño comparado con los de la red. El ion que salta debe vencer la barrera de energía potencial que separa estas dos posiciones. Esa energía suficiente para vencer la barrera de potencial, denominada ENRGÍA DE ACTIVACIÓN E_a, es del orden de 1 eV y es mayor que la energía térmica a temperatura ambiente (del orden de 0,1 eV) [26].

Ya que el transporte de iones es originado por saltos, siguiendo el modelo de Einstein, la probabilidad ν por unidad de tiempo para que un ion salte de un lado a otro se rige por:

$$\nu = \nu_0 g \exp\left[-\frac{E_F}{k_B T}\right], \tag{3.3}$$

donde ν_0 es una contante y E_F es la energía de formación de defectos.

En equilibrio termodinámico, el número de saltos por defectos puntuales puede darse en cualquier dirección, sin embargo, al aplicar un campo eléctrico $\boldsymbol{E}$ los iones pueden

moverse en la dirección de $\boldsymbol{E}$ u opuesta.

Un salto en la dirección del campo aplicado tiene una frecuencia

$$\nu' = \nu_0 g \exp\left[-\frac{E_F - qaE/2}{k_B T}\right], \tag{3.4}$$

y en la dirección opuesta

$$\nu'' = \nu_0\, g\, \exp\left[-\frac{E_F + qaE/2)}{k_B T}\right], \tag{3.5}$$

siendo g un factor geométrico proporcional al recíproco del número de las diferentes direcciones de salto desde un sitio dado.

De las ecuaciones (3.4) y (3.5), el número neto de iones por unidad de volumen n' moviéndose en la direción de $\boldsymbol{E}$ es:

$$n' = n(\nu' - \nu'') \approx \frac{n\nu qaE}{k_B T},$$

donde se considera que $qaE \gg k_B T$.

La densidad de corriente J es:

$$J = \frac{n\nu\, q^2 a^2\, E}{k_B T},$$

de la ley de Ohm y reemplazando ν, la conductividad iónica es:

$$\sigma = \frac{j}{E}, \tag{3.6}$$

$$= \frac{nq^2 a^2 \nu_0}{k_B T} \exp\left[-\frac{E_F}{k_B T}\right]. \tag{3.7}$$

La conductividad iónica puede alterarse por el dopaje de impurezas, sin embargo, esta energía involucrada es mayor que la energía para la formación de los defectos. Por tanto, para sólidos superiónicos se puede tomar una forma tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\Big[-\frac{E_a}{k_B T}\Big], \tag{3.8}$$

donde E_a es la energía de activación y σ_0 un factor de exponencial que depende del defecto.

En conductores iónicos de una sola especie móvil:

$$\sigma[T] = q\, \mu[T] n[T], \tag{3.9}$$

donde n y μ dependen de T a través de una expresión tipo Arrhenius:

$$\begin{aligned} n[T] &= n_0 \exp[\mp\beta E_{\text{for}}], \\ \mu[T] &= \mu_0 \exp[\mp\beta E_{\text{mig}}], \end{aligned}$$

donde n_0 y μ_0 son constantes, E_{for} y E_{mig} corresponden a la energía de formación y migración respectivamente.

CAPÍTULO 4

Modelo fenomenológico de la dinámica del transporte

Para explicar la alta conductividad iónica en los conductores superiónicos, se han propuesto varios modelos teóricos [11–14] basados en una energía libre dependiente de los portadores de carga. Estos modelos tienen en común un enfoque fenomenológico, siendo la interacción entre el par defecto-portador de carga (anion o cation) la responsable que guie la transición de fase de una (baja conductividad) a otra (alta conductividad o fase superiónica). La transición puede presentar un cambio abrupto en la concentración de los portadores de carga o transición de primer orden, como también puede presentarse el caso que no haya calor latente (sea continua) o transición de segundo orden. El modelo que se aplicará será el de Huberman [11] con una probabilidad en la densidad aleatoria en los portadores [15].

4.1. Modelo de Huberman

Su estado fundamental es una red cristalina ordenada perfectamente y un número determinado de intersticios. La energía libre propuesta es:

$$\mathcal{F}[\eta_i] = \mathcal{F}_0 + E[\eta_i] - k_B T \ln\left[\frac{N_1!}{(N_1-\eta_i)!\eta_i!}\frac{N_2!}{(N_2-\eta_i)!\eta_i!}\right] - \eta_i k_B T \ln[\chi]. \tag{4.1}$$

- η_i es la densidad de portadores (aniones o cationes)
- $\mathcal{F}_0$ corresponde a la red cristalina completamente ordenada ($T = 0$) (Figura 4.1).
- El termino E$[\eta_i]$ corresponde a la interacción defecto-defecto y asume una dependencia lineal con η_i:

  $$E[\eta_i] = \eta_i(U_i - U\eta_i), \tag{4.2}$$

  siendo U_i la energía para promover un ion a un sitio intersticial (Figura 4.2) y U la energía de interacción atractiva entre pares (Figura 4.3).
- N_1 es el número total de iones móviles, N_2 el número de posiciones intersticiales disponibles (Figura 4.4), por lo tanto este termino correponde a la entropía configuracional del sistema.
- El último termino corresponde a la entropía vibracional del sistema (Figura 4.5), χ relaciona la frecuencia fonónica intersticial localizada $\widetilde{\omega_j}$ con la frecuencia normal de la red ω_j en la dirección $j = x, y, z$ ($\chi \approx \widetilde{\omega_j}/\omega_j$).

Al incrementar T, se forman defectos puntuales (vacancias o intersticios) permitiendo una mayor movilidad de η_i y, por tanto, contribuyendo a la conductividad iónica σ la cual es una función activada térmicamente ($\sim \exp[-E_a/K_B T]$), siendo E_a la energía de activación para promover el salto. Esta es la dinámica del transporte por saltos y bajo este mecanismo se puede explicar las transiciones de fase de primer o de segundo orden que surgen en los sistemas superiónicos.

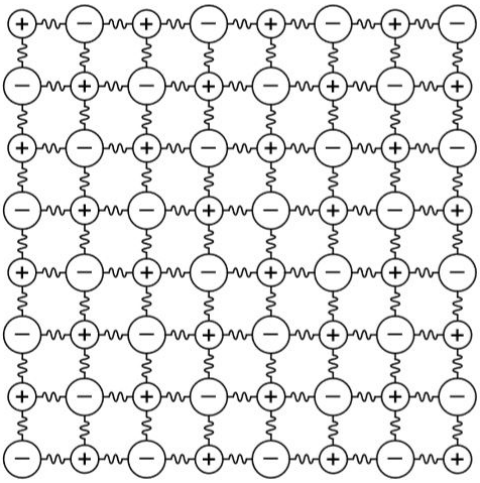


Figura 4.1: Cristal iónico perfectamente ordenado.

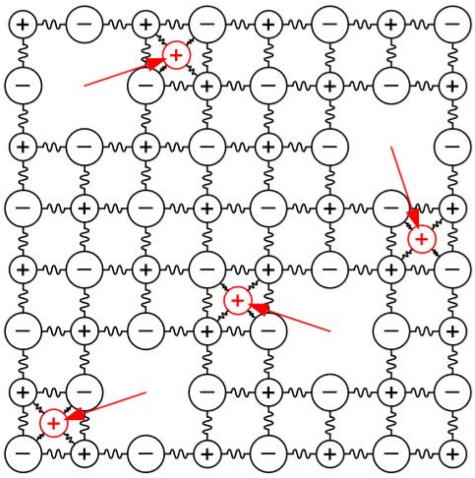


Figura 4.2: Desplazamiento de un ión a un sitio intersticial.

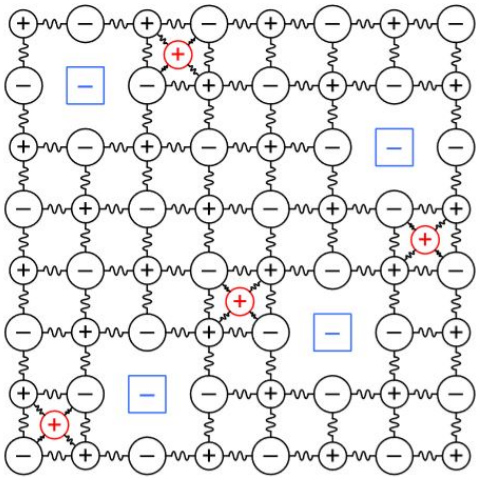


Figura 4.3: Interacción entre un ión intersticial y una vacancia.

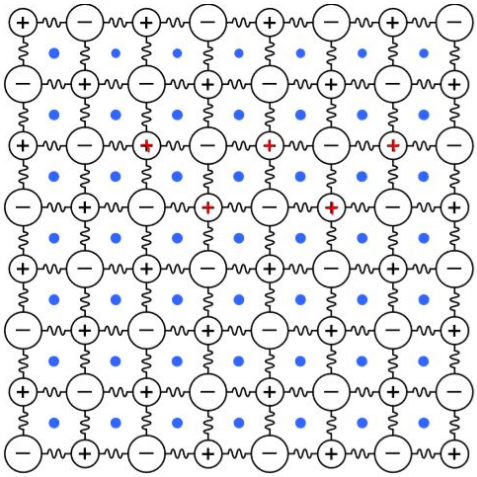


Figura 4.4: Numero total de iones móviles (rojo). Número total de sitios diponibles (azul).

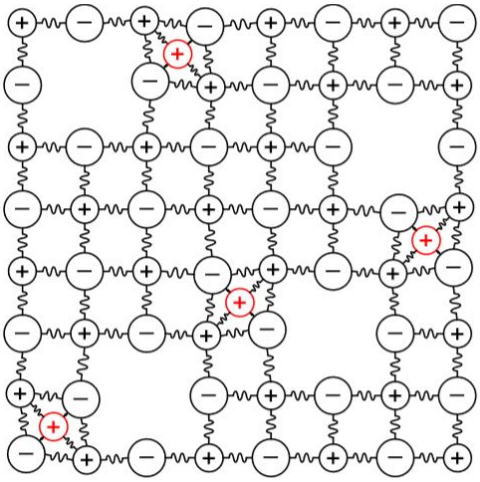


Figura 4.5: Vibraciones presentes en el cristal.

Otra condición experimental en los conductores superiónicos es que la cantidad de sitios intersticiales por catión son iguales, e. d., $N_1 = N_2$ y todas las direcciones son equivalentes, e. d., $\widetilde{\omega_x} = \widetilde{\omega_y} = \widetilde{\omega_y} = \omega_j$. Con base en estos hechos experimentales y de la conocida aproximación de Stirling, $\ln[z!] \approx z\ln[z] - z$, junto con la expresión (4.2), la ecuación 4.1 se convierte en:

$$\mathcal{F}[\eta_i] = \mathcal{F}_0 + U_i\eta_i - U\eta_i^2 + 2k_BT\left\{\eta_i\ln[\eta_i] + (1-\eta_i)\ln[1-\eta_i] + \frac{3}{2}\eta_i\ln[\Gamma]\right\}, \tag{4.3}$$

donde el factor adimensional $\Gamma = \widetilde{\omega}/\omega$ describe el cambio en la constante elástica debido a la formacion de pares de Frenkel.

Para obtener la densidad de defectos en equilibrio se debe minimizar la expresión (4.3) con respecto a η_i:

$$\left.\frac{\partial F}{\partial \eta_i}\right|_{\eta_i=\bar{\eta}} = 0, \tag{4.4}$$

resultando en una ecuación trascendental:

$$\bar{\eta}[\bar{\eta}] = \frac{1}{1+\Gamma^{\frac{3}{2}}e^{0{,}5\tau\left(1-\frac{2\bar{\eta}}{x}\right)}}, \tag{4.5}$$

con $\tau \equiv U_i/k_BT$ e $y = U_i/U$ como parámetros adimensionales.

La solución de la ecuación 4.5 es por métodos numéricos y se aplicaron a los sistema 0.1NaI–0.9AgI [27], NaI-AgI [28], $(1-x)$CsHSeO$_4$-xKHSeO$_4$ [29], ajustándose muy bien al valor del salto abrupto en la conductividad como función de la temperatura.

4.2. Modelo de Huberman aleatorio

Para explicar tanto el comportamiento de σ como función de la temperatura, como el salto de la transición de fase, se asumió una distribución de probabilidad aleatoria:

$$P[\eta_i] = p\delta[\eta_i - \bar{\eta}] + (1-p)\delta[\eta_i], \tag{4.6}$$

donde p es la probabilidad de que participe y $(1-p)$ que no participe el portador.

La media configuracional de la energía (4.3) es:

$$\mathcal{F}[\eta] = \mathcal{F}_0 + pU_i\eta - p^2U\eta^2 + 2k_BT\left\{p\eta\ln[p\eta] + (1-p\eta)\ln[1-p\eta] + \frac{3}{2}p\eta\ln[\Gamma]\right\}, \tag{4.7}$$

como función de la probabilidad de participación de los portadores de carga [15].

La concentración de defectos en equilibrio se obtiene minimizando la ecuación (4.7) con respecto a η:

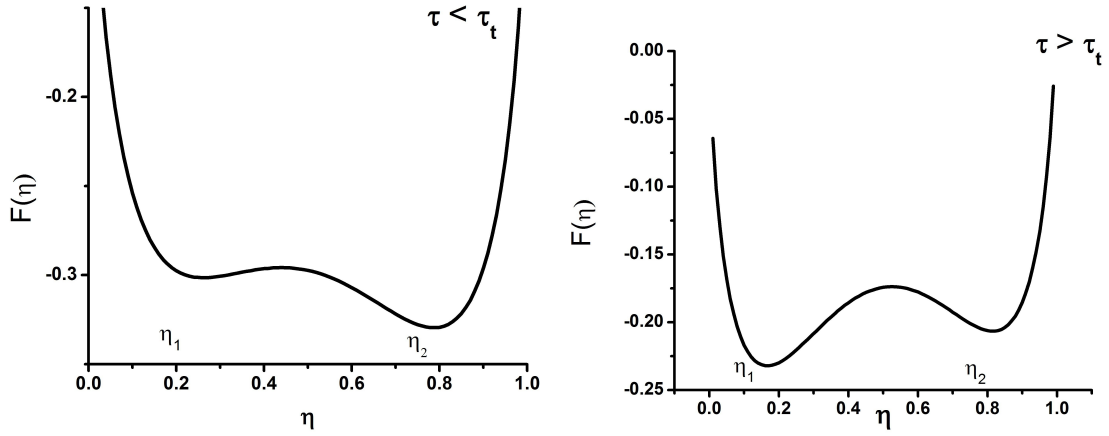
$$\bar{\eta} = \frac{1}{p\left(1+\Gamma^{\frac{3}{2}}e^{0,5\tau(1-\frac{2p\eta_i}{x})}\right)}, \tag{4.8}$$

donde $\tau = U_i/k_BT$ e $y = U_i/U$ son parámetros adimensionales. Por tanto, en este modelo se tienen 4 parámetros de ajuste: y, Γ, τ y p.

4.3. Descripción de la transición

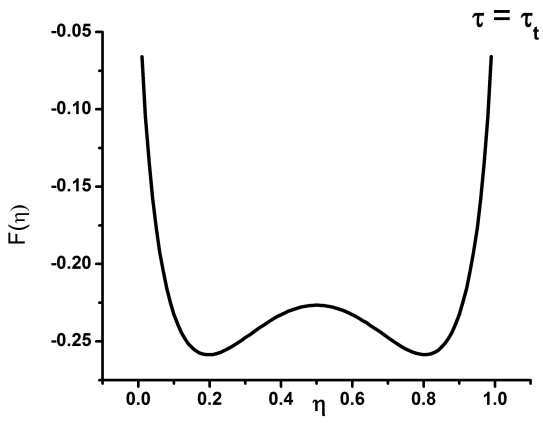
El comportamiento de la función densidad de energía cerca de la temperatura de transición puede observarse graficando la ecuación (4.7). Por ejemplo, con $y = 1,3; \Gamma = 0,6289; \tau_t = 5,55$ y $p = 1$, la figura 4.6(a) exhibe un mínimo absoluto en $\eta_1 = 0,8$ para $\tau > \tau_t$ y la figura 4.6(b) en $\eta_2 = 0,2$ para $\tau = \tau_t$. De acuerdo con estas gráficas, existe una transición de la fase pobre conductora a una de alta movilidad iónica. En la figura 4.6(c) en la temperatura de transicón T_t (o $1/\tau_t$) se tiene dos configuraciones estables: en $\eta_1 = 0,2$ y $\eta_2 = 0,8$ con el mismo valor de la energía libre, es decir $\mathcal{F}(\eta_1) = \mathcal{F}(\eta_2)$.

Para $p \neq 1$ y con valores entre $0 < p < 1$, la gráfica presenta un desplazamiento y la simetría se da con respecto al punto $\eta = 1/(2p)$ (figura 4.7).



(a)

(b)



(c)

Figura 4.6: Comportamiento de la función densidad de energía $\mathcal{F}[\eta]$ para tres temperaturas distintas: (a) Antes de la transición ($\tau < \tau_t$), (b) Después de la transición ($\tau > \tau_t$) y (c) durante la transición ($\tau = \tau_t$).

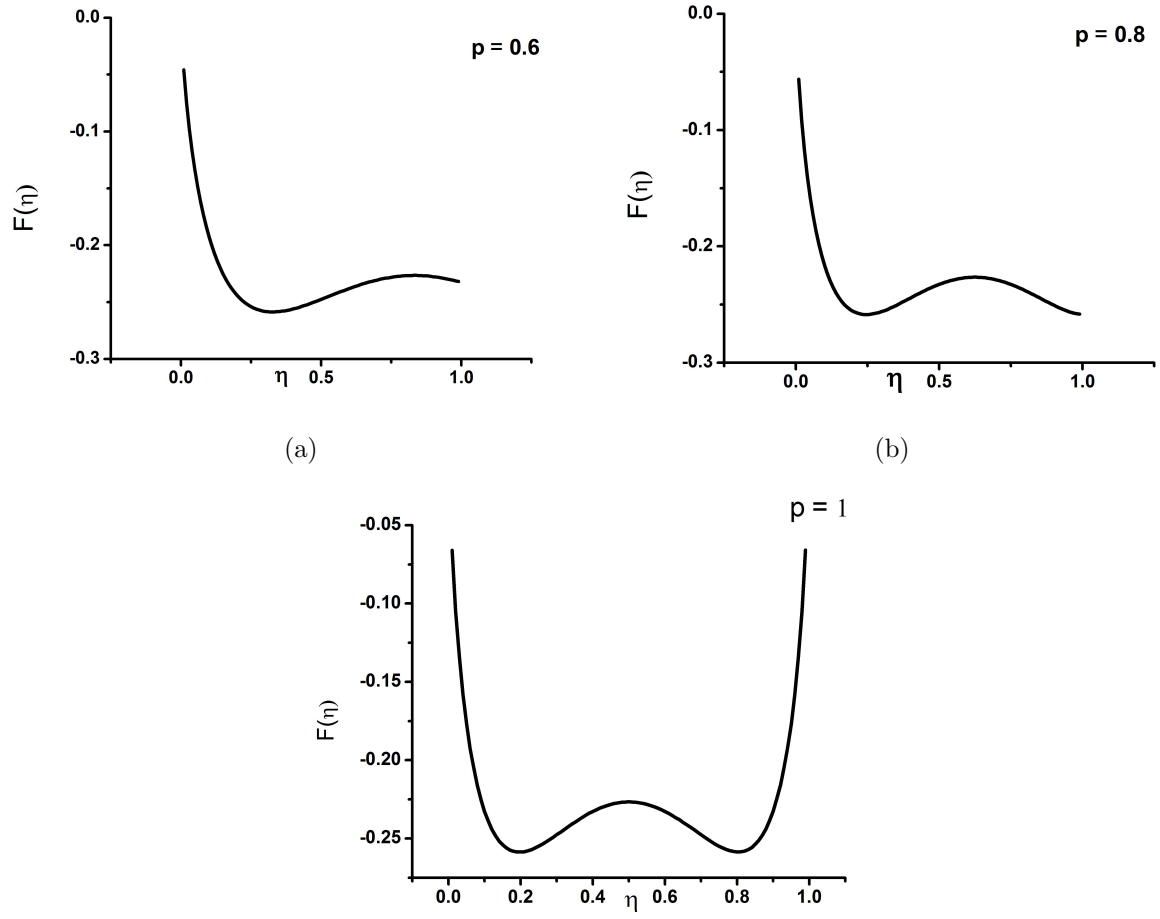


Figura 4.7: Comportamiento de la función densidad de energía $\mathcal{F}(\eta)$ en $\tau = \tau_t$ para distintos valores de p: (a) 0,6; (b) 0,8 y (c) 1.

En la temperatura de transición τ_t, $\mathcal{F}[\eta]$ tiene dos mínimos en η_1 y η_2 simétricos con respecto al máximo en $\eta = 1/2p$, por tanto debe haber un punto de inflexión o $\partial^2\mathcal{F}/\partial\eta^2 = 0$. Resolviendo, se obtienen dos puntos de inflexión en:

$$\eta_{\pm} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{4y}{\tau}}}{2p}, \tag{4.9}$$

puntos simétricos con respecto a $\eta = 1/2p$. Una condición de la ecuación (4.9) para que los valores de η sean reales es que:

$$\tau \geq 4y.$$

Calculando la segunda dervidad de $\mathcal{F}(\eta)$ y evaluando en $n = 1/2p$ se obtiene:

$$\Gamma = \exp\left[- \frac{\tau_t(x-1)}{3y}\right], \qquad x > 1 \tag{4.10}$$

Para una temperatura de transición constante, se pueden tener distintos valores de y y Γ. Debido a la simetría de los mínimos (η_+ y η_-) con respecto al máximo que se obtiene de la ecuación (4.9) cuando $\tau_t = 4y$, se tiene que $\eta_+ = \eta_- = \eta_c = 1/2p$, es decir que en el punto η_c se cumple:

$$\left(\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\eta}\right)_{n=1/2p} = \left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\eta^2}\right)_{n=1/2p} = 0. \tag{4.11}$$

La ecuación (4.10) se convierte en una ecuación para los puntos críticos:

$$\Gamma_c = \exp\Big[- \frac{4}{3}(x-1)\Big], \tag{4.12}$$

la función $\mathcal{F}[\eta]$ guía a a una transición de fase de primer orden en T_t, si los parámetros cumplan las siguientes condiciones:

$$y > 1, \qquad \Gamma < \Gamma_c < 1, \qquad \tau_t > 4y, \qquad 0 < p < 1. \tag{4.13}$$

De las relaciónes $\tau = U_i/k_BT$ e $y = U_i/U$ se encuentra una expresión para la temperatura crítica en función de los parámetros originales de $\mathcal{F}$:

$$T_c = \frac{U - U_i}{3k_B \ln[\Gamma_c]}, \tag{4.14}$$

con $U_i > U$ siempre que $\Gamma < 1$.

4.4. Calor específico

El CALOR ESPECÍFICO se define como la capacidad de almacenar energía C en un sistema cuando se incrementa la temperatura por unidad de masa de dicha sustancia:

$$c_x = \frac{C}{m} = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x, \tag{4.15}$$

donde el subíndice x representa bajo que condición se realizan las medidas, es decir si se hace a presión constante $x = P$ o a volumen constante $x = V$.

De la primera ley de la termodinámica [30]:

$$dU = TdS - pdV, \tag{4.16}$$

y de la relación

$$d(TS) = TdS + SdT,$$

se obtiene para V constante:

$$dF \equiv d(U - TS) = -SdT, \tag{4.17}$$

donde F es la energía libre, por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \eta_i}\right)_{\eta_i=\overline{\eta}_i} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \eta_i}\right)_{\eta_i=\overline{\eta}_i}, \tag{4.18}$$

y el exceso del calor específico Δc viene dado por:

$$\Delta c = T\frac{\partial S}{\partial T}, \tag{4.19}$$

Por otro lado de la primera ley de la termodinámica se tiene:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV, \\ d(TS) &= TdS + SdT, \\ dU &= d(TS) - SdT - PdV, \end{aligned}$$

luego, para $V = \text{cte}$ se tiene:

$$d(U - TS) = -SdT \rightarrow S = -\frac{dF}{dT},$$

pero:

$$\frac{dF}{dT} = \frac{\partial F}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial T}, \tag{4.20}$$

De la ecuación (A.2) y reemplazando la ecuación (4.20) se obtiene:

$$\begin{aligned}
\Delta c &= -T\frac{d}{dT}\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial T}\right), \\
&= -T\frac{d}{d\eta}\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)\frac{\partial \eta}{\partial T}, \\
&= -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)^2.
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Entonces debemos cálcular las cantidades $\partial^2 F/\partial\eta^2$ y $(\partial\eta/\partial T)^2$ (ver apéndice A).

Reemplazando las derivadas y utilizando las relaciones $\tau = U_i/k_B T$ e $y = U_i/U$ se puede escribir el calor específico como:

$$\frac{\Delta c}{k_B} = \frac{\bar{\eta}(1-\bar{\eta})\left(2\ln\left[\frac{1-\bar{\eta}}{\bar{\eta}}\right] - 3\ln[\Gamma]\right)^2}{\frac{2\tau\bar{\eta}(1-\bar{\eta})}{y} - 1}. \tag{4.22}$$

Teniendo en cuenta la distribución de probabilidad para la participación de los portadores de carga se obtiene:

$$\frac{\Delta c}{k_B} = \frac{p\bar{\eta}(1-p\bar{\eta})\left(2\ln\left[\frac{1-p\bar{\eta}}{p\bar{\eta}}\right] - 3\ln[\Gamma]\right)^2}{\frac{2\tau p\bar{\eta}(1-p\bar{\eta})}{y} - 1}. \tag{4.23}$$

CAPÍTULO 5

Aplicación al sistema xAgI + $(1-x)$C

El AgI es el prototipo de los conductores iónicos más estudiado por su alta conductividad iónica, aproximadamente de 1 S/cm por encima de la temperatura de transición $T_t = 420$ K. Entre sus aplicaciones tecnológicas están en las pilas de combustible, sensores de estado sólido, entre otros.

Por encima de los 420 K, se tiene la fase de alta conductividad o α-AgI con una estructura bcc donde los iones de plata están distribuídos sobre una subred de sitios intersticiales cuyo número supera los reticulares [31]. Esta fase es estable hasta los 828 K y se representa en la figura 5.1.

Por debajo de 420 K, se encuentra la fase β-AgI (estable) con una estructura tipo wurtzite (los iones de yodo se ubican en una estructura hcp y los iones Ag^+ ocupan una subred de sitios tetraédricos intersticiales como se puede ver en la figura 5.2(a).

La otra fase presente es la γ-AgI (metaestable) con una estructura tipo esfalerita donde

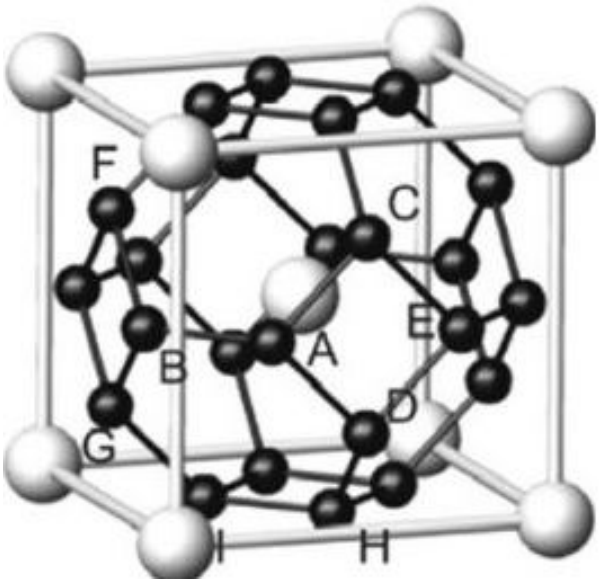


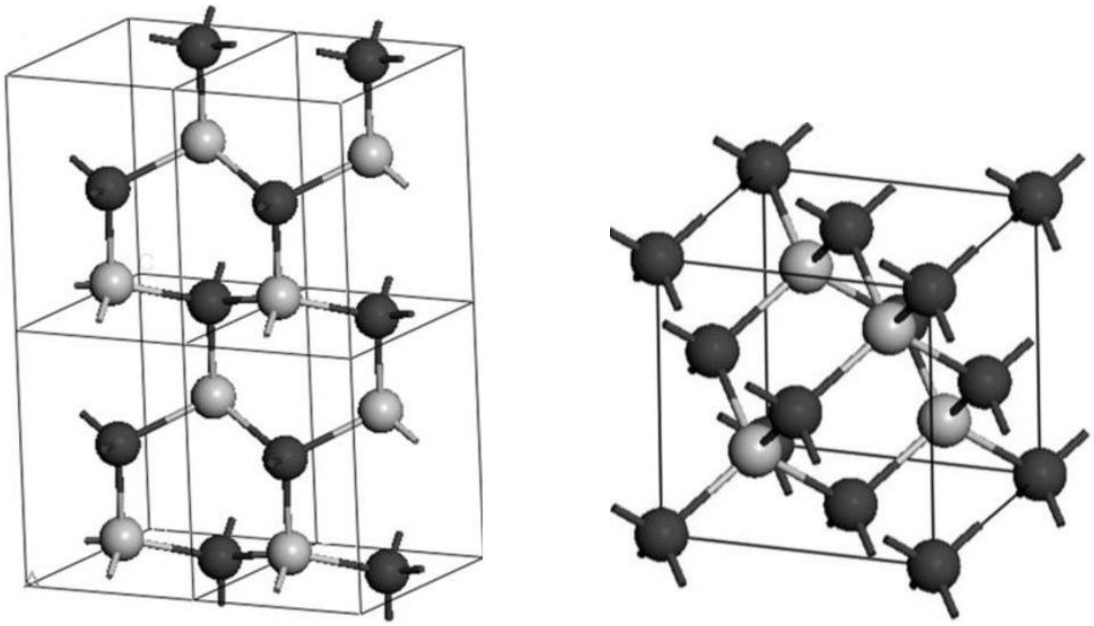
Figura 5.1: Estructura cristalina de la fase de alta temperatura o α-AgI. Tomado de [31].

los iones de yodo ocupan una red ccp [32] tal como se muestra en la figura 5.2(b).

Carbono grafito

El grafito es un mineral y una de las formas polimórficas en las que se encuentra el carbono en la naturaleza. Es de color negro con brillo metálico y se comporta como un semiconductor. Tiene una estructura en capas que consta de anillos de seis átomos de carbono ubicados en planos horizontales muy separados, cristalizando en un sistema hexagonal. Es ampliamente utilizado en lápices, lubricantes, crisoles, revestimientos de fundición, núcleos de reactores nucleares, entre otros.

La estructura del grafito se visualiza en la figura 5.3. La distancia entre las capas es aproximadamente de 2.5 veces la distancia entre los átomos de una misma capa. Cada átomo usa tres de sus electrones para formar enlaces simples con sus tres vecinos cercanos, por tanto, deja un electrón libre para desplazarse libremente por cada capa, razón por la cual el grafito es un material eléctricamente conductor. Sin embargo, no hay contacto directo entre los electrones libres de cada capa. Los átomos dentro de una capa se mantienen unidos por fuertes enlaces covalentes y las capas se mantienen unidas entre sí debido a los



(a) (b)

Figura 5.2: Estructura cristalina de las fases de baja temperatura: (a) β-AgI, (b) γ-AgI. Tomado de [32].

dipolos temporales que se forman en una capa por el movimiento de los electrones libres que a su vez inducen dipolos en todas las capas del cristal [33].

Mecanismo de conducción del xAgI + $(1-x)$C

La conducción en el sistema xAgI + $(1-x)$C se efectúa por dos mecanismos: uno, por los iones Ag^+ que se mueven a través de la estructura del AgI y, el otro, por los electrones que fluyen a través de las capas del grafito.

La conductividad en este sistema depende linealmente de T, tamaño de la muestra y la concentración x del carbono grafito. Al aplicar una diferencia de potencial sobre el sistema, hay un flujo de cargas a través de pequeñas resistencias que se crean en las capas del carbono grafito. Parte de la energía cinética de los electrones es disipada en forma de calor como una consecuencia de los choques que sufren los eléctrones al transitar por las capas, elevando la temperatura de los átomos de carbono, e. d., hay transferencia de

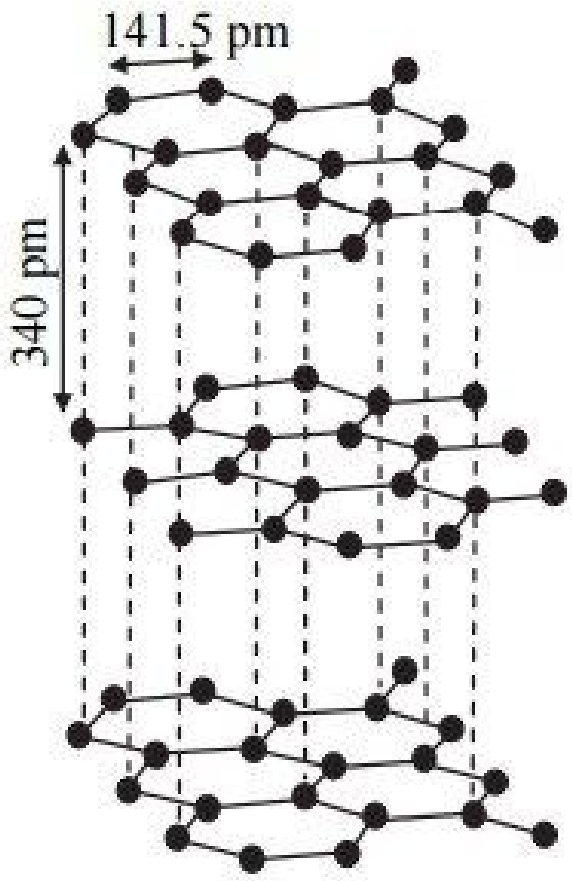


Figura 5.3: Estructura cristalina del grafito. Tomado de [34]

energía térmica al AgI hasta que alcanza los 420 K donde se obtiene la transición (de la fase β-AgI o de baja conducción, a la fase superiónica α-AgI [16]. En la figura 5.4 se ilustra aproximadamente el mecanismo de conducción al apliar una diferencia de potencial por medio de dos electrodos al sistema AgI.

5.1. Procedimiento experimental

Se prepararon muestras del sistema $x\text{AgI} + (1-x)\text{C}$ a partir del AgI y C para distintas concentraciones x $(0,90 \leq x \leq 0.99)$, con una pureza de 99.999 % para el carbono grafito en barra y de 99.9 % para el AgI. El compuesto AgI y el elemento C se mezclaron en un mortero de ágata durante 15 minutos y un posterior tratamiento térmico de 473 K durante

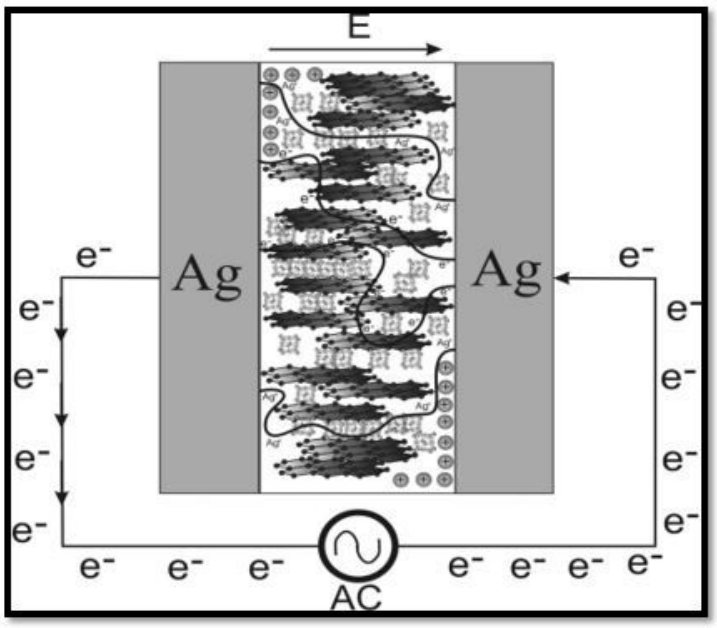


Figura 5.4: Ilustración del mecanismo de conducción del sistema xAgI + $(1-x)$C. Se observan los electrodos de plata, las capas del grafito con microcristales de AgI y los posibles caminos de conducción tanto para iones como electrones. Tomado de [16].

10 horas. Para las mediciones eléctricas se hicieron pastillas en forma cilíndrica (1-2 mm de espesor y 5 mm de diámetro) usando un troquel de acero inoxidable, aplicando una presión de 100 Kg/cm^2.

Sus propiedades térmicas, para distintas concentraciones, se midieron con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC)[1]. La muestra y la referencia se calientan en un horno, cuyas temperaturas varían linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se determina como función de la temperatura del horno. Para este fin se uso un TA instrument 2920, las masas de las muestras fue aproximadamente de 2 mg y la de la referencia, una capsula de aluminio sellada y vacía. Se realizaron dos ciclos continuos de calentamiento enfriamiento a razón de 10 K/min en el rango de 303 K–423 K.

[1]Se mide la temperatura y el flujo de calor asociado en una transición del material como función del tiempo

Sus propiedades eléctricas, para distintas concentraciones, se hicieron con la técnica de espectroscopía de impedancia (IS). La celda fue una de electrodos planos con la configuración platino$\|x$AgI + $(1-x)$C$\|$platino, utilizando un impedancímetro Wayne Kerr en los rangos de frecuencia 20 Hz–5 MHz y de temperatura 303 K–423 K.

5.2. Resultados y discusiones

A continuación se presenta el comportamiento tipo Arrhenius del logaritmo de la conductividad dc (σ_0) en función de la temperatura normalizada T/T_t para la concentración $x = 0,98$ de los datos experimentales que son representados por esferas. Por otro lado los resultados obtenidos del modelo fenomenológico representan el comportamiento del logaritmo de la densidad de portadores de carga en función del parametro τ/τ_t

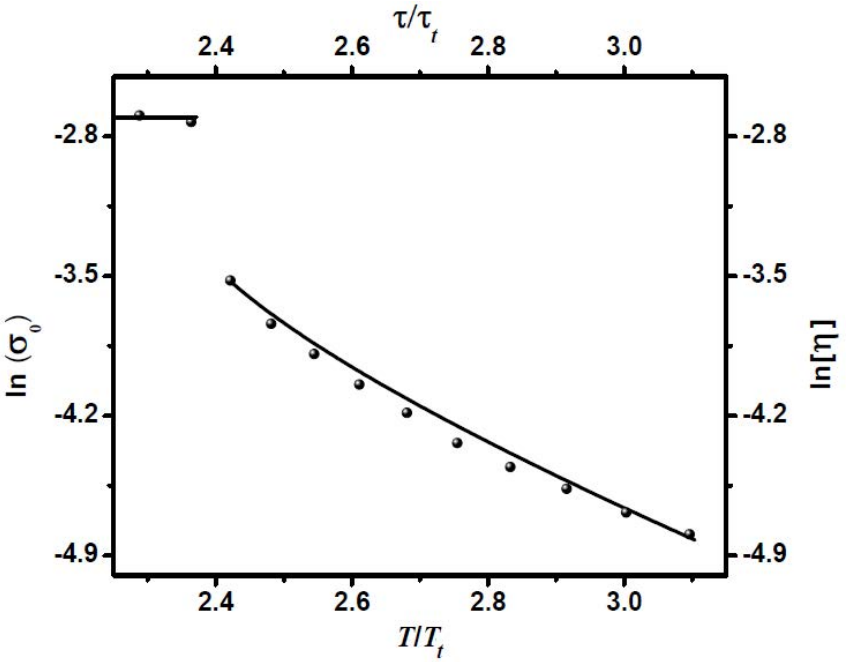


Figura 5.5: Datos experimentales de la conductividad dc, σ_0, en función de la temperatura normalizada y el mejor ajuste (línea continua) del modelo de Huberman aleatorio.

Teniendo en cuenta la interpretación de η como portadores de carga y que la conductividad es proporcional a los portadores, se ajustó el logaritmo de η como función del

parámetro normalizado τ/τ_t. La línea continua de la figura 5.5 representa el mejor ajuste cuyo comportamiento es muy bueno con los datos experimentales. El error cuadrático medio fue menor del 1 %, lo cual se manifiesta en la tabla 5.1. Los valores de los parámetros del modelo utilizado fueron:

$$\Gamma = 0,6289 \qquad \tau_t = 5{,}5327 \qquad y = 1,3360 \qquad p = 0{,}87$$

τ/τ_t	$\ln[\eta]$	T/T_t	$\ln[\sigma_0])$
3,300	-5,114	3,300	-5,076
3,198	-4,964	3,195	-4,934
3,095	-4,810	3,096	-4,794
3,006	-4,670	3,003	-4,685
2,916	-4,527	2,915	-4,566
2,839	-4,398	2,833	-4,457
2,758	-4,257	2,755	-4,337
2,690	-4,132	2,681	-4,185
2,617	-3,991	2,611	-4,043
2,545	-3,838	2,545	-3,891
2,489	-3,709	2,481	-3,739
2,421	-3,525	2,421	-3,522
2,353	-2,747	2,364	-2.728

Tabla 5.1: Comparación de los datos de $\ln[\sigma_0[T]]$ y $\ln[\eta[\tau]]$ para el sistema xAgI + $(1-x)$C con $x = 0,98$.

En la figura 5.6 se muestra el comportamiento de la conductividad iónica para las concentraciones 0,97 (triángulos), 0,98 (esferas) y 0,99 (cuadrados), e.d., ligeramente por encima y por debajo de la estudiada (0,98) para analizar alguna relación cualitativa entre p y x. Para $x = 0,99$, hay mayor concentración de AgI (disminuye σ_0) y $p = 0,82$. Para $x = 0,97$, hay menor concentración de AgI (aumenta σ_0) y $p = 0,82$. Por lo tanto para

$T < T_t$ a mayor concentración de carbono, menor es la probabilidad de participación de los portadores de carga p (iones de plata Ag^+).

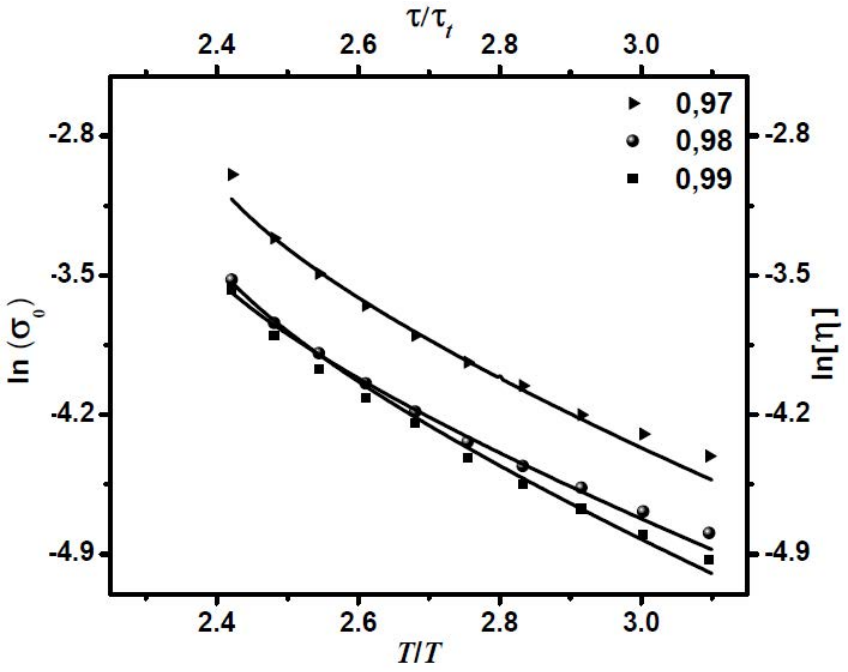


Figura 5.6: Ajustes teóricos para distintas concentraciones x: 0,99 (cuadros), 0,98 (esferas) y 0,97 (triángulos).

La probabilidad de participación de los portadores p depende de la temperatura τ. La figura 5.7 muestra este comportamiento

La dependencia es de la forma

$$p(\tau) = p_0 e^{a\tau},$$

donde a y p_0 son constantes.

El ajuste al calor específico se exhibe en la figura 5.8 cuyo comportamiento teórico se ajusta bien con los datos experimentales. Dado que en el modelo fenomenológico se considera el sistema en el limite termondinámico las curvas de ajuste tienden a infinito, por otro lado los datos experimentales al ser un sistema finito, la función de partición es una suma finita de terminos analíticos y por tanto la función se redondea en el máximo. Los parámetros Γ, τ_t, y y con $p = 1$ son los mismos para el ajuste de la figura 5.6.

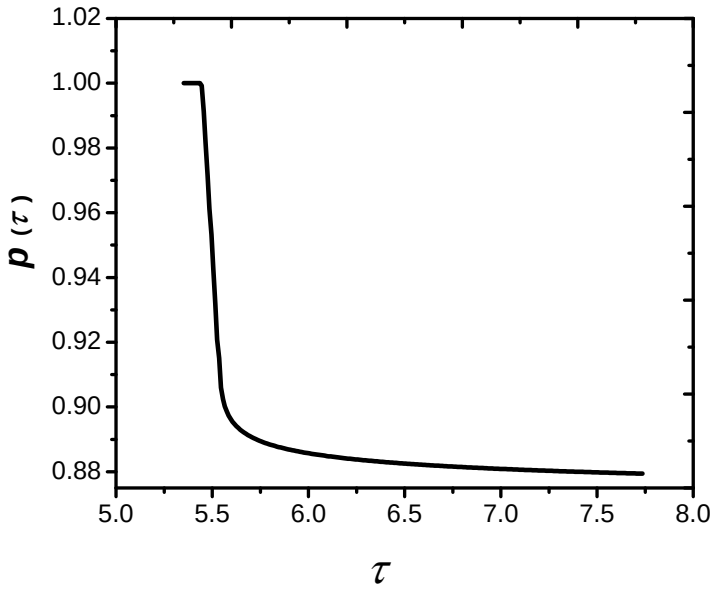


Figura 5.7: Comportamiento del parametro p en función de la temperatura

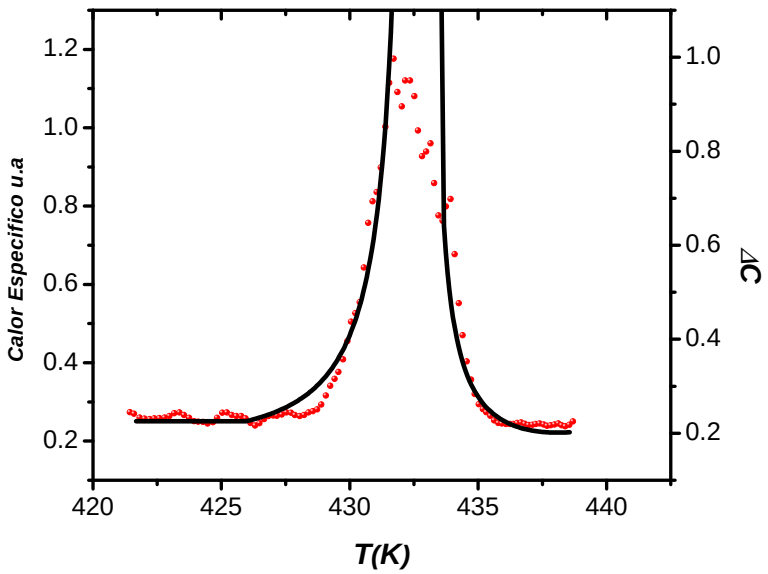


Figura 5.8: Ajuste al comportamiento del calor específico en función de la temperatura.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Con un modelo fenomenológico basado en la energía libre, con una probabilidad de dilución de los portadores de carga (η), se relacionó los datos experimentales de la conductividad iónica (σ_0) y el calor específico Δc_p como función de la temperatura T para el sistema xAgI + $(1-x)$C.

La dependencia de σ_0 con T, representada en un gráfico tipo Arrhenius ($\ln[\sigma]$ *vs.* T/T_t, donde T_t es la temperatura de transición), ilustrada en la figura 5.5, mostró un buen ajuste con los datos experimentales y el valor del salto abrupto en la transición en $T_t = 420$ K. El comportamiento de la probabilidad p como función de T mostró una dependencia exponencial decreciente.

Para las concentraciones ajustadas ($0,97 \leq x \leq 0,99$), se encontraron las siguientes probabilidades críticas $p_c = 0{,}82$; 0,87 y 0,88, respectivamente. Esto demuestra que hay una dependencia entre x y p como se ilustra en la figura 5.6. A mayor concentración de C,

p aumenta, por tanto, la conductividad aumenta.

La dependencia de Δc_p con T, representada en en la figura 5.8, se ajusta bien con los datos experimentales. Sin embargo en la curva de ajuste se presenta una no analiticidad de la función, pues se considera el sistema en el límite termondinámico, a diferencia de los datos experimentales que se redondean en el máximo al ser un sistema finito.

Finalmente, el modelo no se ajusta a los datos experimentales cuando la concentración de carbono aumenta debido a la competividad de los mecanismos de transporte. Cuando aumenta la concentración de C, se aproxima a un semiconductor y, por tanto, la dinámica por saltos deja de funcionar.

APÉNDICE A

Cálculo del calor específico

El calor específico es la capacidad térmica intercambiada por unidad de masa de dicha sustancia al incrementar la temperatura.

$$c_x = \frac{C}{m} = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x, \tag{A.1}$$

dónde el subíndice x representa bajo que condición se realizan las medidas, es decir si se hace a presión constante $x = P$ o a volumen constante $x = V$.

El calor específico, también puede expresarse en términos de la entropía:

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

como:

$$\delta Q = CdT,$$

entonces tenemos:

$$C = T\frac{dS}{dT}. \tag{A.2}$$

Por otro lado de la primera ley de la termodinámica tenemos.

$$dU = TdS - PdV,$$

$$d(TS) = TdS + SdT,$$

$$dU = d(TS) - SdT - PdV.$$

Luego para $V = cte$ tenemos:

$$d(U - TS) = -SdT \rightarrow S = -\frac{dF}{dT},$$

pero:

$$\frac{dF}{dT} = \frac{\partial F}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial T}. \tag{A.3}$$

De la ecuación (A.2) y reemplazando la ecuación (A.3) tenemos:

$$C = -T\frac{d}{dT}\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial T}\right),$$

$$C = -T\frac{d}{d\eta}\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)\frac{\partial \eta}{\partial T},$$

$$C = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)^2, \tag{A.4}$$

Entonces debemos cálcular las cantidades $\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}$ y $\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)^2$:
derivando dos veces la ecuación (4.3):

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = -2\eta u + 2k_B T\frac{\partial}{\partial \eta}\left\{\eta\ln(\eta) + (1-\eta)\ln(1-\eta) + \frac{3}{2}\eta\ln(\Gamma)\right\},$$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = -2\eta u + 2k_B T\left(\ln(\eta) + \frac{n}{n} + (-\ln(1-\eta)) + (1-\eta)\frac{-1}{(1-\eta)} + \frac{3\ln(\Gamma)}{2}\right),$$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = -2\eta u + 2k_B T\bigg(\ln(\eta) - \ln(1-\eta) + \frac{3\ln(\Gamma)}{2}\bigg),$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = -2u + 2k_B T\frac{\partial}{\partial \eta}\left\{\ln(\eta) - \ln(1-\eta) + \frac{3\ln(\Gamma)}{2}\right\},$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = -2u + \frac{2k_B T}{\eta} - \frac{2k_B T}{1-\eta},$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = -2u + \frac{2k_B T}{\eta(1-\eta)},$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = -2\bigg(\frac{\eta(1-\eta)u + k_B T}{\eta(1-\eta)}\bigg). \tag{A.5}$$

Por otro lado usando la ecuación (4.5) llegamos a la siguiente igualdad:

$$\eta\Gamma^{\frac{3}{2}} e^{(\frac{u_i - 2\eta u}{2k_B T})} = 1 - \eta,$$

Tomando el logaritmo natural de ambas expresiones tenemos:

$$\ln(\eta) + \frac{3}{2}\ln(\Gamma) + \frac{u_i - 2\eta u}{2k_B T} = \ln(1-\eta),$$

$$2k_B T\ln(\eta) + 3k_B T\ln(\Gamma) + u_i - 2\eta u = 2k_B T\ln(1-\eta),$$

$$2k_B T\bigg(\ln(\eta) - \ln(1-\eta)\bigg) + 3k_B T\ln(\Gamma) + u_i = 2\eta u,$$

$$\eta = \frac{k_B T\bigg(\bigg(2\ln(\eta) - 2\ln(1-\eta)\bigg) + 3\ln(\Gamma)\bigg) + u_i}{2u},$$

se deriva implicitamente para cálcular $\frac{\partial \eta}{\partial T} \equiv \eta'$

$$\eta' = \frac{k_B\bigg(2\ln(\eta) - 2\ln(1-\eta) + 3\ln(\Gamma)\bigg)}{2u} + \frac{2k_B T\eta'}{2u\eta(1-\eta)},$$

$$\eta'\left(1-\frac{k_BT}{u\eta(1-\eta)}\right)=\frac{k_B\Big(2\ln(\eta)-2\ln(1-\eta)+3\ln(\Gamma)\Big)}{2u},$$

$$\eta'\left(\frac{u\eta(1-\eta)-k_BT}{u\eta(1-\eta)}\right)=\frac{k_B\Big(2\ln(\eta)-2\ln(1-\eta)+3\ln(\Gamma)\Big)}{2u},$$

$$\eta'=-\frac{k_B\eta(1-\eta)\Big(2\ln(\frac{(1-\eta)}{\eta})-3\ln(\Gamma)\Big)}{2\Big(u\eta(1-\eta)-k_BT\Big)}. \tag{A.6}$$

Ahora reemplazando las ecuaciones (A.5) y (A.6) en (A.4):

$$C=2T\left(\frac{\eta(1-\eta)u+k_BT}{\eta(1-\eta)}\right)*\frac{k_B^2\eta^2(1-\eta)^2\Big(2\ln(\frac{(1-\eta)}{\eta})-3\ln(\Gamma)\Big)^2}{4\Big(u\eta(1-\eta)-k_BT\Big)^2},$$

$$C=k_B^2T\eta(1-\eta)\frac{\Big(2\ln(\frac{(1-\eta)}{\eta})-3\ln(\Gamma)\Big)^2}{\Big(2u\eta(1-\eta)-2k_BT)\Big)},$$

ahora tomando $\beta=\frac{1}{k_BT}$ $\tau=\beta U_i$ y $y=U_i/U$ nos queda la expresión

$$\frac{C}{K_B}=\frac{\eta(1-\eta)\left(2\ln\left[\frac{1-\eta}{\eta}\right]-3\ln[\Gamma]\right)^2}{\frac{2\tau\eta(1-\eta)}{y}-1}. \tag{A.7}$$

Posteriormente incluyendo la distribución de probabilidad para la participación de los portadores de carga se obtiene:

$$\frac{C}{k_B} = \frac{p\eta(1-p\eta)\left(2\ln\left[\frac{1-p\eta}{p\eta}\right] - 3\ln[\Gamma]\right)^2}{\frac{2\tau p\eta(1-p\eta)}{y} - 1}. \tag{A.8}$$

APÉNDICE B

Algoritmo para Resolver la ecuación trasendental.

Para resolver la ecuación 4.5 consecuencia del modelo de Huberman, se implemento un algortimo en el software Mathematica con los siguientes pasos:

Se definen los parametros iniciales:

$$y = 1{,}3360 \qquad \Gamma = 0{,}6289 \qquad p_0 = 0{,}87,$$

luego usando la ecuación 4.10 se encuentra el valor de $\tau_t = 5{,}5327$.

Posteriormente usando la función FindRoot en mathematica la cual usa el método de la secante, se resuelven las ecuacion 4.5:

$$f_1[\tau, p] := FindRoot\left[n - \frac{1}{1 + \Gamma^{\frac{3}{2}} e^{0{,}5\tau(1-\frac{2pn}{y})}}, \{n, 1, 1/2p\}\right], \tag{B.1}$$

$$f_2[\tau, p] := FindRoot\left[m - \frac{1}{1+\Gamma^{\frac{3}{2}} e^{0{,}5\tau(1-\frac{2pn}{x})}}, \{m, 1/2p, 1\}\right]. \tag{B.2}$$

Ahora se definen las funciones $n[\tau, p]$ y $m[\tau, p]$ cómo la extracción de la solución.

$$n[\tau, p] := f_1[\tau, p][[1, 2]], \tag{B.3}$$

$$m[\tau, p] := f_1[\tau, p][[1, 2]], \tag{B.4}$$

por último se realiza un ciclo iterativo que encuentra todas las reízes en el rango de temperatura:

$$Table[\{\tau, if[\tau > \tau_t, n[\tau, p_0 + (1-p_0)e^{a(\tau-\tau_t)}], m[\tau, 1]]\}, \{\tau, \tau_t, \tau_f, d\tau\}]. \tag{B.5}$$

Para cálcular el calor específico se definió la función ΔC dada por la expresión de la ecuación A.8

$$\Delta C = 2n[\tau, 1](1 - n[\tau, 1])\Big(Log\Big[\frac{pn[\tau, 1]}{1 - n[\tau, 1]}\Big] + \frac{3}{2}Log[\Gamma]\Big)^2 \Big/ \frac{2\tau n[\tau, 1](1 - n[\tau, 1])}{x} - 1, \tag{B.6}$$

y se realiza un cálculo iterativo que encuentra las soluciones:

$$Table[\{\tau, N[Abs[\Delta C[\tau]]]\}, \{\tau, \tau_i, \tau_f, d\tau\}]. \tag{B.7}$$

Bibliografía

[1] J. Maier. *Superionic Solids and Solid Electrolytes Recent Trends*. Academic Press, 1989.

[2] R. C. Agrawal and R. K. Gupta. Superionic solid: composite electrolyte phase âĂŞan overview. *Journal of Materials Science*, 34(6):1131–1162, 1999.

[3] J. B. Boyce and B. A. Huberman. Superionic conductors: transitions, structures, dynamics. *Physics Reports*, 51(4):189–265, 1979.

[4] Y. Inaguma, C. Liquan, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Communications*, 86(10):689–693, 1993.

[5] S. Yip. *Handbook of Materials Modeling: Part A. Methods*. Springer, 2005.

[6] A. Hooper. Fast ionic conductors. *Contemporary Physics*, 19(2):147–168, 1978.

[7] Y. Takayuki, M. Mitsuhiko, H. Naohisa, I. K. Saori, S. Kawaguchi, Y. Ohishi, Y. Kubota, H. Kobayashi, and H. Kitagawa. The room-temperature superionic conductivity of silver iodide nanoparticles under pressure. *Journal of the American Chemical Society*, 139(4):1392–1395, feb 2017.

[8] N. Kuwata, J. Kawamura, and Y. Nakamura. New organic-inorganic hybrid superionic conductor glasses consisting of silver iodide and alkylbis-trimethylammonium diodides. *Solid State Communications*, 124(5-6):221–226, oct 2002.

[9] J. R .G. Patnaik and C. S. Sunandana. Studies on gamma silver iodide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59(6-7):1059–1069, jun 1998.

[10] J. Lu, F. Yan, and J. Texter. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Progress in Polymer Science*, 34(5):431–448, 2009.

[11] B. A. Huberman. Cooperative phenomena in solid electrolytes. *Physical Review Letters*, 32(18):1000–1002, may 1974.

[12] M. J. Rice, S. Strässler, and G. A. Toombs. Superionic conductors: Theory of the phase transition to the cation disordered state. *Phys. Rev. Lett.*, 32:596, 1974.

[13] D. O. Welch and G. J. Dienes. Phenomenological and microscopic models of sublattice disorder in ionic crystals: phenomenological models. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 38(3):311–317, 1977.

[14] L. Pietronero and S. Strässler. Cooperative phenomena in superionic conductors within generalized lattice gas models. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 32(3):339–346, 1979.

[15] J. C. Burbano, R. A. Vargas, D. Peña Lara, C. A. Lozano Z., and H. Correa. Defect interaction and solid electrolyte transition in AgI-based materials. *Solid State Ionics*, 180(36-39):1553–1557, dec 2009.

[16] R. Arias. Estudio de las propiedades térmicas y eléctricas del sistema (x)AgI + $(1-x)$C. Master's thesis, Universidad del Quindío, 2012.

[17] H Eugene Stanley. *Phase transitions and critical phenomena*. Clarendon Press, Oxford, 1971.

[18] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58:908–910, Mar 1987.

[19] L. N. Cooper. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas. *Physical Review*, 104(4):1189–1190, nov 1956.

[20] H. B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Wiley, 1985.

[21] M. S. Green and Societa italiana di Fisica. *Critical phenomena*. Academic Press, 1971.

[22] S. Hull. Superionics: crystal structures and conduction processes. *Reports on Progress in Physics*, 67(7):1233, 2004.

[23] J. Frenkel. Über die wärmebewegung in festen und flüssigen körpern. *Zeitschrift für Physik*, 35(8):652–669, Aug 1926.

[24] K.J. Rao and C.N.R. Rao. Schottky defects in alkali halides: Their creation, interaction, and migration. *physica status solidi (b)*, 28(1):157–169, 1968.

[25] O. Bohnke, Cl. Bohnke, and J.L. Fourquet. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. *Solid State Ionics*, 91(1-2):21–31, 1996.

[26] Yu. M. Lajtin. *Metalografía y tratamiento térmico de los metales*. Mir, 1977.

[27] D. Peña Lara, R. A. Vargas, and H. Correa. Solid electrolyte transition and conductivity in 0.1NaI–0.9AgI. *Solid State Ionics*, 175:451–453, 2004.

[28] C. A. Lozano Z., H. Correa, D. Peña Lara, and R. A. Vargas. Superionic transition of the NaI-AgI system. *physica status solidi (b)*, 245(12):2791–2793, dec 2008.

[29] C. J. Montaño, J. C. Burbano, D. Peña Lara, J. E. Diosa, and R. A. Vargas. Proton conduction in the binary system $(1-x)$CsHSeO$_4$-xKHSeO$_4$ studied with a free-energy model. *Phase Transitions*, 84(11–12):916–923, 2011.

[30] T. D. Andersen and C. Lim. *Statistical Mechanics*. Wiley, 2014.

[31] S. Sun and D. Xia. An ab-initio calculation study on the super ionic conductors α-AgI and Ag_2X (X = S, Se) with BCC structure. *Solid State Ionics*, 179(40):2330–2334, 2008.

[32] J. G. P. Binner, G. Dimitrakis, D. M. Price, M. Reading, and B. Vaidhyanathan. Hysteresis in the β–α phase transition in silver iodide. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 84(2):409–412, 2006.

[33] A. W. Adamson. *Química física*. Reverté, 1979.

[34] B. T. Kelly. Physics of graphite. 1981.