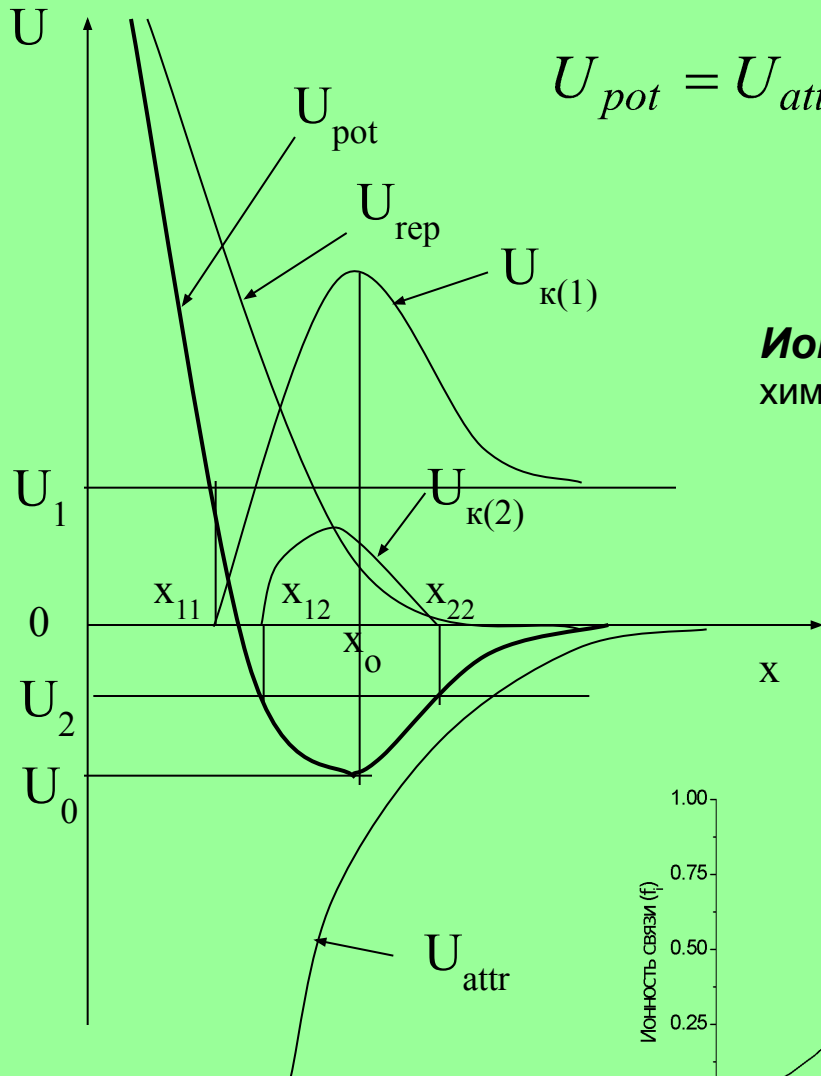


# Лекция 1

Курс: Химия дефектов. структура и свойства твердых тел.

[900igr.net](http://900igr.net)

# 1.1.1. Энергетическое обоснование различных агрегатных состояний вещества.



$$U_{pot} = U_{attr.} + U_{rep} = -\frac{a}{x^m} + \frac{b}{x^n}$$

$$U_{kin(1)} = U_1 - U_{pot} = \frac{mv^2}{2} \geq 0$$

**Ионные кристаллы** обладают преимущественно ионной химической связью.

$$U = -\frac{Az_1z_2}{r} + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$$

В структуре NaCl

$$A = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots = 1.74756$$

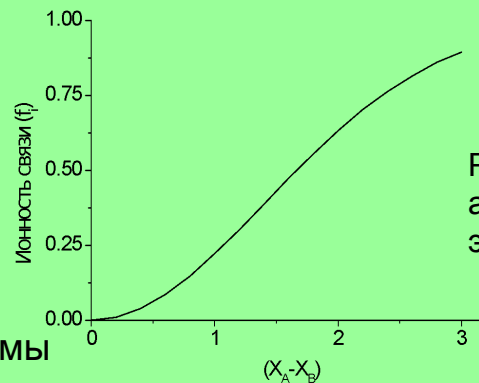


Рис. 2. Зависимость степени ионности связи атомов А и В в кристалл от разности их электроотрицательностей.

Рис.1. Энергетическое состояние системы двух взаимодействующих частиц.

# 1.2. Зонный характер энергетического спектра электронов в твердых телах

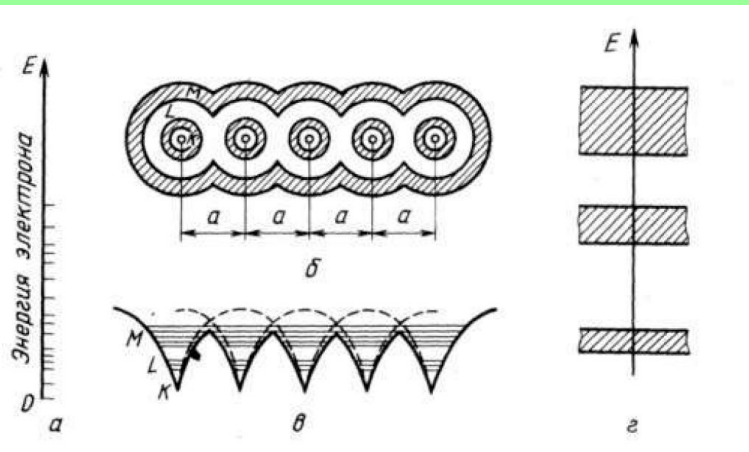


Рис.1. 3. Схема образования энергетических зон в кристаллах: а) - в изолированном атоме; б) энергетические уровни в изолированном атоме; в) расположение атомов в одномерном ряду; г) потенциальное поле в одномерном ряду; д) расположение энергетических зон.

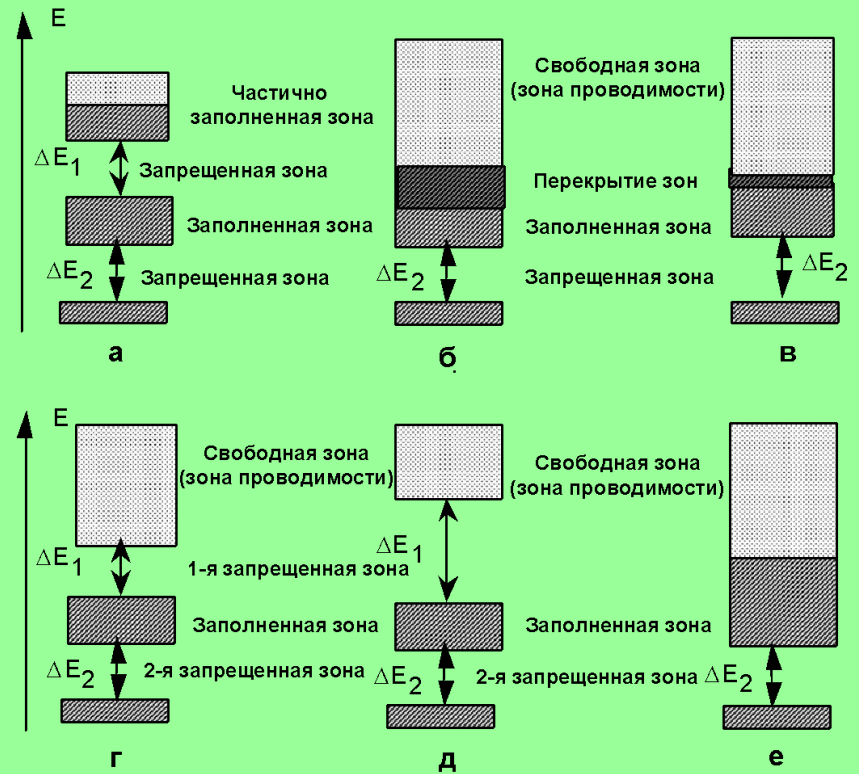


Рис.1.4. Возможны случаи зонной структуры твердых тел: а - металл, состоящий из одновалентных атомов; б - металл, состоящий из двухвалентных атомов; в - металл с малым перекрытием валентных зон с зоной проводимости (полуметалл); г - полупроводник ( $kT \sim \Delta E_1$ ); д - диэлектрик ( $kT \ll \Delta E_1$ ); е - твердое тело с нулевым значением запрещенной зоны (бесщелевой полупроводник).

# Лекция 2



# Элементы симметрии.

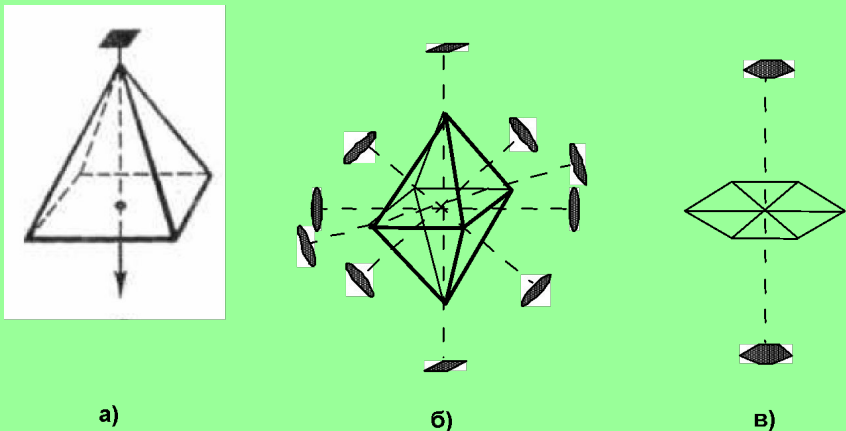


Рис.1. Примеры действия осей симметрии различного порядка: а) – ось 4-го порядка; б) оси 2-го и 4-го порядков; в) ось 6-го порядка.

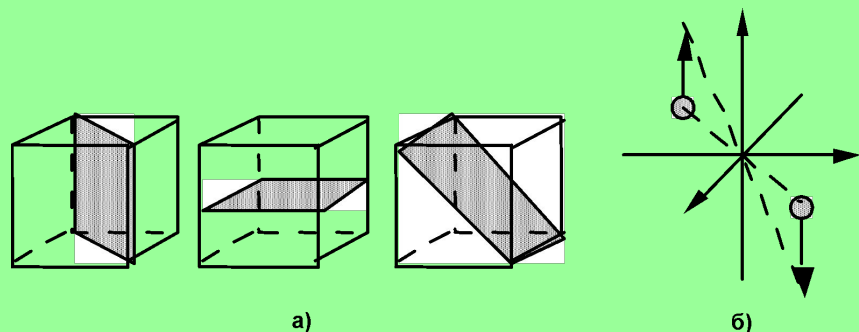


Рис.2. Примеры действия плоскостей симметрии (а) и центра инверсии (б).

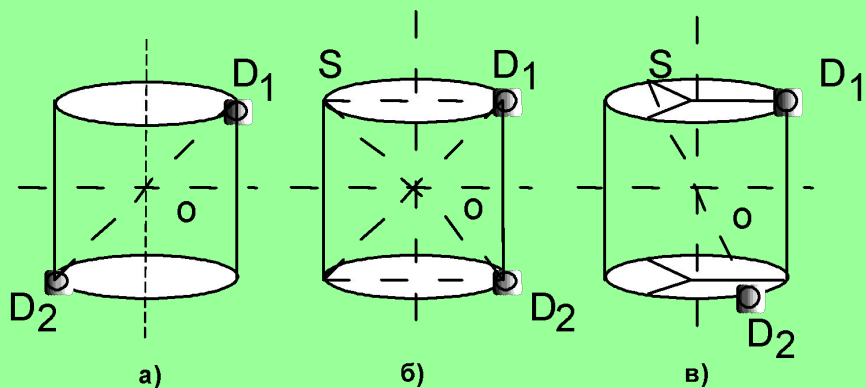


Рис.3. Примеры действия инверсионных осей симметрии: 1-го (а), 2-го (б) и 3-го порядка (в).

# Трансляционная симметрия. Решетки Бравэ.

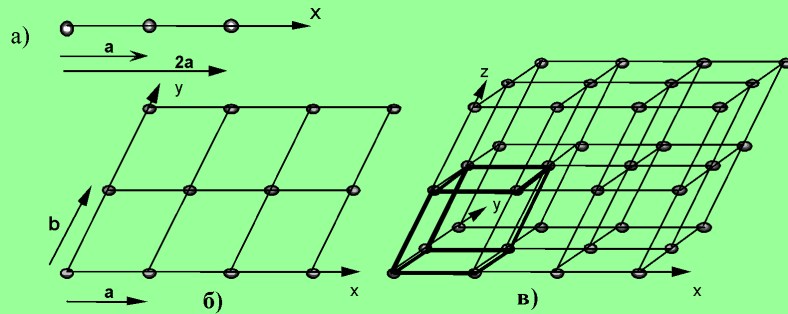
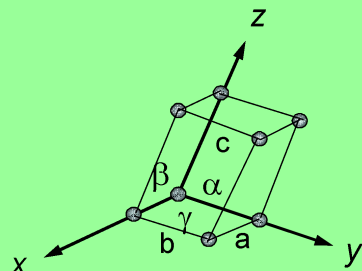
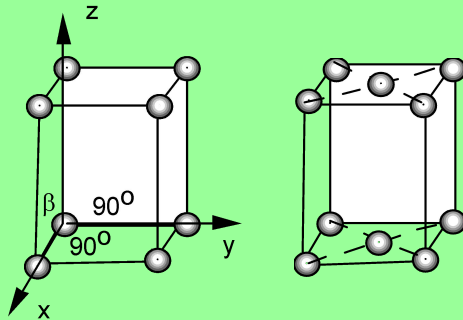


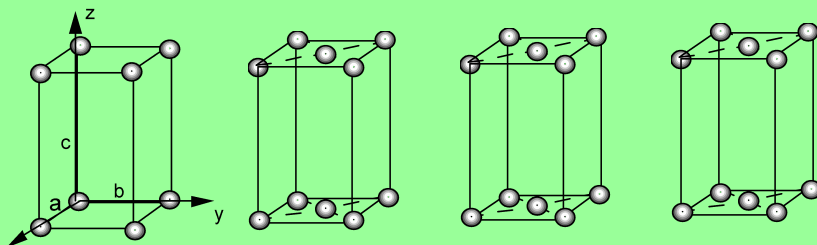
Рис.4. Образование трансляционных рядов (а), сеток (б) и решеток (в).



**Триклинная  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ;  $a \neq b \neq c$ . (примитивная)**

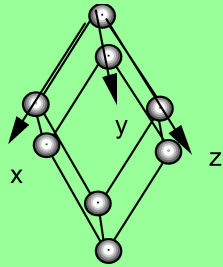


**Моноклинная  $\alpha \neq \gamma \neq 90^\circ \neq \beta$ ;  $a \neq b \neq c$   
(примитивная + базоцентрированная)**

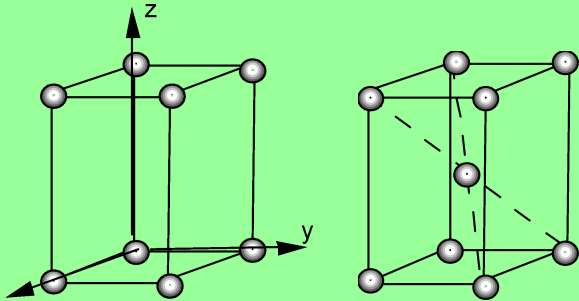


**Ромбическая  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $a \neq b \neq c$  (примитивная + базоцентрированная + объемцентрированная + гранецентрированная)**

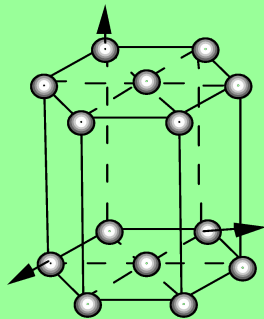
# Решетки Бравэ. (продолжение)



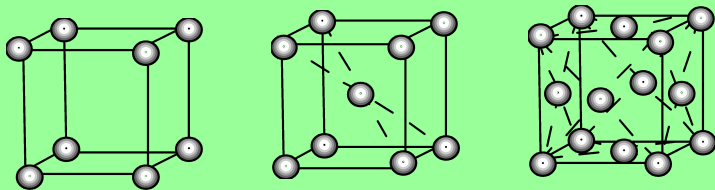
Ромбоэдрическая (тригональная)  $\alpha=\beta\neq\gamma$ ;  $a=b=c$ . (примитивная)



Тетрагональная  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ;  $a=b\neq c$  (примитивная + объемноцентрированная)



Гексагональная  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ;  $a=b\neq c$  (базоцентрированная)



Кубическая  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ;  $a=b=c$  (примитивная + объемноцентрированная + гранецентрированная)

## Решетки Бравэ. (продолжение)

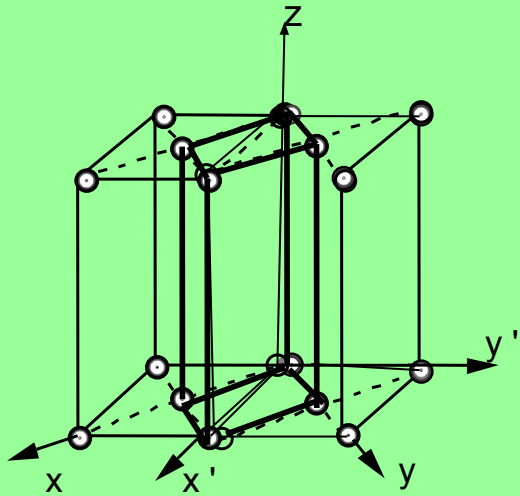


Рис.1. Базоцентрированная тетрагональная ячейка сводится к примитивной в 2 раза меньшей по объему.

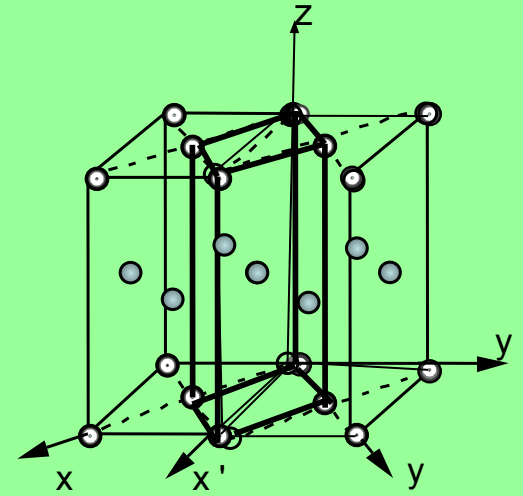


Рис.2. Гранецентрированная тетрагональная ячейка сводится к объемцентрированной в 2 раза меньше по объему.

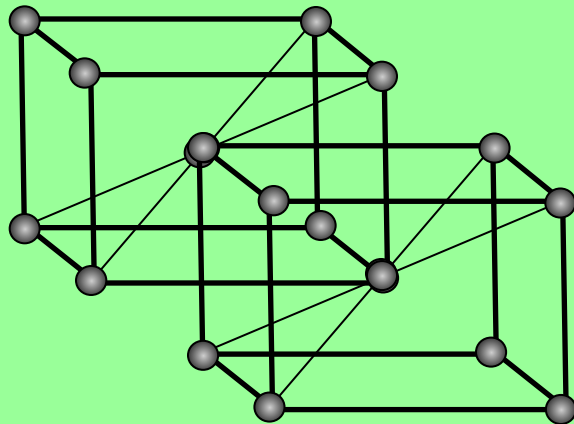


Рис.3. Произвольный выбор элементарной ячейки в объемцентрированной решетке.

# Лекция 3

# Структуры некоторых классов неорганических соединений.

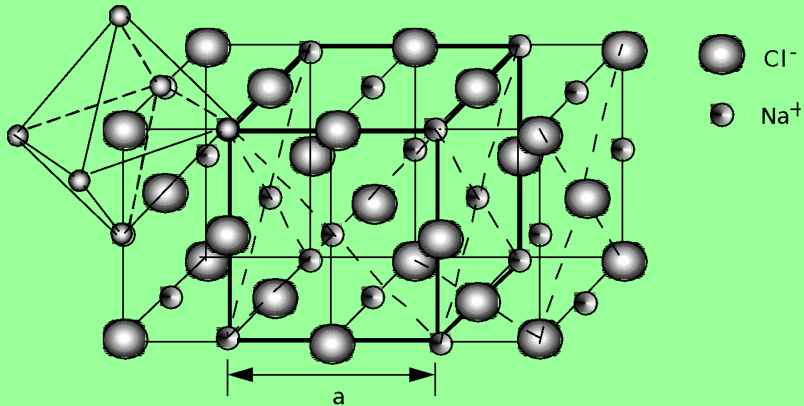


Рис.1. Структура NaCl. Группа симметрии  $Fm\bar{3}m$ .

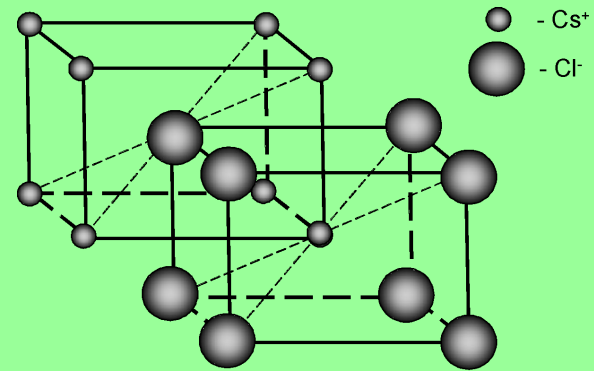


Рис.2. Структура CsCl. Группа симметрии –  $Pm\bar{3}m$ .

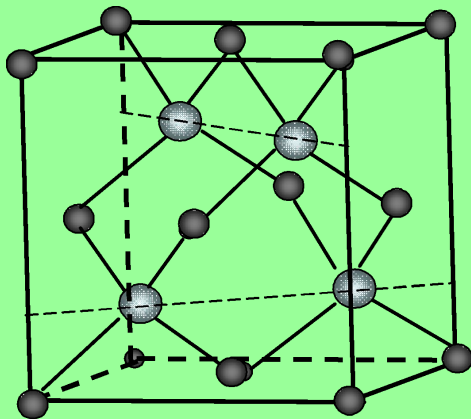


Рис.3. Структура цинковой обманки (ZnS).  
Группа симметрии –  $F\bar{4}3m$

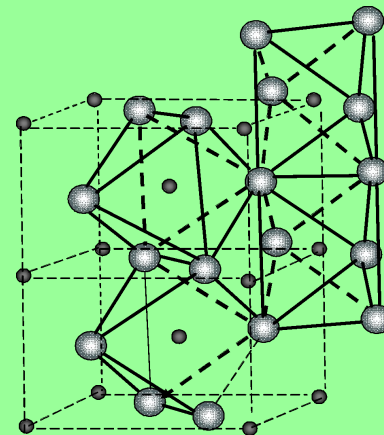


Рис.4. Структурный тип рутила TiO<sub>2</sub>.  
Группа симметрии  $P4_2/mnm$

# Структуры неорганических соединений (продолжение).

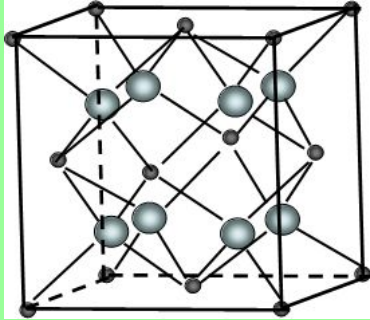


Рис.5. Структурный тип флюорита  $\text{CaF}_2$ . Группа симметрии  $Pm\bar{3}m$ .

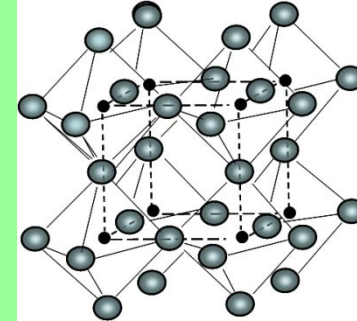


Рис.6. Структура  $\text{ReO}_3$ .

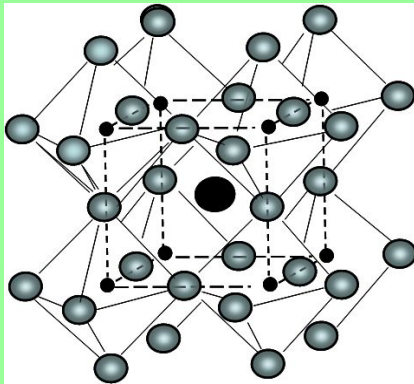


Рис.7. Структура перовскита  $\text{CaTiO}_3$ .

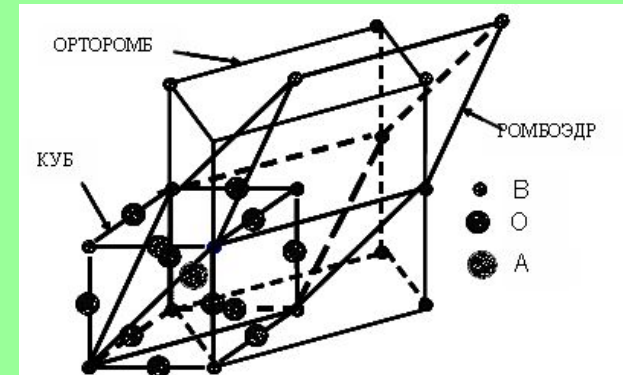


Рис.8. Различные искажения перовскитоподобных решеток.

# Структуры неорганических соединений (продолжение).

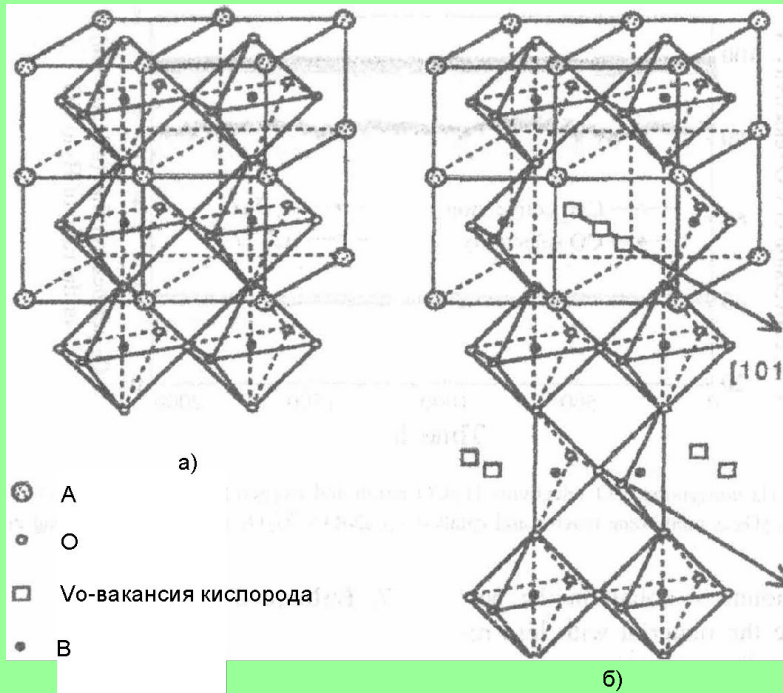


Рис.9. Связь перовскитовой (а) и браунмиллеритовой (б) структурами.

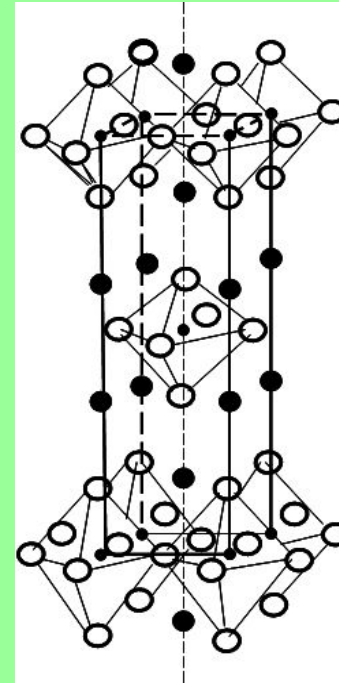


Рис.10. Структура K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>.



# Лекция 4

# Точечные дефекты кристаллической структуры

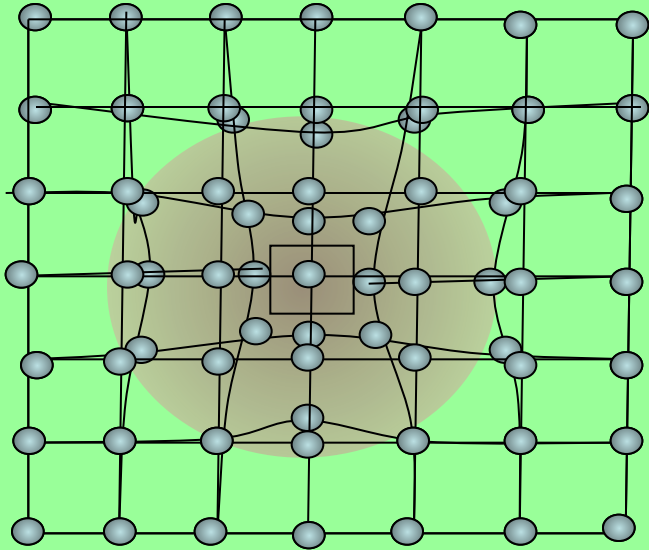


Рис.1. Образование вакансий в атомном кристалле:

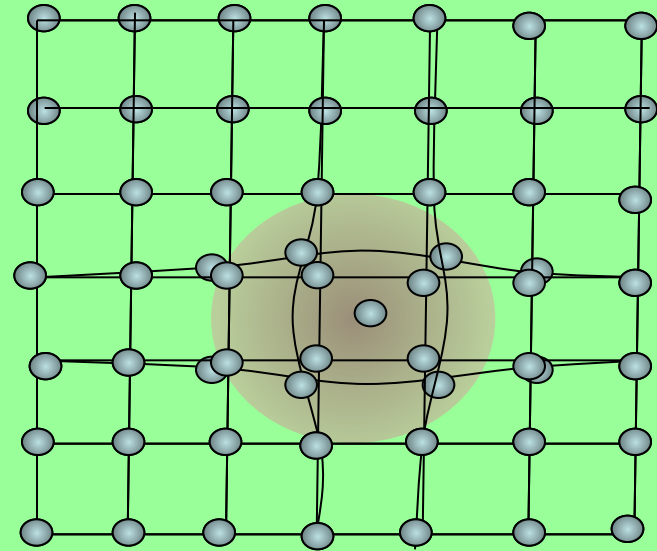


Рис.2. Образование междзельного дефекта в атомном кристалле:

# Точечные дефекты кристаллической структуры

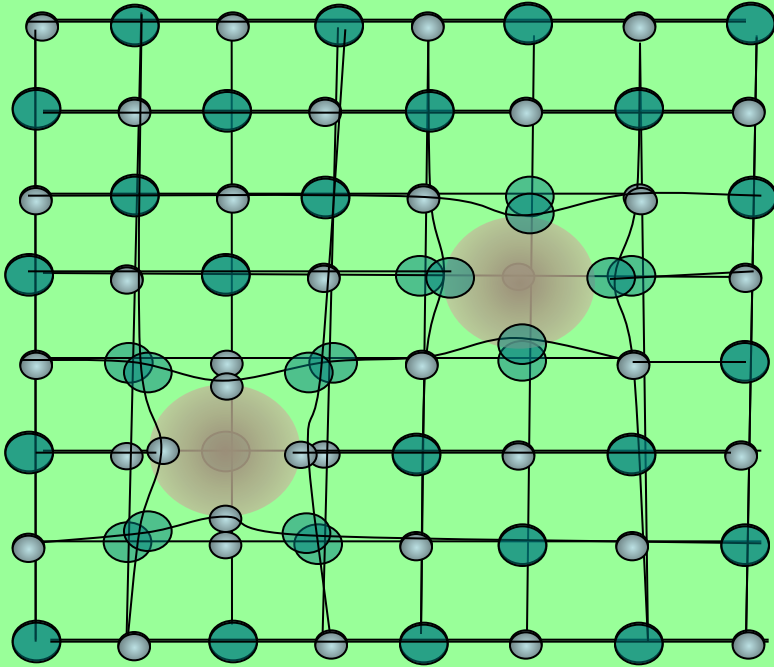


Рис.3. Точечные дефекты в кристалле АВ по Шоттки

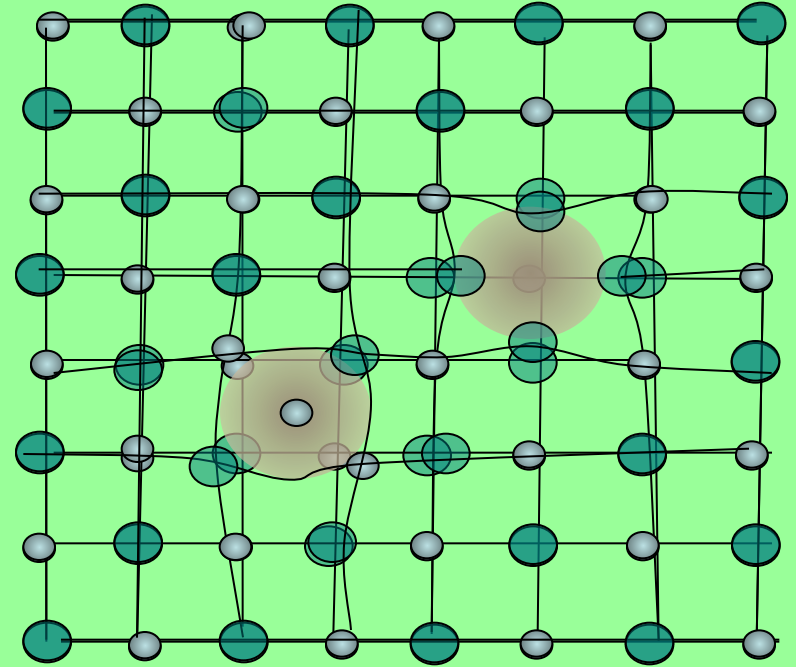


Рис.3. Точечные дефекты в кристалле АВ по Френкелю

# Точечные дефекты кристаллической структуры

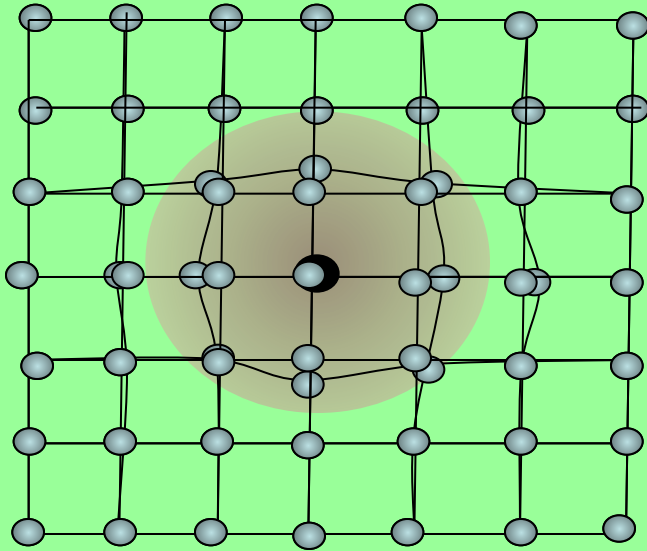


Рис.5. Примесные дефекты замещения

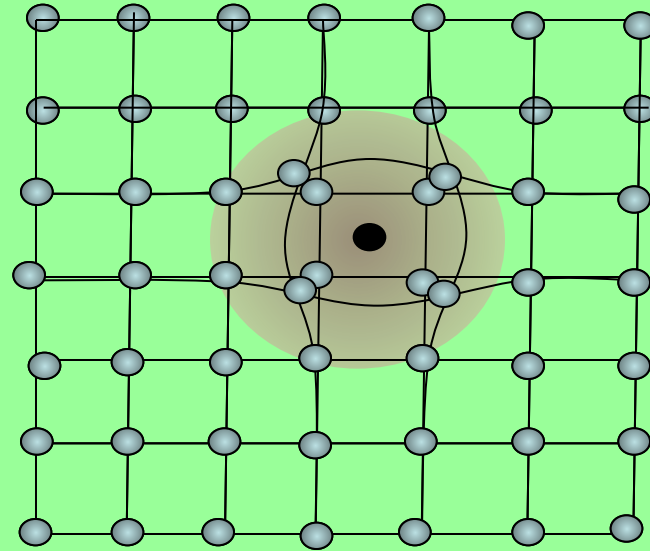


Рис.6. Примесные дефекты внедрения

# Линейные дефекты кристаллической структуры

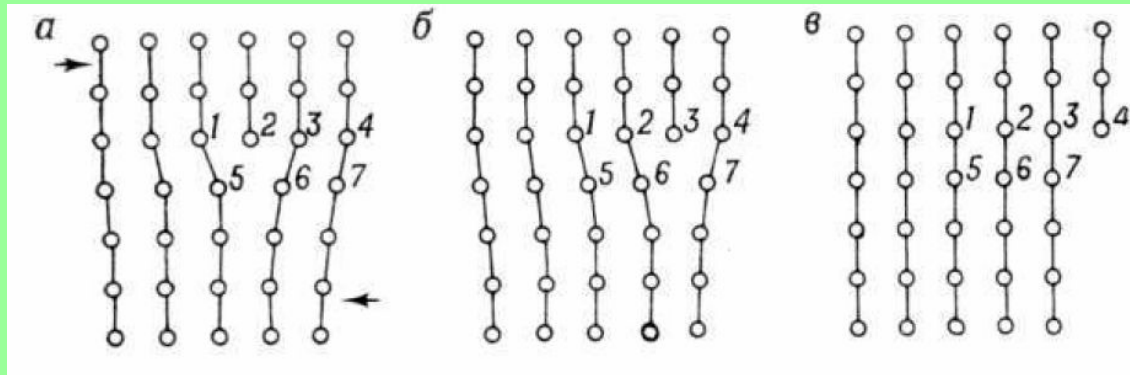


Рис.7. Перемещение линейной дислокации под действием сдвигового напряжения.

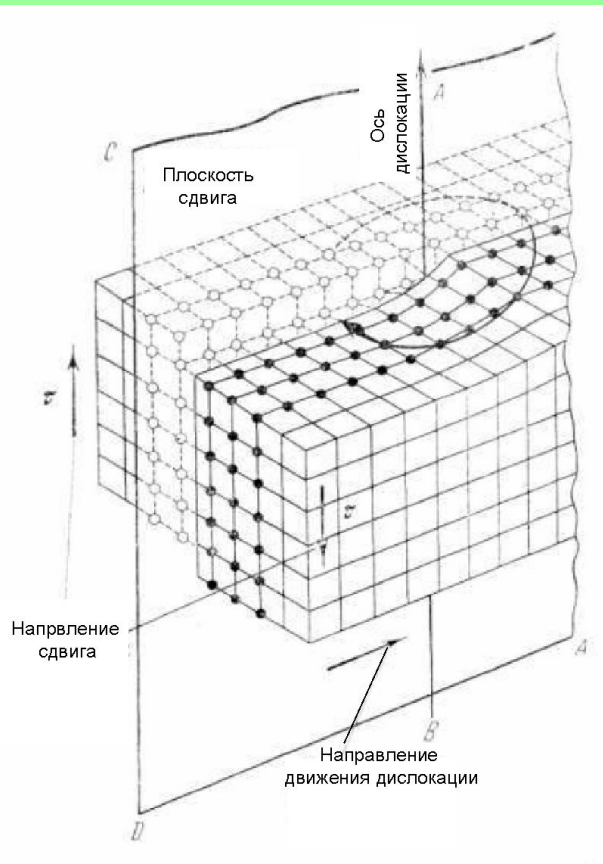


Рис.8. Винтовая дислокация.

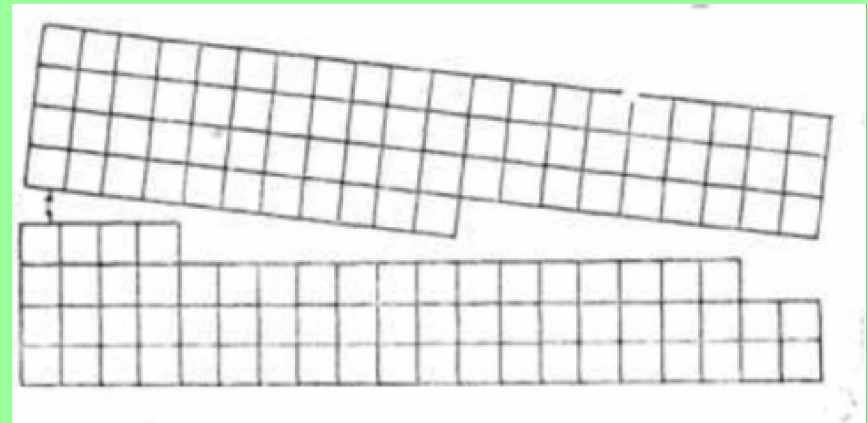
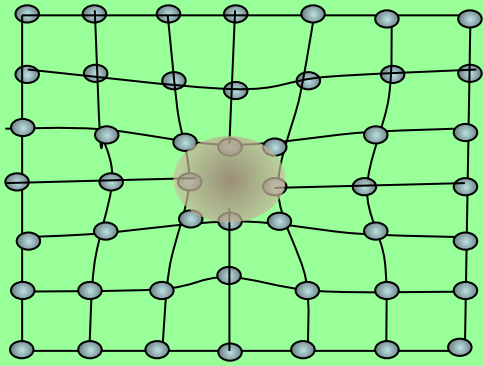


Рис9. Граница зерен.

# Лекция 5

# Сумма по состояниям дефектного кристалла.



Металлический кристалл М разупорядоченный по вакансионному типу ( $[M_M] \gg [V_M]$ ).

Общее число позиций, по которым возможно распределение  $[V_M]$  дефектов в таком кристалле обозначим  $N = [M_M] + [V_M]$ .

Энергия, пошедшая на образования всех дефектов в кристалле  $\varepsilon_i [V_M] = E_V$ .

$$Z_{def.cr.} = (Q_{oscill})^{3(N-\chi[V_M])} \cdot (Q'_{oscill})^{3\chi[V_M]} \cdot \omega \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i[V_M]}{kT}\right) \quad (1)$$

$$\omega = \frac{N!}{[M_M]![V_M]!} \quad Z_{def.cr.} = (Q_{oscill})^{3N} \cdot \left(\frac{Q'_{oscill}}{Q_{oscill}}\right)^{3\chi[V_M]} \cdot \frac{N!}{[M_M]![V_M]!} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i[V_M]}{kT}\right) \quad (2)$$

$$\ln(Z_{def.cr.}) = 3N \ln(Q_{oscill}) + 3\chi[V_M] \ln\left(\frac{Q'_{oscill}}{Q_{oscill}}\right) + \ln N!$$

$$- \ln[M_M]! - \ln[V_M]! - \frac{\varepsilon_i[V_M]}{kT} = 3N \ln(Q_{oscill}) + 3\chi[V_M] \ln\left(\frac{Q'_{oscill}}{Q_{oscill}}\right) +$$

$$+ N \ln N - N - [M_M] \ln[M_M] + [M_M] - [V_M] \ln[V_M] + [V_M] - \frac{\varepsilon_i[V_M]}{kT}$$

Учтем, что  $[M_M] \gg [V_M]$  и  $N \sim [M_M]$ , тогда получим

$$\ln(Z_{def.cr.}) = 3N \ln(Q_{oscill}) + 3\chi[V_M] \ln\left(\frac{Q'_{oscill}}{Q_{oscill}}\right) - [V_M] \ln[V_M] - \frac{\varepsilon_i[V_M]}{kT} \quad (3)$$

# Термическое равновесие дефектного кристалла простого вещества $M$ .

Условием термодинамического равновесия такого дефектного кристалла при  $T, V = \text{Const}$  является минимизация  $F$ , при  $T, P = \text{Const} - G$ .

$$F = U_o - kT \ln Z_{def.cr.} \quad (4) \qquad G = U_o - kT \ln Z_{def.cr.} + kT \left( \frac{\partial \ln Z_{def.cr.}}{\partial \ln V} \right)_T \quad (5)$$

Для кристаллических тел  $\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T \rightarrow 0$  и  $F \approx G$   $\left( \frac{\partial F}{\partial [V_M]} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial [V_M]} \right)_{T,P} = 0$

$$\ln(Z_{def.cr.}) = 3N \ln(Q_{oscill}) + 3\chi[V_M] \ln\left(\frac{Q'_{oscill}}{Q_{oscill}}\right) - [V_M] \ln[V_M] - \frac{\varepsilon_i[V_M]}{kT} \quad (3^*)$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial [V_M]} \right)_{T,V} = -kT \frac{\partial \ln(Z_{def.cr.})}{\partial [V_M]} = 3\chi \ln\left(\frac{Q'_{oscill}}{Q_{oscill}}\right) - 1 - \ln[V_M] - \frac{\varepsilon_i}{kT} = 0 \quad (6)$$

$$[V_M] = \left( \frac{Q'_{oscill}}{e \cdot Q_{oscill}} \right)^{3\chi} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (7)$$

Выражение (4) при  $T = \text{Const}$  имеет такой же вид, как и уравнение изохоры (изобары) химической реакции  $\text{null} = V_M$ .

$$K_V = [V_M] = \exp\left(\frac{\Delta S_V^o}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_V^o}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_V^o}{kT}\right) \quad (8)$$

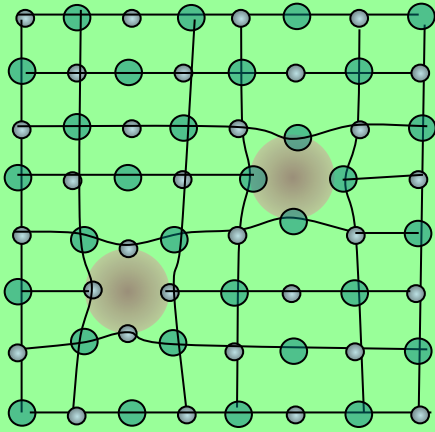
Структурные элементы кристалла рассматриваются как независимые компонент

$$\left( \frac{\partial F}{\partial [i]} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial [i]} \right)_{T,P} = \mu_i \quad (9)$$

$$(dG)_{T,P} = (dF)_{T,V} = \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) = 0 \quad (10)$$



# Термическое равновесие дефектного кристалла бинарного соединения АВ. Разупорядоченность по Шоттки.



$[A_A]$  - число занятых узлов в подрешетке металла;  
 $[B_B]$  - число занятых узлов в подрешетке металлоида;  
 $[V_A]$  - число вакансий в подрешетке металла;  
 $[V_B]$  — число вакансий в подрешетке металлоида.  
 $N_A$  - число узлов (занятых и свободных) в металлической подрешетке;  $N_B$  - число узлов (занятых и свободных) в неметаллической подрешетке кристалла АВ.

$$F = U_o - kT \ln Z_{\text{def.cr.}} \approx G \quad (4^*)$$

$$Z_{\text{def.cr.}} = (Q_{\text{oscill.A}})^{3([A_A] - \chi[V_A])} \cdot (Q'_{\text{oscill.A}})^{3\chi[V_A]} \cdot \omega_{V_A} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i[V_A]}{kT}\right) \cdot (Q_{\text{oscill.B}})^{3([B_B] - \chi[V_B])} \cdot (Q'_{\text{oscill.B}})^{3\chi[V_B]} \cdot \omega_{V_B} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i[V_B]}{kT}\right) \quad (11)$$

$$\omega_{V_A} = \frac{N_A!}{[A_A]![V_A]!} \quad \omega_{V_B} = \frac{N_B!}{[B_B]![V_B]!}$$

$$Z_{\text{def.cr.}} = \text{Const} \cdot \left(\frac{N_A!}{[A_A]![V_A]!}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{Ш}}[V_A]}{kT}\right) \quad (12)$$

$$\text{Const} = (Q_{\text{oscill.A}})^{3[A_A]} (Q_{\text{oscill.B}})^{3[B_B]} \left(\frac{Q'_{\text{oscill.A}}}{Q_{\text{oscill.A}}}\right)^{3\chi[V_A]} \left(\frac{Q'_{\text{oscill.B}}}{Q_{\text{oscill.B}}}\right)^{3\chi[V_B]}$$

## Разупорядоченность по Шоттки (продолжение).

$$\ln(Z_{def.cr.}) = Const' + 2 \ln(N_A!) - 2 \ln([A_A]!) - 2 \ln([V_A]!) - \frac{\varepsilon_\emptyset [V_A]}{kT} \quad (13)$$

Учтем, что при температурах далеких от плавления соединения АВ,  $A_A \gg V_A$ ,  $NA=AA$  и  $\ln N! = N \ln N - N$ , тогда

$$\ln(Z_{def.cr.}) = Const' - 2[V_A] \ln([V_A]) - 2[V_A] - \frac{\varepsilon[V_A]}{kT} \quad (14)$$

В состоянии термического равновесия  $\left(\frac{\partial F}{\partial [V_A]}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial [V_A]}\right)_{T,P} = -kT \left(\frac{\partial \ln(Z_{def.cr.})}{\partial [V_A]}\right) = 0$

$$\left(\frac{\partial \ln(Z_{def.cr.})}{\partial [V_A]}\right) = 6\chi \ln\left(\frac{Q'_{oscill.A}}{Q_{oscill.A}}\right) - 2 \ln([V_A]) - 4 - \frac{\varepsilon_\emptyset}{kT} = 0 \quad (15)$$

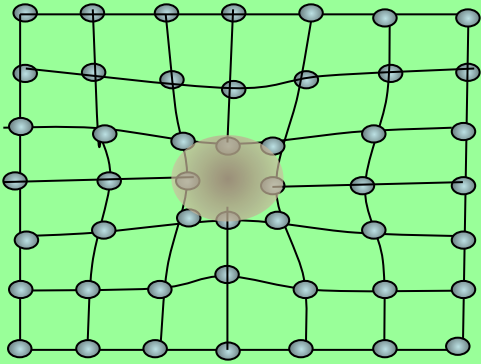
После потенцирования (15) получаем  $[V_A]^2 = \left(\frac{Q'_{\hat{e}\hat{i}\hat{e}.A}}{e^4 Q_{\hat{e}\hat{i}\hat{e}.A}}\right)^{6\chi} \exp\left(-\frac{\varepsilon_\emptyset}{kT}\right) \quad (16)$

$[V_A]=[V_B]$ , тогда окончательно выражение для термически равновесных концентраций дефектов Шоттки запишется

$$[V_A][V_B] = \left(\frac{Q'_{oscill.A}}{e^4 Q_{oscil.A}}\right)^{6\chi} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{III}}{kT}\right) = K_{III} \quad (17)$$

Полученное выражение определяет закон действия масс для реакции образования дефектов по Шоттки  $null = V_A + V_B$

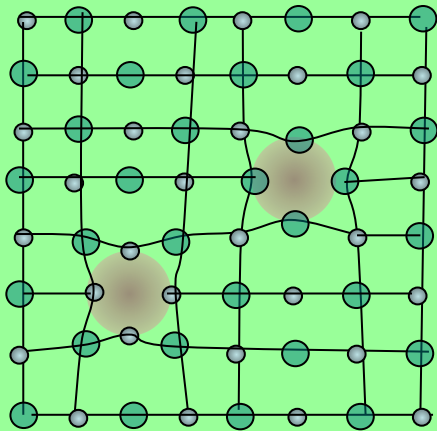
# Резюме



$$\ln(Z_{def.cr.}) = 3N \ln(Q_{oscill}) + 3\chi[V_M] \ln\left(\frac{Q'_{oscill}}{Q_{oscill}}\right) - [V_M] \ln[V_M] - \frac{\varepsilon_i[V_M]}{kT}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial[V_M]}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial[V_M]}\right)_{T,P} = 0$$

$$[V_M] = \left(\frac{Q'_{oscill}}{e \cdot Q_{oscill}}\right)^{3\chi} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (7)$$



$$\ln(Z_{def.cr.}) = Const' - 2[V_A] \ln([V_A]) - 2[V_A] - \frac{\varepsilon[V_A]}{kT} \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial[V_A]}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial[V_A]}\right)_{T,P} = -kT \left(\frac{\partial \ln(Z_{def.cr.})}{\partial[V_A]}\right) = 0$$

$$[V_A][V_B] = \left(\frac{Q'_{oscill.A}}{e^4 Q_{oscil.A}}\right)^{6\chi} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{III}}{kT}\right) = K_{III} \quad (17)$$

# Лекция 6

# Правила записи процессов образования и ионизации точечных дефектов.

Уравнения реакций с участием точечных дефектов должны удовлетворять трем требованиям: а) закону сохранения массы, б) закону сохранения заряда, в) постоянству соотношения позиций разных атомов в кристалле.

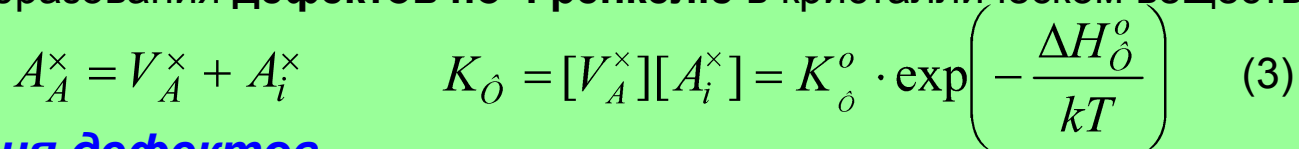
## Образование нейтральных дефектов

Реакция образования **дефектов по Шоттки** в кристаллическом веществе типа  $AB_2$

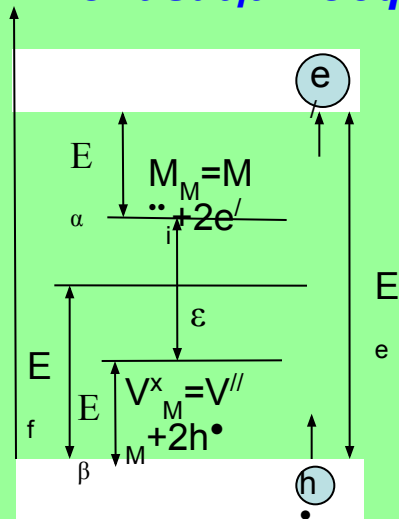


$$\text{Закон действия масс} \quad K_\emptyset = [V_A][V_B]^2 = K_\emptyset^o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_\emptyset^o}{kT}\right) \quad (2)$$

Реакция образования **дефектов по Френкелю** в кристаллическом веществе типа  $AB_2$



## Ионизация дефектов



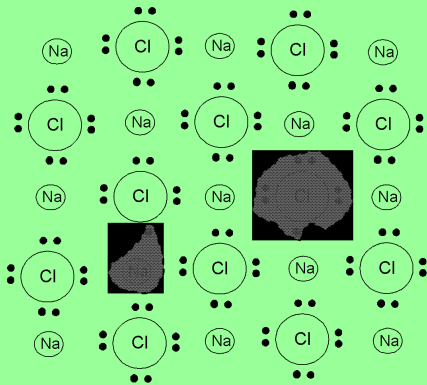
$$M_i^\times = M_i^{\bullet\bullet} + 2e' \quad K_i = [M_i^{\bullet\bullet}] n^2 [M_i^\times]^{-1} = K_i^o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4)$$

$$V_M^\times = V_M^{\prime\prime} + 2h^\bullet \quad K_i = [V_M^{\prime\prime}] p^2 [V_M^\times]^{-1} = K_i^o \exp\left(-\frac{E_\beta}{kT}\right) \quad (5)$$

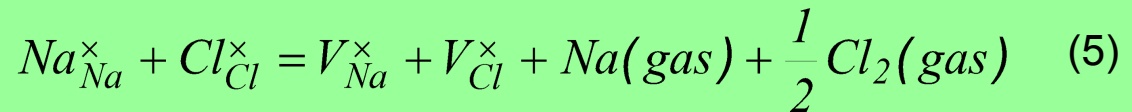
$$null = e' + h^\bullet \quad K_e = n \cdot p = K_e^o \exp\left(-\frac{E_e}{kT}\right) \quad (6)$$

# Правила записи процессов образования и ионизации точечных дефектов (продолжение).

Рассматриваемый подход к ионизации нейтральных атомных дефектов применим и для кристаллов с сильно выраженной ионной или ковалентной химическими связями

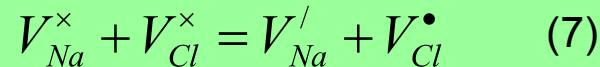


Образование нейтральных дефектов по Шоттки в NaCl

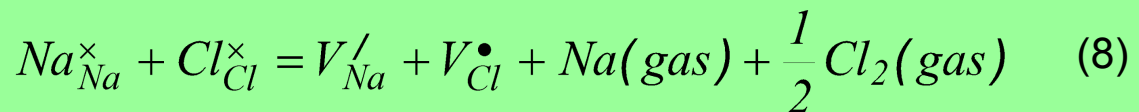


$$K = \frac{[V_{Na}^x][V_{Cl}^x] \cdot p_{Na} \cdot (p_{Cl_2})^{1/2}}{[Na_{Na}^x][Cl_{Cl}^x]} \quad (6)$$

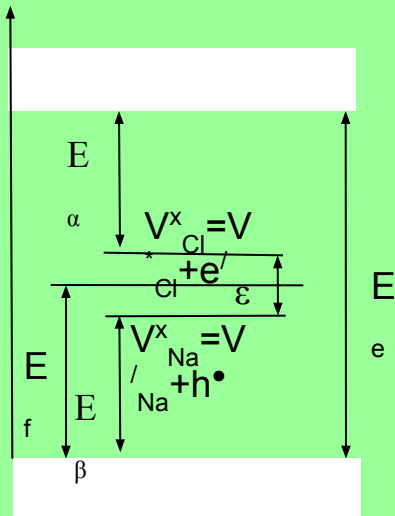
Процесс ионизации вакансий в NaCl



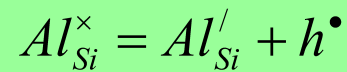
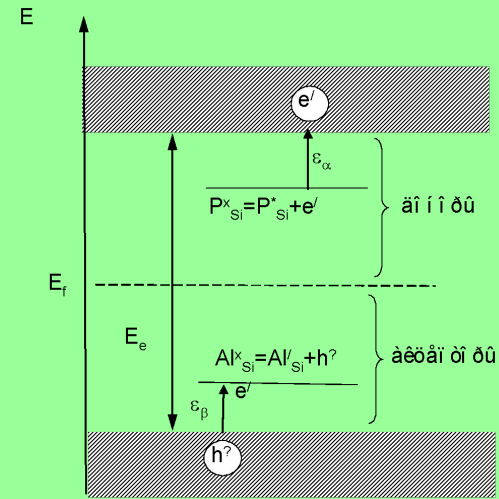
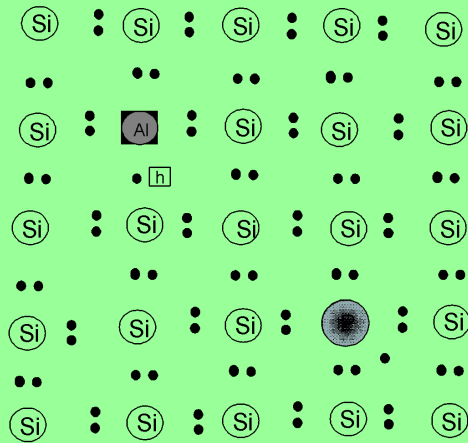
Или окончательно процесс образования дефектов в NaCl можно записать



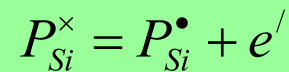
$$K = \frac{[V_{Na}'] [V_{Cl}^\bullet] \cdot p_{Na} \cdot (p_{Cl_2})^{1/2}}{[Na_{Na}^x][Cl_{Cl}^x]} \quad (9)$$



# Правила записи процессов образования и ионизации точечных дефектов (продолжение).



$$K = \frac{[Al'_{Si}] \cdot p}{[Al_{Si}^{\times}]} \quad (10)$$



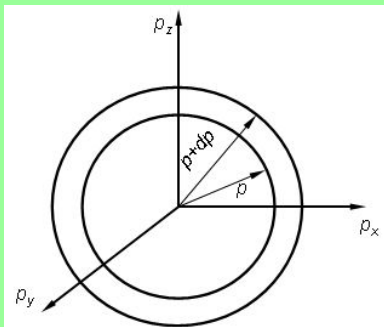
$$K = \frac{[P^{\bullet}_{Si}] \cdot n}{[P_{Si}^{\times}]} \quad (11)$$

# Лекция 7



# Электронно-дырочное равновесие дефектов

Состояние электрона с энергией  $\varepsilon$  можно характеризовать значением его импульса



$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \quad p = \sqrt{2m\varepsilon} \quad dp = \frac{1}{2}\sqrt{2m} \cdot \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon \quad (1)$$

Определим число электронных состояний в промежутке между  $\varepsilon$  и  $d\varepsilon$ . Наглядным образом может служить изоэнергетическая поверхность, отвечающая всем значениям  $\varepsilon$  в пространстве импульсов  $p+dp$

Подсчитаем число ячеек  $g(\varepsilon)$  по которым распределяются электроны (невырожденное состояние) в интервале энергий от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon+d\varepsilon$  объемом  $h^3=dx dy dz dp_x dp_y dp_z$

$$g(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = \frac{2 \cdot 4\pi p^2}{h^3} dp = \frac{2 \cdot 4\pi}{h^3} \cdot 2m\varepsilon \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2m} \cdot \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (2)$$

Общее число электронов в зоне проводимости определяется из соотношения

$$n = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} f(\varepsilon) \cdot g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3) \quad f(\varepsilon) = \exp\left(\frac{\mu_e - \varepsilon}{kT}\right) \quad (4)$$

Здесь  $f(x)$  вероятность нахождения электрона на данном уровне. Для простоты возьмем  $\varepsilon_0=0$  – нуль отсчета энергии совпадает с дном зоны проводимости. Верхний предел энергии можно продлить до бесконечности, так как с ростом энергии  $\varepsilon$  функция  $f(x)$  очень быстро убывает

# Электронно-дырочное равновесие дефектов (продолжение).

Подставляем (2), (4) в (3) и получаем 
$$n = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} \exp\left(\frac{\mu_e - \varepsilon}{kT}\right) \cdot \frac{4\pi}{h^3} \cdot (2m_e^*)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (5)$$

Далее вынесем из под интеграла все величины, не зависящие от энергии, и превратим подинтегральное выражение в безразмерное. Для этого умножим и разделим его на  $(kT)^{3/2}$

$$n = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e^* kT)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu_e}{kT}\right) \int_0^{\infty} e^{-x} x^{1/2} dx = 2 \left(\frac{2\pi \cdot m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu_e}{kT}\right) \quad (6)$$

Здесь  $x = \frac{\varepsilon}{kT} \quad dx = \frac{d\varepsilon}{kT} \quad \int_0^{\infty} e^{-x} x^{1/2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

Аналогичные вычисления дают число дырок в заполненной (валентной) зоне

$$p = 2 \left(\frac{2\pi \cdot m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu_h}{kT}\right) \quad (7)$$

Концентрации электронов и дырок взаимосвязаны. Действительно, умножением уравнений (1) и (2) получаем

$$n \cdot p = (m_e^* \cdot m_h^*)^{3/2} 4 \left(\frac{2\pi \cdot kT}{h^2}\right)^3 \exp\left(\frac{\mu_e + \mu_h}{kT}\right) = K_e^o K_h^o \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (8)$$

# Электронно-дырочное равновесие дефектов (продолжение).

$$n \cdot p = \left(m_e^* \cdot m_h^*\right)^{3/2} 4 \left(\frac{2\pi \cdot kT}{h^2}\right)^3 \exp\left(\frac{\mu_e + \mu_h}{kT}\right) = K_e^o K_h^o \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (8)$$

Полученное выражение (8) по своей сути представляет закон действия масс реакции образования электронных дефектов в твердом теле  $n_{\text{null}}=e'+h'$ .

В беспримесном (собственном) полупроводнике  $n=p$ , полагая, что  $m_e^* = m_h^*$  имеем

$$\mu_{e,h} = -\frac{\Delta E}{2} = E_F$$

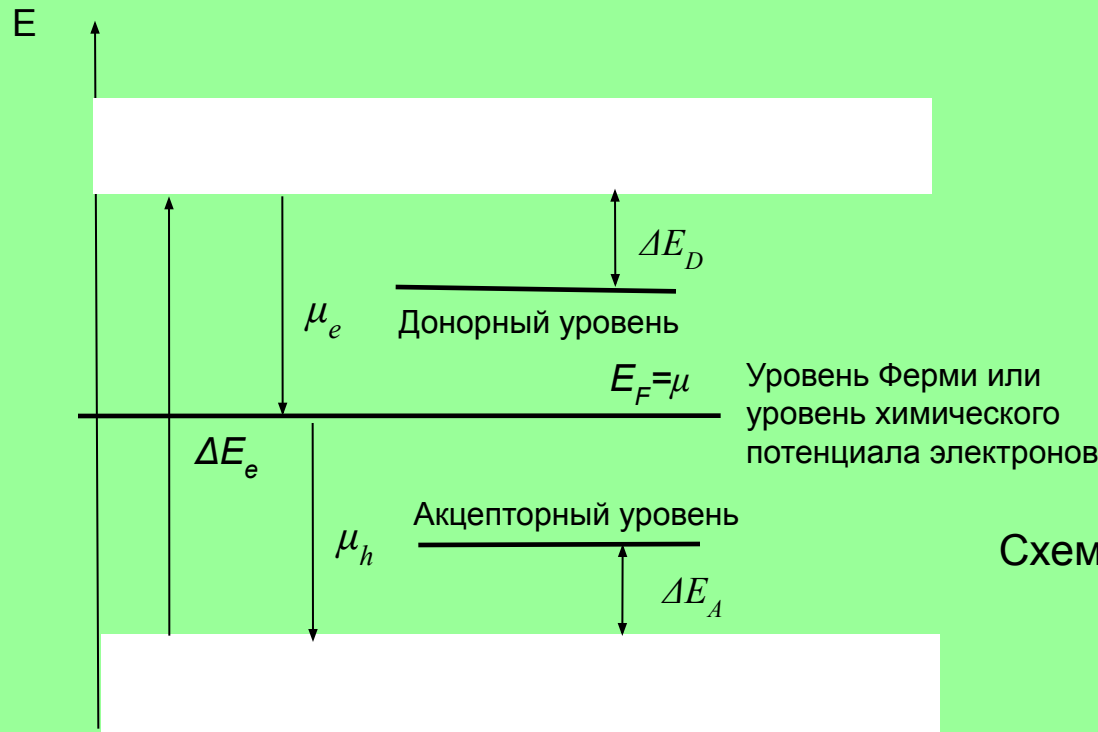


Схема расположения энергетических уровней в невырожденном полупроводнике.

# Лекция 8

# Полное термическое равновесие собственных дефектов в полупроводниках (Ge, Si).

Собственное электронное разупорядочение

$$null = e' + h\bullet \quad (1) \quad K_1 = n \cdot p = K_1^o \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{kT}\right) \quad (3)$$

Образование вакансий кремния (дефектов Шоттки)

$$null = V_{Si}^\times \quad (4) \quad K_2 = [V_{Si}^\times] = K_2^o \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{kT}\right) \quad (5)$$

$$V_{Si}^r = V_{Si}' + h\bullet \quad (6) \quad K_3 = \frac{[V_{Si}'] \cdot p}{[V_{Si}^\times]} = K_3^o \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{kT}\right) \quad (7)$$

Условию электронейтральности кристалла

$$n + [V_{Si}'] = p$$

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= n \cdot p = K_1^o \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{kT}\right) \\ K_2 &= [V_{Si}^\times] = K_2^o \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{kT}\right) \\ K_3 &= \frac{[V_{Si}'] \cdot p}{[V_{Si}^\times]} = K_3^o \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{kT}\right) \\ n + [V_{Si}'] &= p \end{aligned} \right\} (8)$$

$$\begin{aligned} [V_{Si}^\times] &= K_2 & n &= \frac{K_1}{p} & [V_{Si}'] &= \frac{K_3 K_2}{p} \\ \frac{K_1}{p} + \frac{K_3 K_2}{p} &= p & \text{или} & & p^2 &= K_1 + K_2 K_3 \\ p &= \sqrt{K_1 + K_3 K_2} & n &= \frac{K_1}{\sqrt{K_1 + K_2 K_3}} \\ [V_{Si}'] &= \frac{K_2 K_3}{\sqrt{K_1 + K_2 K_3}} \end{aligned}$$

# Полное термическое равновесие собственных дефектов в полупроводниках (Ge, Si) (продолжение).

Метод аппроксимации условия электронейтральности (м.Броуэра)

$$n + [V_{Si}'] = p \quad \Longrightarrow \quad n = p \quad \text{и} \quad [V_{Si}'] = p$$

Случай 1.  $n = p$       $n = p = (K_1^o)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{2kT}\right)$  (9)      $\ln n = \ln p = \frac{1}{2} \ln(K_1^o) - \frac{\Delta H_1}{2kT}$  (10)

$$[V_{Si}'] = K_2^o K_3^o (K_1^o)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_1/2}{kT}\right) \quad (11)$$

$$\ln[V_{Si}'] = \ln\left(K_2^o K_3^o (K_1^o)^{-\frac{1}{2}}\right) - \frac{\Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_1/2}{kT} \quad (12)$$

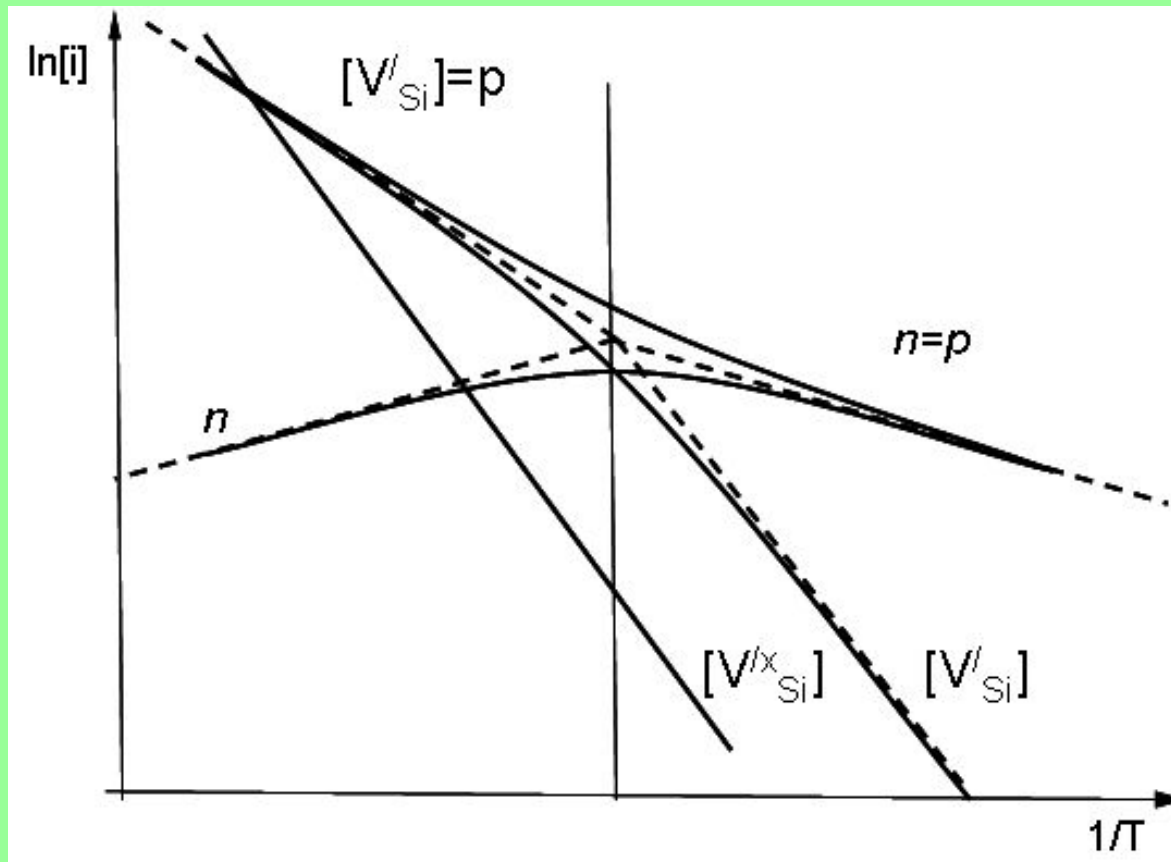
Случай 2.  $[V_{Si}'] = p$

$$[V_{Si}'] = p = (K_3^o)^{\frac{1}{2}} K_2^o \exp\left(-\frac{\Delta H_2 - \Delta H_3/2}{kT}\right) \quad (13) \quad \ln[V_{Si}'] = \ln p = A - \frac{\Delta H_2 - \Delta H_3/2}{kT} \quad (14)$$

$$n = K_1^o (K_3^o)^{-\frac{1}{2}} (K_2^o)^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3/2}{kT}\right) \quad (15) \quad \ln n = B - \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3/2}{kT} \quad (16)$$

# Полное термическое равновесие собственных дефектов в полупроводниках (Ge, Si) (продолжение).

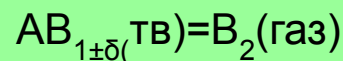
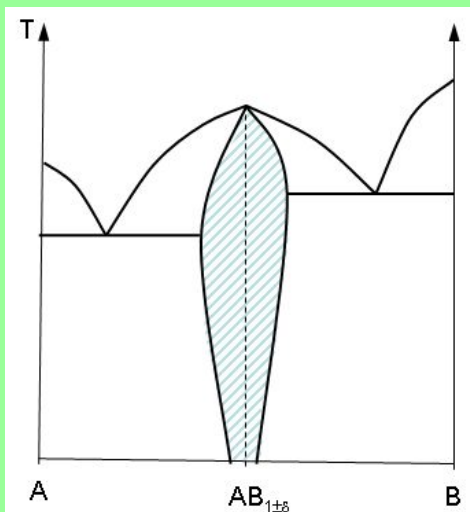
Примем, что энтальпии реакций соотносятся как  $\Delta H_2 > \Delta H_1 > \Delta H_3$ . Результаты точного и упрощенного (с использованием аппроксимации) решений представлены на рисунке 2.14.



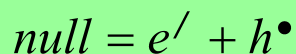
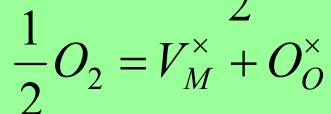
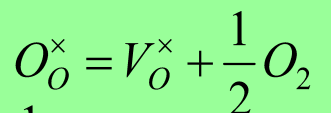
# Лекция 9



# Влияние газовой фазы на равновесия дефектов твердых тел.



Проанализируем влияние давления компонента в газовой фазе на процессы дефектообразования в кристалле на примере оксида  $MO_{1\pm\delta}$ , находящегося при  $T = \text{Const}$  в равновесии с газовой фазой, содержащей кислород.



$$[V_O^\times] = K_1 [O_O^\times] p_{O_2}^{-1/2} \approx K_1 p_{O_2}^{-1/2} \quad (1)$$

$$[V_M^\times] = K_2 p_{O_2}^{1/2} \quad (2)$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 = K_3 [V_O^\times] = K_1 K_3 \cdot p_{O_2}^{-1/2} \quad (3)$$

$$[V_M^{\prime\prime}] \cdot p^2 = K_4 [V_M^\times] = K_2 K_4 p_{O_2}^{1/2} \quad (4)$$

$$n \cdot p = K_5 \quad (5)$$

$$n + 2[V_M^{\prime\prime}] = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (6)$$

(7)

# Влияние газовой фазы на равновесия дефектов твердых тел (продолжение).

Условие электронейтральности  $n + 2[V_M^{//}] = p + 2[V_O^{••}]$

I. Область низких  $p_{O_2}$ .  $n = 2[V_O^{••}]$   $n = 2[V_O^{••}] = (K_1 K_3)^{1/3} \cdot p_{O_2}^{-1/6}$ , (8)

$p = K_5 (K_1 K_3)^{-1/3} \cdot p_{O_2}^{1/6}$ , (9)

$[V_M^{//}] = (K_1 K_3)^{2/3} K_2 K_4 K_5^{-2} \cdot p_{O_2}^{1/6}$  (10)

II. Средняя область  $p_{O_2}$  а)  $n = p \gg [V_O^{••}], [V_M^{//}]$

$n = p = K_5^{1/2}$ , (11)

$[V_M^{//}] = K_5^{-1} K_2 K_4 \cdot p_{O_2}^{1/2}$ , (12)

$[V_O^{••}] = K_5^{-1} K_1 K_3 \cdot p_{O_2}^{-1/2}$  (13)

б)  $[V_O^{••}] = [V_M^{//}] \gg n, p$

$[V_O^{••}] = [V_M^{//}] = (K_1 K_2 K_3 K_4 K_5^{-2})^{1/2}$ , (14)

$n = (K_1 K_3)^{1/4} \cdot (K_2 K_4)^{-1/4} K_5^{1/2} \cdot p_{O_2}^{-1/4}$  (15)

$p = (K_1 K_3)^{-1/4} \cdot (K_2 K_4)^{1/4} K_5^{-1/2} \cdot p_{O_2}^{1/4}$  (16)

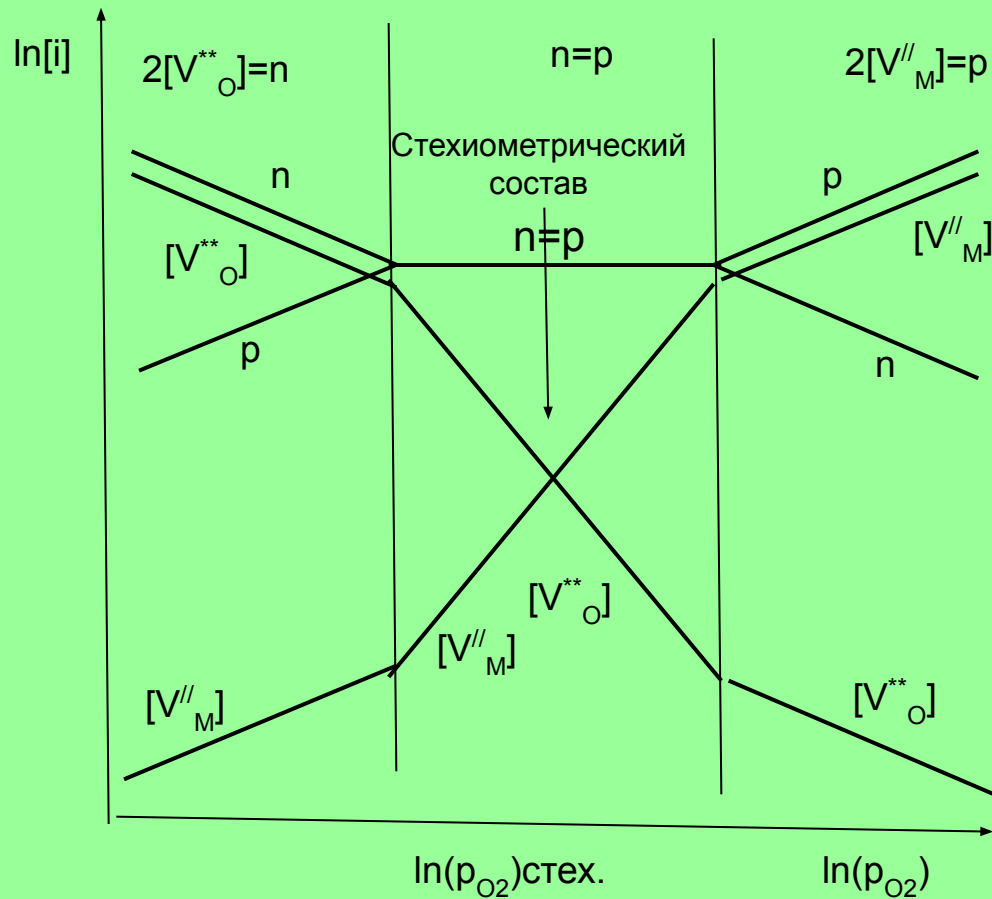
III. Область высоких  $p_{O_2}$   $2[V_M^{//}] = p$

$2[V_M^{//}] = p = (K_2 K_4)^{1/3} \cdot p_{O_2}^{1/6}$ , (17)

$n = K_5 (K_2 K_4)^{-1/3} \cdot p_{O_2}^{-1/6}$ , (18)

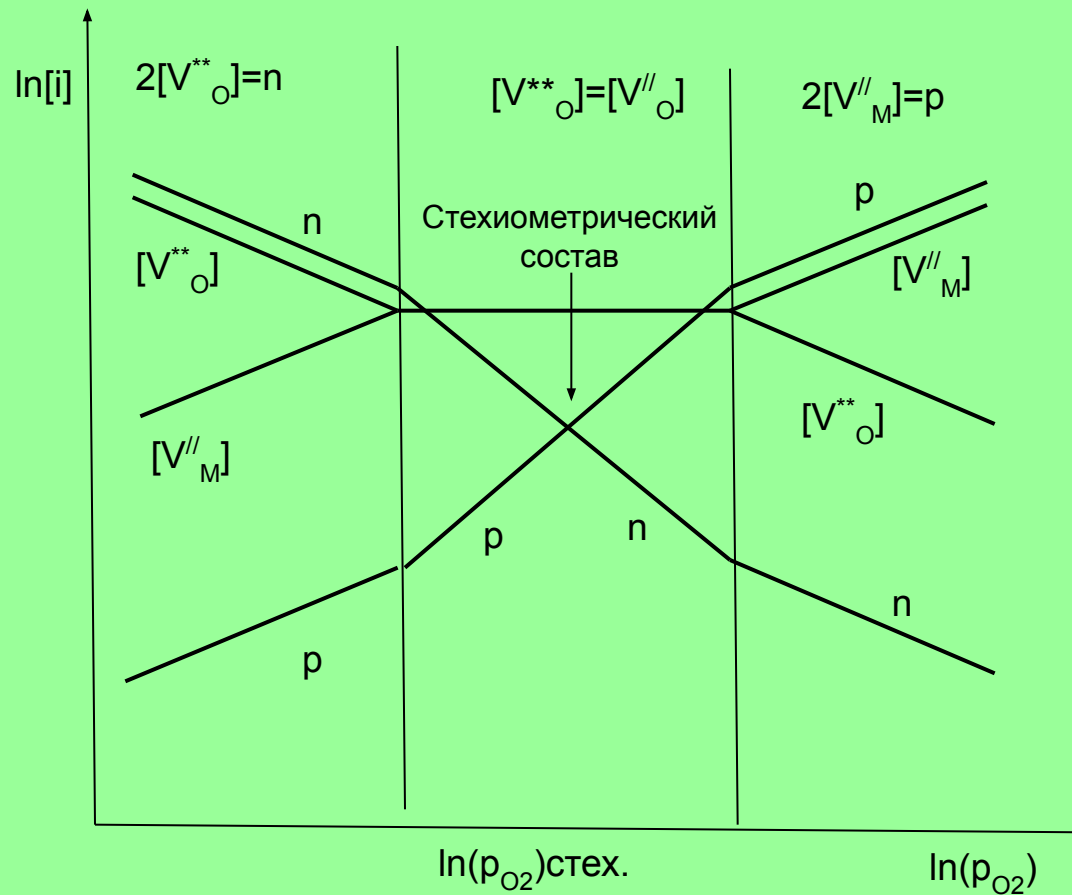
$[V_O^{••}] = K_1 K_3 K_5^{-2} (K_2 K_4)^{2/3} p_{O_2}^{-1/6}$  (19)

# Влияние газовой фазы на равновесия дефектов твердых тел (продолжение).



Изотермическая диаграмма концентраций дефектов в оксиде  $MO_{1\pm\delta}$

# Влияние газовой фазы на равновесия дефектов твердых тел (продолжение).



Изотермическая диаграмма концентраций дефектов в оксиде  $MO_{1\pm\delta}$

# Лекция 10

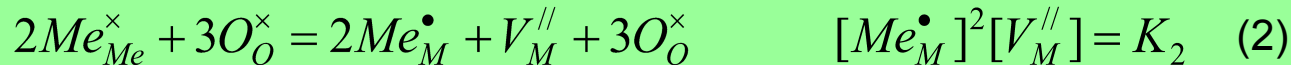
# Влияние примесей на равновесие дефектов.

Рассмотрим влияние примеси на дефектную природу соединения на примере оксида MO, в который внедрено некоторое количество примеси в виде оксида  $M_2O_3$ .

Недопированный матричный оксид MO при некоторой ( $T=Const$ ) имеет собственные дефекты типа Шоттки



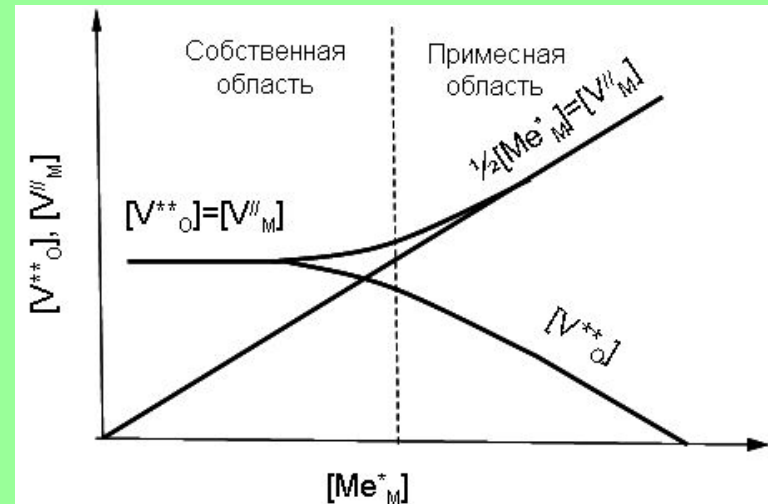
Растворение в MO примеси  $M_2O_3$  происходит по типу замещения



Общее условие электронейтральности для такого примесного кристалла запишется

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Me_M^{\bullet}] = 2[V_M^{//}] \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} [V_M^{//}] \left( [V_M^{//}] - \frac{1}{2}[Me_M^{\bullet}] \right) &= K_1 \\ [V_O^{\bullet\bullet}] \left( [V_O^{\bullet\bullet}] + \frac{1}{2}[Me_M^{\bullet}] \right) &= K_1 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

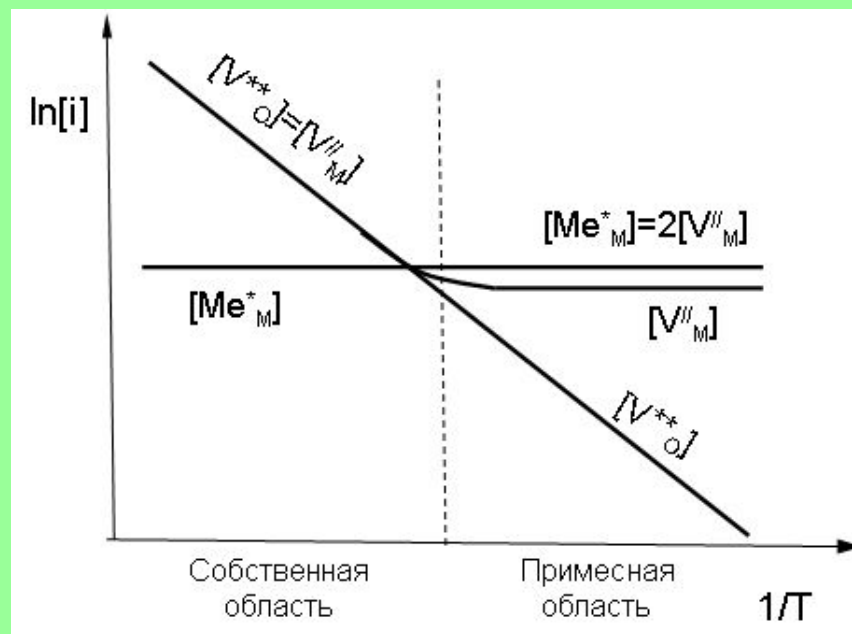


# Влияние примесей на равновесие дефектов.

Переход твердого оксида МО из собственной области в примесную происходит как за счет изменения концентрации вводимой примеси, так и с температурой

при  $[Me_M^\bullet] = Const$

$$[V_M^{//}] = [V_O^{\bullet\bullet}] = (K_1^o)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{2kT}\right)$$



# Лекция 11



# III. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ.

## 3.1. Элементы неравновесной термодинамики

### 3.1.1. Возникновение энтропии в неравновесных системах.

Второй закон термодинамики  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}$   $dS = d_e S + d_i S$  (1)

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} + d_i S \quad (2) \quad (dG)_{T,P} = -T \cdot d_i S \leq 0 \quad (3)$$

$$\left( \frac{dG}{dt} \right)_{T,P} = -T \cdot \left( \frac{d_i S}{dt} \right) = -T \cdot \sigma_S \leq 0 \quad (4)$$

Необратимое изменение энтропии  $d_i S$  за время  $dt$  связано с потоком  $J = \frac{dX}{dt}$  (тепла, концентрации, электричества и т.п.) и соответствующей термодинамической силой  $F$ .

$$\frac{d_i S}{dt} = \sigma_S = \sum_k F_k \frac{dX_k}{dt} \geq 0 \quad (5) \quad \left( \frac{dG}{dt} \right)_{T,P} = -T \cdot \sigma_S = - \sum_k A_k v_k \leq 0 \quad (6)$$

### 3.1.1. Возникновение энтропии в неравновесных системах (продолжение).

Рассмотрим, например, тенденцию к минимизации энергии Гиббса в самопроизвольных химических процессах

В системе протекает  $k$  реакций; каждая реакция характеризуется скоростью  $v_k$  химическим сродством  $A_k$

$$v_k = \frac{d\xi_k}{dt} \quad A_k = -\left(\frac{dG}{d\xi_k}\right)_{T,P} \quad \sigma_S = \sum_k \frac{A_k v_k}{T} = \frac{-dG}{T} > 0 \quad (7)$$

Производство энтропии неравновесной системы, в которой наряду с химическими реакциями имеются градиенты температуры, химических потенциалов частиц и электрического поля, запишется в виде

$$\sigma_S = J_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k J_m \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \frac{zeJ_e(-\nabla\varphi)}{T} + \sum_j \frac{A_j v_j}{T} \geq 0 \quad (8)$$

Химические реакции	Сила $\frac{A_j}{T}$	Поток - скорость реакции $v_j$
--------------------	----------------------	--------------------------------

Диффузия	Сила $-\nabla \frac{\mu_k}{T}$	Поток - массы $J_m$
----------	--------------------------------	---------------------

Электропроводность	Сила $-\frac{ze\nabla\varphi}{T} = \frac{E}{T}$	Электрический ток $J_e$
--------------------	---	-------------------------

Теплопроводность	Сила $\nabla \frac{1}{T}$	Поток энергии $J_u$
------------------	---------------------------	---------------------

### 3.1.2. Принципы линейности и взаимности потоков.

И так, производство энтропии на единицу объема может быть записано в виде

$$\sigma_S = \sum_k F_k J_k \quad (9)$$

Скорость любого процесса (теплопроводности, диффузии, электропроводности и др.) определяется как **плотность потока ( $J_j$ )** вещества, энергии, количества электричества и др., протекающего за единицу времени через единицу поверхности, перпендикулярной потоку.

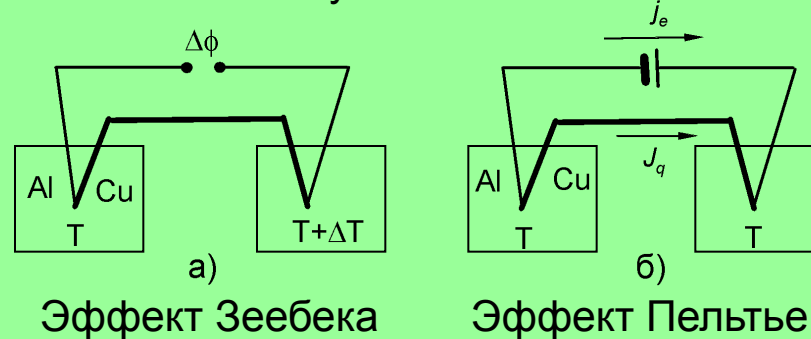
**Принцип линейности.** Сущность данного принципа состоит в утверждении, что не очень далеко от состояния термодинамического равновесия скорость необратимого процесса (поток) пропорциональна действующей силе. (Онзагер 1931 г.)

$$J_k = L_{kj} F_j \quad (10)$$

**Принцип взаимности.** Возникающие в неравновесной системе потоки влияют друг на друга. Другими словами потоки взаимны. . (Онзагер 1931 г.)

## 3.1.2. Принципы линейности и взаимности потоков (продолжение).

Опыт показывает, что, при наложении какого-нибудь градиента на систему одновременно возникают потоки тепла, массы и электричества Т.н. «перекрестные» явления широко используются в технике



Принцип взаимности потоков согласно Онзагеру выражается аналитической системой уравнений

$$\begin{aligned}
 J_1 &= L_{11}F_{11} + L_{12}F_{12} + \dots + L_{1k}F_{1k} = \sum_k L_{1k}F_{1k} \\
 J_2 &= L_{21}F_{21} + L_{22}F_{22} + \dots + L_{2k}F_{2k} = \sum_k L_{2k}F_{2k} \\
 \hline
 J_k &= L_{k1}F_{k1} + L_{k2}F_{k2} + \dots + L_{kk}F_{kk} = \sum_k L_{kk}F_{kk}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} J_1 \\ J_2 \\ J_k \end{aligned}} \right\} (11)$$

## 3.1.2. Принципы линейности и взаимности потоков (продолжение).

Кинетические коэффициенты обладают свойством взаимности

$$L_{jk} = L_{kj} \quad (12) \quad \sum_k L_{1k} = \sum_k L_{2k} = \sum_k L_{3k} = \dots = \sum_k L_{jk} = 0 \quad (13)$$

В условиях, когда справедливы линейные феноменологические соотношения (10, 11), производство энтропии (9) принимает квадратичную форму:

$$\sigma_S = \sum_{jk} L_{jk} F_j F_k \quad (14) \quad \sigma_S = J_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - J_m \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + j_e \frac{E}{T} \quad (15)$$

Входящие в выражение (15) потоки, в соответствии с принципами линейности и взаимности, и ур. (14) будут

$$\left. \begin{aligned} J_u &= L_{uu} \cdot \nabla \frac{1}{T} - L_{um} \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + L_{ue} \frac{E}{T} \\ J_m &= L_{mu} \cdot \nabla \frac{1}{T} - L_{mm} \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + L_{me} \frac{E}{T} \\ J_e &= L_{eu} \cdot \nabla \frac{1}{T} - L_{em} \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + L_{ee} \frac{E}{T} \end{aligned} \right\} (16)$$

# Лекция 12

## 3.2. Феноменологические соотношения для потоков массы, заряда и тепла

### 3.2.1. Перенос нейтральных частиц в химическом поле.

Простейший случай - перенос нейтральной частицы А происходит за счет действия градиента химического потенциала.

Для одномерной задачи имеем  $J_{mA} = -L_{mA} \nabla \mu_A = -L_{mA} \frac{d\mu_A}{dx}$  (1)

$$\mu_A = \mu_A^o + kT \ln c_A \quad (2) \quad J_{mA} = -L_{mA} \frac{kT}{c_A} \frac{dc_A}{dx} \quad (3)$$

Первый закон Фика  $J_{mA} = -D_A \frac{dc_A}{dx}$  (4)  $L_{mA} = \frac{D_A c_A}{kT}$  (5)

Кинетический коэффициент переноса нейтральной частицы А в градиенте химического потенциала можно выразить через линейную скорость  $v_A$  и абсолютную подвижность  $u_A$ .

$$v_A = -u_A \frac{d\mu_A}{dx} \quad (6)$$

$$J_{mA} = v_A c_A = -u_A c_A \frac{d\mu}{dx} = -u_A c_A kT \frac{d \ln c_A}{dx} = -u_A kT \frac{dc_A}{dx} \quad (7)$$

Уравнение Нернста-Энштейна  $D_A = u_A kT$  (8)  $L_{mA} = \frac{D_A c_A}{kT} = u_A c_A$  (10)

### 3.2.1. Перенос нейтральных частиц в химическом поле (продолжение).

Согласно теории случайных перескоков частицы в направлении  $x$  поток определяется

$$J_A = - \left( \frac{1}{2} \frac{n}{t} s^2 \right) \frac{dc_A}{dx} \quad (10)$$

$n$  - число перескоков за время  $t$ ,  
 $s$  - длина одинарного перескока

$$D_A = \frac{1}{2} \frac{n}{t} s^2 = \frac{1}{2} \omega \cdot s^2 \quad (11)$$

$\omega$  - частота перескоков

Когда концентрация диффундирующих частиц достаточно большая и их взаимодействиям друг с другом нельзя пренебречь в выражение химического потенциала необходимо использовать активность  $\mu_A = \mu_A^o + kT \ln a_A$

$$J_{mA} = -D_A c_A \frac{d \ln a_A}{dx} = -D_A c_A \frac{d \ln(\gamma_A c_A)}{dx} \quad (12)$$

$$J_{mA} = -D_A c_A \frac{d(\ln \gamma_A + \ln c_A)}{dx} \cdot \frac{d \ln c_A}{d \ln c_A} = -D_A c_A \frac{d(\ln \gamma_A + \ln c_A)}{d \ln c_A} \frac{dc_A}{c_A dx} \quad (13)$$

$$J_{mA} = -D_A \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln c_A} \right) \frac{dc_A}{dx} \quad (14)$$



### 3.2.2. Перенос заряда в электрическом поле. Электропроводность.

Заряженные частицы движутся под действием внешнего электрического поля, но их перемещение не связано с переносом массы (например перенос электронных дефектов).

$$J_e = -L_e \nabla \varphi = -L_e \frac{d\varphi}{dx} \quad (15)$$

$$j_e = zeJ_e = -zeL_e \frac{d\varphi}{dx} \quad (16)$$

Закон Ома  $j_e = -\sigma_e \cdot \nabla \varphi = -\sigma_e \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (17)$

$$L_e = \frac{\sigma_e}{ze} \quad (18)$$

$$j_e = zeJ_e = zevc_e = -u_e c_e (ze)^2 \frac{d\varphi}{dx} \quad (19)$$

в (19)  $v_A = -zeu_e \frac{d\varphi}{dx} \quad (20)$

$$\sigma_e = u_e c_e (ze)^2 \quad (21)$$

$$L_e = u_e c_e ze \quad (22)$$

С учетом ур.(10) получаем еще один вид уравнения Нернста-Эйнштейна

$$\frac{D_i c_i}{kT} = \frac{\sigma_i}{(z_i e)^2} = u_i c_i$$

### 3.2.3. Совместный перенос тепла и заряда. Термоэлектрические явления.

Производство энтропии в единице объема  $\sigma_S = J_q \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + j_e \frac{E}{T}$  (23)

$$\left. \begin{aligned} J_q &= L_{qq} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{qe} \frac{E}{T} \\ j_e &= L_{ee} \frac{E}{T} + L_{eq} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \end{aligned} \right\} (24)$$

Для одномерной системы  $\left. \begin{aligned} J_q &= -\frac{1}{T^2} L_{qq} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{qe} \frac{E}{T} \\ j_e &= L_{ee} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{eq} \frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned} \right\} (25)$

Закон Фурье  $J_q = -\kappa \nabla T(x)$

Закон Ома  $j_e = \sigma E$

$$L_{qq} = \kappa \cdot T^2 \quad (26)$$

$$L_{ee} = \sigma \cdot T \quad (27)$$

# Лекция 13

## 3.2.4. Совместный перенос массы и заряда. Электрохимический перенос.

1. Подвижная частица несет массу и заряд

2. Частицы каждого данного сорта (катионы, анионы, электроны) движутся независимо от частиц других сортов.

Потоки массы ( $J_1$ ) и зарядов ( $J_2$ ) взаимны

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11}F_{11} + L_{12}F_{12} \\ J_2 &= L_{21}F_{21} + L_{22}F_{22} \end{aligned} \right\} (1)$$

Ранее были получены соотношения:

$$L_{mA} = \frac{D_A c_A}{kT} \quad (2)$$

$$L_e = \frac{\sigma_e}{(ze)^2} \quad (3)$$

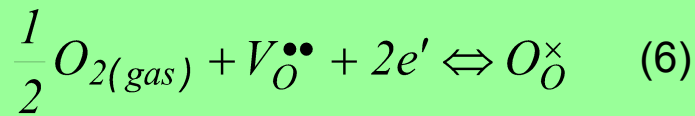
$$\frac{D_i c_i}{kT} = \frac{\sigma_i}{(z_i e)^2} = u_i c_i \quad (4)$$

Отсюда уравнение для потока можно выразить в различных физических величинах (коэффициента диффузии, удельной электропроводности и подвижности)

$$\left. \begin{aligned} J_i &= -\frac{D_i c_i}{kT} \cdot \left( \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \cdot \frac{d\phi}{dx} \right) = -\frac{D_i c_i}{kT} \cdot \frac{d\eta_i}{dx} \\ J_i &= -\frac{\sigma_i}{(z_i e)^2} \cdot \left( \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \cdot \frac{d\phi}{dx} \right) = -\frac{\sigma_i}{(z_i e)^2} \cdot \frac{d\eta_i}{dx} \\ J_i &= -u_i c_i \cdot \left( \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \cdot \frac{d\phi}{dx} \right) = -u_i c_i \cdot \frac{d\eta_i}{dx} \end{aligned} \right\} (5)$$

Здесь  $\eta_i = \mu_i + z_i e \phi$  -  
электрохимический потенциал

## Пример. Перенос потоков массы и заряда в дефицитном по кислороду оксиде $MO_{1-\delta}$



$$n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = (K)^{1/3} \cdot p_{O_2}^{-1/6} \quad (7)$$

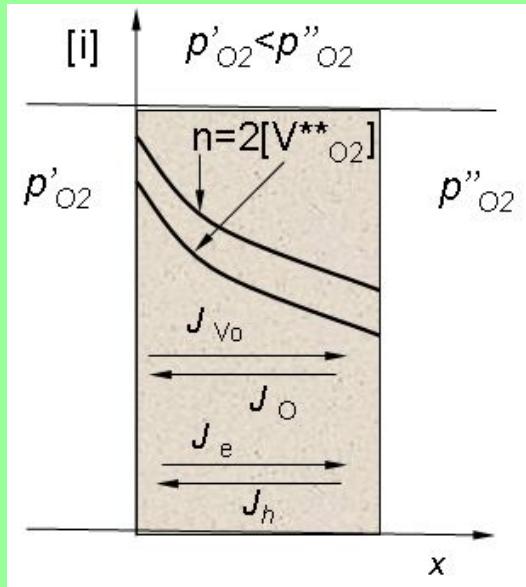


Рис.1. Схема изменения концентраций дефектов и направлений потоков в оксиде  $MO_{1-\delta}$ .

$$\left. \begin{aligned} J_{V_O^{\bullet\bullet}} &= -\frac{\sigma_{V_O}}{4e^2} \cdot \nabla \mu_V - \frac{\sigma_{V_O}}{2e} \cdot \nabla \varphi \\ J_e &= -\frac{\sigma_e}{e^2} \cdot \nabla \mu_e + \frac{\sigma_e}{e} \cdot \nabla \varphi \end{aligned} \right\} (8)$$

Из условия электронейтральности следует  $2J_{V_O^{\bullet\bullet}} = J_e$

$$-\frac{\sigma_{V_O}}{2e^2} \cdot \nabla \mu_V - \frac{\sigma_{V_O}}{e} \cdot \nabla \varphi = -\frac{\sigma_e}{e^2} \cdot \nabla \mu_e + \frac{\sigma_e}{e} \cdot \nabla \varphi \quad (9)$$

$$-\frac{\sigma_{V_O}}{2e^2} \cdot \nabla \mu_{V_O} - \frac{\sigma_{V_O}}{e} \cdot \nabla \varphi = -\frac{\sigma_e}{e^2} \cdot \nabla \mu_e + \frac{\sigma_e}{e} \cdot \nabla \varphi \quad (10)$$

$$\nabla \varphi = \frac{1}{e} \cdot \frac{\sigma_e}{\sigma_{V_O} + \sigma_e} \cdot \nabla \mu_e - \frac{\sigma_{V_O}}{\sigma_{V_O} + \sigma_e} \cdot \frac{1}{2e} \cdot \nabla \mu_{V_O} \quad (11)$$

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_{V_O} + \sigma_e} = t_e \quad \frac{\sigma_{V_O}}{\sigma_{V_O} + \sigma_e} = t_{V_O}$$

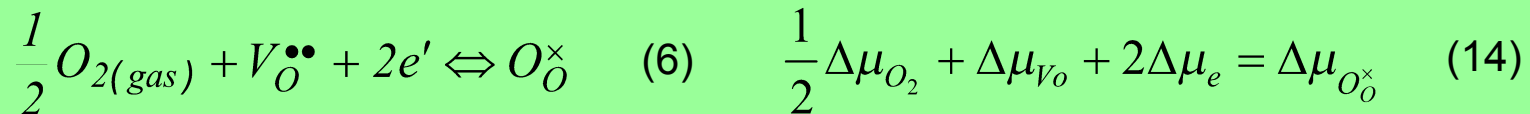
$$\nabla \varphi = \frac{t_e}{e} \cdot \nabla \mu_e - \frac{t_i}{2e} \cdot \nabla \mu_V \quad (12)$$

**Пример. Перенос потоков массы и заряда в дефицитном по кислороду оксида  $MO_{1-\delta}$  (продолжение)**

$$J_e = -\frac{\sigma_e}{e^2} \cdot \nabla \mu_e - \frac{\sigma_e \cdot t_{V_o}}{2e^2} \cdot \nabla \mu_{V_o} + \frac{\sigma_e \cdot t_e}{e^2} \cdot \nabla \mu_e = -\frac{\sigma_e}{e^2} \cdot \nabla \mu_e \cdot (1 - t_e) - \frac{\sigma_e \cdot t_{V_o}}{2e^2} \cdot \nabla \mu_{V_o}$$

$$J_e = -\frac{\sigma_e t_{V_o}}{e^2} \cdot \nabla \mu_e - \frac{\sigma_e t_{V_o}}{2e^2} \cdot \nabla \mu_V \quad (13)$$

Выразим  $\nabla \mu_e$  и  $\nabla \mu_{V_o}$  через парциальные давления кислорода



Возьмём производные по толщине фазы оксида  $\frac{1}{2} \nabla \mu_{O_2} + \nabla \mu_V + 2\nabla \mu_e = 0 \quad (16)$

$$\frac{1}{2} \nabla \mu_{O_2} = -\nabla \mu_V - 2\nabla \mu_e \quad (17)$$

Подставим (17) в (13)  $J_e = \frac{\sigma_e \cdot t_{V_o}}{2e^2} \cdot (-2\nabla \mu_e - \nabla \mu_{V_o}) = \frac{\sigma_e \cdot t_i}{4e^2} \cdot \nabla \mu_{O_2} \quad (18)$

Поток вакансий кислорода, согласно условию электронейтральности кристалла, равен

$$J_{V_o} = \frac{J_e}{2} = \frac{\sigma_e \cdot t_i}{8e^2} \cdot \nabla \mu_{O_2} \quad (19)$$

## Пример. Перенос потоков массы и заряда в дефицитном по кислороду оксида $MO_{1-\delta}$ (продолжение)

Поток кислорода в пересчете на 1 моль можно записать в виде

$$J_{O_2} = -\frac{J_{V_o}}{2} = -\frac{\sigma_e \cdot t_V}{16F^2} \cdot \nabla \mu_{O_2} = -\frac{1}{16F^2} \cdot \frac{\sigma_e \cdot \sigma_{V_o}}{\sigma_e + \sigma_{V_o}} \cdot \nabla \mu_{O_2} \quad (20)$$

$$J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2} \cdot \frac{\sigma_e \cdot \sigma_{V_o}}{\sigma_e + \sigma_{V_o}} \cdot \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (21)$$

$$\sigma_e \gg \sigma_{V_o}$$

$$\sigma_{V_o} \gg \sigma_e$$

$$J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2} \cdot \sigma_{V_o} \cdot \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (22)$$

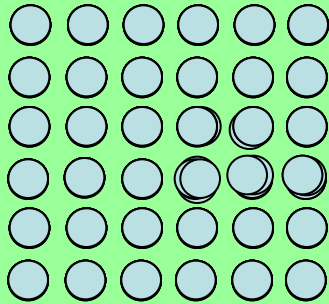
$$J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2} \cdot \sigma_e \cdot \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (23)$$

# Лекция 14

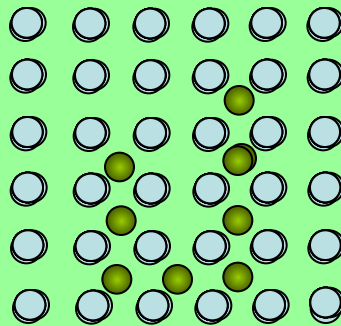


## 3.3. Диффузия в кристаллических телах

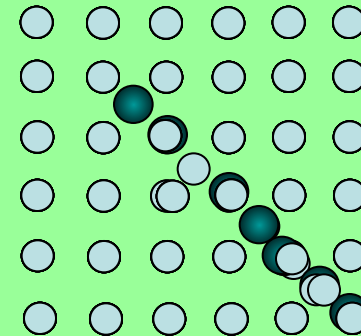
### 3.3.1. Механизмы диффузии.



Диффузия  
по вакансиям.



Диффузия по  
междоузлиям.



Диффузия по  
механизму замещения.

### 3.3.2. Хаотическая диффузия. Коэффициент хаотической диффузии.

Суммарное радиальное смещение диффундирующего атома после  $n$  перемещений ( $R_n$ ) определится суммой отдельных перескоков  $s_1, s_2, \dots, s_n$

$$R_n = s_1 + s_2 + s_3 + \dots = \sum_1^n s_i \quad (1) \quad \overline{R_n^2} = ns^2 \quad (2) \quad \overline{R_n^2} = ns^2 = 6D_A t \quad (3)$$

$$D_A = \frac{1}{6} \frac{n}{t} \cdot s^2 \quad (4)$$

#### **Вакансионный механизм переноса**

Число перескоков вакансий определяется выражением

$$\frac{n}{t} = \chi[V_A]\omega \quad (5)$$

$$s = a_o \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (6)$$

$$D_A = a_o^2 \omega \cdot [V_A] \quad (7)$$

В общем случае коэффициент хаотической диффузии по вакансионному механизму будет равен

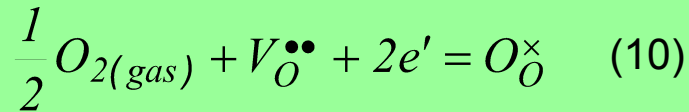
$$D_A = \alpha \cdot a_o^2 \cdot \omega \cdot [V_A] \quad (8)$$

#### **Междоузельный механизм переноса.**

$$D_A = \alpha \cdot a_o^2 \cdot \omega \quad (9)$$

### 3.3.3. Зависимость коэффициента хаотической диффузии кислородных вакансий от температуры и давления кислорода.

Рассмотрим влияние температуры на коэффициент хаотической диффузии на примере переноса кислорода по вакансионному механизму в оксиде  $MO_{1-\delta}$

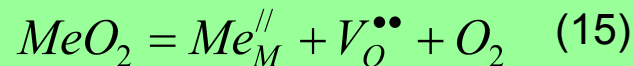


$$D_A = \alpha \cdot a_o^2 \cdot \omega \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (12)$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{n}{2} = p_{O_2}^{-1/6} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{V_o}}{3k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_o}}{3kT}\right) \quad (11) \quad \omega = \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{\omega}}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\omega}}{kT}\right) \quad (13)$$

$$D_{V_o} = a_o^2 \nu \cdot p_{O_2}^{-1/6} \exp\left(\frac{\Delta S_{\omega} + \Delta S_{V_o}/3}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\omega} + \Delta H_{V_o}/3}{kT}\right) \quad (14)$$

Теперь возьмем этот же оксид  $MO_{1-\delta}$ , но образование кислородных вакансий в нем осуществляется, за счет присутствия примеси замещения  $Me_M^{//}$



$$D_{V_o} = a_o^2 [Me_M^{//}] \cdot \omega = a_o^2 [Me_M^{//}] \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{\omega}}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\omega}}{kT}\right) \quad (16)$$

### 3.3.3. Зависимость коэффициента хаотической диффузии кислородных вакансий от температуры и давления кислорода.

$$D_{V_o} = Const \cdot a_o^2 v \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (17)$$

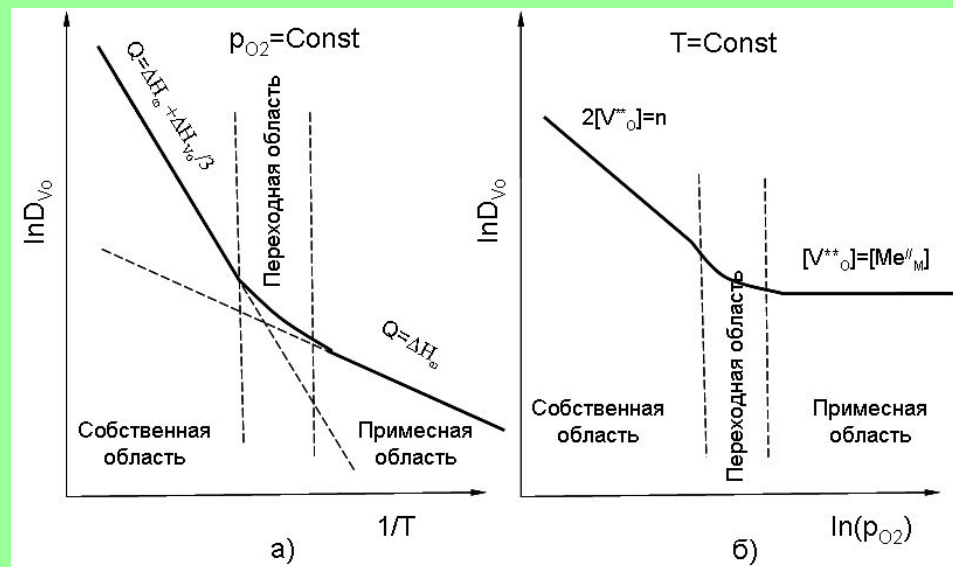


Рис.3. 4. Изобарическая (а) и изотермическая (б) зависимости хаотической диффузии кислорода по вакансиям для окисла  $MO_{1-\delta}$ , содержащего примесь  $MeO_2$ .

# Лекция 15

$$\sum_i J_{mi}$$

### 3.3.4. Химический коэффициент диффузии.

$$\sum_i J_{mi} = \prod_i c_i \left( \sum v_i \right) = \overline{f(D_1, D_2, \dots)} \cdot \nabla c_i \quad (1) \quad \sum_i J_{mi} - \text{суммарный поток массы,}$$

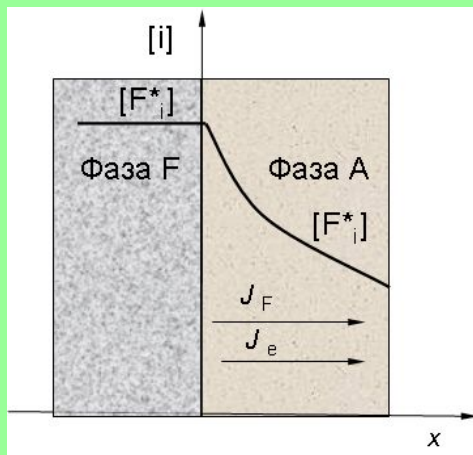
$$c_i - \text{концентрация,}$$

$v_i$  - линейная скорость перемещения  $i$ -той частицы,

$\overline{f(D_1, D_2, \dots)}$  - некоторый эффективный кинетический коэффициент, не зависящий от координаты диффузии.

$\overline{D_i} = \overline{f(D_1, D_2, \dots)}$  - химическим коэффициентом диффузии частиц сорта  $i$

**Пример 1.** Растворение примесного атома F донорного типа в твердой фазе А.



$$F_F^\times = F_A^\bullet + e'$$

Рис.1. Схема направления потоков и изменение концентраций примесного дефекта и электронов в фазе А.

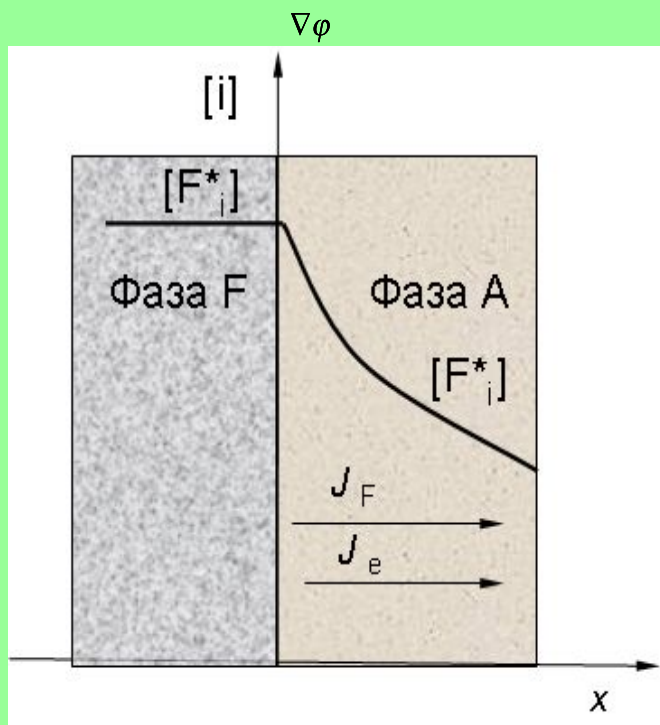
# Лекция 16

### 3.3.4. Перенос вещества в химическом поле. Химический коэффициент диффузии.

**Химическая диффузия** - процесс вещества в химическом поле, когда имеется отличный от нуля градиент химического потенциала хотя бы одного из компонентов.

$$\sum_i J_{mi} = \prod_i c_i \left( \sum v_i \right) = \overline{f(D_1, D_2, \dots)} \cdot \nabla c_i \quad (1)$$

$\sum_i J_{mi}$  - суммарный поток массы;  $c_i$  - концентрация.  $v_i$  - линейная скорость перемещения  $i$ -той частицы,  $\overline{f(D_1, D_2, \dots)}$  - некоторый эффективный кинетический коэффициент, не зависящий от координаты диффузии. .



Выражение (1) является законом Фика для сопряженного переноса двух и более частиц

$\overline{D}_i = \overline{f(D_1, D_2, \dots)}$  - химическим коэффициентом диффузии частиц сорта  $i$

**Пример 1.** Растворение примесного атома F донорного типа в твердой фазе A.

$$F_F^\times = F_A^\bullet + e'$$

Схема направления потоков и изменение концентраций примесного дефекта и электронов в фазе A.



### 3.3.4. Перенос вещества в химическом поле. (продолжение).

$$J_{mF} = -\bar{D}_F \cdot \frac{d[F_A^\bullet]}{dx} \quad (2) \quad \left. \begin{aligned} J_F &= -u_F [F_A^\bullet] \cdot (\nabla \mu_F + e \nabla \varphi) \\ J_e &= -u_e n \cdot (\nabla \mu_e - e \nabla \varphi) \end{aligned} \right\} (3)$$

Из условия стационарности  $J_m = J_e$  находим градиент электрического потенциала

$$[F_A^\bullet] = n \quad (4) \quad \nabla \mu_F = \nabla \mu_e \quad (5) \quad \nabla \mu_F = kT \nabla \ln [F_A^\bullet] = \frac{kT}{[F_A^\bullet]} \nabla [F_A^\bullet] \quad (6)$$

$$\text{С учетом (4), (5) и (6)} \quad \nabla \varphi = \frac{kT}{e} \cdot \frac{u_e - u_F}{u_e + u_F} \cdot \frac{1}{[F_A^\bullet]} \cdot \nabla [F_A^\bullet] \quad (7)$$

Подставляем (7) в (3) и находим окончательно поток примесных атомов в твердую фазу А

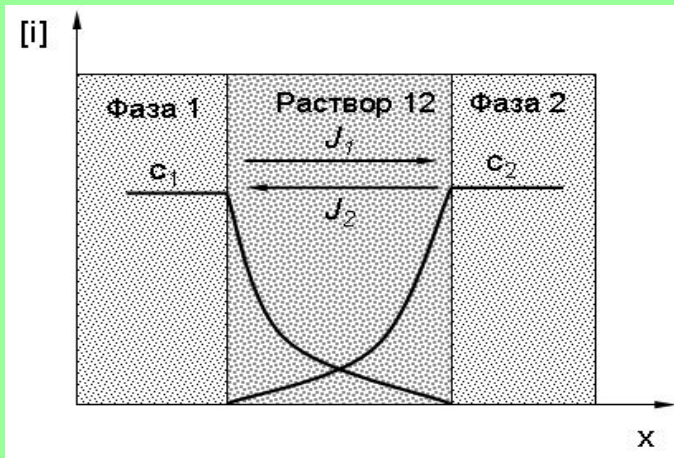
$$J_{mF} = -kT \frac{2u_F u_e}{u_F + u_e} \nabla [F_A^\bullet] \quad (8)$$

Сравним полученное выражение с ур. (1) – законом Фика

$$\bar{D}_F = kT \frac{2u_F u_e}{u_F + u_e} = \frac{2D_F D_e}{D_F + D_e} \quad (9) \quad D_F \ll D_e \quad \bar{D}_F \approx 2D_F$$

### 3.3.4. Перенос вещества в химическом поле. (продолжение).

**Пример 2.** Образование двухкомпонентного твердого раствора



Направление диффузионных потоков при образовании твердого раствора.

Скорость образования фазы твердого раствора будет определяться соотношением

$$\frac{dm_{12}}{dt} = c_1 c_2 (J_1 - J_2) = -\bar{D} \cdot \nabla c_1 \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -L_{11} \nabla \mu_1 - L_{12} \nabla \mu_2 \\ J_2 &= -L_{21} \nabla \mu_1 - L_{22} \nabla \mu_2 \end{aligned} \right\} (11)$$

Воспользуемся уравнением Гиббса-Дюгема

$$\sum_i c_i \nabla \mu_i = 0$$

$$J_1 = -L_{11} \nabla \mu_1 + L_{12} \frac{c_1}{c_2} \nabla \mu_1 = -\left( \frac{L_{11}}{c_1} - \frac{L_{12}}{c_2} \right) \cdot kT c_1 \nabla \ln(a_1) \quad (12)$$

Преобразуем  $\nabla \ln(a_1)$

$$\frac{d \ln a_A}{dx} = \frac{d \ln(\gamma_A c_A)}{dx} = \frac{d(\ln \gamma_A + \ln c_A)}{dx} = \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln c_A} \cdot \frac{d \ln c_A}{dx}$$

$$\frac{d(\ln \gamma_A + \ln c_A)}{d \ln c_A} \frac{dc_A}{c_A dx} = \frac{1}{c_A} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln c_A} \right) \frac{dc_A}{dx} \quad \frac{d \ln a_A}{dx} = \frac{1}{c_A} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln c_A} \right) \frac{dc_A}{dx} \quad (13)$$

### 3.3.4. Перенос вещества в химическом поле. (продолжение).

Подставляем (13) в (12) и для сопряженных потоков компонентов получаем

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -kT \left( \frac{c_2 L_{11} - c_1 L_{12}}{c_1 c_2} \right) \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right) \nabla c_1 \\ J_2 &= -kT \left( \frac{c_1 L_{21} - c_2 L_{22}}{c_1 c_2} \right) \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right) \nabla c_1 \end{aligned} \right\} (14)$$

Перекрестные кинетические коэффициенты равны  $L_{12} = L_{21}$

$$c_1 c_2 (J_1 - J_2) = -kT (c_2 L_{11} - c_1 L_{12}) \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right) \nabla c_1 = -\bar{D} \nabla c_1 \quad (15)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{D} &= kT (c_2 L_{11} - c_1 L_{12}) \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right) \\ L_{mA} &= \frac{D_A c_A}{kT} = u_A c_A \\ \bar{D} &= kT (c_2 u_1 - c_1 u_2) \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right) \\ \bar{D} &= (c_2 D_1 - c_1 D_2) \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right) \end{aligned} \right\} (16)$$

# Лекция 17

## 3.4. Электрические свойства твердых тел

### 3.4.1. Электропроводность.

Плотность электрического тока  $j_e = -\sigma_e \nabla \varphi$  (1)  $j_e = -(ze)^2 u_e c_e \nabla \varphi$  (2)

$$\sigma_e = (ze)^2 u_e c_e \quad (3)$$

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{\text{эл}} = t_{\text{ион}} \sigma + t_{\text{эл}} \sigma \quad (4)$$

#### Металлическая проводимость

$$\bar{v}_e = -u_e \nabla \varphi = -\frac{e\tau}{2m^*} \nabla \varphi \quad (5) \quad j_e = env_e = -\frac{ne^2\tau}{2m} \nabla \varphi \quad (6)$$

Сравниваем это выражение с законом Ома

$$\sigma_e = e^2 n \cdot u_e = \frac{ne^2\tau}{2m} = \frac{ne^2 l}{2m v} \quad (16)$$

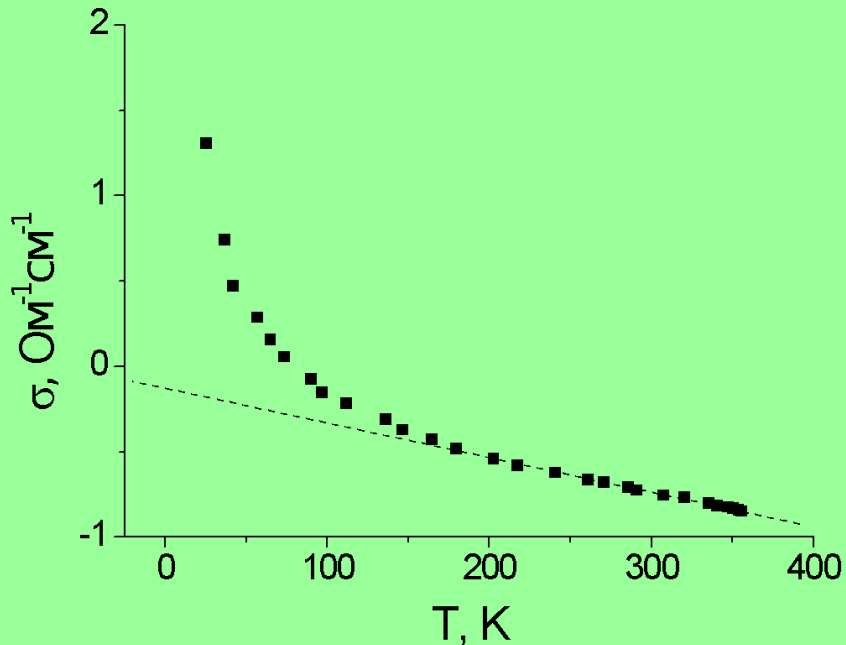
$$n = 2 \left( \frac{2\pi \cdot m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left( \frac{\mu_e}{kT} \right) \quad (17)$$

### 3.4.1. Электропроводность металлическая (продолжение)

$$\sigma_e = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{ne^2l}{m^*} = \left(\frac{8\pi}{3}\right) \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2} e \frac{u_r}{T^r} \quad (18)$$

$-3 < r < 3$  является индексом рассеяния

Выше температуры Дебая плотность фононов изменяется как  $T^1$  и, следовательно,  
 $\sigma_e = bT^{-1}$ . , (19)



Температурная зависимость удельной  
электропроводности металлического  
натрия

Металлической проводимостью обладают некоторые оксиды и сульфиды металлов: 3d металлов  $\text{TiO}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{TiS}$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{CuS}_2$ ; 4d – металлов  $\text{NbO}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ; 5d – металлов  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{A}_x\text{WO}_3$ .

### 3.4.1. Электропроводность (продолжение)

#### Полупроводники.

Для собственных полупроводников

$$n = p = \left(m_e^* \cdot m_h^*\right)^{3/4} 4 \left(\frac{2\pi \cdot kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (20)$$

$$\sigma = ne u_n + pe u_h \quad (21)$$

$$\sigma = e(u_e + u_h) \left(K_e^o K_h^o\right)^{1/2} \exp(-\Delta E / 2kT) \quad (22)$$

Температурная зависимость электронной проводимости определяется концентрацией и подвижностью носителей.

Например, в собственной области разупорядочения окисла с дефицитом кислорода  $MO_{1-\delta}$  и преобладанием двухзарядных кислородных вакансий

$$n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = (K_1 K_3)^{1/3} \cdot p_{O_2}^{-1/6} \quad (23)$$

$$\sigma_e = e u_e (1 + b) n = e u_e (1 + b) \left(K_1^o K_3^o\right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_o}^o}{3kT}\right) \quad (24)$$

### 3.4.1. Электропроводность. Полупроводники (продолжение)

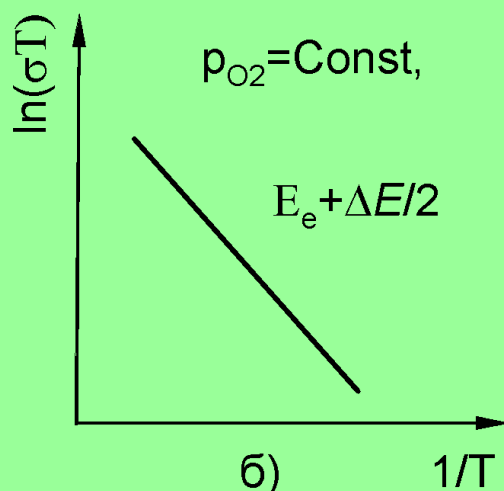
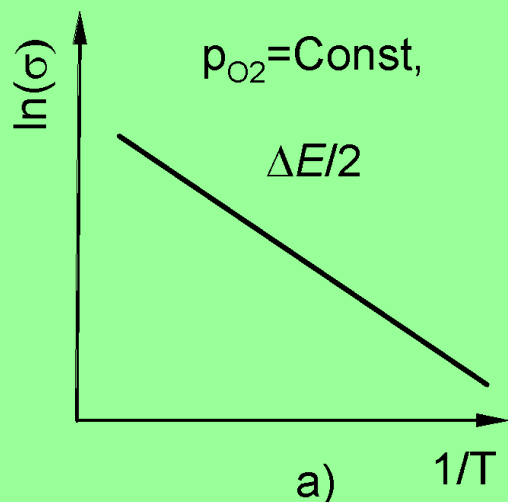
$$\sigma_e = eu_e(1+b)n = eu_e(1+b)(K_1^o K_3^o)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta H_{Vo}^o}{3kT}\right) \quad (24)$$

В кристаллах многих полярных неорганических соединений (например, окислов переходных металлов) электроны и дырки могут быть локализованы

Электрон вместе с поляризующим полем можно рассматривать как некоторую квазичастицу, которую обычно называют поляроном. малого радиуса

$$u_e = u_e^o \exp\left(-\frac{E_e}{kT}\right) \quad (25) \quad u_e = \frac{eD_e}{kT} = u_e^o T^{-1} \exp\left(-\frac{E_e}{kT}\right) \quad (26)$$

$$\sigma_e = AT^{-1} \exp\left(-\frac{E_e + \Delta E/2}{kT}\right) \quad (27)$$

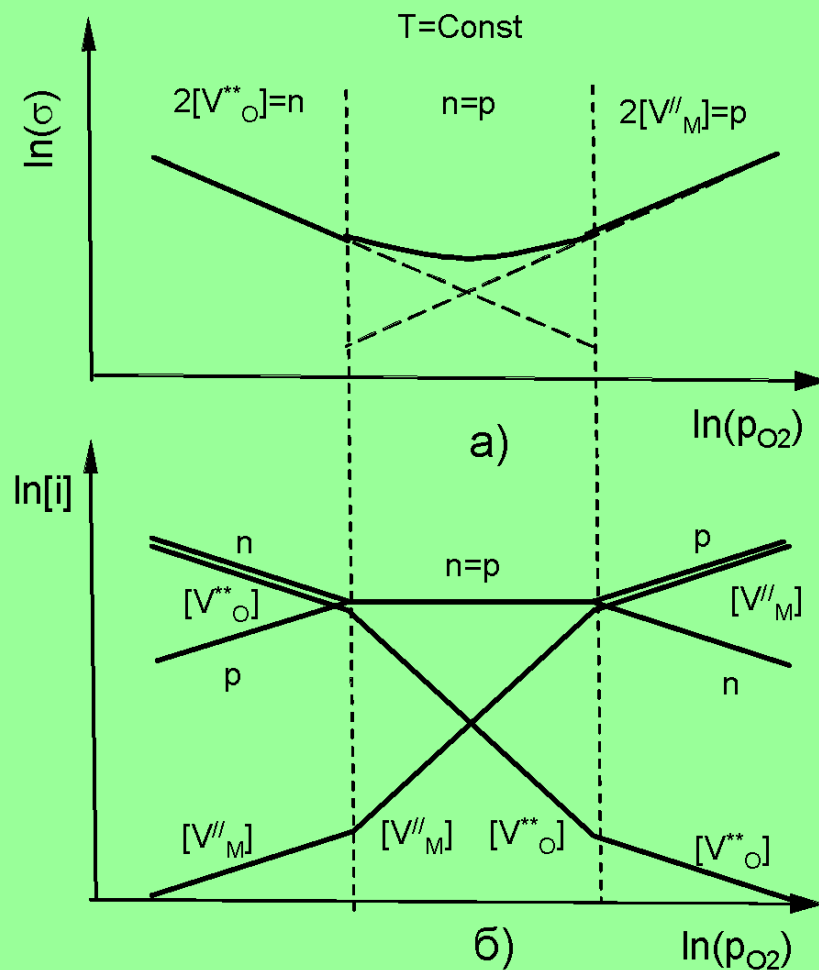


Изобарические зависимости электропроводности оксида MO1-δ: а) квазисвободные электроны; б) локализованные электроны.



### 3.4.1. Электропроводность. Полупроводники (продолжение)

В изотермических условиях, при изменении парциального давления кислорода в газовой фазе электропроводность оксида  $MO_{1-\delta}$  изменяется симбатно концентрациям доминирующих заряженных дефектов



# Лекция 18

### 3.4.1. Электропроводность. Твердые ионные проводники.

$$\sigma_i = \sum_i u_i c_i (z_i e)^2 \quad (1) \quad u_i = \frac{zeD_i}{kT} = u_i^o T^{-1} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2)$$

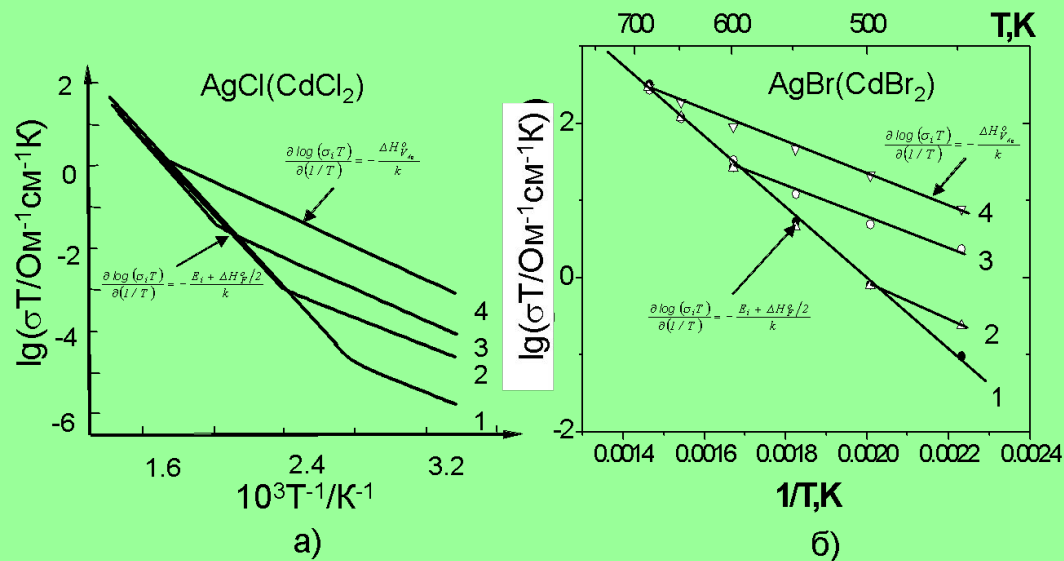
Рассмотрим в качестве примера галогенид серебра AgCl или AgBr, в котором разупорядоченность по Френкелю приводят к ионной электропроводности

$$Ag_{Ag}^{\times} = V'_{Ag} + Ag_i^{\bullet} \quad [V'_{Ag}] = [Ag_i^{\bullet}] = (K_F^o)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_F^o}{2kT}\right) \quad (3)$$

$$\sigma_i = eu_i^o T^{-1} (K_F^o)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_i + \Delta H_F^o / 2}{kT}\right) \quad (4)$$

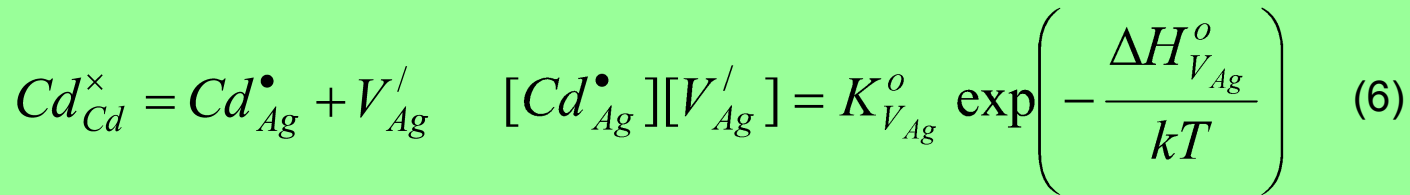
$$\log(\sigma_i T) = A - \frac{E_i + \Delta H_F^o / 2}{kT} \quad (5)$$

### 3.4.1. Электропроводность. Твердые ионные проводники.



Экспериментальные температурные зависимости ионной электропроводности: а) AgCl(CdCl<sub>2</sub>) номинально чистой AgCl (кривая 1) и содержащего возрастающее количество примеси CdCl<sub>2</sub> (кривые 2-4). б) AgBr(CdBr<sub>2</sub>) [Cd] = 10<sup>-5</sup> молн. доли (кривая 1), [Cd] = 10<sup>-2.9</sup> молн. доли (кривая 2); [Cd] = 10<sup>-2</sup> молн. доли (кривая 3); [Cd] = 10<sup>-1,3</sup> молн. доли (кривая 4);

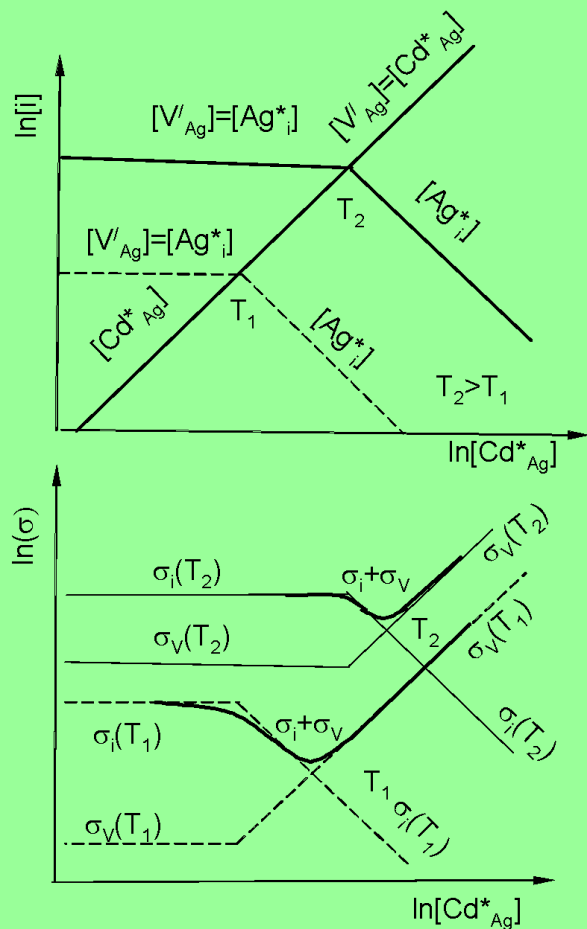
Рассмотрим детальнее влияние примеси CdCl<sub>2</sub> или CdBr<sub>2</sub>



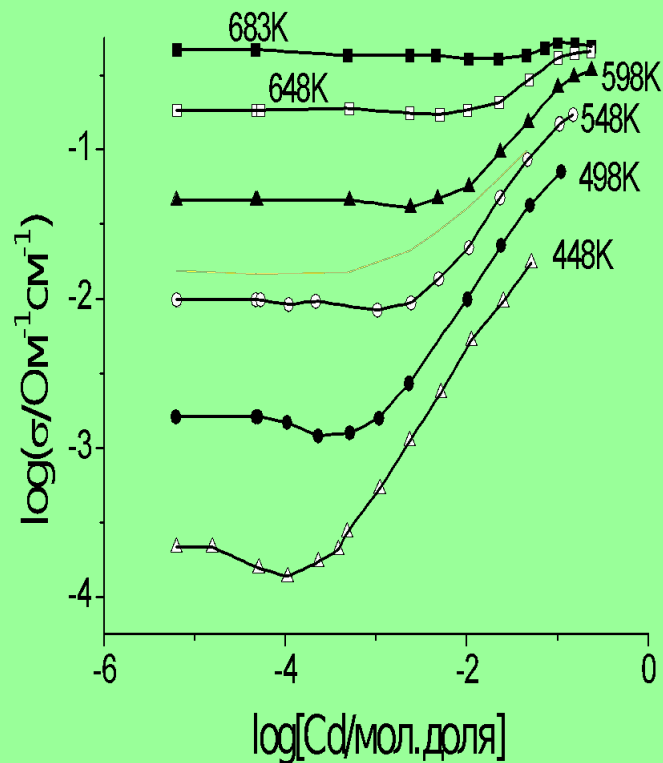
$$[Ag_i^{\bullet}] + [Cd_{Ag}^{\bullet}] = [V_{Ag}'] \quad (7)$$

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_V = e([Ag_i^{\bullet}]u_{Ag} + [V_{Ag}']u_V) \quad (8)$$

### 3.4.1. Твердые ионные проводники. (продолжение)



Концентрация основных дефектов в системе AgBr + Cd при двух температурах (а) и соответствующая ионная проводимость (б).



Ионная проводимость в системе AgBr + Cd,  $[\text{Cd}] = 10\text{--}5$  молн. доли.

### 3.4.2. Числа переноса.

$$j = j_{el} + j_{ion} = (j_e + j_h) + \sum_i j_i \quad (1) \quad t_i = \frac{j_i}{j} = \frac{u_i}{\sum u_i} = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad (2)$$

**Электронный ток**

$$j_{el} = \frac{\sigma_e}{e} \left( \frac{d\mu_e}{dx} - e \frac{d\phi}{dx} \right) - \frac{\sigma_h}{e} \left( \frac{d\mu_h}{dx} + e \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (3)$$

$$j_{rl} = \frac{\sigma_e}{e} \nabla \eta_e - \frac{\sigma_h}{e} \nabla \eta_h \quad (4)$$

Здесь  $\nabla \eta = \nabla \mu + e \nabla \phi$  – градиент электрохимического потенциала.

Если положить, что ток не нарушает термодинамического равновесия ( $n \cdot p = K$ ), т. е.

$$\nabla \eta_e + \nabla \eta_h = 0 \quad (5)$$

$$j_{эл} = \frac{\sigma_{эл}}{e} \nabla \eta_e = - \frac{\sigma_{эл}}{e} \nabla \eta_h \quad (6)$$

$$i_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_e + \sigma_h} \quad i_h = \frac{\sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h}$$

$$j_{ion} = \frac{\sigma_-}{z_- e} \nabla \eta_- - \frac{\sigma_+}{z_+ e} \nabla \eta_+ \quad (7)$$

## 3.4.2. Числа переноса (продолжение).

### Ионный ток.

$$j_{ion} = \frac{\sigma_-}{z_- e} \nabla \eta_- - \frac{\sigma_+}{z_+ e} \nabla \eta_+ \quad (8)$$

Считаем, что ток не нарушает термодинамического равновесия ( $[A^+][B^-]=K_{ion}$ )

$$j_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{z_- e} \nabla \eta_- = -\frac{\sigma_{ion}}{z_+ e} \nabla \eta_+ \quad (9)$$

$$j = j_{el} + j_{ion} = \frac{\sigma_{el}}{e} \nabla \eta_e - \frac{\sigma_{ion}}{z_+ e} \nabla \eta_+ \quad (10)$$

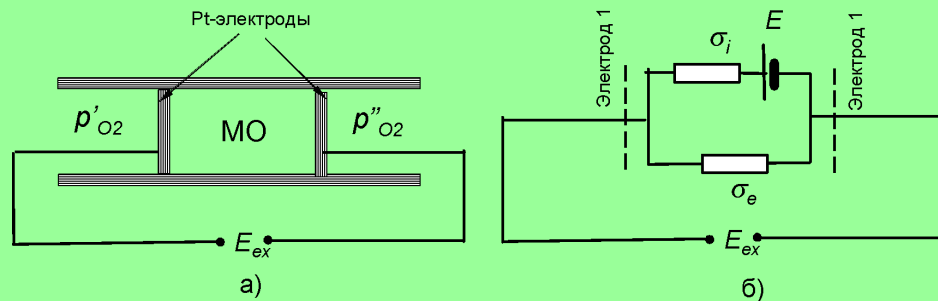


Схема концентрационного по кислороду гальванического элемента (а) и его эквивалентная электрическая схема

## 3.4.2. Числа переноса (продолжение).

### Ионный ток.

Если через ячейку ток не протекает, то выполняется очевидное соотношение

$$j = j_{el} + j_{ion} = 0 \quad (11)$$

$$\nabla \eta_e = \nabla \mu_e - e \nabla \varphi = \frac{1}{z_-} \frac{\sigma_{ion}}{\sigma} \nabla \mu_B = -\frac{t_{ion}}{4} \nabla \mu_{O_2} \quad (12)$$

$$\nabla \varphi = \frac{1}{z_- e} \left[ \frac{\sigma_{\grave{e}\grave{e}}}{(\sigma_{el} + \sigma_{ion})} \nabla \mu_B - \frac{\sigma_{\acute{y}\grave{e}}}{(\sigma_{el} + \sigma_{ion})} \nabla \mu_e \right] \quad (13)$$

$$\nabla \varphi = -\frac{1}{z_- e} (1 - t_e) \nabla \mu_{O_2} = -\frac{t_{ion}}{z_- e} \nabla \mu_{O_2} \quad (14)$$

$$E_{ex} = -\frac{1}{z_- e} \int_{\mu_{O_2}^I}^{\mu_{O_2}^{II}} t_{ion} \nabla \mu_{O_2} = \frac{t_{ion}}{2e} (\mu_{O_2}^{II} - \mu_{O_2}^I) = \frac{t_{ion} kT}{4e} \ln \frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^I} \quad (15)$$



# Лекция 19

### 3.4.3. Термо-ЭДС. Эффект Зеебека.

$$j_e = z_i e \cdot J_e = -u_i c_i z_i e \left( T \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + z_i e \nabla \varphi + \frac{u_i^*}{T} \nabla T \right) \quad (1)$$

$$j_e = -u_i c_i z_i e \left( \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + z_i e \frac{d\varphi}{dT} + \frac{u_i^*}{T} \right) \nabla T \quad (2)$$

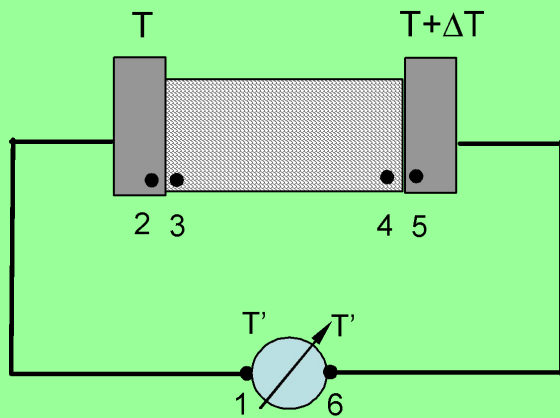
Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) = -\frac{h_i}{T^2}$

$$j_e = -u_i c_i z_i e \left( \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + z_i e \frac{d\varphi}{dT} + \frac{Q_i^*}{T} \right) \nabla T \quad (3)$$

$$\left( \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + z_i e \frac{d\varphi}{dT} + \frac{Q_i^*}{T} \right) = 0 \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{гом}} = \frac{d\varphi}{dT} = -\frac{1}{z_i e} \left[ \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + \frac{Q_i^*}{T} \right] = -\frac{1}{z_i e} \left[ \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \frac{dc_i}{dT} \right) + \frac{Q_i^*}{T} \right] \quad (5)$$

### 3.4.3. Термо-ЭДС. Эффект Зеебека (продолжение).



$$\Delta\varphi = V(T + \Delta T) - V(T) + \frac{d\varphi}{dT} \Delta T \quad (6)$$

Схема измерения термо-ЭДС.

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = \frac{V(T + \Delta T) - V(T)}{\Delta T} + \frac{d\varphi}{dT} = \frac{dV}{dT} + \frac{d\varphi}{dT} = \alpha_{\text{зет}} + \alpha_{\text{зом}} \quad (7)$$

**Ионные кристаллы – твердые электролиты.**

$$\alpha_{\text{зом}} = -\frac{Q_i^*}{eT} \quad (8)$$

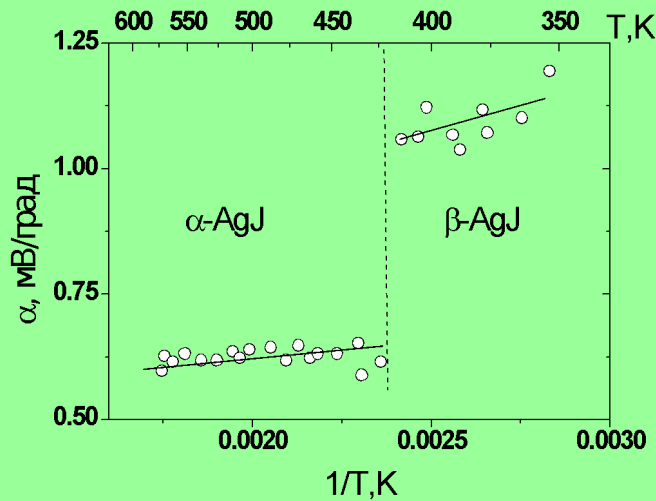
### 3.4.3. Термо-ЭДС. Эффект Зеебека (продолжение).

$$M^{\times} = M^{\bullet} + e' \quad [M^{\bullet}] = n = (K_F)^{1/2} \quad (9)$$

Равновесие будет нарушаться, если контактная разница потенциалов не равна нулю

$$e \cdot V = \mu_{M^{\bullet}} + \mu_e - \mu_{M^{\times}} \neq 0 \quad (10)$$

$$\alpha_{zem} = \frac{dV}{dT} = \frac{k}{e} (\ln[M_i^{\bullet}] + \ln(n) - \ln[M_M^{\times}]) = \frac{k}{e} (\ln K_F) \quad (11)$$



$$\frac{d\phi}{dT} = \alpha_{zem} + \alpha_{zom} = \frac{k}{e} \left( \ln K_F - \frac{Q_i^*}{kT} \right) \quad (12)$$

$$e \cdot V = \mu_e - \mu_{e(M)} \quad (13)$$

$$\alpha_{zem} = \frac{dV}{dT} = \frac{1}{e} \frac{d\mu_e}{dT} = \frac{1}{e} \left( \frac{\partial \mu_e}{\partial n} \frac{dn}{dT} + \frac{\partial \mu_e}{\partial T} \right) \quad (14)$$

$$\alpha_{zom} = -\frac{1}{e} \left[ \left( \frac{\partial \mu_e}{\partial n} \frac{dn}{dT} \right) + \frac{Q_i^*}{T} \right] \quad (15)$$

Термо-ЭДС иодистого серебра

### 3.4.3. Термо-ЭДС. Эффект Зеебека (продолжение).

$$\alpha_e = -\frac{1}{e} \left[ \frac{Q_i^*}{T} - \frac{\partial \mu_e}{\partial T} \right] \quad (17) \quad \alpha_h = \frac{1}{e} \left[ \frac{Q_i^*}{T} - \frac{\partial \mu_h}{\partial T} \right] \quad (18)$$

$$\alpha = t_e \alpha_e + t_h \alpha_h = \frac{t_h}{e} \left[ \frac{Q_h^*}{T} - \frac{\partial \mu_h}{\partial T} \right] - \frac{t_e}{e} \left[ \frac{Q_e^*}{T} - \frac{\partial \mu_e}{\partial T} \right] \quad (19)$$

**Модель локализованных электронных дефектов**

$$\mu_e = \mu_e^o + kT \ln \left( \frac{n}{[i]} \right) \quad (20)$$

$$\mu_h = \mu_h^o + kT \ln \left( \frac{p}{[i]} \right) \quad (21)$$

$$\alpha_e = -\frac{k}{e} \left[ \frac{Q_e^*}{kT} + \ln \left( \frac{[i]}{n} \right) \right] \quad (22)$$

$$\alpha_h = \frac{k}{e} \left[ \frac{Q_h^*}{kT} + \ln \left( \frac{[i]}{p} \right) \right] \quad (23)$$