

## Wykład XXI

### Termodynamika defektów punktowych

Niech  $E_f$  będzie energią potrzebną na utworzenie jednego defektu (np. defektu Frenkla). Niech  $N$  oznacza koncentrację atomów węzłowych, a  $N^*$  koncentrację możliwych położeń międzywęzłowych, z kolei  $n$  niech będzie liczbą atomów, które w temperaturze  $T$ , w stanie równowagi termodynamicznej znajdują się w położeniach międzywęzłowych.

Ponieważ  $n$  atomów przeniesiono do pozycji międzywęzłowych energia kryształu wzrosła o  $U=nE_f$ . Proces przenoszenia atomów jest izotermiczno-izochoryczny, ponieważ i temperaturę i objętość jest stała. Funkcją stanu stosowaną do opisu procesów izotermiczno-izochorycznych jest energia swobodna (funkcja Helmholtza).

$$F(n) = nE_f - TS \quad (\text{XXI.1})$$

gdzie  $T$  jest temperaturą a  $S$  entropią układu. W warunkach równowagi termodynamicznej funkcja  $F(n)$  osiąga minimum. Mamy więc:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = E_f - T \frac{\partial S}{\partial n} = 0 \quad (\text{XXI.2})$$

Wkład do entropii pochodzący od defektów Frenkla wyraża się wzorem .

$$S = k_B \ln P \quad (\text{XXI.3})$$

gdzie  $k_B$  to stała Boltzmanna. Prawdopodobieństwo termodynamiczne związane z powstawaniem defektów Frenkla  $P$  jest iloczynem dwóch prawdopodobieństw cząstkowych  $P_1$  (liczba możliwych sposobów rozmieszczenia  $n$  atomów w położeniach międzywęzłowych) i  $P_2$  (liczba możliwych sposobów rozmieszczenia  $n$  luk w położeniach węzłowych)

$$P_1 = \frac{N^*!}{(N^* - n)!n!} \quad (\text{XXI.4})$$
$$P_2 = \frac{N!}{(N - n)!n!}$$

Gdy defekty są odległe od siebie prawdopodobieństwa  $P_1$  i  $P_2$  są od siebie niezależne.

Podstawiając (4) do (3) otrzymamy

$$S = k \ln(P) = k \ln(P_1 P_2) = k(\ln P_1 + \ln P_2) = k \left( \ln \frac{N^*!}{(N^* - n)!n!} + \ln \frac{N!}{(N - n)!n!} \right) \quad (\text{XXI.5})$$

W obliczeniach wykorzystuje się wzór Stirlinga

$$\ln(n!) \approx n \ln n - n \quad (\text{XXI.6})$$

otrzymamy

$$\ln \frac{N!}{(N-n)!n!} = \ln N! - \ln(N-n)! - \ln n! \approx N \ln N - N - (N-n) \ln(N-n) + N - n - n \ln n - n =$$

$$N \ln N - n \ln(N-n) + n \ln(N-n) - n \ln n$$

(XXI.7)

Obliczmy pochodną:

$$\frac{\partial}{\partial n} (N \ln N - n \ln(N-n) + n \ln(N-n) - n \ln n) = \frac{N}{N-n} + \ln(N-n) - \frac{n}{N-n} - 1 - \ln n \approx \ln \frac{N}{n}$$

(XXI.8)

Stąd

$$\frac{\partial S}{\partial n} = k \ln \frac{NN^*}{n^2} \quad (\text{XXI.9})$$

Równanie (2) wygląda teraz następująco.

$$E_f = kT \ln \frac{NN^*}{n^2} \quad (\text{XXI.10})$$

Możemy stąd obliczyć ilość defektów Frenkla w danej temperaturze

$$n^2(T) = NN^* \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$

(XXI.11)

$$n(T) = \sqrt{NN^*} \exp\left(-\frac{E_f}{2kT}\right)$$

Ilość defektów Shotki'ego (same luki) policzymy jeśli zauważymy, że w tym przypadku

$$S = k \ln P = k \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

$$n(T) = N \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \quad (\text{XXI.12})$$

$E_s$  jest energią potrzebną do przeniesienia atomu z węzła sieci na powierzchnię.