

Teoría de variable aleatoria aplicado a la transición de fases del sistema KI-AgI



Revista EIA
ISSN 1794-1237
e-ISSN 2463-0950
Año XIX/ Volumen 22/ Edición N.43
Enero - junio 2025
Reia4312 pp. 1-12

Publicación científica semestral
Universidad EIA, Envigado, Colombia

PARA CITAR ESTE ARTÍCULO / TO REFERENCE THIS ARTICLE /

Peña Lara, D.; Suescún Díaz, D. y
Correa, H.

Teoría de variable aleatoria aplicado a
la transición de fases del sistema
KI-AgI

Revista EIA, 22(43), Reia4312
pp. 1-12.
<https://doi.org/10.24050/reia.v22i43.1819>

✉ *Autor de correspondencia:*

Peña Lara, D
Ph. D.
Correo electrónico:
diego.pena@correounivalle.edu.co

Recibido: 27-08-2024

Aceptado: 10-12-2024

Disponible online: 01-01-2025

✉ DIEGO PEÑA LARA¹
DANIEL SUESCÚN DÍAZ²
HERNANDO CORREA³

1. Universidad del Valle, Colombia
2. Universidad Surcolombiana, Colombia
3. Universidad del Quindío, Colombia

Resumen

El yoduro de plata, AgI, dopado con la familia MI ($M = K, Na, NH_4, Li$, entre otros) es muy estudiado por su alta conductividad iónica por encima de 420 K. En el sistema KI-AgI, el ion de plata (radio iónico 0.126 nm) es sustituido por el ion de potasio (radio iónico 1.33 nm), modificando la estructura cristalina del electrolito sólido AgI y, por tanto, la configuración electrostática del sistema. Se estudió la transición de fases de este sistema utilizando un modelo fenomenológico basado en la densidad de energía libre como función de la concentración de defectos en equilibrio y la teoría de variable aleatoria representada por p o la probabilidad que el portador participe en la conducción. Con una geometría de placas paralelas y la configuración de dos electrodos Ag|muestra|Ag se realizaron las mediciones eléctricas mediante la técnica de espectroscopia de impedancia. Por la técnica de difracción de rayos X se evidenció que el sistema tenía una mezcla de dos fases, una γ/β -AgI y la otra KI. En el modelo propuesto se tienen cuatro parámetros de ajuste: Γ o la relación de frecuencias entre los iones intersticiales y los fonones, x o la fracción entre la energía para promover un ion a una posición intersticial y la energía de interacción atractiva del par de Frenkel. Se ajustó tanto el salto abrupto de la conductividad iónica a 420 K como el respectivo comportamiento en el rango de temperatura de 350 K a 460 K para tres corridas de enfriamiento.

Palabras Clave: Yoduro de plata, Yoduro de potasio, Electrolito sólido, Conductividad iónica, Transición de fases, Modelo fenomenológico, Par de Frenkel, Densidad de portadores, variable aleatoria, Parámetro de orden

Random variable theory applied to the phase transition of KI-AgI system

Abstract

Silver iodide, AgI, doped with the MI family ($M = K, Na, NH_4, Li$, among others), has been widely studied for its high ionic conductivity above 420 K. In the KI-AgI system, the silver ion (Ag^+ , 0.126 nm ionic radius) is substituted by the potassium ion (K^+ , 1.33 nm ionic radius), which modifies the crystal structure of the AgI solid electrolyte and, therefore, the electrostatic configuration of the system. The phase transition of this superionic system has been studied using a phenomenological model based on the free energy density as a function of the defect concentration at equilibrium and on the random variable theory represented by p or the probability that the carrier participates in the conduction. With a parallel plate geometry and the configuration of two Ag|sample|Ag electrodes, electrical measurements were carried out using the impedance spectroscopy technique. The X-ray diffraction technique was used to demonstrate that the system is a mixture of two phases, one being γ/β -AgI and the other being KI. In the proposed model, we have four fitting parameters: Γ , or the frequency ratio between interstitial ions and phonons; x , or the fraction between the energy to promote an ion to an interstitial position and the attractive interaction energy of the Frenkel pair. The abrupt jump in ionic conductivity at 420 K and the corresponding behavior in the temperature range from 350 K to 460 K were fitted for three cooling runs.

Keywords: Silver iodide, Potassium iodide, Solid electrolyte, Ionic conductivity, Phase transition, Phenomenological model, Frenkel pair, Carrier density, Random variable, Orden parameter

1. Introducción

La transición de fases en los conductores superiónicos basados en AgI a una determinada temperatura denominada de transición o T_p , se atribuye al alto grado de desorden en la subred de los iones de la plata mientras que la subred de iones de yodo permanece

esencialmente ordenada Sunandana (2016). Las características de estas transiciones son: un aumento bastante pronunciado en la conductividad iónica, el típico calor latente presente en una transición de primer orden y un cambio en la simetría de la red Agrawal y Gupta (1999). El parámetro de orden se relaciona con la densidad de portadores.

Como ejemplo de conductores superiónicos está el fluoruro de lutecio (LuF_3) el cual tiene una temperatura de transición en $T_t = 1163$ K, el pentayoduro de plata y rubidio (RbAg_4I_5) en $T_t = 122$ K, el yoduro de plata AgI en $T_t = 420$ K. El AgI es un electrólito cuya conductividad iónica de 1.3 S/cm Funke (1976) en T_t y una energía de activación de 0.5 eV. Este sistema presenta tres fases: una llamada γ -AgI, con una estructura tipo blenda de zinc, la otra fase denominada β -AgI, estructura tipo wurtzita y la tercera conocida como la α -AgI o fase superiónica, con un empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo de aniones. Las dos primeras fases no son electrolitos sólidos y la superiónica posee propiedades de electrolito sólido Binner, et al. (2006); Chandra (2014).

Los electrolitos sólidos permiten mejorar las propiedades de los nuevos tipos de baterías, con una vida más útil, en el funcionamiento en un amplio rango de temperaturas Chandra (1981); Maier (1996).

Algunos modelos teóricos se han propuesto para tratar de explicar el salto abrupto de la conductividad en T_t y de su comportamiento desde temperaturas por debajo y hasta T_t Rice y Roth (1972). Entre los modelos se tiene el método de la probabilidad de trayectoria para unificar tres tipos diferentes de interacciones entre el ordenamiento y la conductividad iónica Sato y Kikuchi (1977), la formación de clústeres y la fuerte interacción entre los iones en movimiento y los clústeres Sunandana y Kumar (2016), las migraciones concertadas de múltiples iones con baja barrera energética He, Zhu y Mo (2017). El mecanismo más aceptado para el comportamiento de los compuestos de la familia del AgI tipo Arrhenius es por salto Ashby y Jones (2019), Babanly, et al. (2012).

2. Materiales y métodos

Utilizando el método convencional de reacción en estado sólido, se preparó el sistema KI-AgI. Las mediciones eléctricas se realizaron mediante espectroscopia de impedancia (IS) colocando las muestras en una geometría de placas paralelas y utilizando la configuración de dos electrodos Ag|muestra|Ag Correa (2000).

Los patrones de difracción de rayos X mostraron que el sistema tenía una mezcla de dos fases, una γ/β -AgI y la otra KI. El análisis térmico también confirmó la transición al estado superiónico con presencia de una histéresis en los sucesivos barridos de enfriamiento y calentamiento. Las medidas se hicieron en un Hewlett-Packard 4174 LCR meter, controlado por un PC. Las medidas de conductividad fueron el rango de temperatura entre 350 K y 450 K en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se midió la resistencia R en bloque la cual es proporcional a la conductividad iónica dc.

2.1. Aspectos teóricos y modelos fenomenológicos

Al sustituir el ion de plata en el AgI por el ion de potasio, la estructura cristalina del yoduro de plata se modifica y deforma la red. El ion alcalino apantalla la interacción eléctrica entre los Ag^+ (iones móviles) y los I^- (iones fijos) en la red del AgI, modificando la movilidad de iones de plata a través de los tetraedros del AgI correa (2000). La subred de los Ag^+ exhibe un desorden cuando se incrementa la temperatura, en otras palabras, se forman los pares de Frenkel contribuyendo a la conductividad iónica como:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N q_i n_i(T) \mu_i(T) \quad (1)$$

Donde q_i es la carga del ion i , es el número de iones del tipo i por unidad de volumen y μ_i es la movilidad del ion i . La suma corre sobre los N diferentes iones i . En nuestro caso, se tiene un solo tipo de ion, por tanto n_i será la fracción de cationes en sitios

intersticiales. Para simplificar el modelo, tanto n_i como μ_i no dependen de la temperatura T .

Modelos fenomenológicos Huberman (1974); Rice, Strässler y Toombs (1974); Eckold, et al. (1975); Welch y Dienes (1977); O'Reilly (1978); Boyce y Huberman (1979); Arntson y Langley (1982); Hainovsky Hainovsky y Maier (1995) se han propuesto para explicar la transición superiónica y se basan en la interacción entre los defectos puntuales. Utilizando el método variacional Oden y Reddy (1983), se asume una densidad de energía libre de prueba \mathcal{F} con ciertos parámetros de ajuste.

La energía libre de prueba propuesta por Huberman Huberman (1974) considera un cristal iónico compuesto por osciladores armónicos en tres dimensiones donde el estado fundamental es un cristal perfecto, sin embargo, al incrementarse la temperatura, los pares de Frenkel contribuyen a la conductividad iónica. La densidad de energía libre de prueba propuesta es:

$$\mathcal{F}[n_i] = \mathcal{F}_0 + U_1 n_i - U_2 n_i^2 - 2k_B T \left(n_i \ln [n_i] + (1 - n_i) \ln [1 - n_i] + \frac{3}{2} n_i \ln [\Gamma] \right) \quad (2)$$

Donde \mathcal{F}_0 corresponde a la energía libre del estado fundamental (cristal sin defectos), siendo n_i el parámetro variacional y se interpreta como la densidad de portadores. U_1 y U_2 son las energías para promover un ion a un sitio intersticial (formación de un par de Frenkel) y la interacción atractiva de respectivo par. El término siguiente corresponde al aporte de la entropía configuracional y el último término es la contribución de la entropía vibracional $\Gamma = (\omega_1 / \omega_2)^{1/3}$, donde ω_1 es la frecuencia de un fonón intersticial localizado y ω_2 la frecuencia a de la red.

Minimizando la ecuación (2) y evaluando en $n_i = n$ se llega a la ecuación trascendental:

$$n = \frac{1}{1 + \Gamma^{1.5} \exp\left(\frac{\tau}{2} \left\{1 - \frac{2n}{x}\right\}\right)} \quad (3)$$

Donde los parámetros $\tau \equiv U_1/k_B T$ y $x \equiv U_1/U_2$ son adimensionales. La ecuación (3) sido utilizada para ajustar el salto abrupto de la conductividad iónica en diferentes sistemas 0.1NaI-0.9AgI Peña, Vargas y Correa (2004), $_{(1-x)}\text{CsHSeO}_4-x(\text{KHSeO}_4)$ Montaña et al. (2011) y NaI-AgI Lozano et al. (2008).

Para ajustar el comportamiento del logaritmo de la conductividad como función del inverso de T , se propuso modificar la ecuación (2) contemplando la posibilidad que n_i sea una variable aleatoria con una función de distribución de probabilidad tipo $P() = p + ()$, siendo p la probabilidad defectos que se han eliminados y (1) los defectos presentes Burbano et al. (2009); Burbano, et al. (2009a); Sustituyendo n_i por) en la ecuación (2), ésta se reescribe como

$$\mathcal{F}(\eta_i) = \mathcal{F}_0 + U_1 (p\eta_i) - U_2 (p\eta_i)^2 - 2k_B T \left\{ (p\eta_i) \ln (p\eta_i) + (1 - (p\eta_i)) \ln (1 - (p\eta_i)) + 1.5 (p\eta_i) \ln (\Gamma) \right\} \quad (4)$$

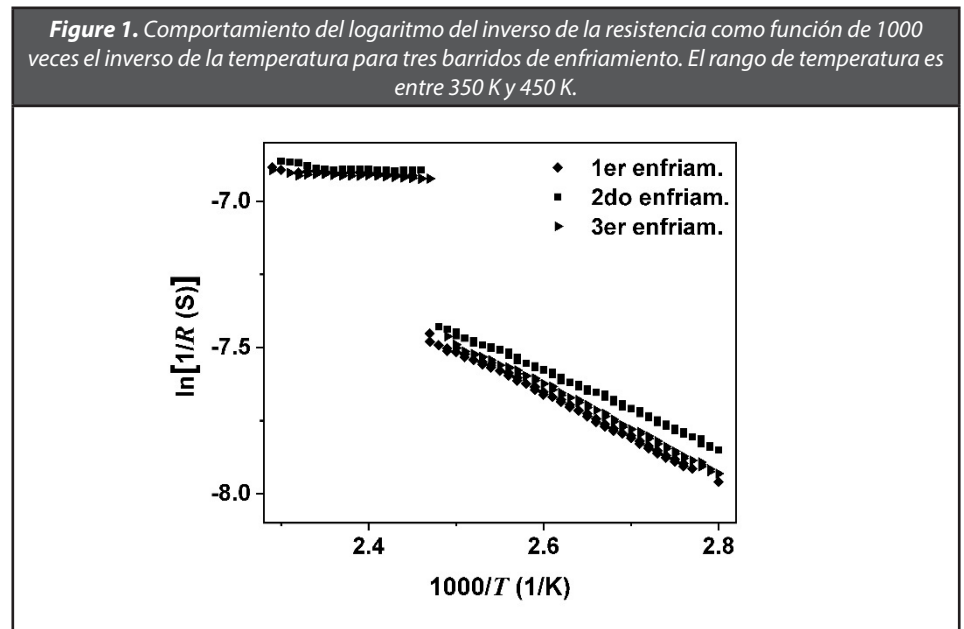
y la ecuación trascendental se modifica a

$$n = \frac{1}{p \left\{ 1 + \Gamma^{1.5} \exp\left(\frac{\tau}{2} \left\{1 - \frac{2(pn)}{x}\right\}\right)\right\}} \quad (5)$$

Teniendo 3 parámetros de ajuste: Γ , x y p . La ecuación (5) ajustó el comportamiento de unos materiales basados en AgI Burbano et al. (2009) y la nanocomposita $(\text{AgI})(1-x)-(\text{Al}_2\text{O}_3)x$ Peña, Correa y Suescún-Días (2022).

3. Resultados y discusiones

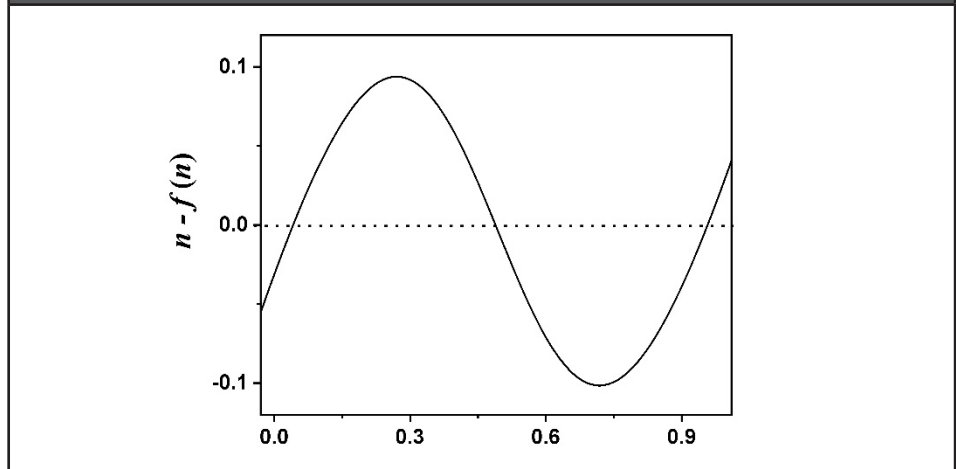
La figura 1 muestra las tres sucesivas corridas para el superiónico KI-AgI en el proceso de enfriamiento, donde se observa un comportamiento típico de Arrhenius del logaritmo del inverso de la resistencia como función de 1000 veces el inverso de la temperatura. El rango de temperatura es entre 350 K y 450 K.



Este comportamiento es muy similar de otros electrolitos sólidos basados en AgI en los que la AgI es una fase segregada Peña, Vargas, Correa (2004). Para las tres corridas de enfriamiento, se observa casi el mismo comportamiento donde se exhibe el salto brusco del inverso de la resistencia a la temperatura de transición de 430 K, siendo una transición de fases de primer orden por el calor latente presente.

La figura 2 exhibe tres diferentes raíces de la ecuación trascendental (5) con $p = 1$. Las raíces separan tres regiones que servirán de valores iniciales para las soluciones numéricas, con la condición que minimicen la energía libre de prueba (4); el lado derecho de (5) se denota como $f(n)$.

Figure 2. Gráfico de la ecuación (5) con $p = 1$, como función de n , donde se muestra tres diferentes raíces. La expresión $f(n)$ es el lado derecho de la ecuación (5).

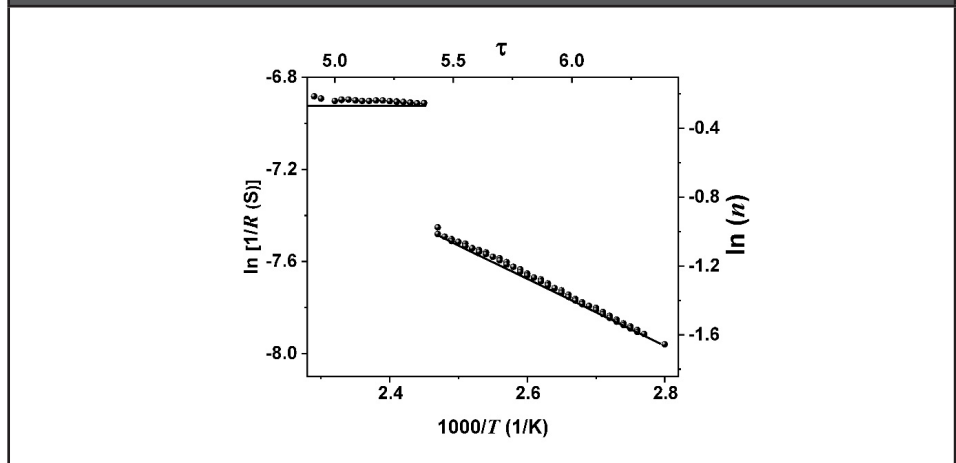


La figura 3 ilustra el ajuste al comportamiento del $\ln(1/R)$ en función de $1000/T$, donde R es la resistencia eléctrica, medida a la temperatura T , la cual se expresa como:

$$R(T) = R_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (6)$$

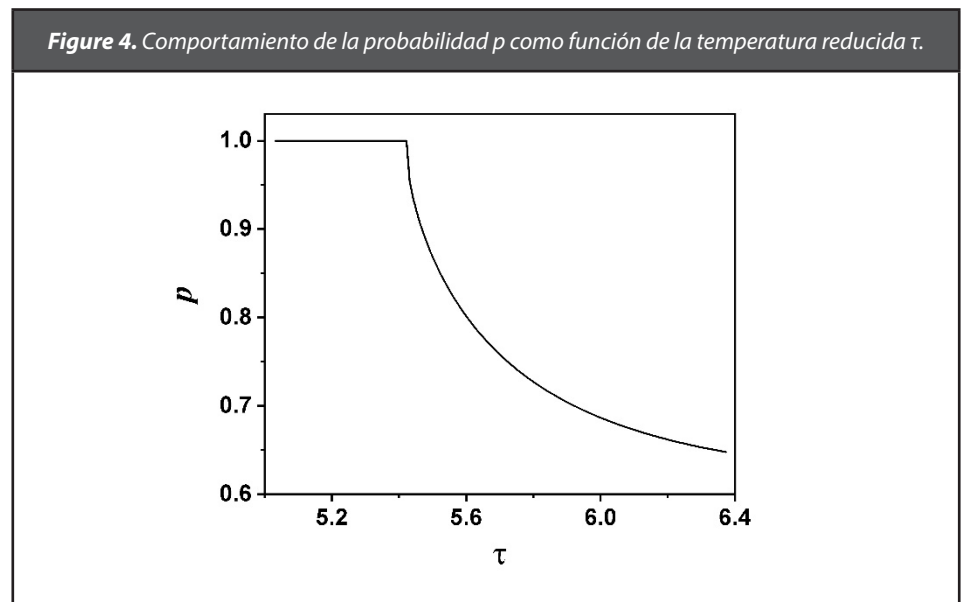
Donde E_a es la energía de activación, k_B es la constante de Boltzmann. Recordemos que $1/R \propto \sigma$ y por la ecuación (1) $\sigma \propto n$.

Figure 3. Ajuste del comportamiento de la conductividad iónica en función de T y del salto abrupto en $T = 343$ K del sistema KI-Agl, para una de las corridas de enfriamiento.



Se observa en la figura 3 el buen ajuste y el respectivo salto abrupto de la conductividad (o inverso de la resistencia), sin embargo, para valores $T > T_t$ el modelo no ajusta este comportamiento (ligera tendencia de incrementación en la conductividad) y la explicación está en el mecanismo por saltos implícito en el modelo el cual no aplica a la fase superiónica, por tanto, la conductividad será constante para $T > T_t$.

En el ajuste para $T < T_t$, el modelo tuvo en cuenta que el parámetro p tiene una dependencia con la temperatura. El comportamiento de p en función de la temperatura reducida τ (proporcional a la temperatura T) se observa en la figura 4.



4. Conclusiones

La conductividad del sistema KI–AgI estudiado en el rango de temperatura de 350 K a 450 K y el salto abrupto a la temperatura de transición de 430 K fueron simulados por un modelo fenomenológico de tres parámetros de ajuste: el primero relaciona las energías de activación U_1 , que promueve que un ion de plata salte a un sitio intersticial y la de interacción electrostática atractiva del par de interacción U_2 ($U_2 \equiv U_1/x$), el segundo relaciona las frecuencias de

un fonón intersticial localizado ω_1 y de la red ω_2 [$\Gamma = (\omega_1/\omega_2)^{1/3}$]. El último parámetro es la probabilidad de defectos que se han eliminados p .

El modelo predice que hay un valor límite para p , denominado p_c , y está en el rango $p_c < p < 1$, en otras palabras, hay una raíz física para la energía libre de prueba, contrarrestando con el modelo original (de Huberman o $p = 1$).

Referencias

- Agrawal, R. and Gupta, R. (1999). Review Superionic solids: composite electrolyte phase –an overview. *J. Mat. Scie.*, 34, 1131–1162. doi: 10.1023/A:1004598902146
- Arntson, K. S. and Langley M. B. (1982). A Phenomenological Theory for Hysteresis in the Ionic Conductivity of Solid Electrolytes. *phys. stat. sol. (a)* 69, 185–192. doi: 10.1002/pssa.2210690117
- Ashby, M. F. and Jones, D. R. H. (2019). *Kinetic Theory of Diffusion, Engineering Materials. An Introduction to Properties, Applications, and Design.* Amsterdam, Elsevier Ltd.
- Babanly, M. B.; Mashadieva, L. F.; Aliev, Z. S.; Shevelkov, A. V. and Yusibov, Y. A. (2012). Phase diagram and thermodynamic properties of compounds of the AgI–Tl–I system. *J. Alloys Comp.*, 524, 38–45. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.02.051
- Binner, J. G.; Dimitrakis, G.; Price, D. and Vaidhyanathan, B. (2006). Hysteresis in the β – α phase transition in silver iodide. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 84, 409–412. doi: 10.1007/s10973-005-7154-1
- Boyce, J. B. and Huberman, B. A. (1979). Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics. *Phys. Rep.*, 51(4), 189–265. doi: 10.1016/0370-1573(79)90067-X
- Burbano, J. C.; Vargas, R. A.; Peña Lara, D.; Lozano, C. A. and Correa, H. (2009). Defect interaction and solid electrolyte transition in AgI-based materials. *Sol. Stat. Ionics*, 180, 1553–1557. doi: 10.1016/j.ssi.2009.10.016
- Burbano, J. C.; Peña Lara, D.; Correa, H. and Vargas, R. A. (2009a). Lattice defects model and fast-ion transport in solid electrolytes. *Suplem. Rev. Latinoamer. Metal. Mat.*, S1 4, 1609–1612. <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=1bad7f8f060758cd7ef4dd17cee919a-2b6e9b57b>

- Chandra, S. (1981). *Superionics Solids*. Amsterdam: North-Holland.
- Chandra, A. (2014). Ion conduction in crystalline superionic solids and its applications. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 66, 30905 (21 pp). doi: 10.1051/epjap/2014130569
- Correa, H. (2000). Tesis de Maestría, Universidad del Valle.
- Eckold, G.; Funke, K.; Kalus, J. and Lechner, R. E. (1975). Cation motion in α -silver iodide. *Phys. Lett. A*, 55(2), 125–126. doi: 10.1016/0375-9601(75)90152-8
- Funke, K (1976). AgI-type solid electrolytes. *Prog. Solid State Chem.*, 11, 345–402. doi: 10.1016/0079-6786(76)90001-7
- Hainovsky, H. and Maier, J. (1995). Simple phenomenological approach to premelting and sublattice melting in Frenkel disordered ionic crystals. *Phys. Rev. B*, 51, 15789–15797. doi: 10.1103/PhysRevB.51.15789
- He, X.; Zhu, Y. and Mo, Y. (2017). Origin of Fast ion Diffusion in Superionic Conductors. *Nat. Commun.*, 8, 15893. doi: 10.1038/ncomms15893
- Huberman, A. (1974). Cooperative Phenomena in Solid Electrolytes. *Phys. Rev. Lett.*, 32, 1000–1002. doi: 10.1103/PhysRevLett.32.1000
- Kumar, P. S.; Kini, N. S.; Umarji, A. M. and Sunandana, C. S. (2000). Disorder, phonons and superionic conductivity in silver iodide. *Solid State Ionics*, october, 121–124. doi: 10.1142/9789812791979_0016
- Lozano Z., C. A.; Correa, H.; Peña Lara, D. and Vargas, R. A. (2008). Superionic transition of the NaI-AgI system. *phys. stat. sol. (b)* 245, 2791–2793. doi: 10.1002/pssb.200844134
- Maier, J. (1996). Crystalline solid electrolytes and defect chemistry: Some novel thermodynamic and kinetic results. *Solid State Ionics*, 86–88, 55–67. doi: 10.1016/0167-2738(96)00091-4
- Montaño, C. J.; Burbano, J. C.; Peña Lara, D.; Diosa, J. E. and Vargas, R. A. (2011). Proton conduction in the binary system $(1-x)\text{CsHSeO}_4-\text{KHSeO}_4$ studied with a free-energy model. *Phase Trans.*, 84, 916–923. doi: 10.1080/01411594.2011.560776
- Oden, J. T. and Reddy, J. N. (1983). *Variational Methods in Theoretical Mechanics*, Berlin, Springer-Verlag.
- O'Reilly, M. B. (1978). A Phenomenological Theory for Ionic Conductivity in Solid Electrolyte. *phys. status solid(a)* 48, 489–496. doi: 10.1002/pssa.2210480228
- Peña Lara, D.; Vargas, R. A. and Correa, H. (2004). Solid electrolyte transition and conductivity in 0.1NaI-0.9AgI. *Solid State Ionics*, 175, 451–453. doi: 10.1016/j.ssi.2004.03.039
- Peña Lara, D.; Correa, H. and Suescún-Díaz, D. (2022). $(\text{AgI})_{(1-x)}-(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ nanocomposite system: ionic conductivity simulations by a random variable theory. *Ionics*, 28, 2911–2917. doi: 10.1007/s11581-022-04496-5

- Rice, M. J. and Roth, W. L. (1972). Ionic transport in super ionic conductors: a theoretical model. *Solid State Chem.* 4, 294–310. doi: 10.1016/0022-4596(72)90121-1
- Rice, M.; Strässler, S. and Toombs, G. (1974). Superionic Conductors: Theory of the Phase Transition to the Cation Disordered State. *Phys. Rev. Lett.*, 32, 596–599. doi: 10.1103/PhysRevLett.32.596
- Sato, H. and Kikuchi, R. (1977). Theoretical Aspects of Diffusion and Ionic Conduction in Superionic conductors in Connection with Ordering Transitions. *Phys. Colloq.* 38, 159–164. doi: 10.1051/jphyscol:1977729
- Sunandana, C. (2016). *Introduction to solid state ionics: phenomenology and applications*. New York: CRC Press, Taylor & Francis.
- Sunandana, C. S and Kumar, P. (2004). Theoretical approaches to superionic conductivity. *Bull. Mater. Sci.* 27, 1–17. doi: 10.1007/BF02708477
- Welch, D. and Dienes, G. (1977). Phenomenological and microscopic models of sublattice disorder in ionic crystals –I Phenomenological models. *J. Phys. Chem. Solids*, 38, 311–317. doi: 10.1016/0022-3697(77)90108-1