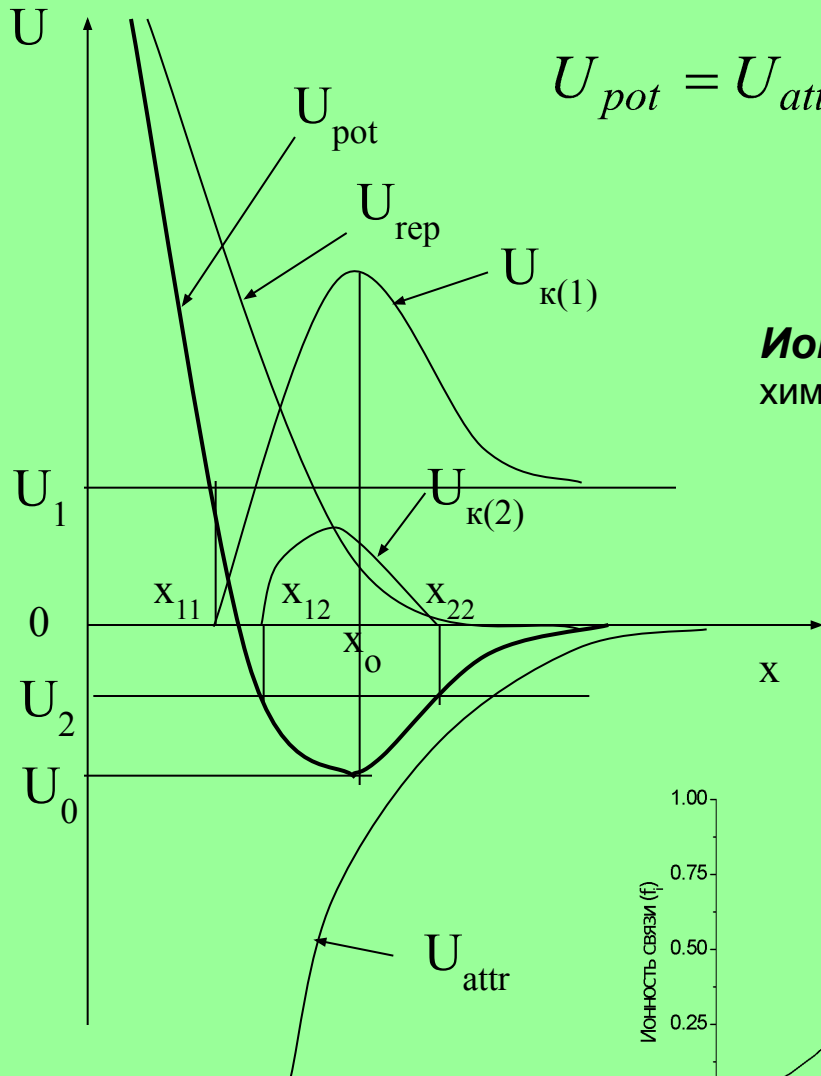


Лекция 1

Курс: Химия дефектов. структура и свойства твердых тел.

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

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

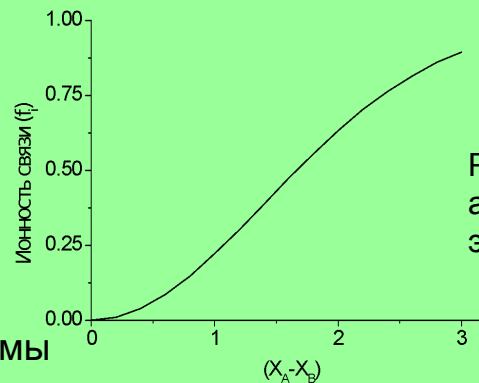


Рис. 2. Зависимость степени ионности связи атомов А и В в кристалл от разности их электроотрицательностей.

Рис.1. Энергетическое состояние системы двух взаимодействующих частиц.

1.2. Зонный характер энергетического спектра электронов в твердых телах

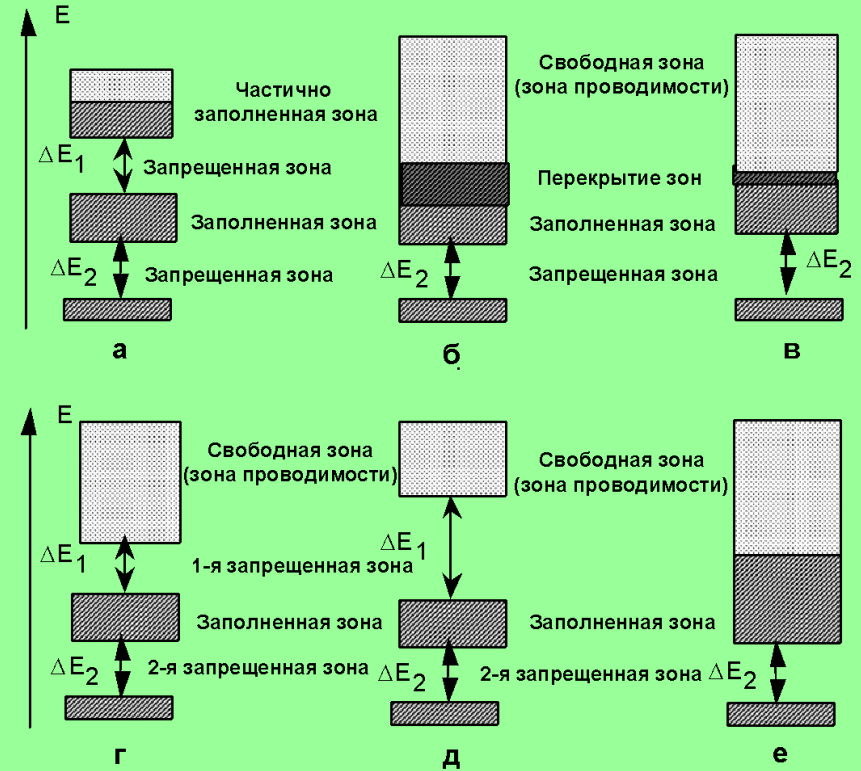
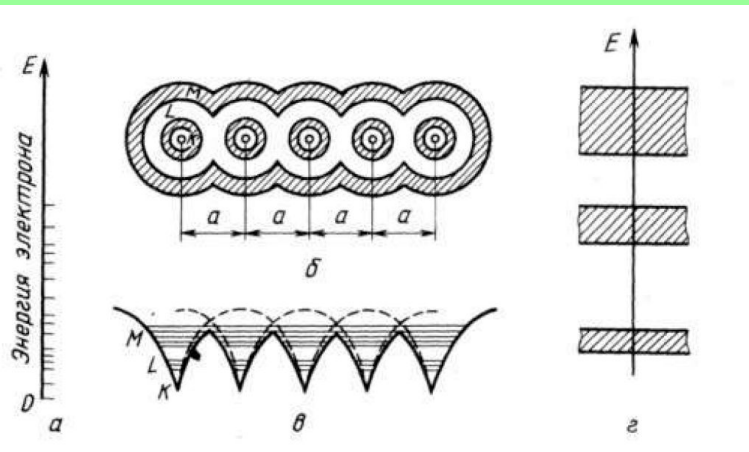


Рис.1. 3. Схема образования энергетических зон в кристаллах: а) - в изолированном атоме; б) энергетические уровни в изолированном атоме; в) расположение атомов в одномерном ряду; г) потенциальное поле в одномерном ряду; д) расположение энергетических зон.

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.

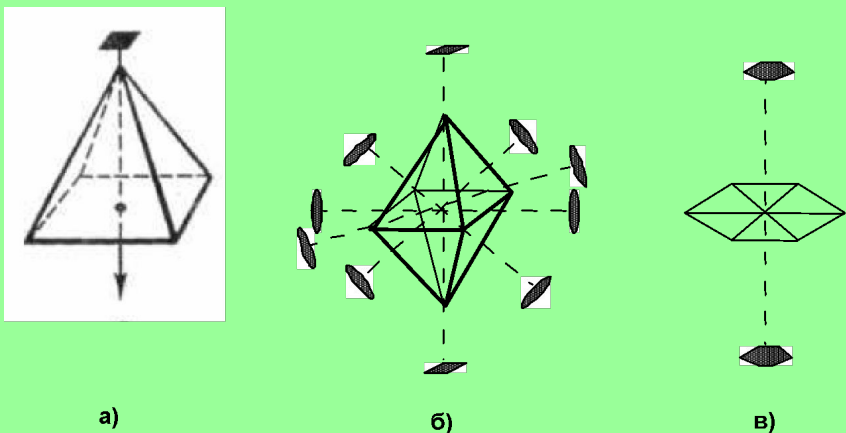


Рис.1. Примеры действия осей симметрии различного порядка: а) – ось 4-го порядка; б) оси 2-го и 4-го порядков; в) ось 6-го порядка.

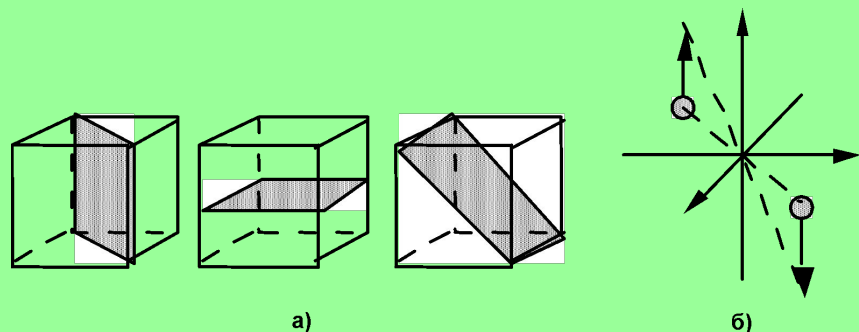


Рис.2. Примеры действия плоскостей симметрии (а) и центра инверсии (б).

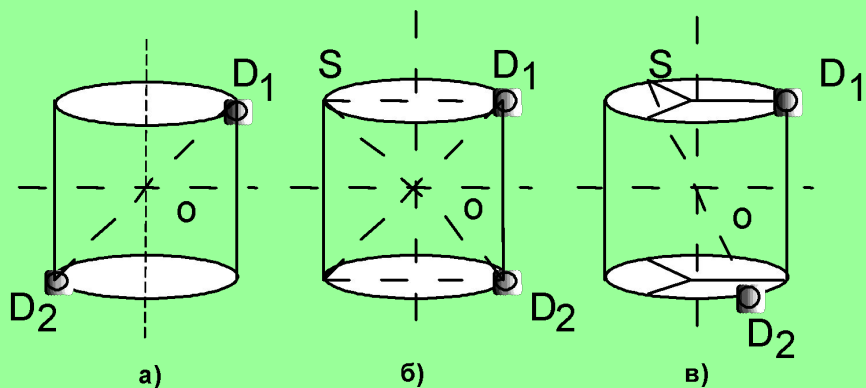


Рис.3. Примеры действия инверсионных осей симметрии: 1-го (а), 2-го (б) и 3-го порядка (в).

Трансляционная симметрия. Решетки Бравэ.

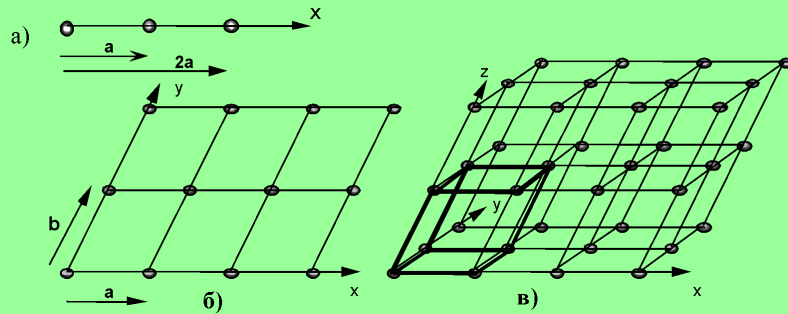
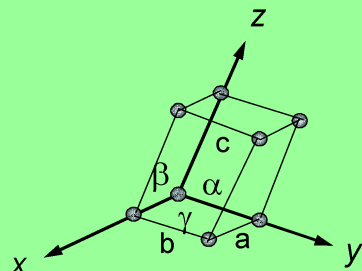
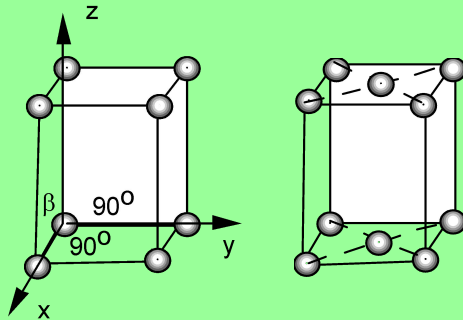


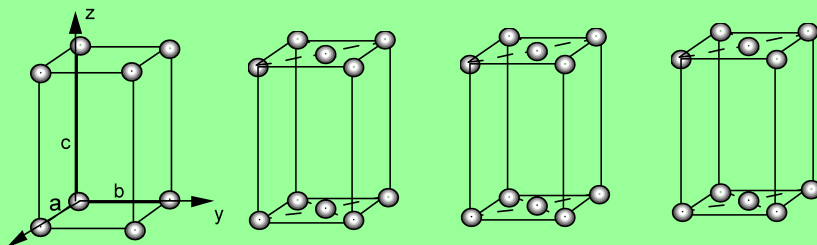
Рис.4. Образование трансляционных рядов (а), сеток (б) и решеток (в).



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

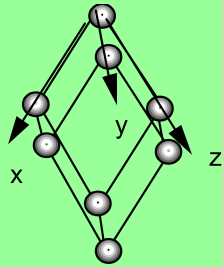


**Моноклинная $\alpha \neq \gamma \neq 90^\circ \neq \beta$; $a \neq b \neq c$
(примитивная + базоцентрированная)**

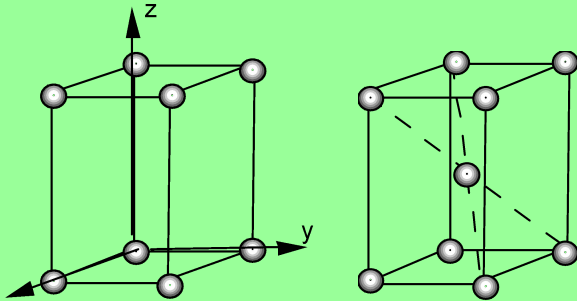


Ромбическая $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a \neq b \neq c$ (примитивная + базоцентрированная + объемцентрированная + гранецентрированная)

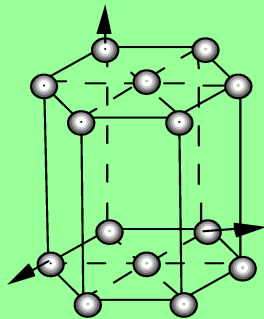
Решетки Бравэ. (продолжение)



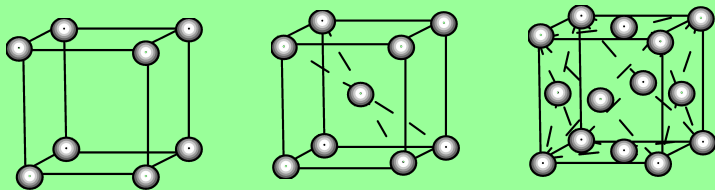
Ромбоэдрическая (тригональная) $\alpha=\beta\neq\gamma$; $a=b=c$. (примитивная)



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



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



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

Решетки Бравэ. (продолжение)

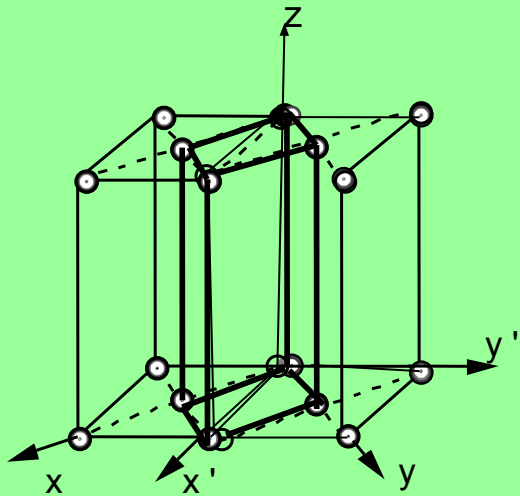


Рис.1. Базоцентрированная тетрагональная ячейка сводится к примитивной в 2 раза меньшей по объему.

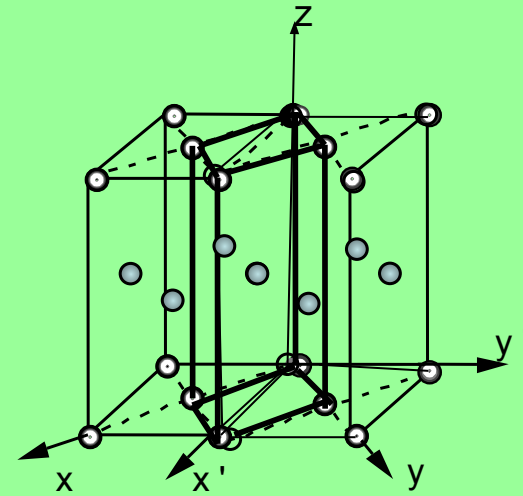


Рис.2. Гранецентрированная тетрагональная ячейка сводится к объемцентрированной в 2 раза меньше по объему.

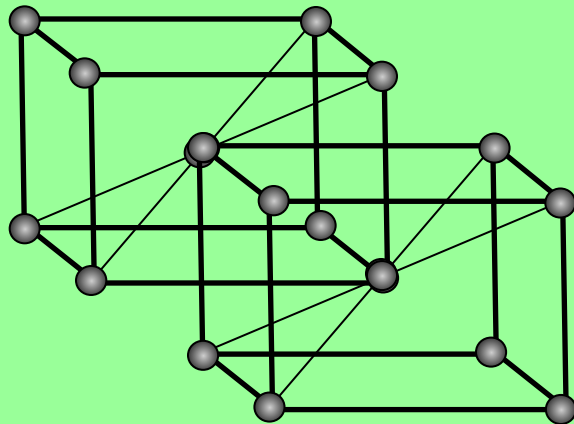


Рис.3. Произвольный выбор элементарной ячейки в объемцентрированной решетке.

Лекция 3

Структуры некоторых классов неорганических соединений.

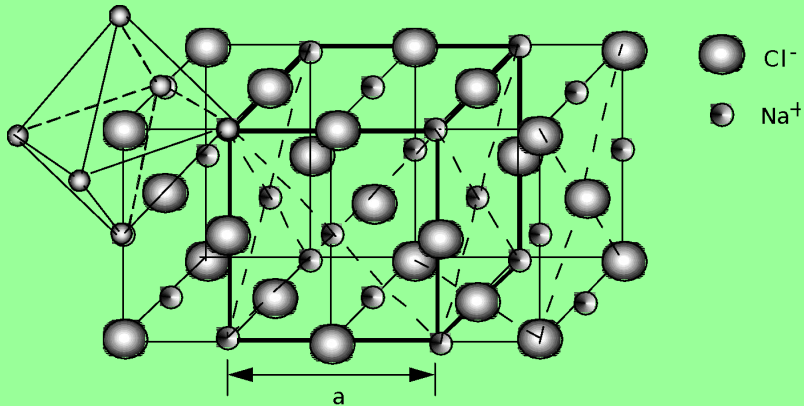


Рис.1. Структура NaCl. Группа симметрии $Fm\bar{3}m$.

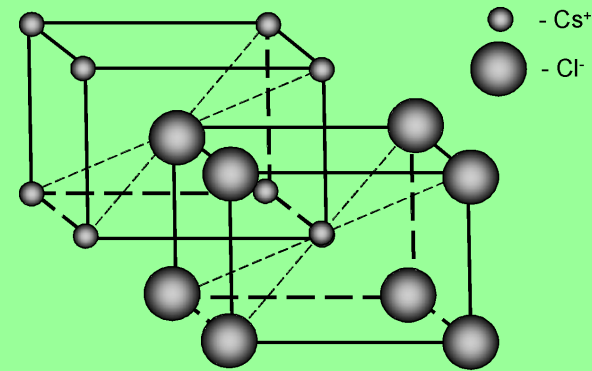


Рис.2. Структура CsCl. Группа симметрии – $Pm\bar{3}m$.

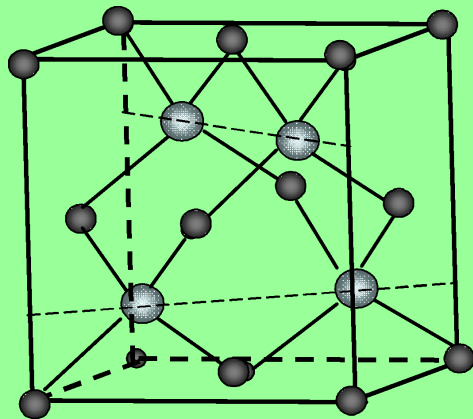


Рис.3. Структура цинковой обманки (ZnS).
Группа симметрии – $F\bar{4}3m$

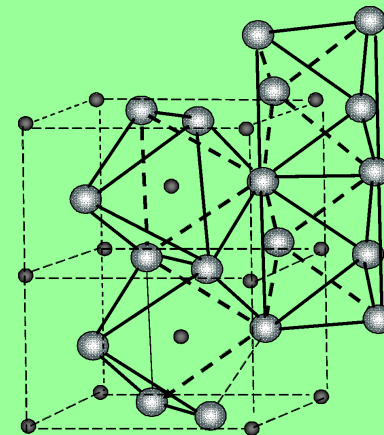


Рис.4. Структурный тип рутила TiO₂.
Группа симметрии $P4_2/mnm$

Структуры неорганических соединений (продолжение).

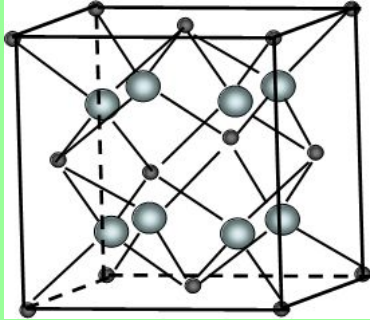


Рис.5. Структурный тип флюорита CaF_2 . Группа симметрии $Pm\bar{3}m$.

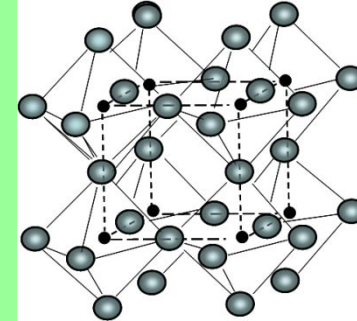


Рис.6. Структура ReO_3 .

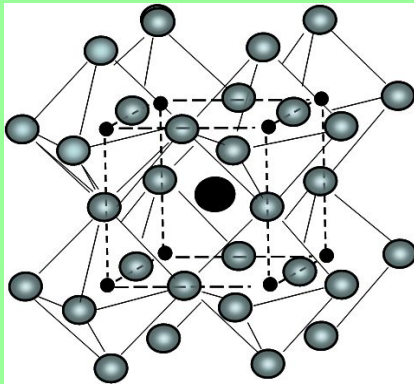


Рис.7. Структура перовскита CaTiO_3 .

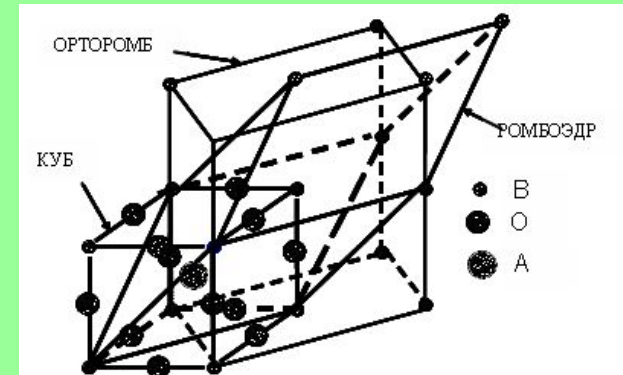


Рис.8. Различные искажения перовскитоподобных решеток.

Структуры неорганических соединений (продолжение).

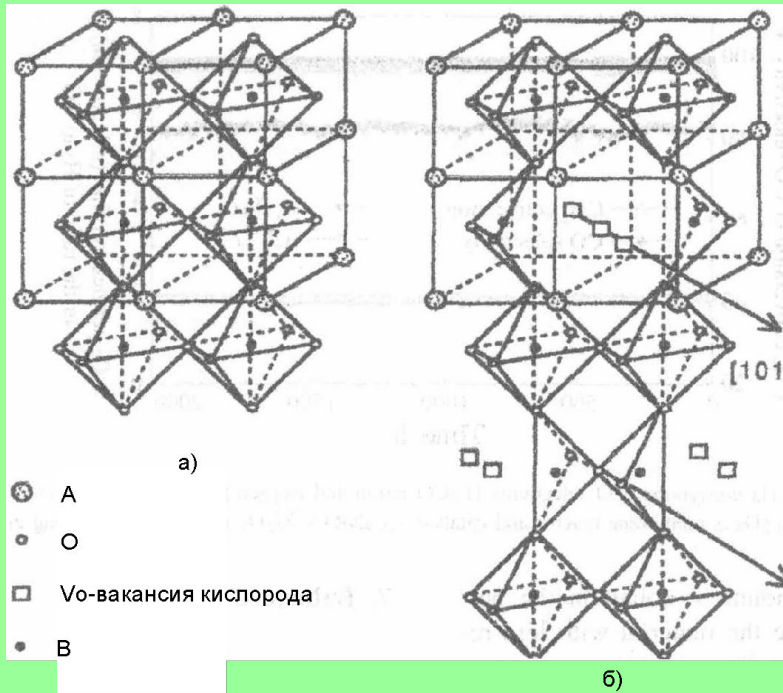


Рис.9. Связь перовскитовой (а) и браунмиллеритовой (б) структурами.

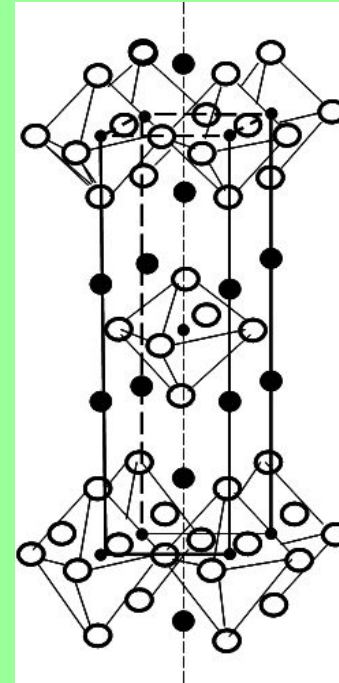


Рис.10. Структура K₂NiF₄.

Лекция 4

Точечные дефекты кристаллической структуры

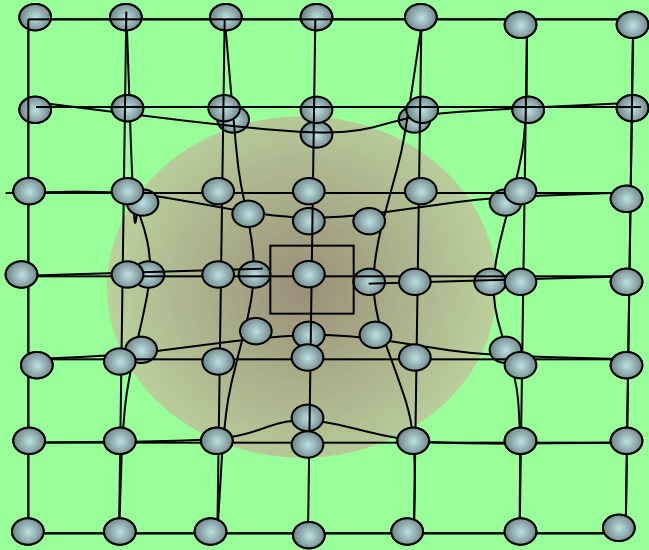


Рис.1. Образование вакансий в атомном кристалле:

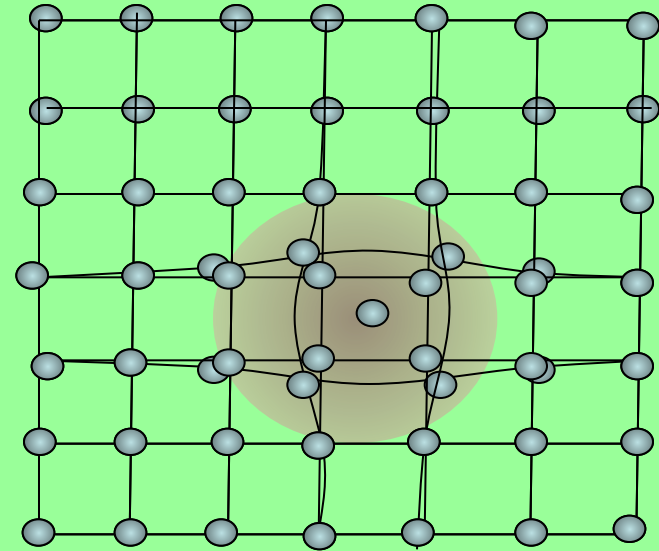


Рис.2. Образование междзельного дефекта в атомном кристалле:

Точечные дефекты кристаллической структуры

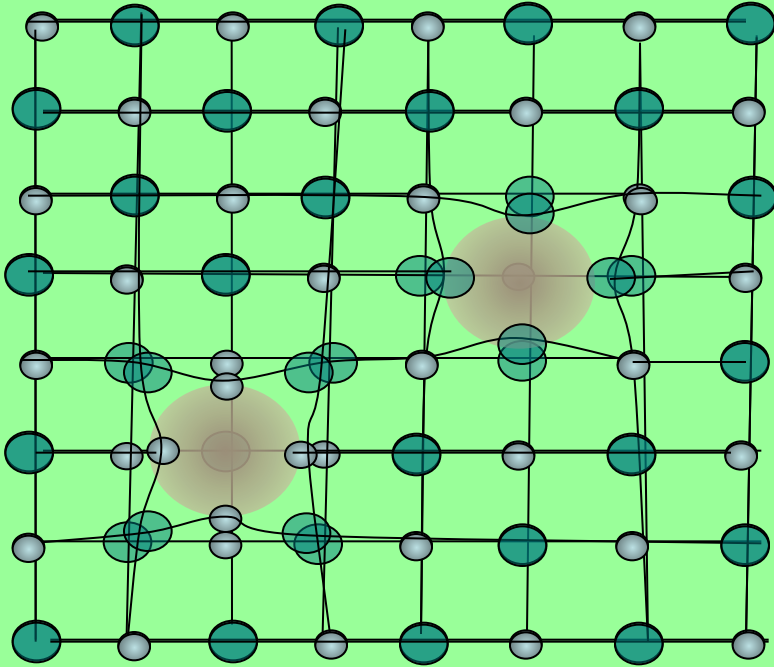


Рис.3. Точечные дефекты в кристалле АВ по Шоттки

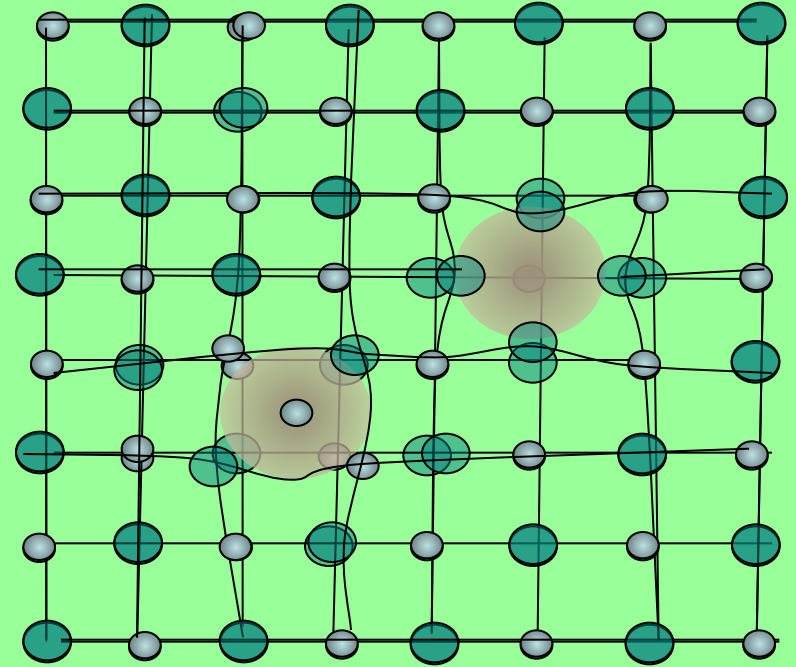


Рис.3. Точечные дефекты в кристалле АВ по Френкелю

Точечные дефекты кристаллической структуры

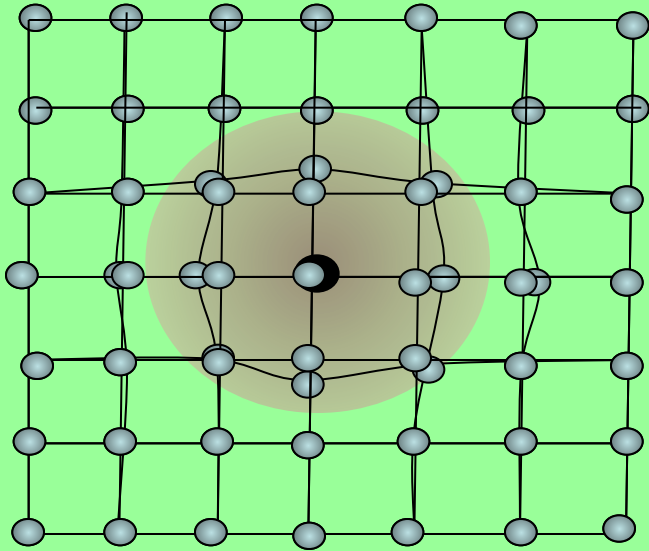


Рис.5. Примесные дефекты замещения

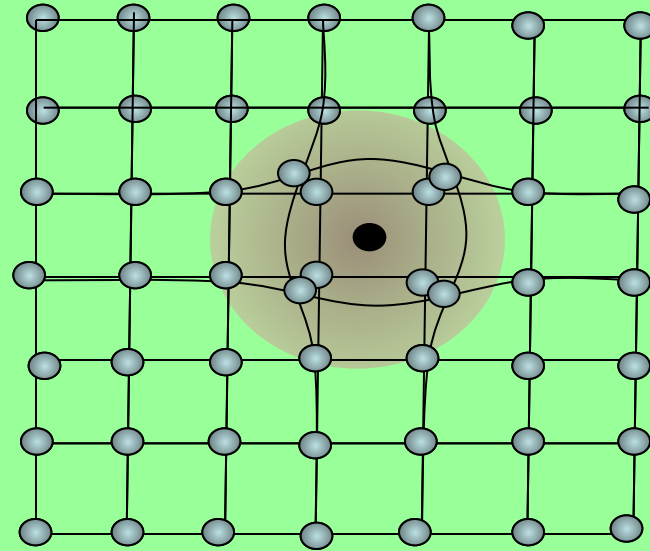


Рис.6. Примесные дефекты внедрения

Линейные дефекты кристаллической структуры

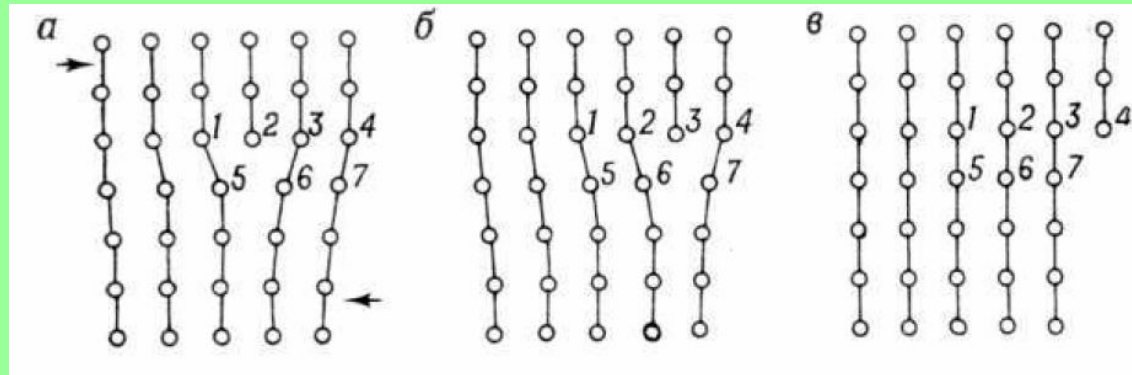


Рис.7. Перемещение линейной дислокации под действием сдвигового напряжения.

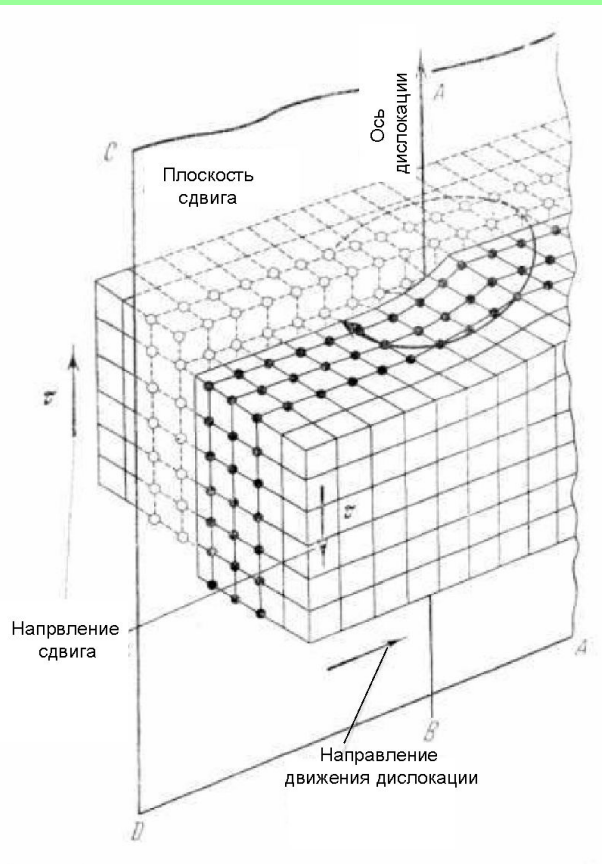


Рис.8. Винтовая дислокация.

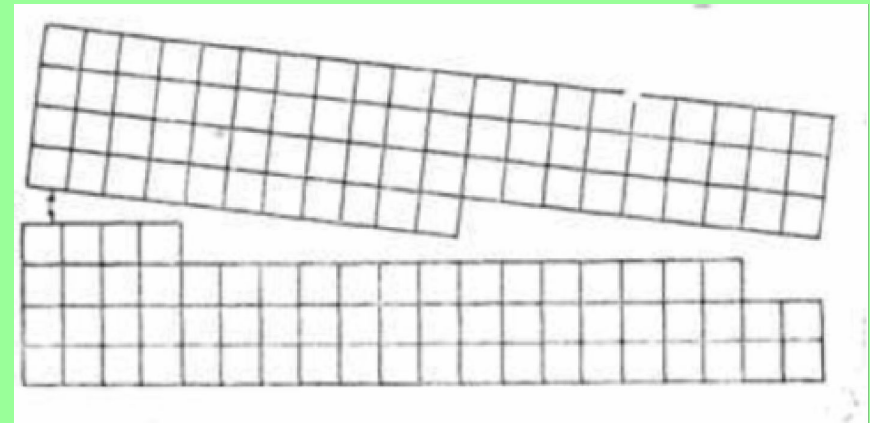
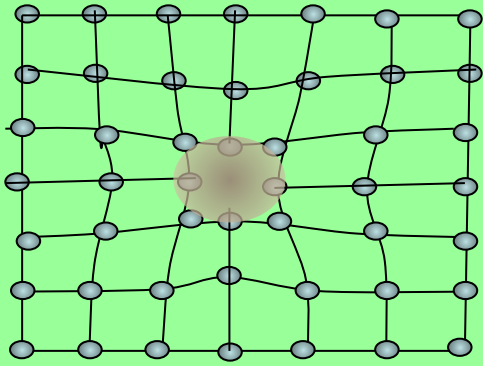


Рис9. Граница зерен.

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 $\text{null} = V_M$.

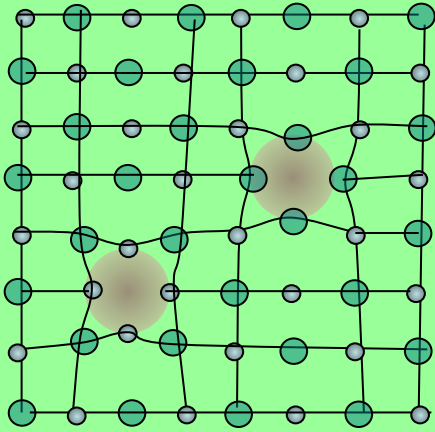
$$K_V = [V_M] = \exp\left(\frac{\Delta S_V^o}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_V^o}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_V^o}{kT}\right) \quad (8)$$

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.

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

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

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

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

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

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

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

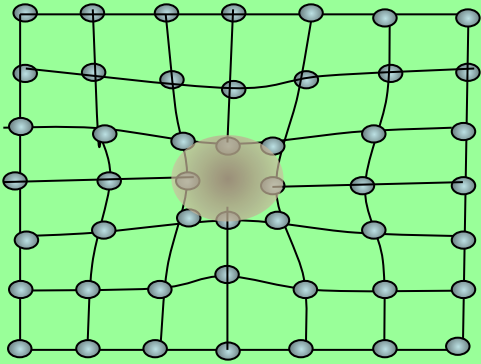
После потенцирования (15) получаем $[V_A]^2 = \left(\frac{Q'_{\hat{e}\hat{i}\hat{e}.A}}{e^4 Q_{\hat{e}\hat{i}\hat{e}.A}}\right)^{6\chi} \exp\left(-\frac{\varepsilon_\emptyset}{kT}\right) \quad (16)$

$[V_A]=[V_B]$, 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 $null = V_A + V_B$

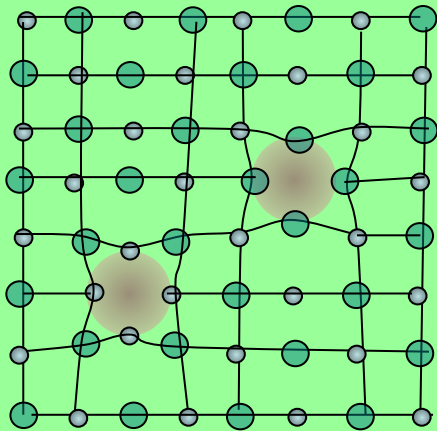
Резюме



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

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

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



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

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

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

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.

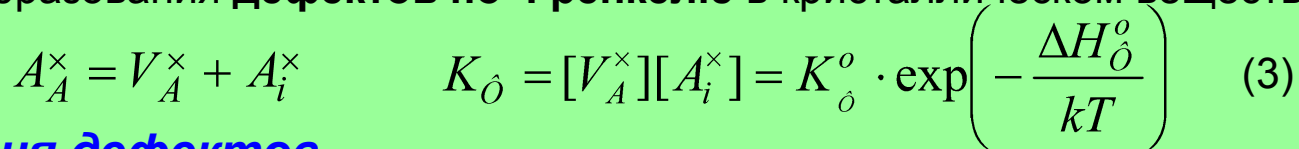
Образование нейтральных дефектов

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

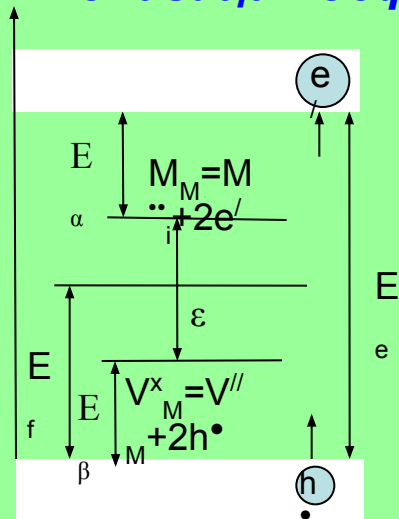


$$\text{Закон действия масс} \quad K_\emptyset = [V_A][V_B]^2 = K_\emptyset^o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_\emptyset^o}{kT}\right) \quad (2)$$

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



Ионизация дефектов



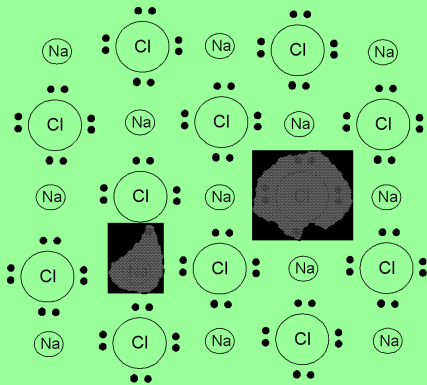
$$M_i^\times = M_i^{\bullet\bullet} + 2e' \quad K_i = [M_i^{\bullet\bullet}] n^2 [M_i^\times]^{-1} = K_i^o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4)$$

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

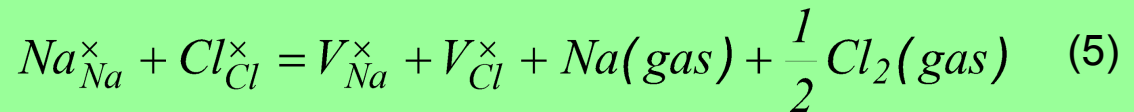
$$null = e' + h^\bullet \quad K_e = n \cdot p = K_e^o \exp\left(-\frac{E_e}{kT}\right) \quad (6)$$

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

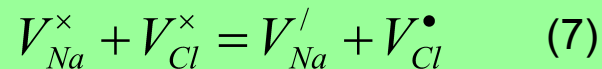


Образование нейтральных дефектов по Шоттки в NaCl

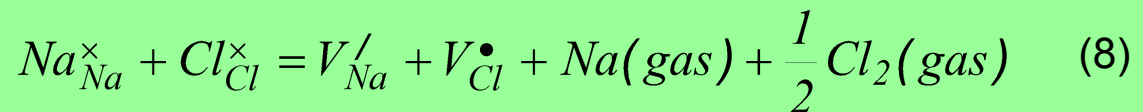


$$K = \frac{[V_{Na}^x][V_{Cl}^x] \cdot p_{Na} \cdot (p_{Cl_2})^{1/2}}{[Na_{Na}^x][Cl_{Cl}^x]} \quad (6)$$

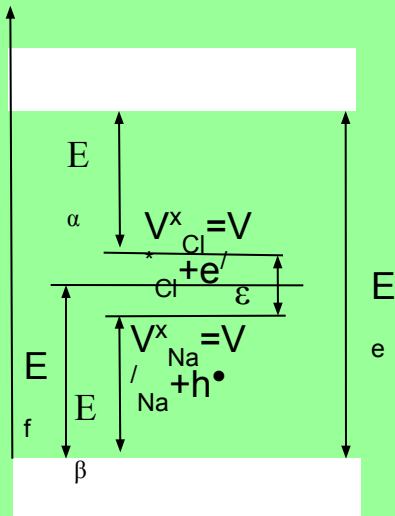
Процесс ионизации вакансий в NaCl



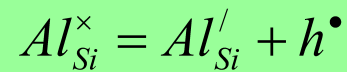
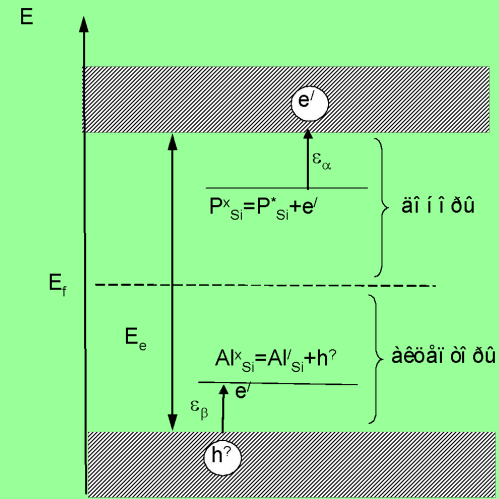
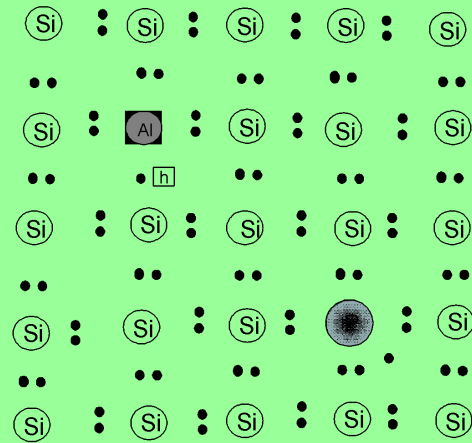
Или окончательно процесс образования дефектов в NaCl можно записать



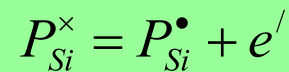
$$K = \frac{[V'_{Na}][V^\bullet_{Cl}] \cdot p_{Na} \cdot (p_{Cl_2})^{1/2}}{[Na_{Na}^x][Cl_{Cl}^x]} \quad (9)$$



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



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

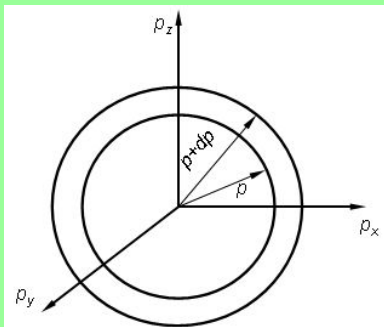


$$K = \frac{[P^{\bullet}_{Si}] \cdot n}{[P^{\times}_{Si}]} \quad (11)$$

Лекция 7

Электронно-дырочное равновесие дефектов

Состояние электрона с энергией ε 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 ε и $d\varepsilon$. Наглядным образом может служить изоэнергетическая поверхность, отвечающая всем значениям ε в пространстве импульсов $p+dp$

Подсчитаем число ячеек $g(\varepsilon)$ по которым распределяются электроны (невырожденное состояние) в интервале энергий от ε 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 ε 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 подынтегральное 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 $x = \frac{\varepsilon}{kT}$ $dx = \frac{d\varepsilon}{kT}$ $\int_0^{\infty} e^{-x} x^{1/2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

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

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

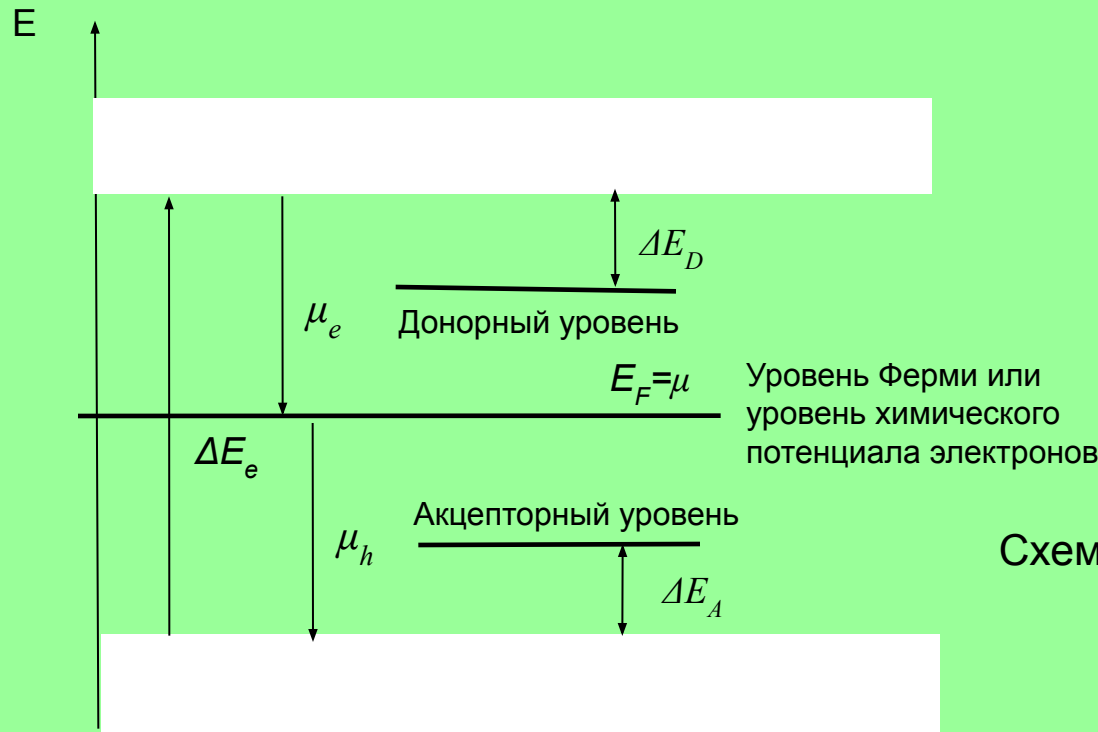


Схема расположения энергетических уровней в невырожденном полупроводнике.

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)

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

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

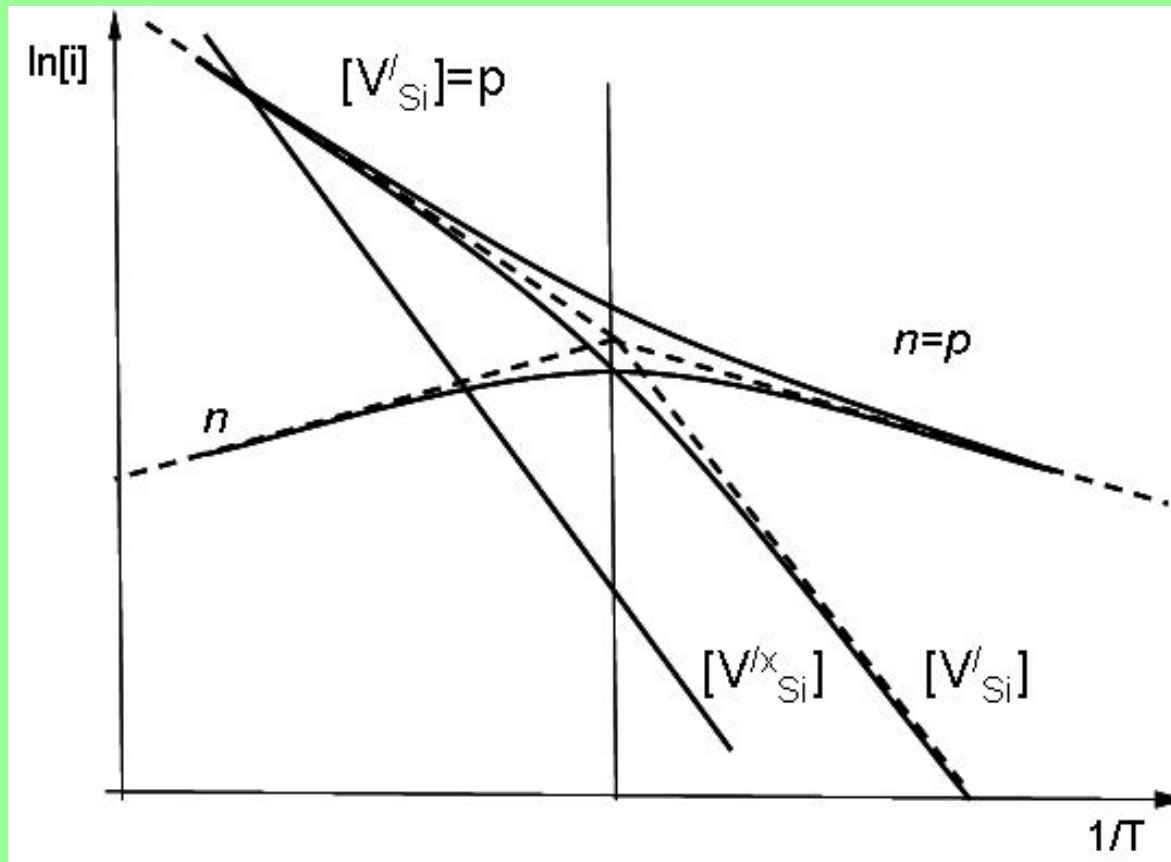
Случай 2. $[V_{Si}'] = p$

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

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

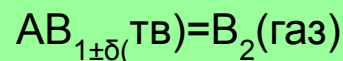
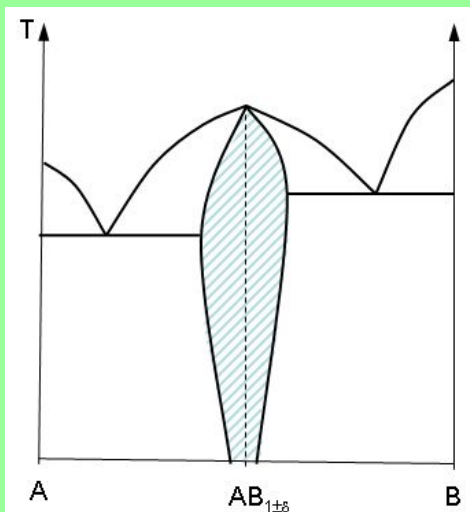
Полное термическое равновесие собственных дефектов в полупроводниках (Ge, Si) (продолжение).

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.

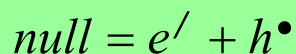
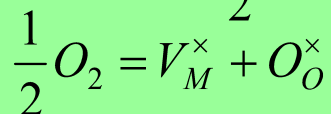
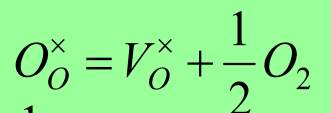


Лекция 9

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)

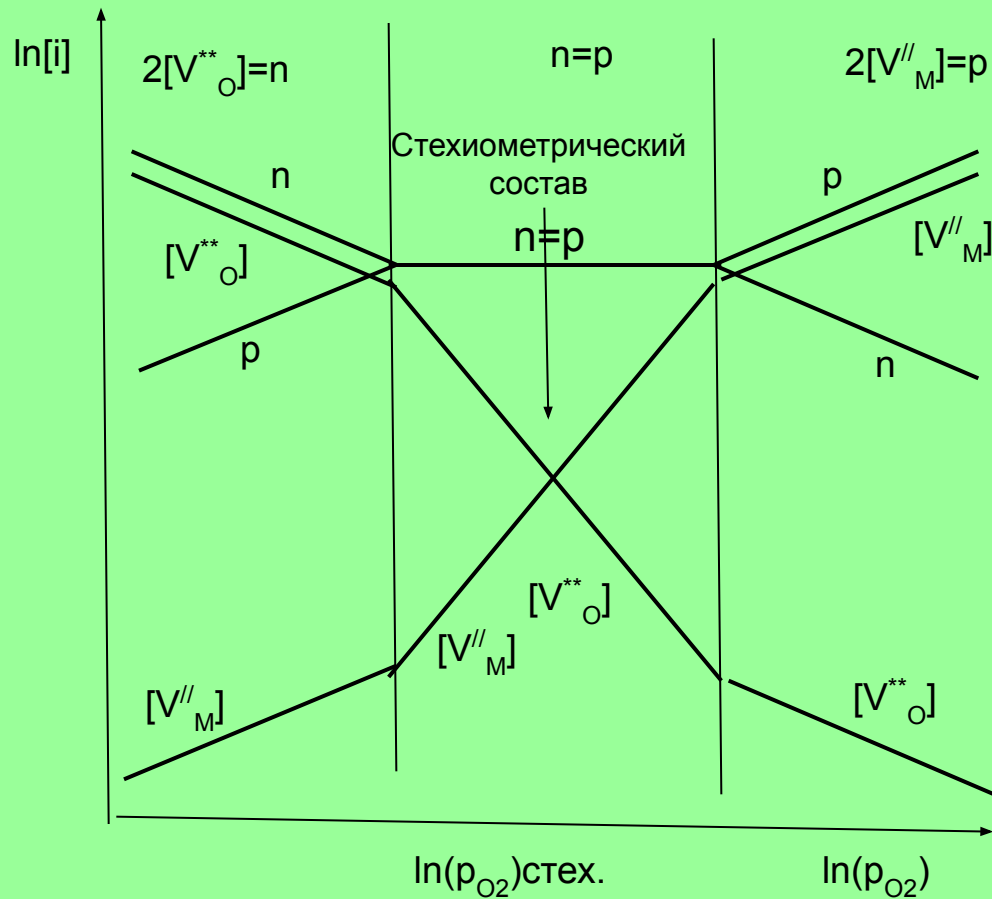
III. Область высоких p_{O_2} $2[V_M^{//}] = p$

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

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

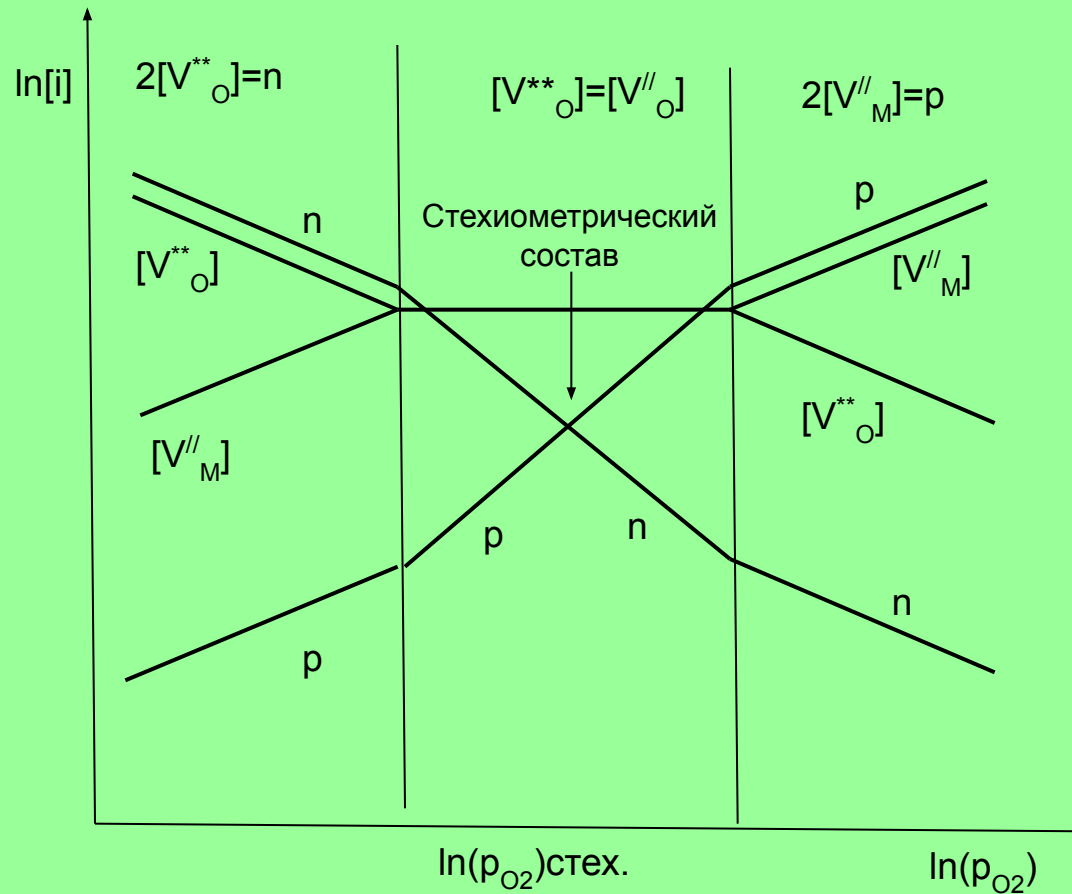
$[V_O^{••}] = K_1 K_3 K_5^{-2} (K_2 K_4)^{2/3} p_{O_2}^{-1/6}$ (19)

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

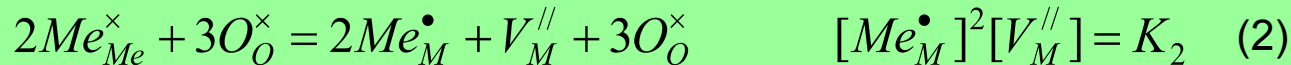
Влияние примесей на равновесие дефектов.

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



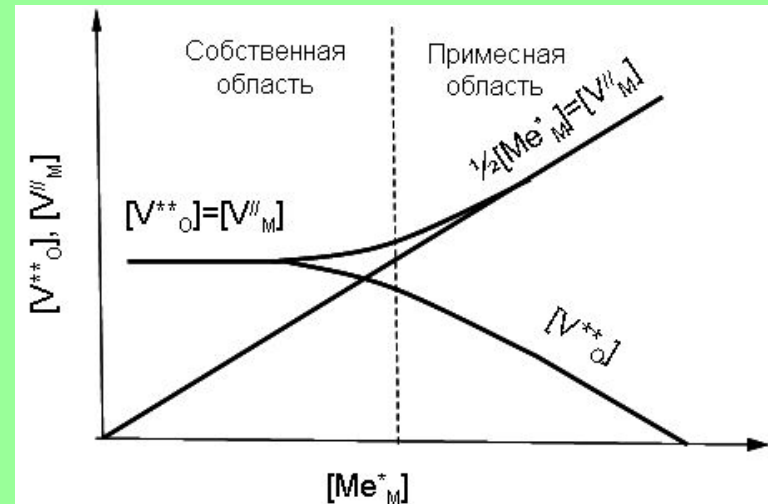
Растворение в MO примеси M_2O_3 происходит по типу замещения



Общее условие электронейтральности для такого примесного кристалла запишется

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

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

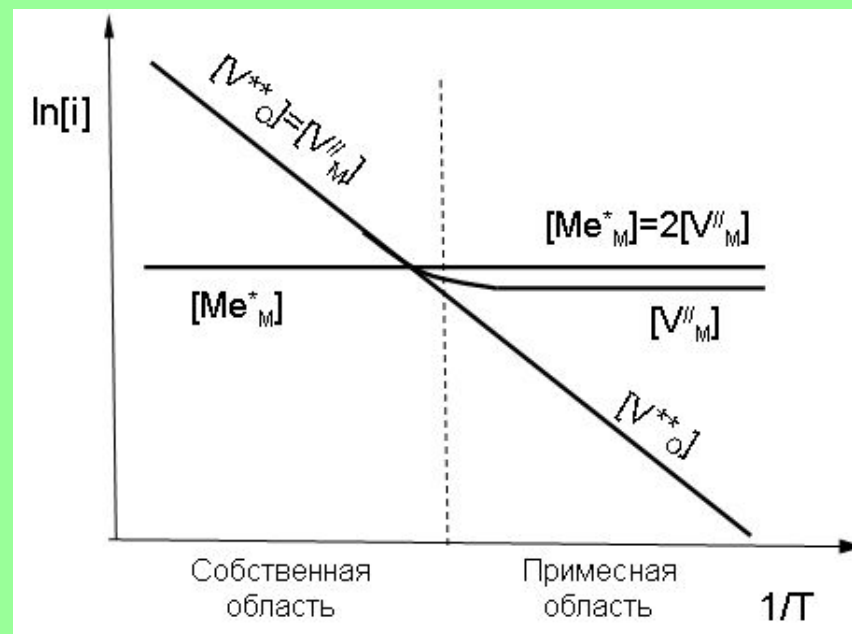


Влияние примесей на равновесие дефектов.

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.

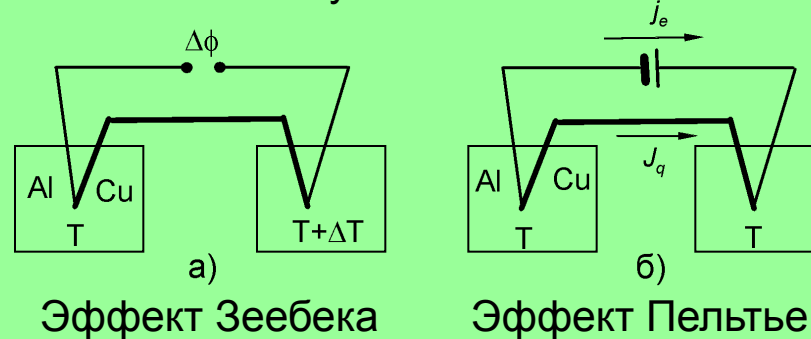
Принцип линейности. Сущность данного принципа состоит в утверждении, что не очень далеко от состояния термодинамического равновесия скорость необратимого процесса (поток) пропорциональна действующей силе. (Онзагер 1931 г.)

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

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

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

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

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

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

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

ω - 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:

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

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

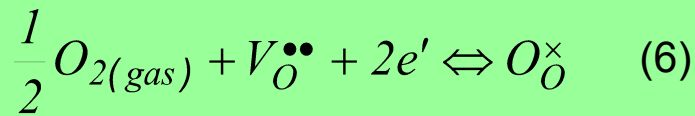
$$\frac{D_i c_i}{kT} = \frac{\sigma_i}{(z_i e)^2} = u_i c_i \quad (4)$$

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 $MO_{1-\delta}$



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

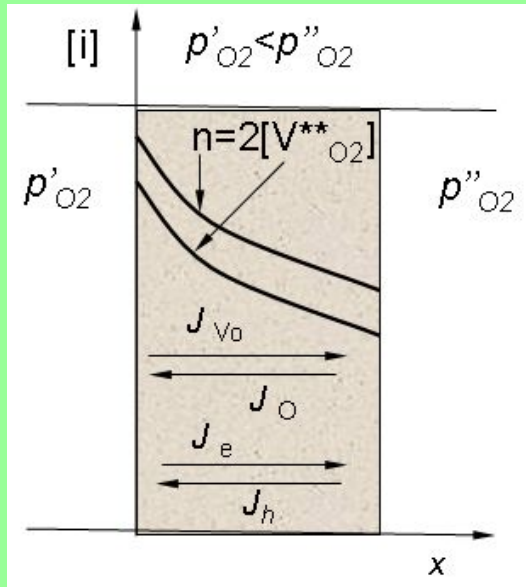


Рис.1. Схема изменения концентраций дефектов и направлений потоков в оксиде $MO_{1-\delta}$.

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

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

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

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

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

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

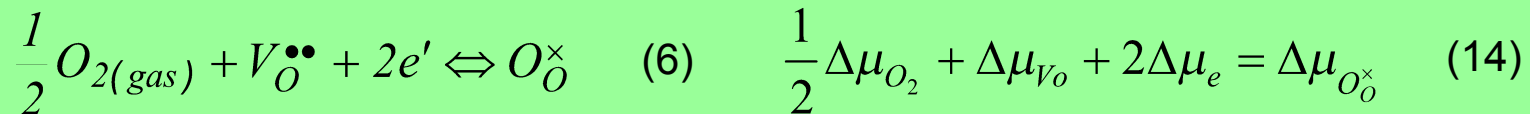
$$\nabla \varphi = \frac{t_e}{e} \cdot \nabla \mu_e - \frac{t_i}{2e} \cdot \nabla \mu_V \quad (12)$$

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

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

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


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

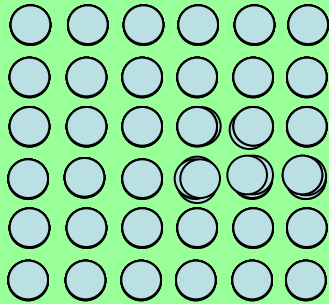
$$J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2} \cdot \sigma_{V_o} \cdot \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (22)$$

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

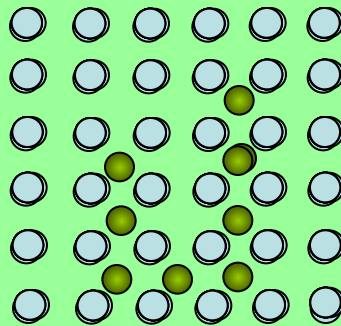
Лекция 14

3.3. Диффузия в кристаллических телах

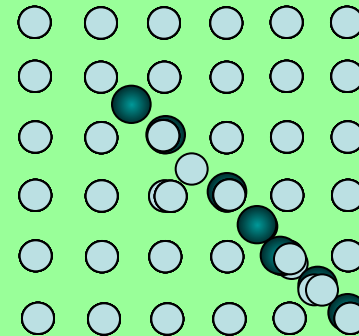
3.3.1. Механизмы диффузии.



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

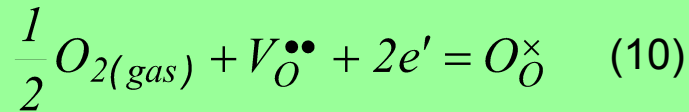
$$D_A = \alpha \cdot a_o^2 \cdot \omega \cdot [V_A] \quad (8)$$

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 $MO_{1-\delta}$

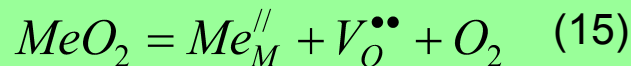


$$D_A = \alpha \cdot a_o^2 \cdot \omega \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (12)$$

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

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

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



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

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

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

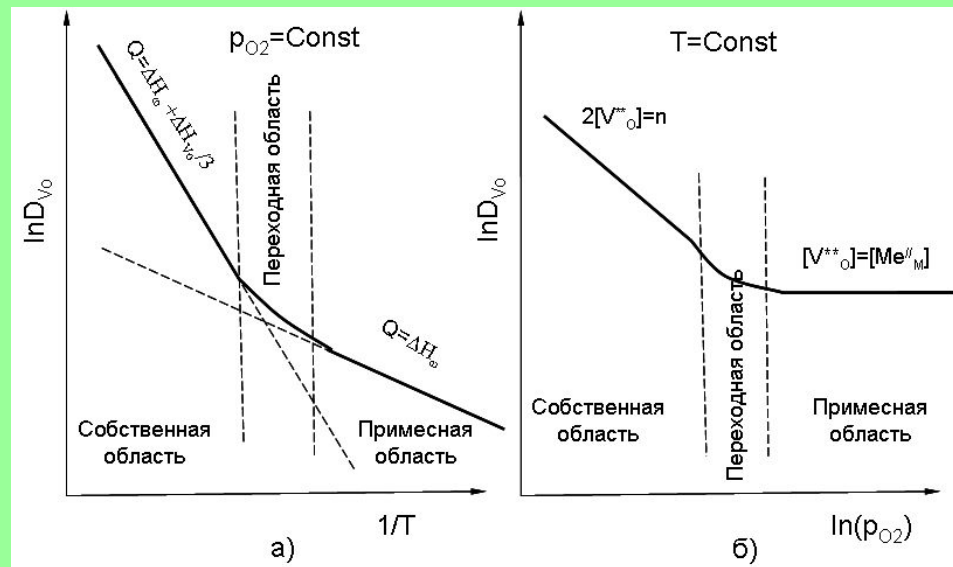


Рис.3. 4. Изобарическая (а) и изотермическая (б) зависимости хаотической диффузии кислорода по вакансиям для окисла $MO_{1-\delta}$, содержащего примесь MeO_2 .

Лекция 15

$$\sum_i J_{mi}$$

3.3.4. Химический коэффициент диффузии.

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

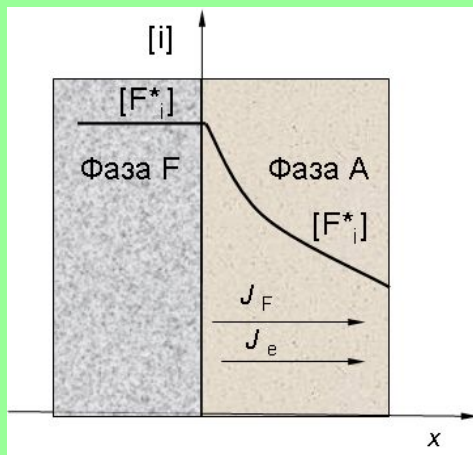
$$c_i - \text{концентрация,}$$

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.

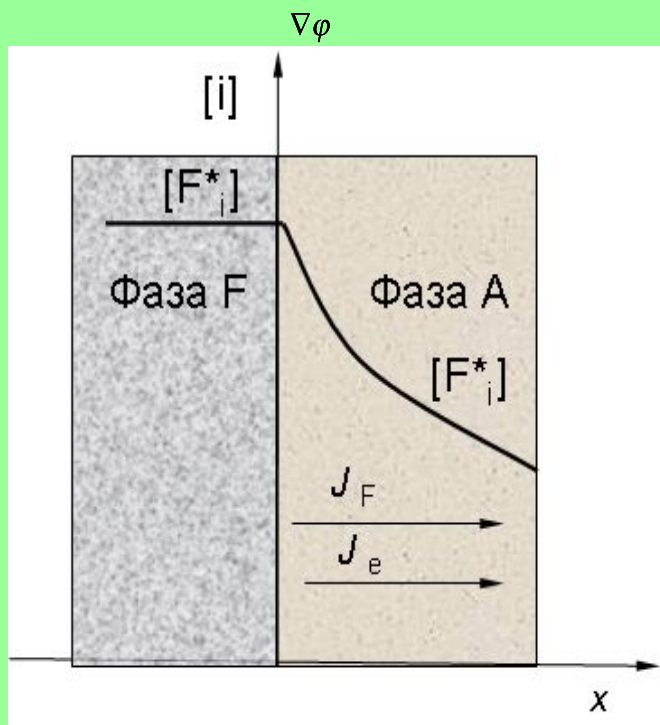
Лекция 16

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 А.

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

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

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

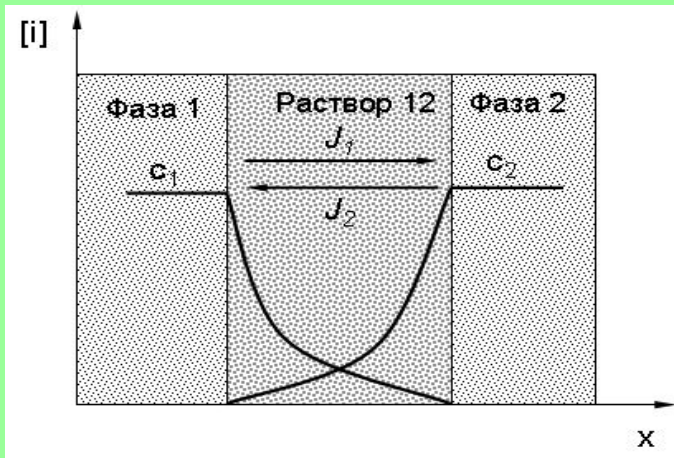
$$J_{mF} = -kT \frac{2u_F u_e}{u_F + u_e} \nabla [F_A^\bullet] \quad (8)$$

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

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

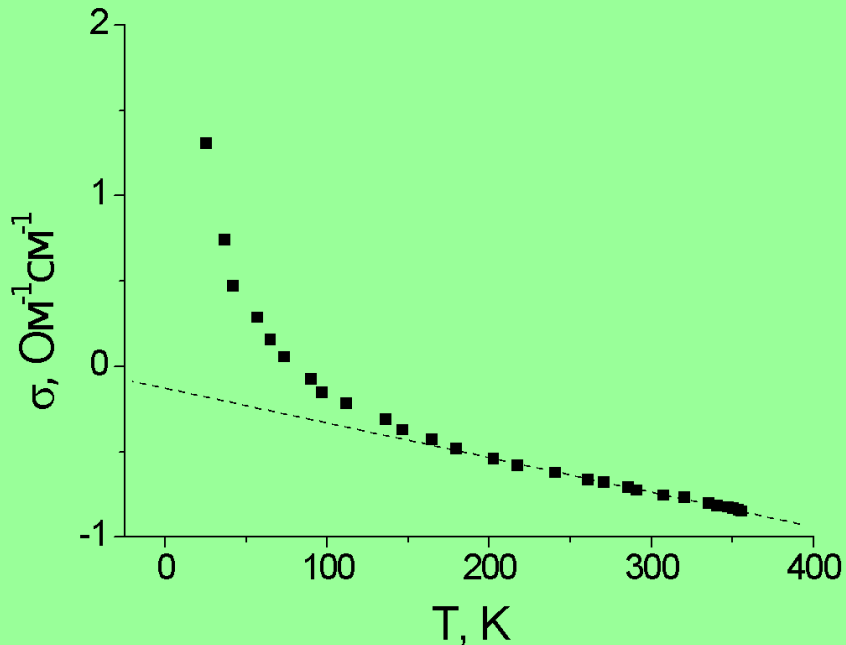
$$n = 2 \left(\frac{2\pi \cdot m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu_e}{kT} \right) \quad (17)$$

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 TiO, CrO₂, TiS, CoS₂, CuS₂; 4d – металлов NbO, MoO₂, RuO₂; 5d – металлов ReO₃, A_xWO₃.

3.4.1. Электропроводность (продолжение)

Полупроводники.

Для собственных полупроводников

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

$$\sigma = neu_n + peu_h \quad (21)$$

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

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

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

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

3.4.1. Электропроводность. Полупроводники (продолжение)

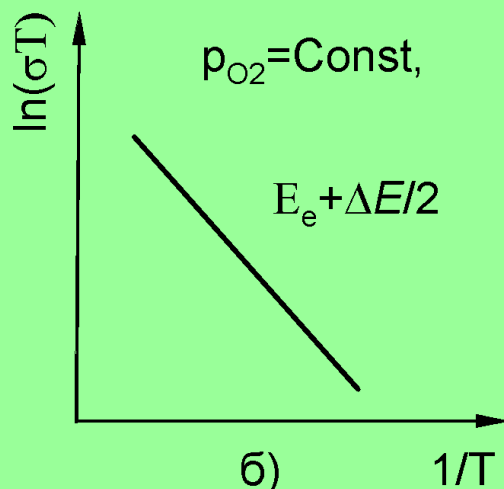
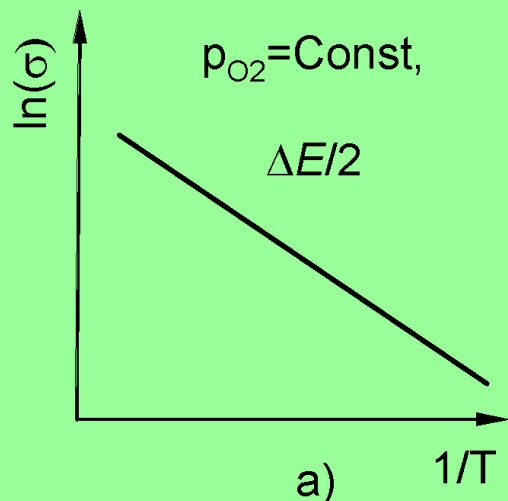
$$\sigma_e = eu_e(1+b)n = eu_e(1+b)(K_1^o K_3^o)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta H_{Vo}^o}{3kT}\right) \quad (24)$$

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

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

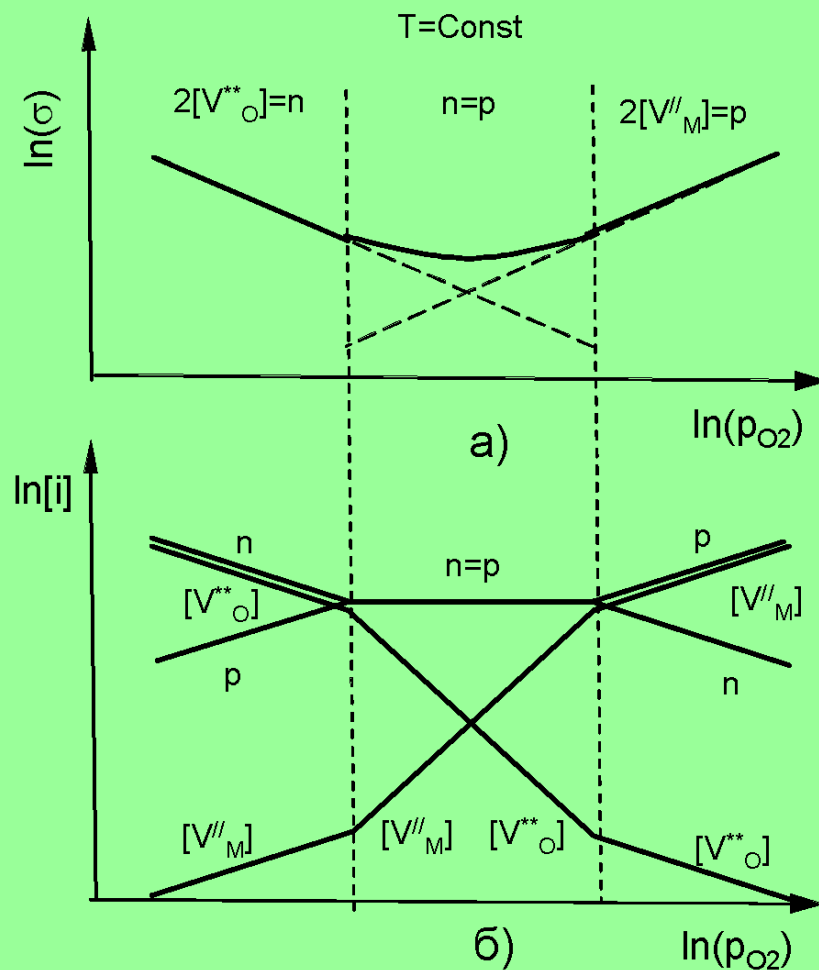
$$\sigma_e = AT^{-1} \exp\left(-\frac{E_e + \Delta E/2}{kT}\right) \quad (27)$$



Изобарические зависимости электропроводности оксида $MO_{1-\delta}$: 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.

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

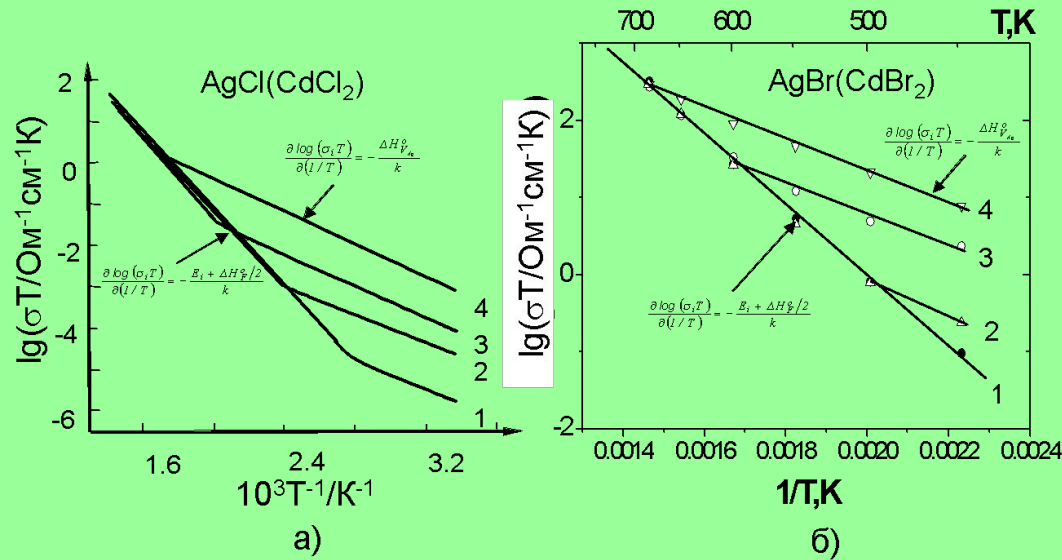
Рассмотрим в качестве примера галогенид серебра AgCl или AgBr, в котором разупорядоченность по Френкелю приводят к ионной электропроводности

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

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

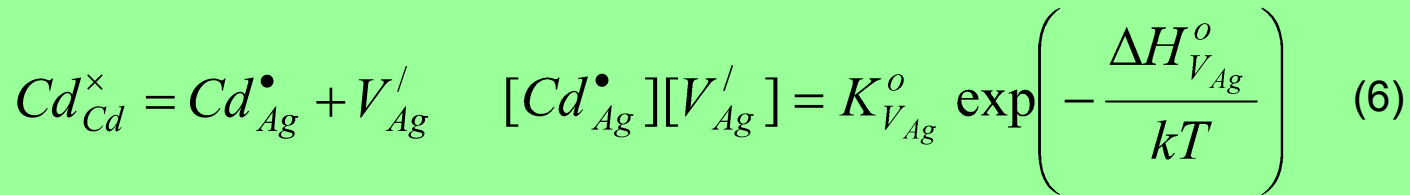
$$\log(\sigma_i T) = A - \frac{E_i + \Delta H_F^o / 2}{kT} \quad (5)$$

3.4.1. Электропроводность. Твердые ионные проводники.



Экспериментальные температурные зависимости ионной электропроводности: а) AgCl(CdCl₂) номинально чистой AgCl (кривая 1) и содержащего возрастающее количество примеси CdCl₂ (кривые 2-4). б) AgBr(CdBr₂) [Cd] = 10–5 молн. доли (кривая 1), [Cd] = 10–2.9 молн. доли (кривая 2); [Cd] = 10–2 молн. доли (кривая 3); [Cd] = 10–1,3 молн. доли (кривая 4);

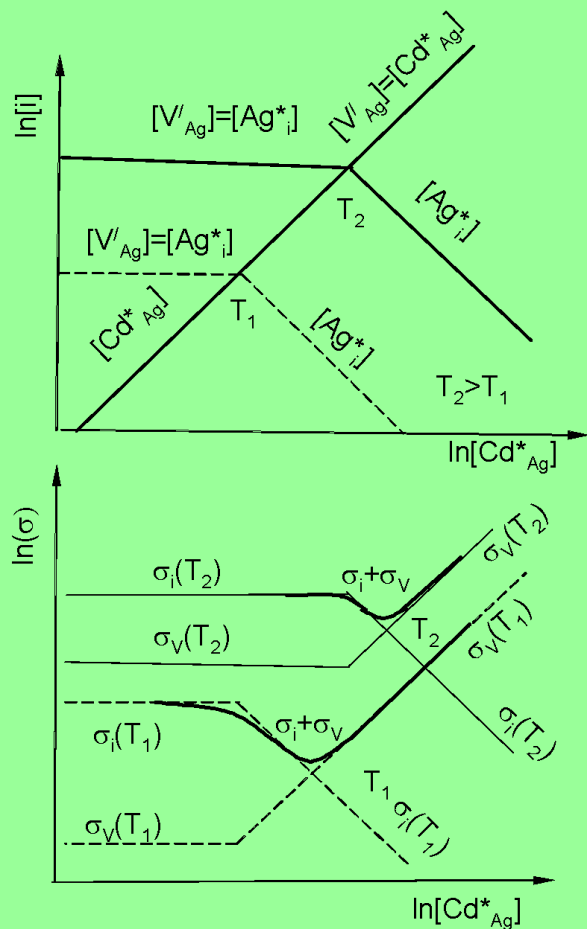
Рассмотрим детальнее влияние примеси CdCl₂ или CdBr₂



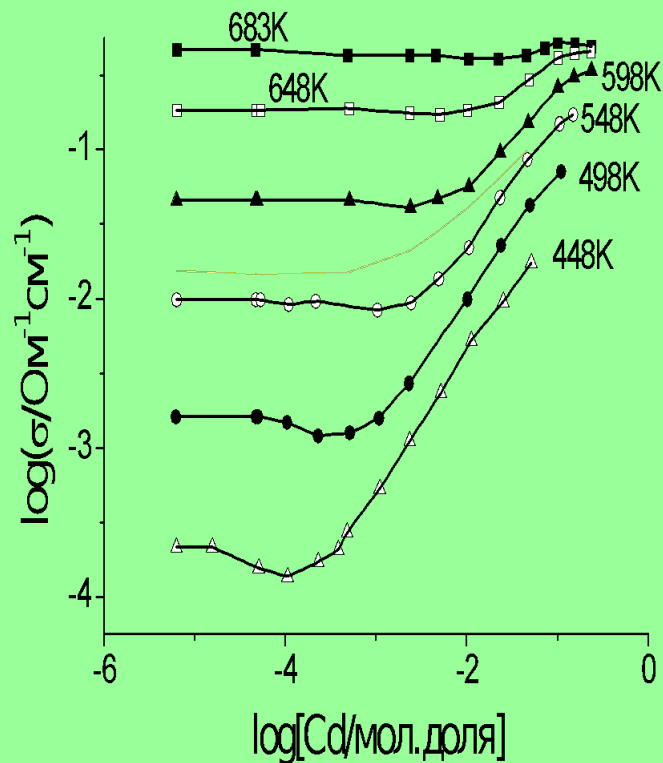
$$[Ag_i^{\bullet}] + [Cd_{Ag}^{\bullet}] = [V_{Ag}'] \quad (7)$$

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

3.4.1. Твердые ионные проводники. (продолжение)



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



Ионная проводимость в системе $\text{AgBr} + \text{Cd}$, $[\text{Cd}] = 10\text{--}5$ 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 ($[A^+][B^-]=K_{ion}$)

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

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

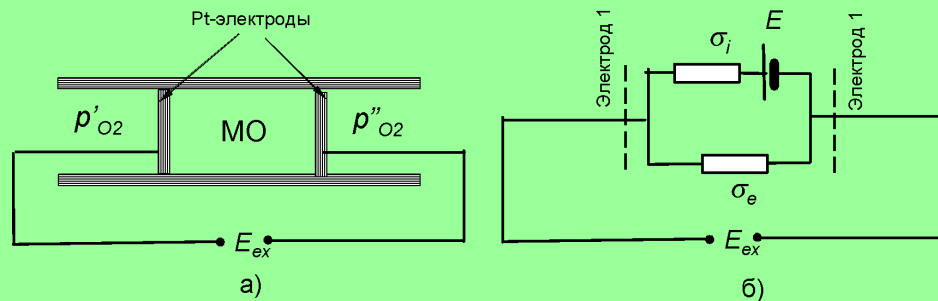


Схема концентрационного по кислороду гальванического элемента (а) и его эквивалентная электрическая схема

3.4.2. Числа переноса (продолжение).

Ионный ток.

Если через ячейку ток не протекает, то выполняется очевидное соотношение

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

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

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

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

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

Лекция 19

3.4.3. Термо-ЭДС. Эффект Зеебека.

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

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

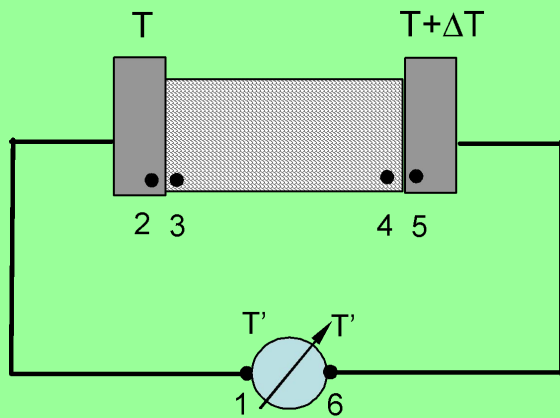
Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = -\frac{h_i}{T^2}$

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

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

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

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.

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

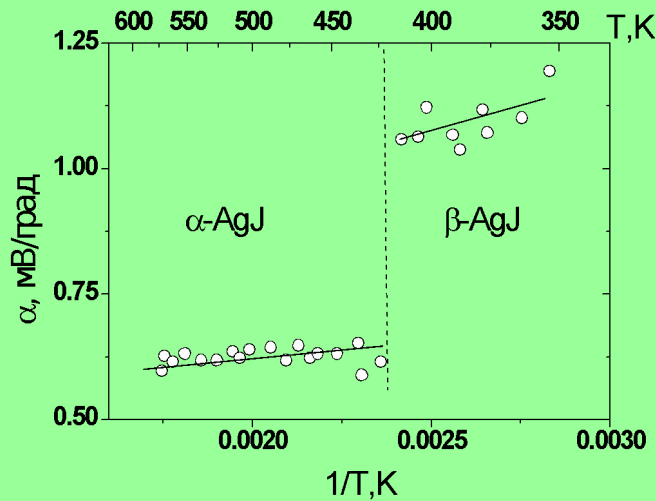
3.4.3. Термо-ЭДС. Эффект Зеебека (продолжение).

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

Равновесие будет нарушаться, если контактная разница потенциалов не равна нулю

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

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



Термо-ЭДС иодистого серебра

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

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

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

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

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

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

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

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

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