

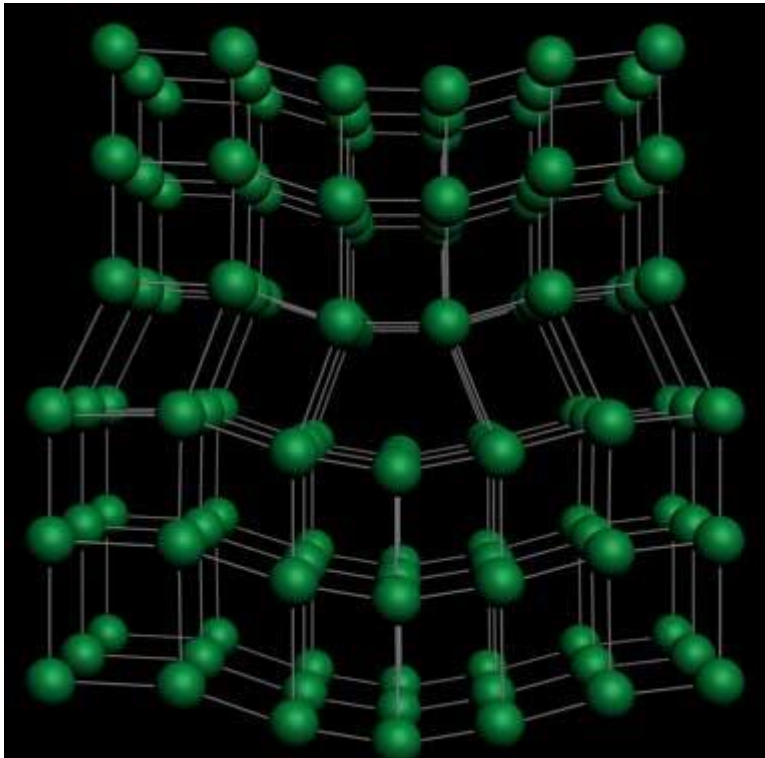
# **Termodynamika defektów sieci krystalicznej**

# Defekty sieci krystalicznej

- punktowe (wakansje, atomy międzywęzłowe, obce atomy)
- jednowymiarowe (dyslokacje krawędziowe i śrubowe)
- dwuwymiarowe (granice międzyziarnowe, powierzchnie swobodne)
- trójwymiarowe (wytrącenia obcych faz, pory)

# Defekty stabilne i niestabilne

## Dyslokacja krawędziowa



- powstanie dyslokacji zwiększa entropię kryształu (-TS)

+ naprężenie sprężyste sieci zwiększa energię kryształu

# Defekty stabilne i niestabilne

Zysk energetyczny z utworzenia dyslokacji:

zmiana energii swobodnej na jedną płaszczyznę,  
przez którą przechodzi dyslokacja:

$$G_d \approx -10^{-6} k_B T$$

po uwzględnieniu zmian kierunku linii dyslokacji  $G_d \approx -2 k_B T$

po uwzględnieniu drgań dyslokacji  $G_d \approx -5 k_B T$

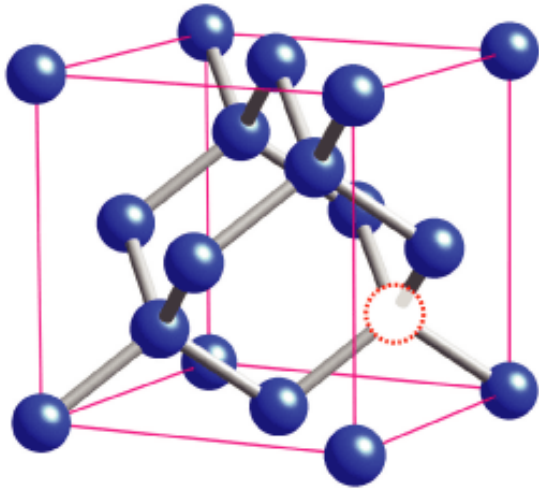
$$G_d \approx -5 k_B T = -1/8 \text{ eV}$$

energia naprężenia (na jedną płaszczyznę)  $\approx 1-10 \text{ eV}$

Dyslokacja nie może istnieć jako termodynamicznie stabilny defekt sieciowy

# Defekty stabilne i niestabilne

Defekty punktowe (np. wakansje)



$T=0K \Rightarrow TS=0 \Rightarrow G=H$  (kryształ idealny)

$T>0K \Rightarrow dG=dH-TdS$  może być ujemne

Wakansje (w przeciwieństwie do dyslokacji) mogą być stabilne termodynamicznie

# Równowagowa koncentracja wakansji

$N$ -liczba atomów,  $n$ - liczba wakansji

$$\Delta G = G - G_{id} = n\Delta H - T(\Delta S_k + n\Delta S_{osc})$$

$G$ -energia swobodna kryształu zdefektowanego,  $G_{id}$ -energia swobodna kryształu idealnego,  $\Delta H$ -entalpia tworzenia jednego pustego węzła,  $\Delta S_k$ -zmiana entropii konfiguracyjnej związanej z tworzeniem  $n$  wakansji,  $\Delta S_{osc}$ -zmiana entropii oscylacyjnej atomów sąsiadujących z jedną wakansją.

$$\Delta S_k = S_{k(def)} - S_{k(id)} = k_B \ln W_{def} - k_B \ln W_{id} = k_B \ln \frac{W_{def}}{W_{id}}$$

$S_{k(def)}$  i  $S_{k(id)}$  – entropie konfiguracyjne kryształów zdefektowanego i idealnego

$W_{def}$  i  $W_{id}$  – prawdopodobieństwa termodynamiczne dla kryształów zdefektowanego i idealnego

$W_{id}=1$  N nierozróżnialnych atomów w N węzłach może istnieć na jeden sposób

Kryształ zdefektowany: jest N atomów i n wakansji

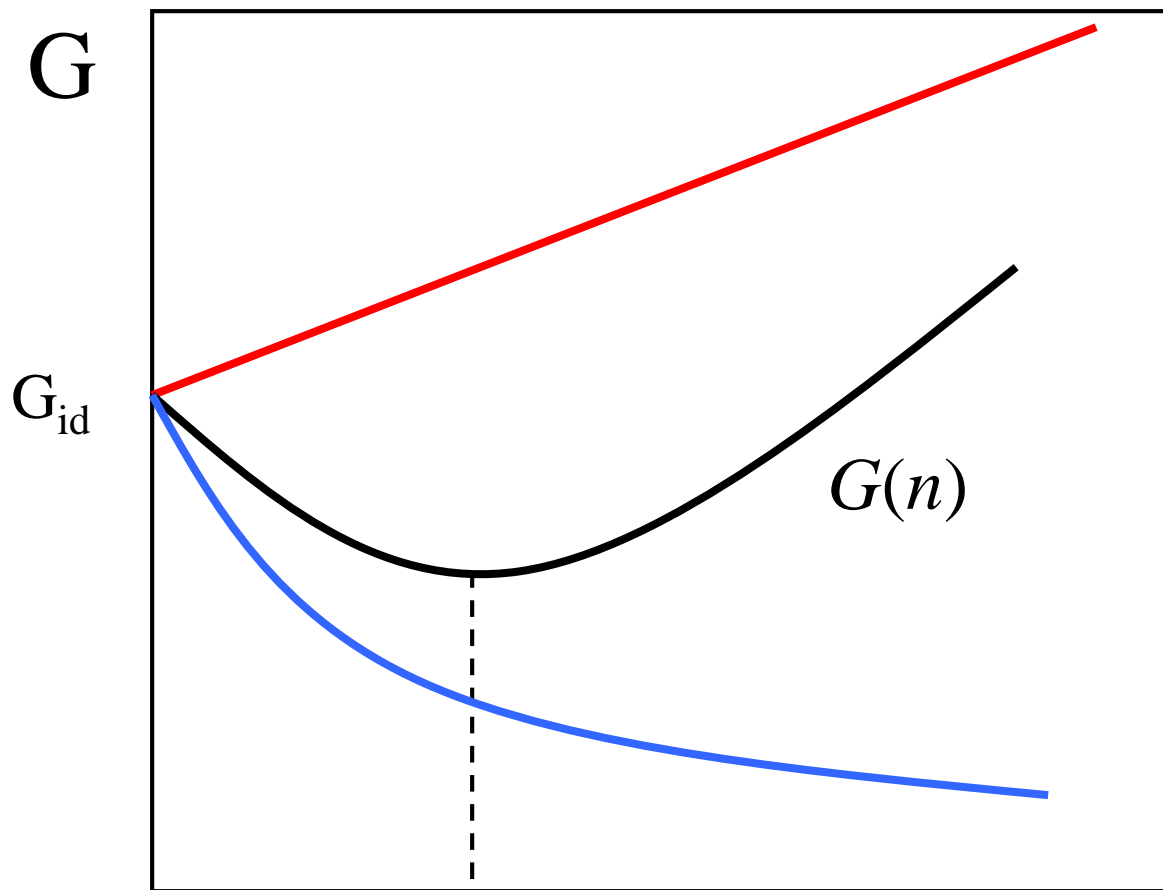
$$W_{def} = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

$$\Delta S_k = k_B \ln \frac{W_{def}}{1} = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

stosując wzór Stirlinga... :

$$\Delta S_k = -k_B \left( N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{N+n} \right)$$

$$\Delta G = \underbrace{n\Delta H - nT\Delta S_{osc}}_{\text{red}} + \underbrace{k_B T \left( N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{N+n} \right)}_{\text{blue}}$$



liczba defektów  $n$



Warunek równowagi: minimum G

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta H - T\Delta S_{osc} + k_B T \ln \frac{n}{N+n} = 0$$

$$N_v = \frac{n}{N+n} = \exp\left(\frac{\Delta S_{osc}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right)$$

czynnik entropowy      czynnik energetyczny

$N_v$  –równowagowa koncentracja wakuacji

Podobnie dla innego typu defektów: np. obcych atomów

**Kryształ zawierający domieszki jest bardziej trwały od kryształu czystego !**

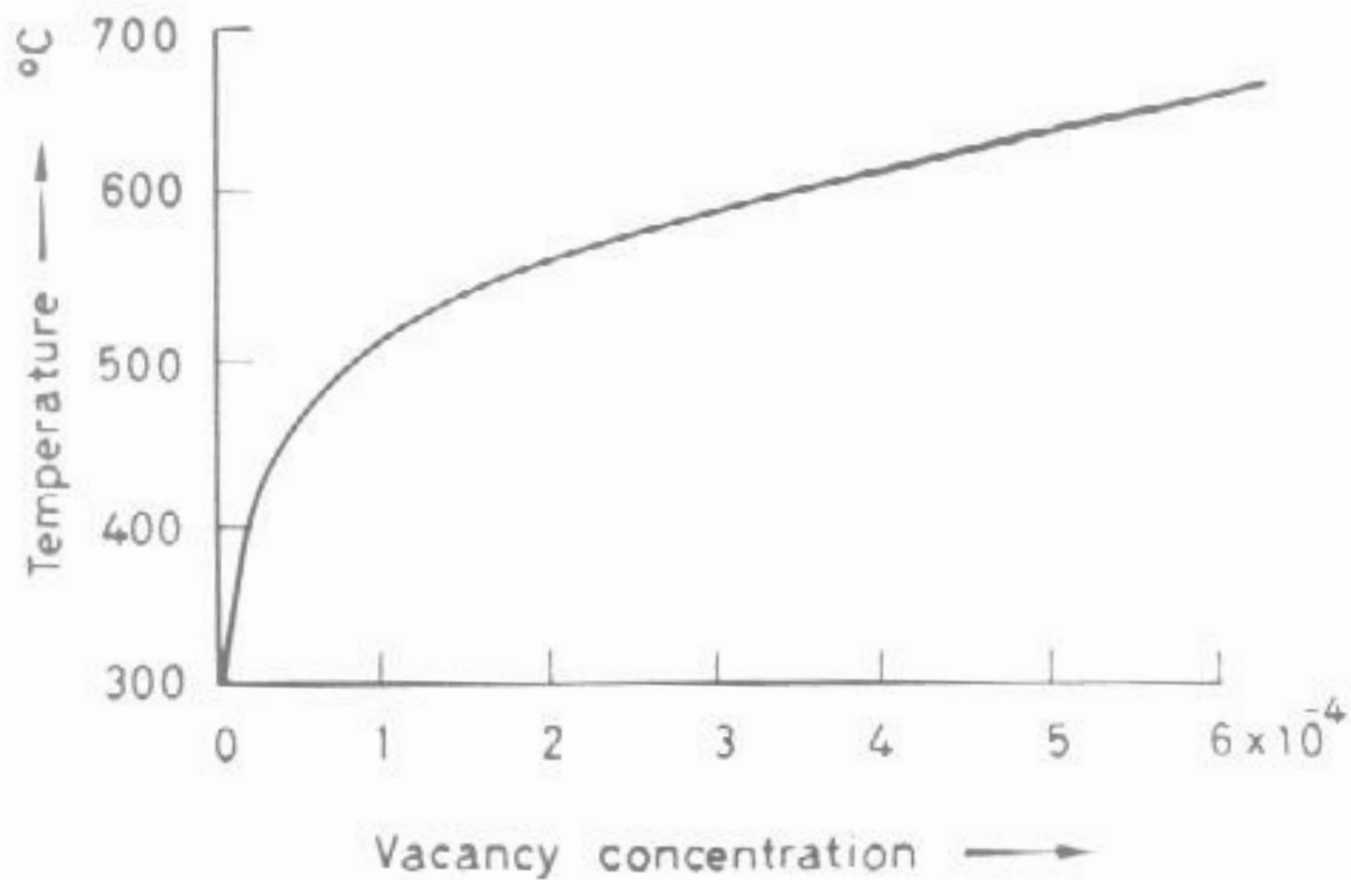


Figure 4.7 Equilibrium concentration of vacancies as a function of temperature for aluminium (after Bradshaw and Pearson, *Phil. Mag.* 1957, **2**, 570)

# Granice międzyfazowe

Energia powierzchniowa  $\sigma$  (napięcie powierzchniowe) – energia potrzebna do wytworzenia jednostkowej powierzchni rozdziału faz. Aby wytworzyć elementarną powierzchnię  $dA$  układ musi wykonać pracę:

$$dW = -\sigma dA$$

$$dU = TdS + \sigma dA$$

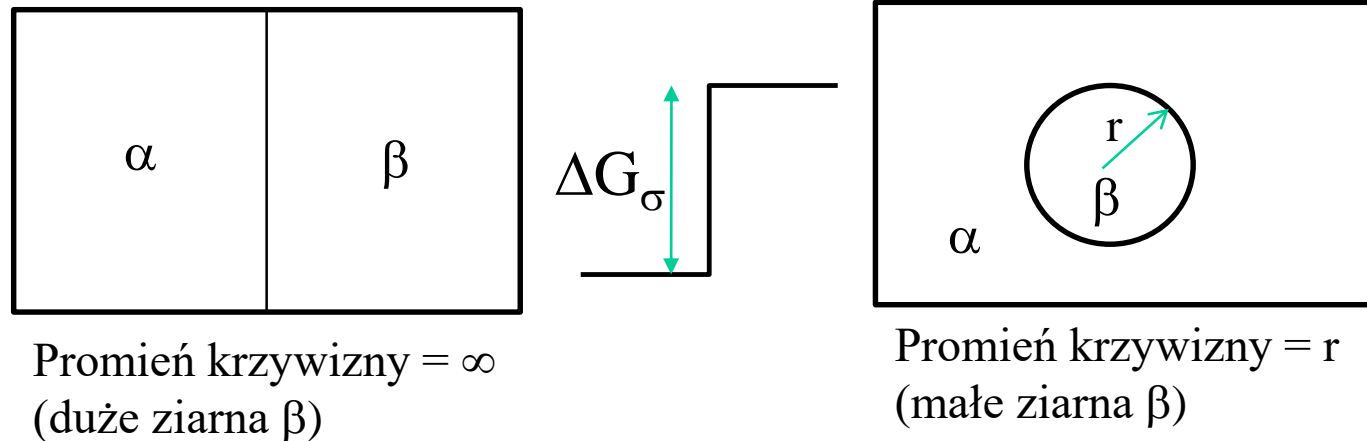
dla małych ciśnień:  $dU \approx dH = TdS + \sigma dA$

w stałej T:  $dG = dH - TdS = \sigma dA$        $\sigma = \frac{dG}{dA}$

Napięcie powierzchniowe jest równe gęstości powierzchniowej energii swobodnej

# Zjawisko Gibbsa Thomsona (efekt kapilarny)

Istnienie granic międzyfazowych o skończonym promieniu krzywizny oznacza zwiększenie energii swobodnej układu o  $\Delta G_\sigma$  na skutek dodatkowego ciśnienia wywieranego przez zakrzywioną powierzchnię. ( $G=U+pV-TS$ )



Przeniesie  $dn$  moli z fazy o dużych ziarnach do fazy o małych ziarnach powoduje zwiększenie energii swobodnej układu o  $dG$ :

$$dG = \Delta G_\sigma dn$$

$$\Delta G_{\sigma} = \sigma \frac{dA}{dn}$$

$$n = \frac{4}{3} \pi r^3 \left( \frac{1}{V} \right)$$

$$A = 4\pi r^2$$

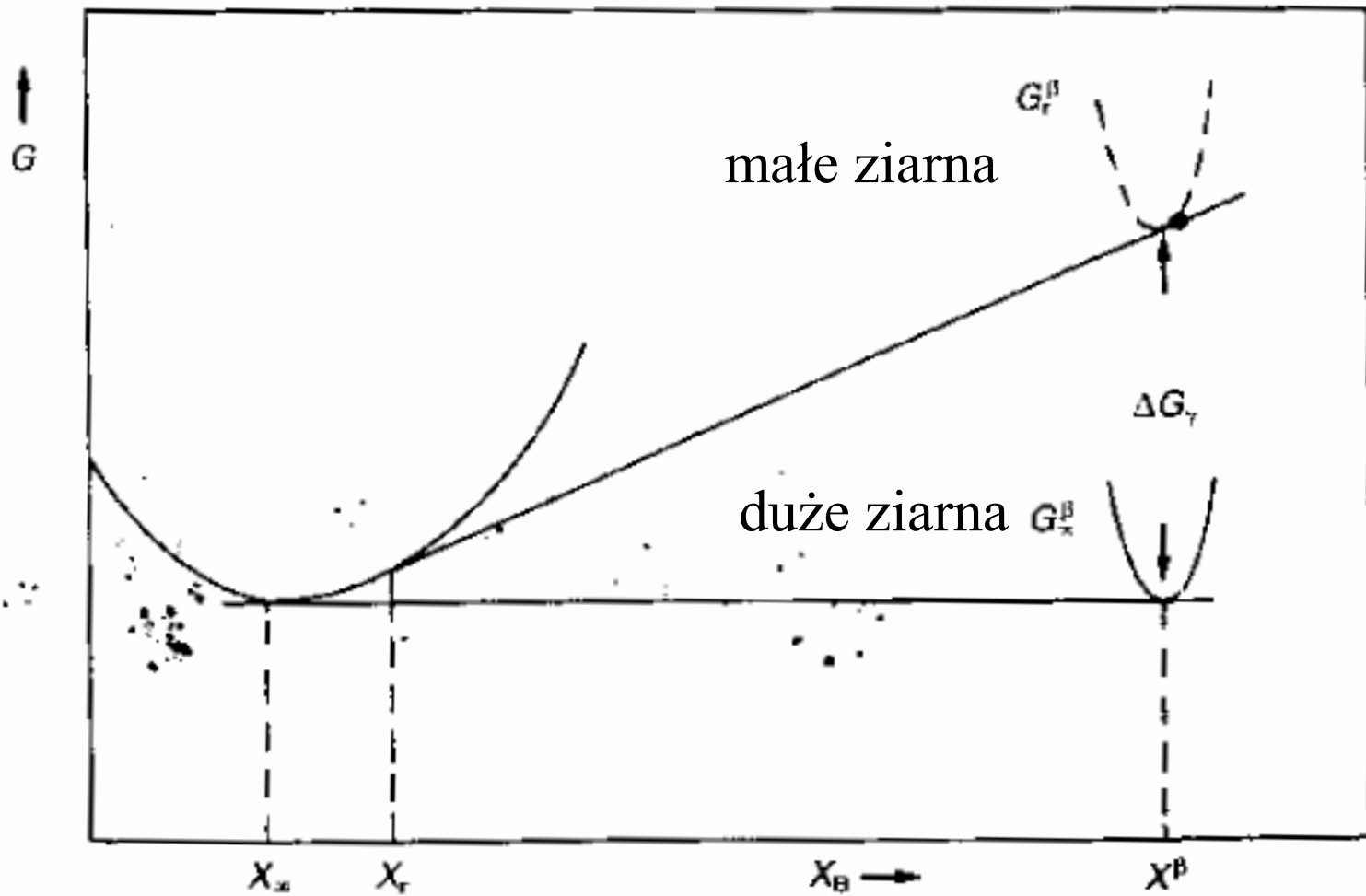
$V$  – objętość molowa

$$\frac{dA}{dn} = \frac{\frac{dA}{dr}}{\frac{dn}{dr}} = \frac{2V}{r}$$

$$\Delta G_{\sigma} = \frac{2V\sigma}{r}$$

Równanie Gibbsa Thomsona

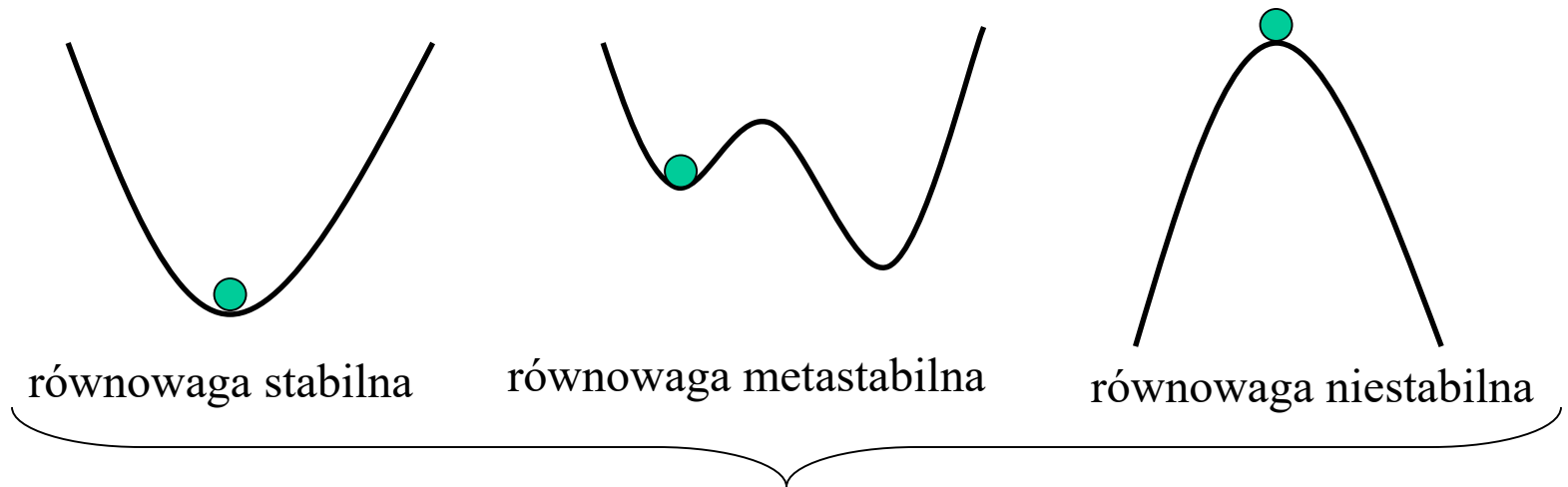
Kryształ o małych ziarnach topi się w niższej temperaturze (jest mniej stabilny) niż kryształ o dużych ziarnach



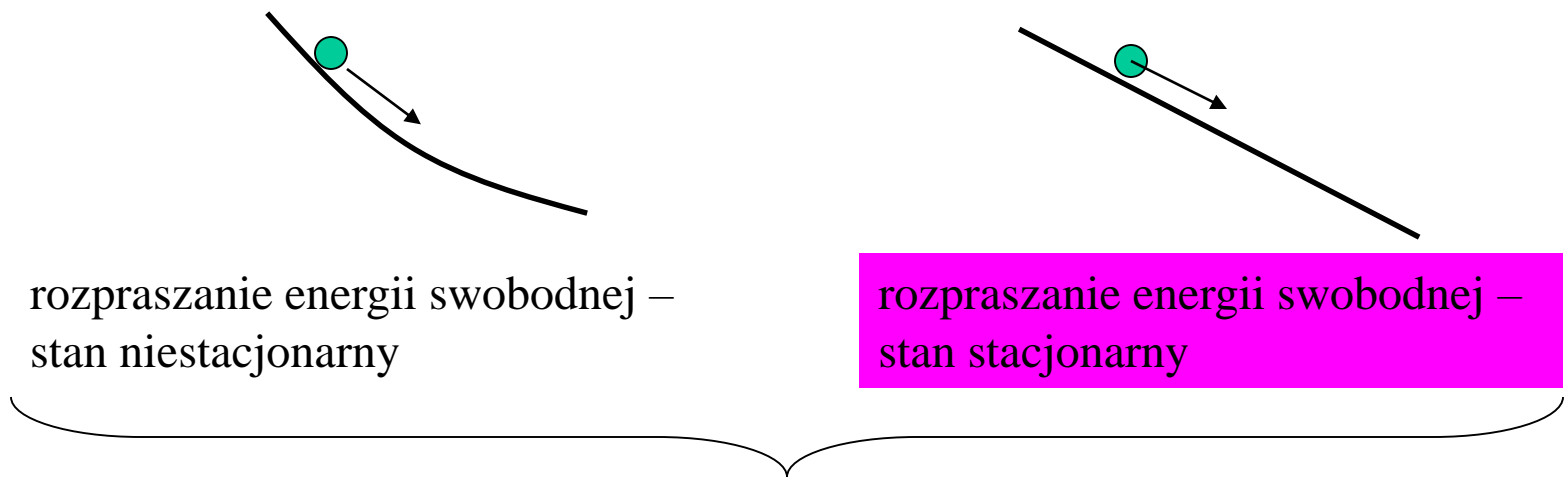
Rozmiar ziaren ma wpływ na równowagi fazowe (np. na granicę rozpuszczalności)

Termodynamika procesów  
nieodwracalnych – granice  
stosowalności termodynamiki

# Procesy nieodwracalne – stan stacjonarny



TERMODYNAMIKA



KINETYKA



# Druga zasada termodynamiki

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

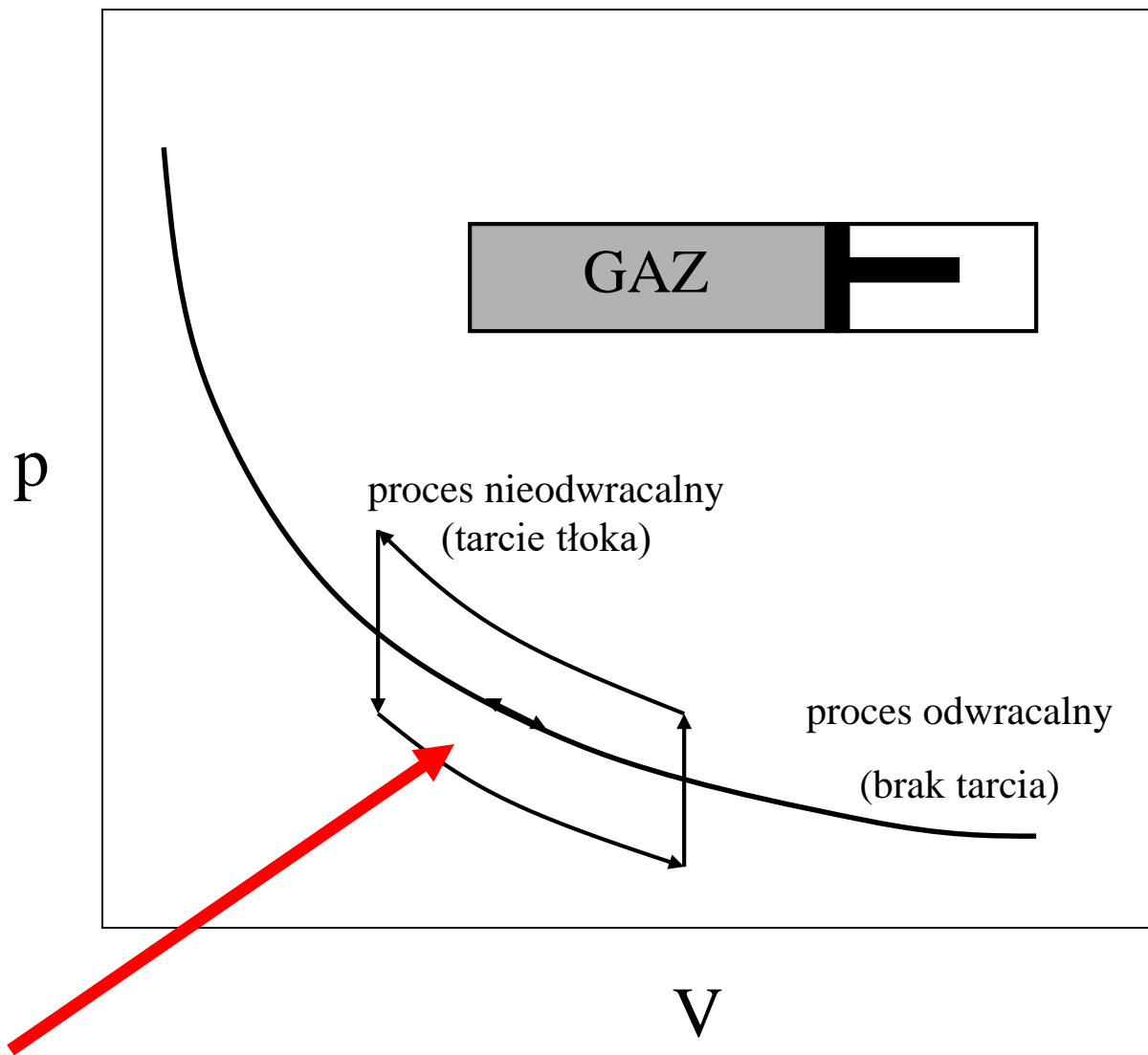
oprócz wymiany ciepła z otoczeniem w układzie wytwarzana jest entropia

„=” gdy proces jest odwracalny

„>” gdy proces jest nieodwracalny

**Procesy odwracalne** – zachodzą quasi-statycznie, tzn. przebiegają przez nieskończenie wiele, nieskończenie bliskich równowadze stanów. Proces można „odwrócić” przez nieskończenie małą zmianę warunków. Proces odwracalny to proces **izoentropowy**.

**Procesy nieodwracalne** – zachodzą w warunkach skończonego odchylenia układu od stanu równowagi. **Wszystkie** procesy rzeczywiste są nieodwracalne. W procesie nieodwracalnym zachodzi **wytwarzanie entropii** (rozpraszana jest energia swobodna).



pole = rozproszona energia swobodna

# Źródło entropii

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}$$

$\frac{\delta Q}{T} = dS_z$  efekt wymiany ciepła między układem a otoczeniem

$\frac{\delta Q'}{T} = dS_w$  entropia wytworzona w układzie

$$dS = dS_z + dS_w$$

Ponieważ  $dS \geq \frac{\delta Q}{T} = dS_z$  więc  $dS_w > 0$  dla procesów nieodwracalnych

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_z}{dt} + \frac{dS_w}{dt} \quad \frac{dS_w}{dt} = \sigma > 0$$

źródło entropii  $\sigma$  jest  
zawsze większe od zera

# Teoria Onsagera

Szybkość wytwarzania entropii jest sumą iloczynów gradientów pewnych wielkości intensywnych ( $X$ ) i zmian pewnych wielkości ekstensywnych ( $J$ ).

$$\sigma = \sum_{i=0}^n J_i X_i$$

$\sigma$  – szybkość wytwarzania entropii (źródło entropii)

$J_i$  – uogólnione przepływy termodynamiczne

$X_i$  – uogólnione siły termodynamiczne (przyczyny przemian nieodwracalnych)

## Zależność fenomenologiczna

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k$$

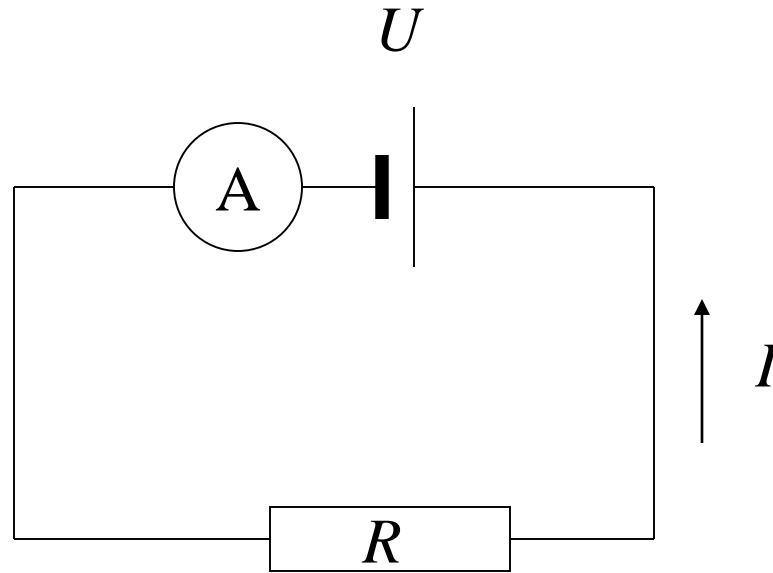
$L_{ik}$  -współczynniki fenomenologiczne

$$J(X) = \sum_0^{\infty} a_n X^n = \sum_0^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} X^n =$$
$$= \cancel{J(0)} + J'(0) \frac{X}{1!} + \cancel{J''(0) \frac{X^2}{2!}} + \dots$$

Równanie fenomenologiczne jest dobre tylko dla małych sił  $X_i$

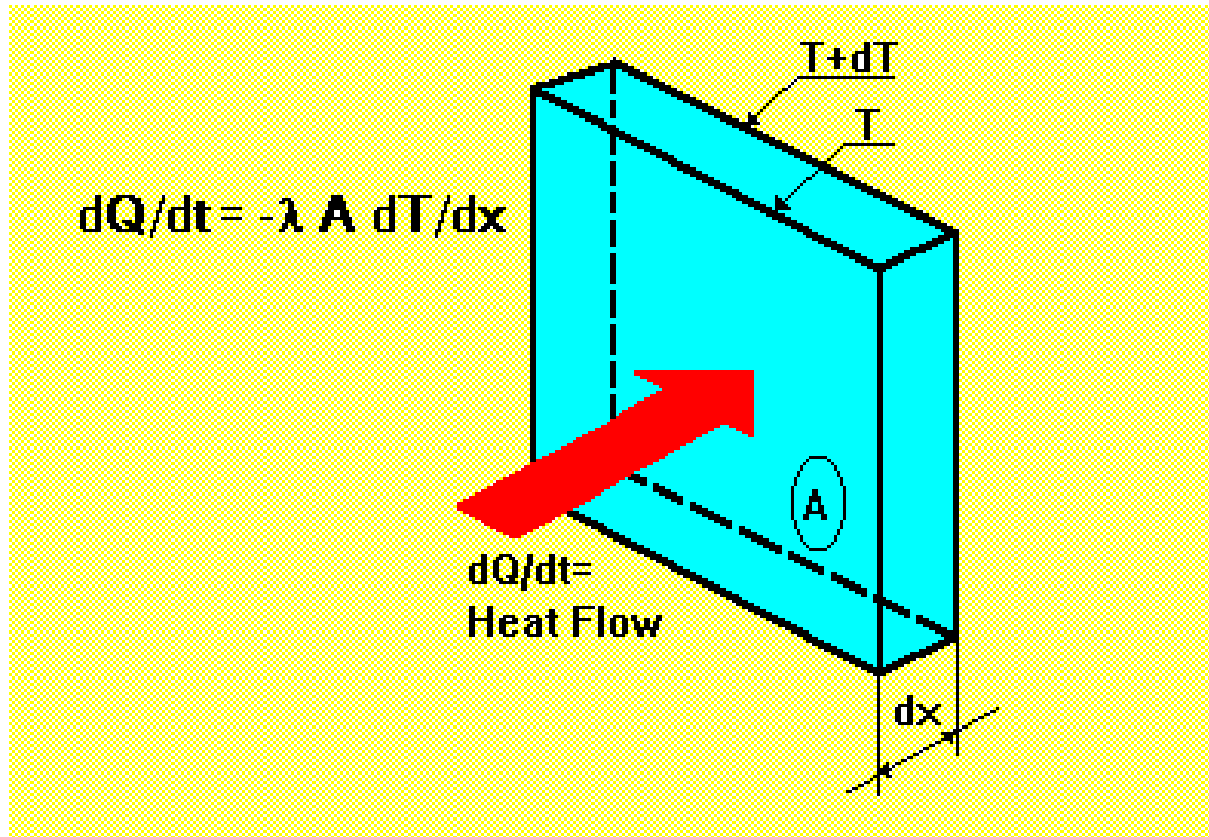
Zakres stosowalności określa się na drodze eksperymentu.

# Przykład: prawo Ohma (przepływ ładunku)

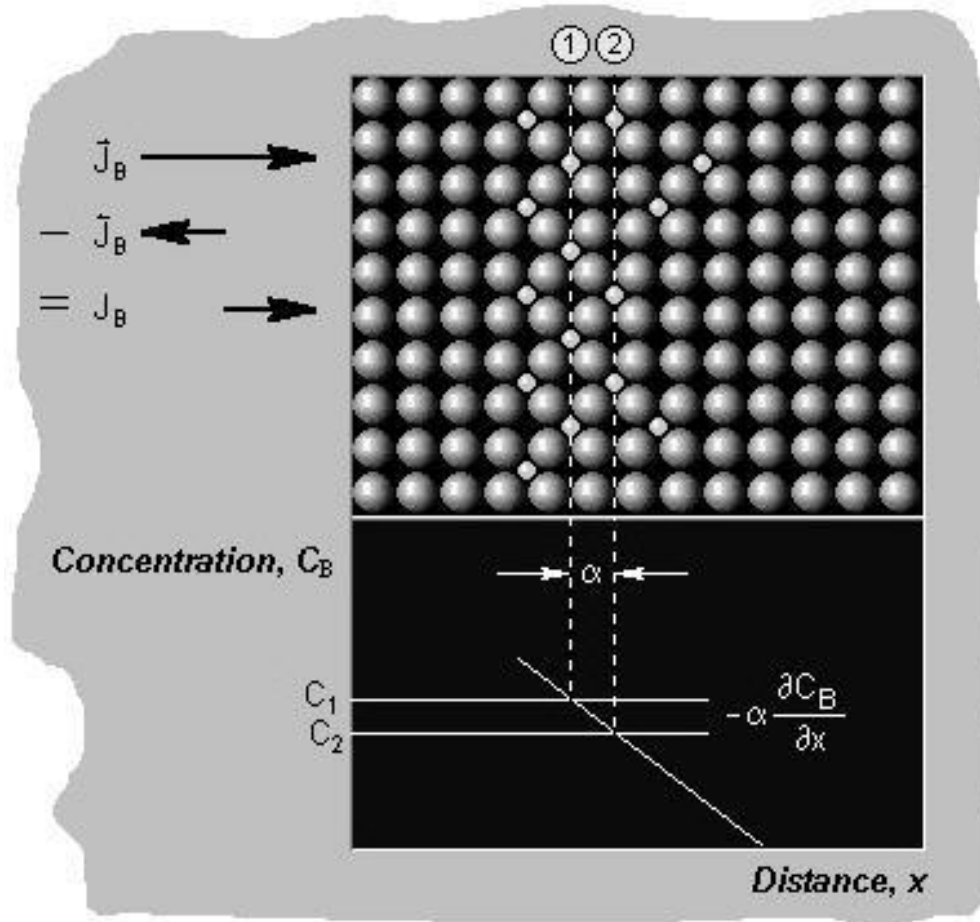


$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad I = \frac{U}{R}$$

# Przykład: prawo Fouriera (przepływ ciepła)



# Przykład: pierwsze prawo Ficka (przepływ materii)



$$J_B = -D_B \frac{dC_B}{dx}$$



# Efekty krzyżowe

$$\sigma = \sum_{i=0}^n J_i X_i$$

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k$$

$J_i$  ,  $X_i$  są skoniugowane

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 + \dots$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + \dots$$

...

Siły  $X_i$  wywołują nie tylko przepływy skoniugowane ale również przepływy wtórne –sprzężone.

$L_{ik} (k=i)$  – stałe fizyczne charakteryzujące dany materiał

$L_{ik} (k \neq i)$  – efekty krzyżowe

# Relacje przemienności –czwarta zasada termodynamiki

$n$  –sprzężonych sił i przepływów termodynamicznych  $J_i, X_i$

$n^2$  –współczynników fenomenologicznych  $L_{ij}$

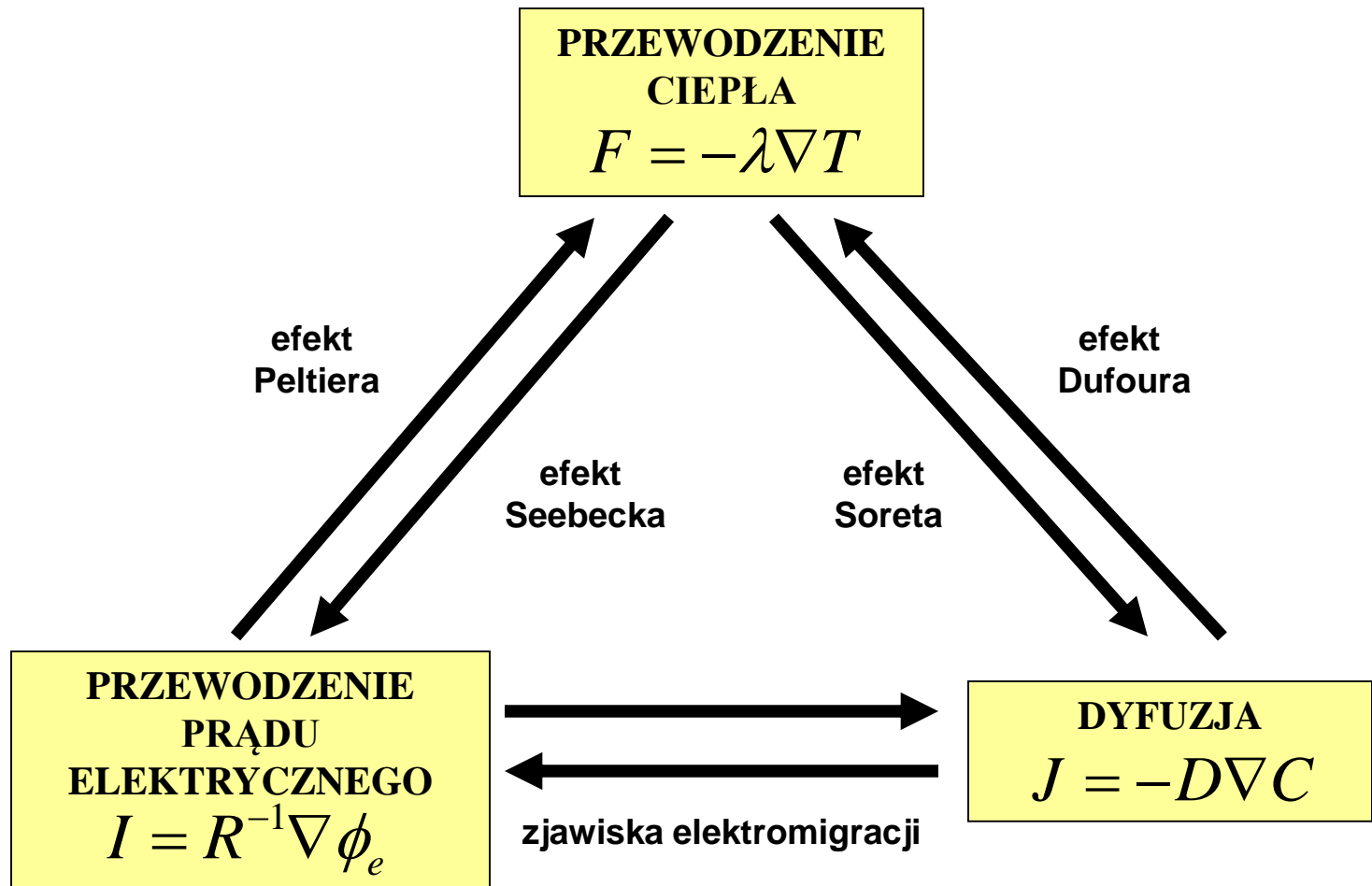
$$L_{ij} = L_{ji}$$

Macierz współczynników fenomenologicznych jest symetryczna

Wyjątek: pole magnetyczne:  $L_{ij} = -L_{ji}$

Przykładowe typy procesów nieodwracalnych podlegających relacjom Onsagera:

- przekazywanie ciepła przez przewodzenie
- przepływ ładunku (prąd elektryczny)
- dyfuzja (przepływ materii)
- przekazywanie pędu (lepkość)

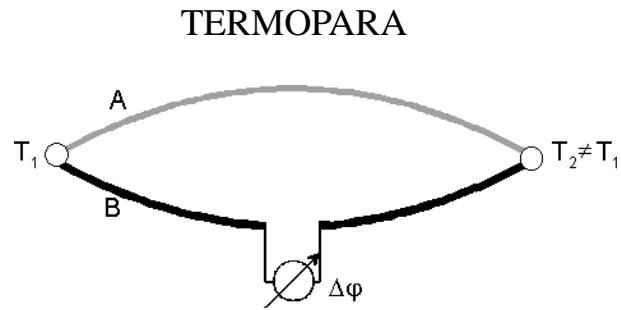
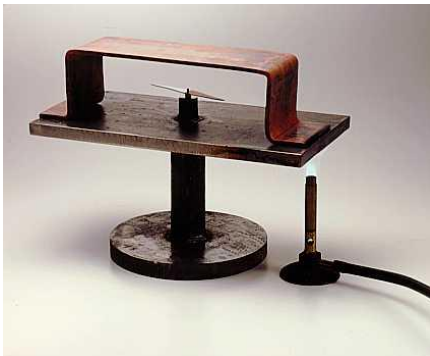


$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 + L_{13} X_3$$

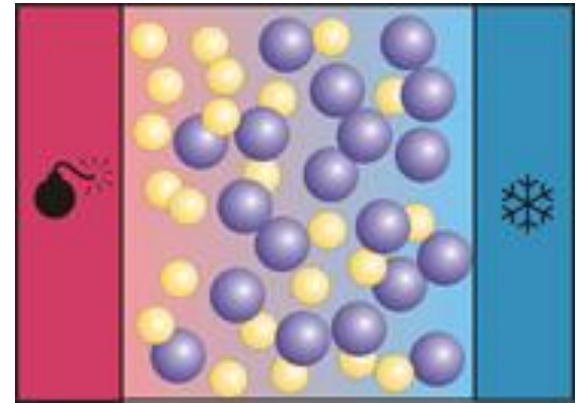
$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + L_{23} X_3$$

$$J_3 = L_{31} X_1 + L_{32} X_2 + L_{33} X_3$$

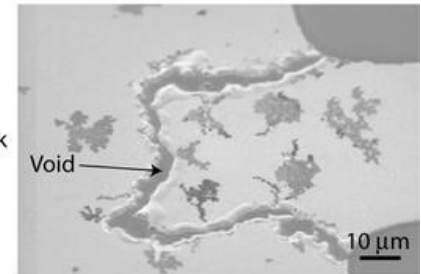
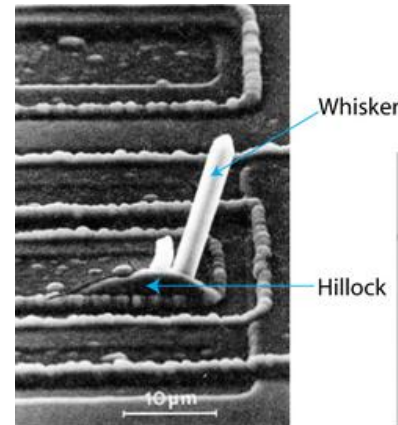
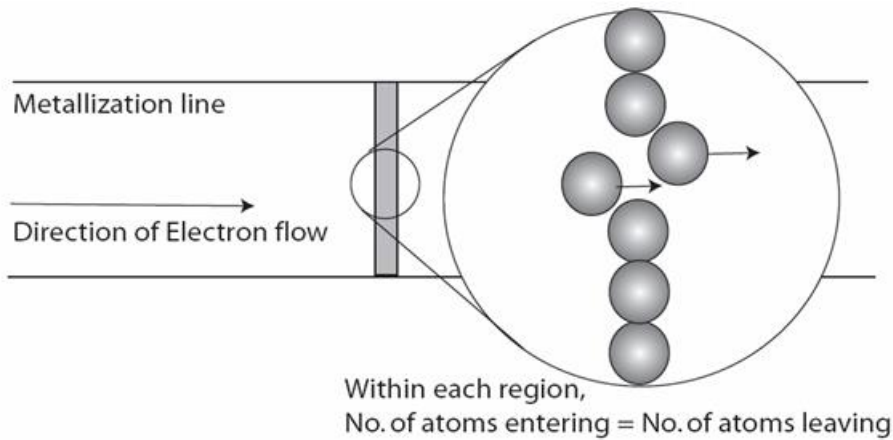
$$L_{ik} = L_{ki}$$



efekt Seebecka



efekt Soreta



elektromigracja

# Konkurencja między przepływami skoniugowanymi i sprzężonymi

Przykład:

Mogący się zmieniać gradient temperatury w układzie dwuskładnikowym

1. Gradient  $T$  wywołuje przepływ ciepła (energii)-przepływ skoniugowany- tworzenie entropii i powrót do równowagi termodynamicznej.
2. Z przepływem ciepła sprzężony jest przepływ materii (termodyfuzja -efekt Soreta) – powoduje znikanie entropii i odchodzenie od równowagi.
3. Termodyfuzja powoduje powstanie gradientu stężenia
4. Gradient stężenia obok skoniugowanego przepływu materii (dyfuzja przeciwdziałająca termodyfuzji) powoduje przepływ ciepła (efekt Dufoura) powodujący podtrzymywanie malejącego gradientu  $T$  i spowolnienie termodyfuzji.
5. Zmniejszenie przepływu materii powoduje (na skutek sprzężenia z przepływem energii) zmniejszenie przepływu energii, a superpozycja przyrostu i ubytku gradientu temperatury zmniejsza szybkość wyrównywania temperatury.
6. W miarę upływu czasu maleją gradienty temperatury i stężenia, słabną przepływy ciepła i termodyfuzja.
7. Układ osiąga **stan równowagi** ( $\sigma$  osiąga 0, energia swobodna nie jest rozpraszana)

Przykład:

Gradient temperatury utrzymywany na stałym poziomie w układzie dwuskładnikowym

1. Gradient  $T$  wywołuje przepływ ciepła (przepływ skoniugowany)
2. Z przepływem ciepła sprzężony jest przepływ termodyfuzyjny
3. Termodyfuzja powoduje powstanie narastającego gradientu stężenia
4. Gradient stężenia powoduje skoniugowany przepływu materii przeciwny do przepływu termodyfuzyjnego
5. Ponieważ gradient temperatury pozostaje stały, gradient stężenia będzie narastał do momentu, aż związany z nim przepływ dyfuzyjny zrównoważy przepływ termodyfuzyjny.
6. Od tej chwili istnieje stały gradient  $T$  i stały gradient stężenia i zerowy przepływ materii i niezmienny w czasie przepływ ciepła.
7. Układ osiąga **stan stacjonarny** (nie jest w stanie równowagi!) ( $\sigma$  osiąga minimum (a nie 0!), energia swobodna jest rozpraszana w stałym tempie)

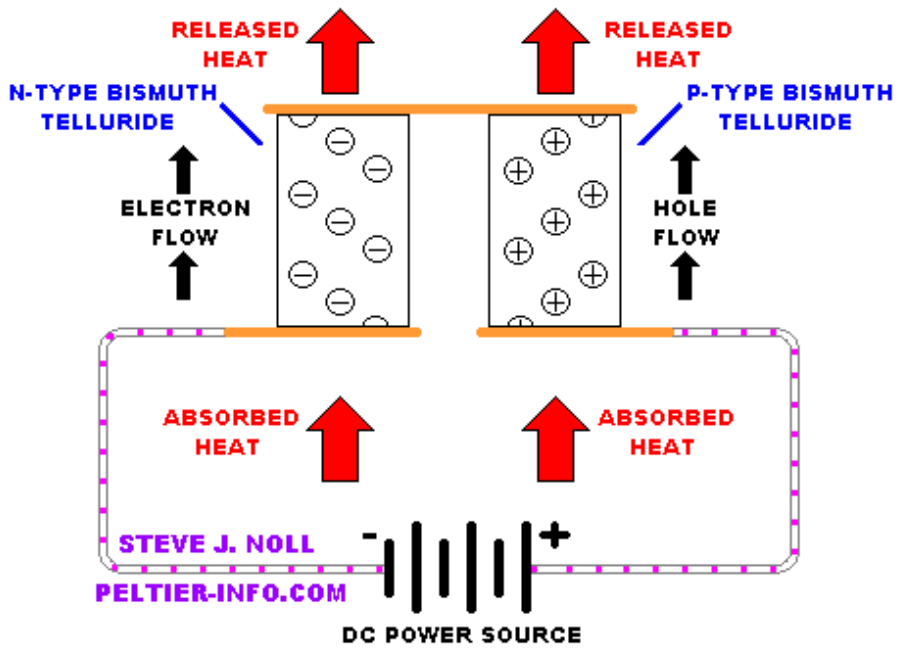
Heat it up.  
Or cool it down.



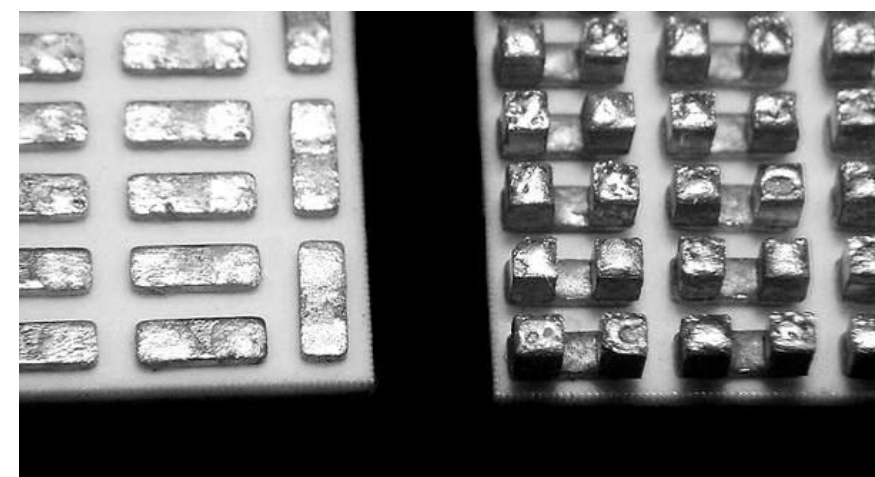
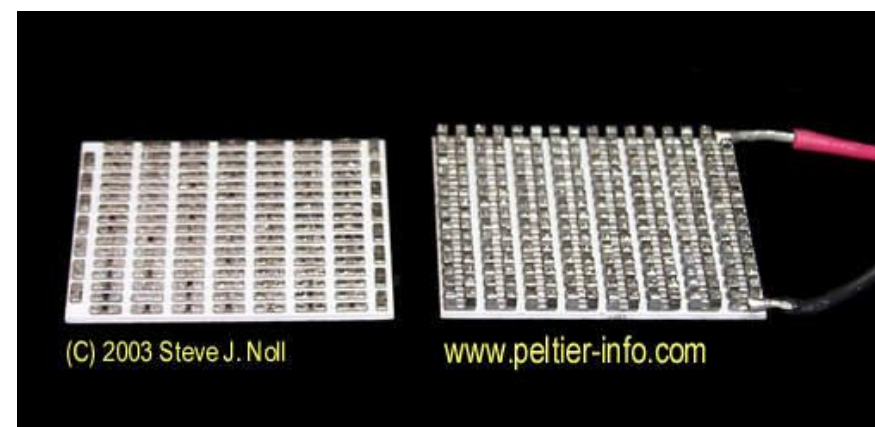
efekt Peltiera



**ONE PELTIER DEVICE "COUPLE" CONSISTS OF ONE N-TYPE AND ONE P-TYPE SEMICONDUCTOR PELLET**

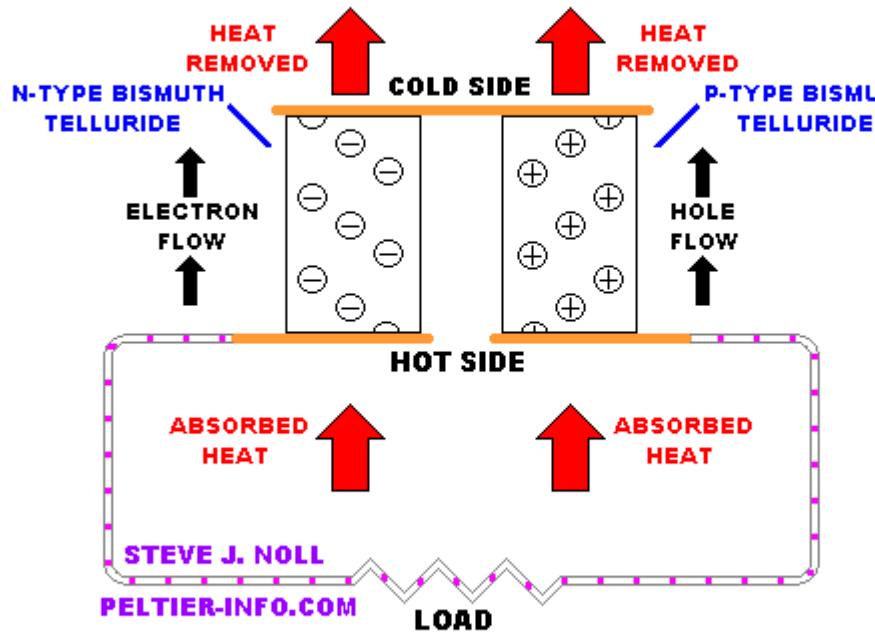


**THE CHARGE CARRIERS, NEGATIVE ELECTRONS AND POSITIVE HOLES, TRANSPORT THE HEAT.**



# Generator termoelektryczny

ONE SEEBECK DEVICE "COUPLE" CONSISTS OF ONE N-TYPE AND ONE P-TYPE SEMICONDUCTOR PELLET



THERE MUST BE A TEMPERATURE DIFFERENCE BETWEEN THE HOT AND COLD SIDES FOR POWER TO BE GENERATED

