

Виды дефектов и их влияние на физические свойства кристаллов

Лекция 12

2019

Термодинамические потенциалы

Свободная энергия Гиббса

$$dG = -Vdp - SdT = dH - d(TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad T = \text{const.}$$

Энтальпия

$$dH = -Vdp + TdS$$

Макроскопические состояния. Статистический вес

- Макроскопическое состояние термодинамической системы определяется макроскопическими параметрами: давлением, температурой и т.п.
- Каждому макроскопическому состоянию соответствует множество микросостояний. Количество таких микросостояний Ω называется статистическим весом данного макросостояния.

Энтропия

- μ – пространство Величина, которая служит для характеристики вероятности макросостояний, называется энтропией. Эта величина является функцией состояния термодинамической системы. По определению

$$S = k \ln \Omega, \quad (3)$$

- здесь k – постоянная Больцмана ($k=1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К).

Энтропия – величина аддитивная

- Действительно, общий статвес двух подсистем равен

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

- Поэтому энтропия такой системы имеет вид

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega = k \ln(\Omega_1 \Omega_2) = \\ &= k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2. \end{aligned}$$

Сравнение статистических распределений

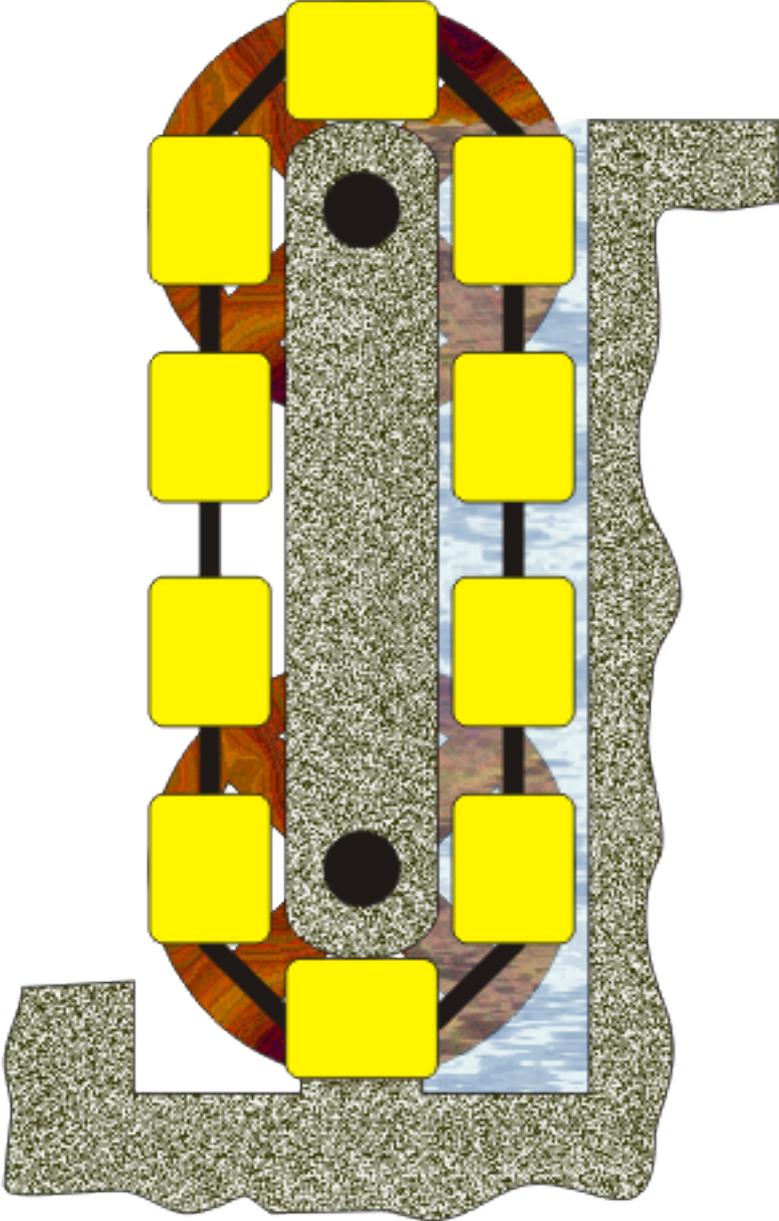
Статистика Больцмана			Статистика Бозе-Эйнштейна			Статистика Ферми-Дирака		
a	b		b	a		•	•	
	a	b		b	a		•	•
a		b	b		a	•		•
ab			••					
	ab			••				
		ab			••			

Видно, что в статистике Больцмана всех микросостояний девять и вероятность каждого из них равна $1/9$.

Термодинамические потенциалы

Формулировка первого начала термодинамики

- Когда система претерпевает превращение, алгебраическая сумма различных изменений энергии – теплообмена, совершаемой работы и т.д. – не зависит от способа превращения. Она зависит только от начального и конечного состояний системы.



Полное изменение энергии за время dt :

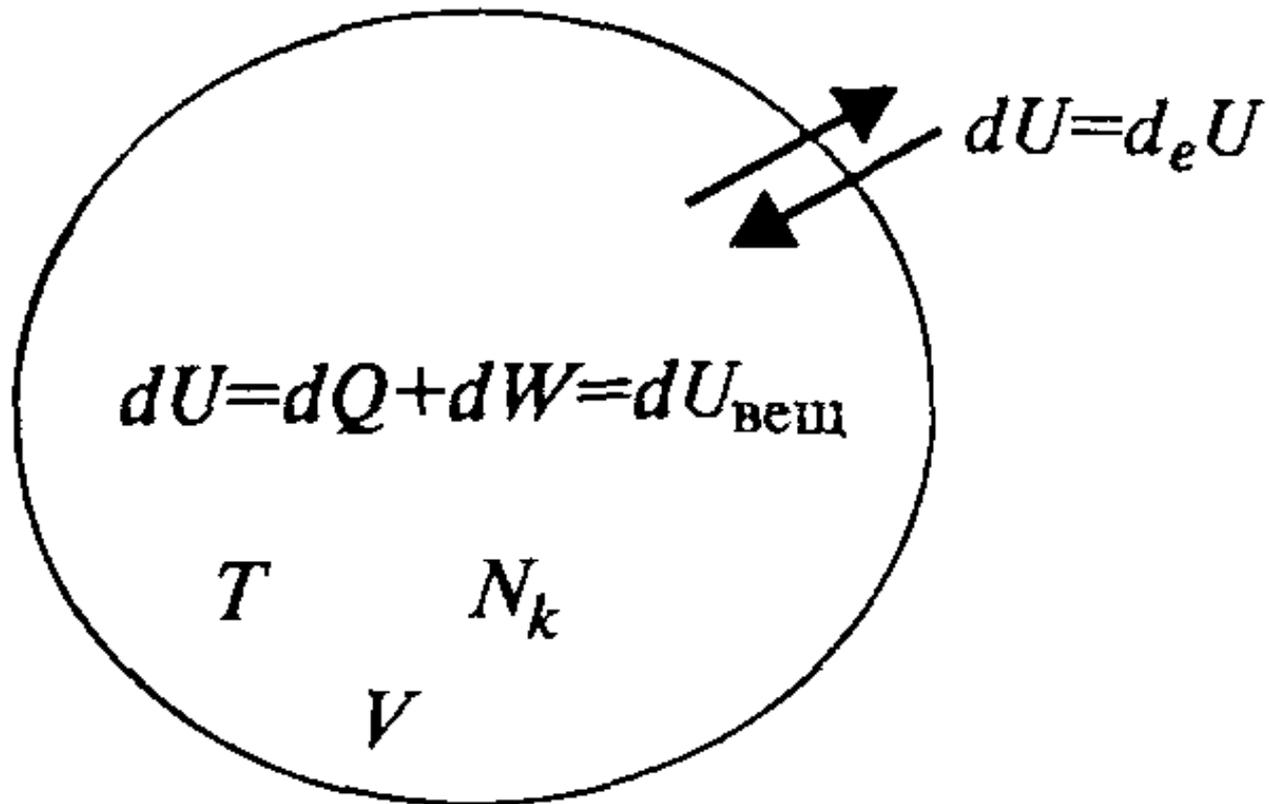
- В закрытой системе:

$$dU = dQ + dA$$

- В открытой системе:

$$dU = dQ + dA + dU_{sub}$$

Полная энергия изолированной системы
остается постоянной



$$U=U(T, V, \nu)$$

$$\int_A^B dU = U_B - U_A$$

Для закрытой системы работа, обусловленная изменением объёма, равна:

$$dA = -pdV$$

При наличии зарядов изменение энергии равно:

$$dU_q = (\varphi_1 - \varphi_2) dq$$

При наличии диэлектриков в электрическом поле изменение энергии равно:

$$dU_{el} = -\vec{E} d\vec{P}$$

Магнитные системы, наличие поверхности раздела

- Изменение намагниченности \mathbf{J} связано с изменением энергии:

$$dU_m = -\vec{B}d\vec{J}$$

- При изменении площади поверхности с поверхностным натяжением α изменение энергии равно:

$$dU_{surf} = \alpha dS$$

Функцию $U(T, V, \nu_k)$ находят опытным путем

- Один из способов получения зависимости U от T заключается в измерении молярной теплоемкости при постоянном объёме – C_V .

$$C_V(T, V) \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V=const} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \nu=1}$$

- Если C_V определена экспериментально, то

$$U(T, V, \nu) - U(T_0, V, \nu) = \nu \int_{T_0}^T C_V(T, V) dT$$

Для идеального газа C_V не зависит от температуры и объёма

- Поэтому для идеального газа имеем

$$U - U_0 = \nu C_V \int_{T_0}^T dT = \nu C_V (T - T_0)$$

- Поскольку энергия может быть определена только с точностью до произвольной постоянной, то введем новую произвольную постоянную

$$U_0 = U_0 + \nu C_V T_0$$

- Тогда внутреннюю энергию идеального газа можно представить в виде:

$$U_{id} = \nu C_V T + U_0$$

Второе начало термодинамики

- Энтропия изолированной системы может только возрастать либо по достижении максимального значения оставаться постоянной (т.е. не убывать).

$$dS \geq 0. \quad (5)$$

Энтропия (продолжение)

- Энтропия для системы из n – подсистем:

$$S = k \sum_{i=1}^n S_i. \quad (4)$$

Рассмотрим **адиабатические процессы** в идеальном газе

- В адиабатическом процессе состояние газа меняется без какого-либо обмена теплотой, поэтому

$$dQ = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV = 0$$

Температура (определение)

- Абсолютная температура тела

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}.$$

Внутренняя энергия как адиабатический потенциал

$\delta Q = TdS$ При обратимом процессе,
поэтому

$$TdS = dU - pdV, \rightarrow dU = pdV + TdS.$$

Если процесс по-прежнему обратимый, то при адиабатическом процессе $dS = 0$.

Энтальпия

- Адиабатический процесс может протекать при постоянном давлении, а не объёме. В этом случае в равновесных условиях достигает минимума другая функция – энтальпия.

$$H = U - pV, \rightarrow dH = -Vdp + TdS$$

Свободная энергия Гиббса

- Многие химические процессы протекают при постоянном давлении и постоянной температуре ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$). При таких условиях достигает минимума свободная энергия Гиббса:

$$G = H - TS, \rightarrow dG = -Vdp - SdT$$

Колебательная энтропия

- Колебательная энтропия S_v - энтропия обусловленная колебаниями кристаллической решетки. В данном случае количество микросостояний Ω , которое соответствует данному макроскопическому состоянию, равно количеству способов распределения тепловой энергии между атомами кристаллической решетки.
- Колебательная энтропия твердых веществ растет с увеличением температуры и уменьшается с увеличением энергии когезии.

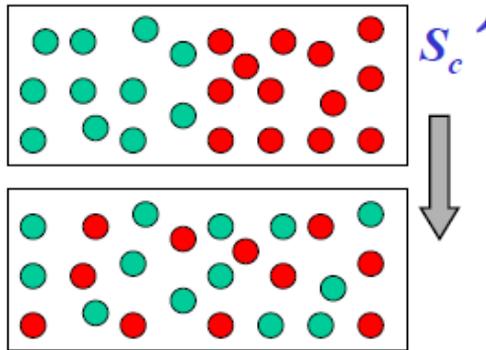
Колебательная энтропия и полиморфные превращения

- Колебательная энтропия играет важную роль в полиморфных превращениях. Действительно, изменение свободной энергии Гиббса можно представить в виде

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- Пусть с увеличением температуры происходит полиморфное превращение (например, гцк в оцк) из фазы с меньшей энтропией в фазу с большей энтропией и меньшими частотами колебаний решетки, тогда ΔH_{tr} может быть компенсирована за счет $-T_{tr} \Delta S_v$

Конфигурационная энтропия



- Конфигурационная энтропия обусловлена тем, что существует множество способов распределения атомов в пространстве.

Равновесная концентрация вакансий

- Изменение свободной энергии Гиббса при образовании n вакансий равно

$$\Delta G = G^n - G^0 = \Delta H_f^n - T \Delta S^n$$

- Изменение энтропии складывается из изменения колебательной энтропии и изменения конфигурационной энтропии:

$$\Delta S^n = \Delta S_v^n + \Delta S_c^n$$

- Пусть энтальпия образования одной вакансии равна Δh_f .
- При образовании вакансии изменяются частоты колебаний атомов, окружающих вакансию. Это приводит к изменению колебательной энтропии на величину Δs_v .

Отсюда имеем еще два соотношения: $\Delta H_f^n = n\Delta h_f$
 $\Delta S_v^n = n\Delta s_v$

Подставляя эти соотношения в выражение для свободной энергии Гиббса, получим

$$\Delta G = G^n - G^0 = n\left(\Delta h_f - T\Delta s_v\right) - T\Delta S_c^n$$

Здесь $\Delta S_c^n = S_c^n - S_c^0$

По определению энтропии (по формуле Больцмана) имеем, что

$$S_c^n = k_B \ln \Omega_n$$

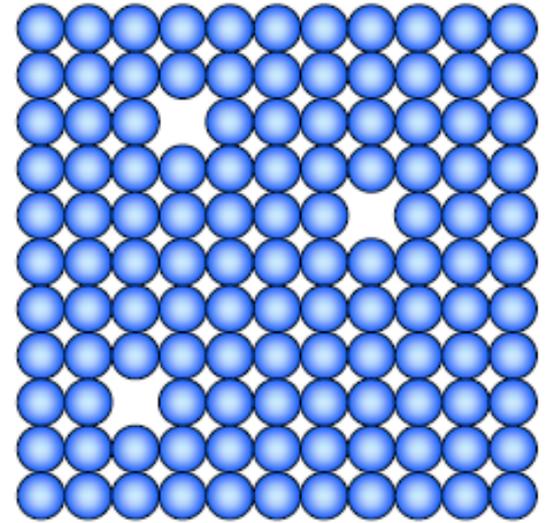
Где Ω_n – количество микросостояний. Выполним расчет:

$$n = 0 : S_c^0 = k_B \ln(1) = 0$$

$$n = 1: S_c^1 = k_B \ln(N)$$

$$n = 2: S_c^2 = k_B \ln\left(\frac{N(N-1)}{2}\right) \gg S_c^1$$

$$n = 3: S_c^3 = k_B \ln\left(\frac{N(N-1)(N-2)}{6}\right) \gg S_c^2$$



В общем случае аргумент логарифма имеет вид:

$$\frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Продолжение

$$S_c^n = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$\Delta G = n(\Delta h_f - T\Delta s_v) - T\Delta S_c^n$$

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right|_{n=n_{eq}} = 0 \quad \frac{\partial S_c^n}{\partial n}$$

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\frac{\partial S_c^n}{\partial n} = k_B \frac{\partial}{\partial n} \{ \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! \} \approx$$

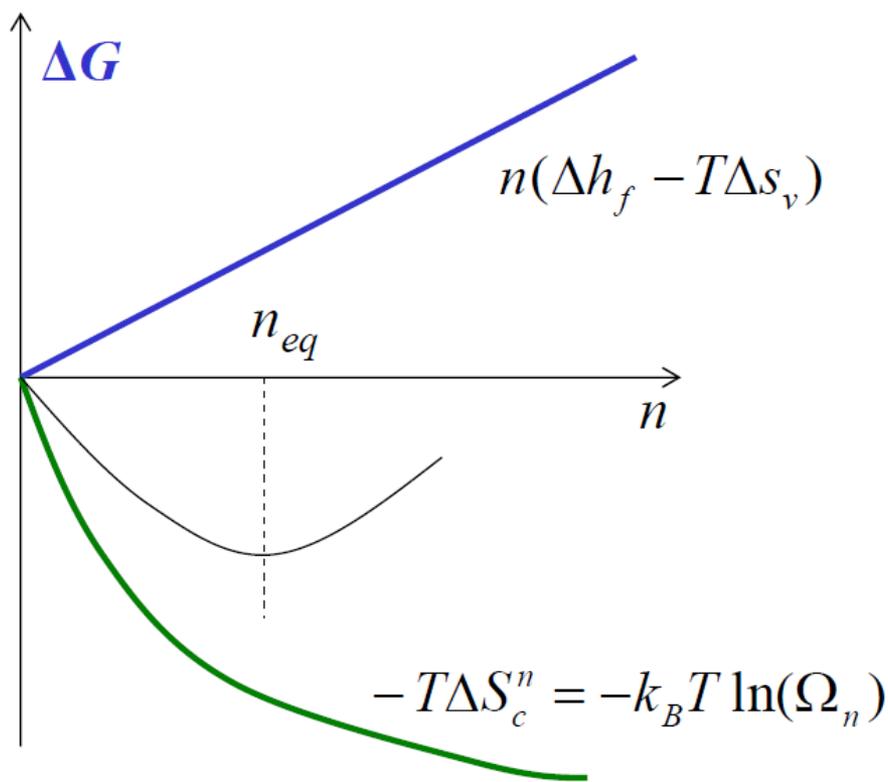
$$k_B \frac{\partial}{\partial n} \{ N \ln N - N - n \ln n + n - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) \} =$$

$$k_B \frac{\partial}{\partial n} \{ N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \} = k_B \left\{ -\ln n - 1 + \ln(N-n) - \frac{(N-n)}{(N-n)}(-1) \right\} =$$

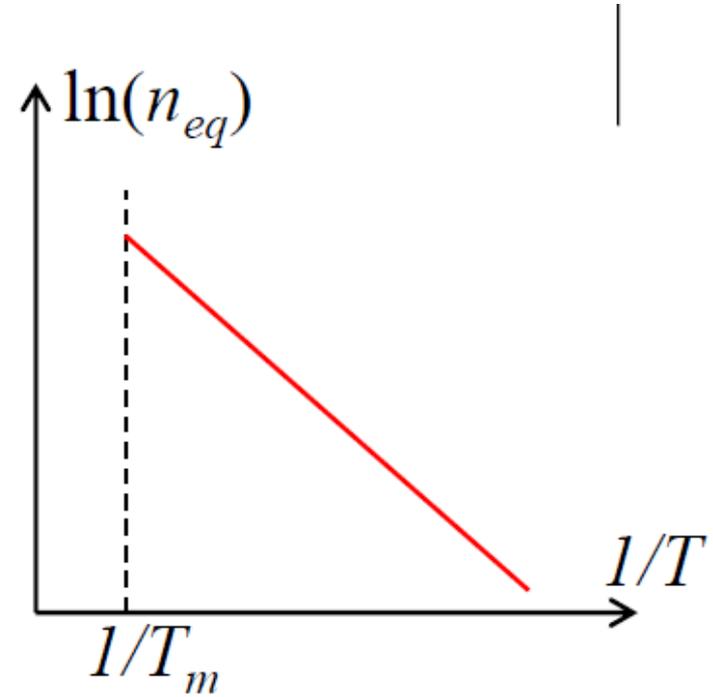
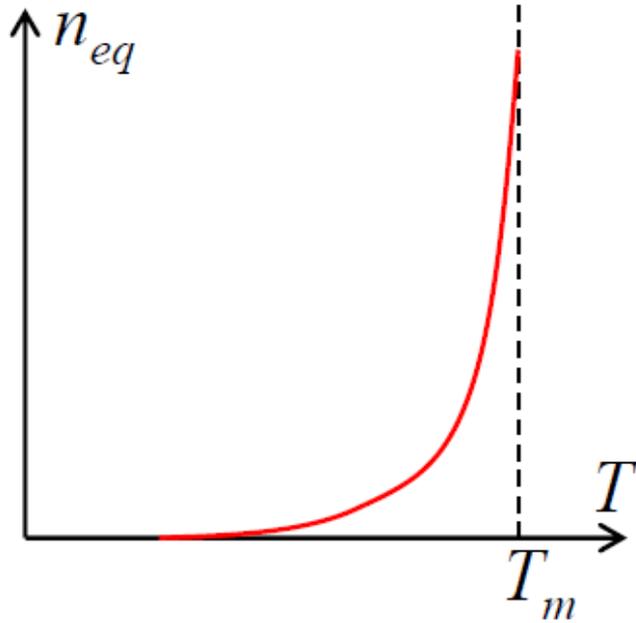
$$k_B \ln\left(\frac{N-n}{n}\right) = k_B \ln\left(\frac{N}{n} - 1\right) \approx -k_B \ln\left(\frac{n}{N}\right)$$

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right|_{n=n_{eq}} = \left. \frac{\partial}{\partial n} \left\{ n(\Delta h_f - T\Delta s_v) - TS_c^n \right\} \right|_{n=n_{eq}} = \Delta h_f - T\Delta s_v + k_B T \ln(n_{eq}/N) = 0$$

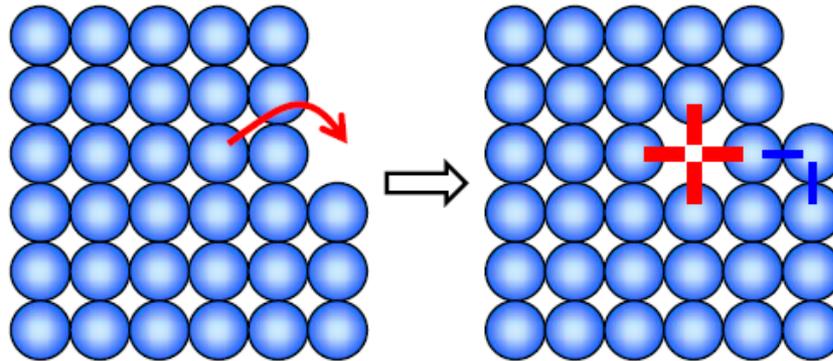
$$\frac{n_{eq}}{N} = \exp\left(\frac{\Delta s_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right)$$



Концентрация вакансий и плавление



Энергия образования вакансий



$$E_c = \frac{1}{N_{atoms}} \left(E_{solid} - \sum_i E_i^{atom} \right)$$

$$\Delta h_f = 2E_c - E_c - R = E_c - \Delta E_R$$

material	Al	Au	Cu	Ni	α -Fe	W	Si	Ar
Δh_f (eV) ^a	0.68	0.97	1.22	1.6	1.5	3.7	2.1 ^c - 3.6 ^d	0.06-0.09 ^e
E_c (eV) ^b	3.39	3.81	3.49	4.44	4.28	8.9	4.63	0.08
T_m (K) ^a	933	1336	1356	1726	1808	3653	1687	84

Колебательная энтропия образования вакансий

$$S_v^0 = 3Nk_B \ln\left(\frac{k_B T}{h\nu}\right) \qquad S_v = k_B \sum_i \ln\left(\frac{k_B T}{h\nu_i}\right)$$

В кристалле без вакансий

$$n \times z \rightarrow \nu', \quad \text{а } N - n \times z \rightarrow \nu$$

$$S_v^n = (3N - nz)k_B \ln\left(\frac{k_B T}{h\nu}\right) + nzk_B \ln\left(\frac{k_B T}{h\nu'}\right)$$

$$\Delta S_v^n = S_v^n - S_v^0 = nzk_B \ln\left(\frac{\nu}{\nu'}\right) = nk_B \ln\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^z$$

В пересчете на одну вакансию имеем:

$$\Delta s_v = \Delta S_v^1 = k_B \ln\left(\frac{v}{v'}\right)^z$$

$$v' < v \implies \Delta s_v > 0 \quad v' > v \implies \Delta s_v < 0$$

При образовании пары Френкеля
энтропия близка к 0

$$\Delta s_v \approx k_B$$

Концентрация вакансий - пример

$$\frac{n_{eq}}{N} = \exp\left(\frac{\Delta s_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right)$$

material	Al	Au	Cu	Ni	α -Fe	W	Si
Δh_f (eV)	0.68	0.97	1.22	1.6	1.5	3.7	2.1 ^a - 3.6 ^b
$\Delta s_v/k_B$	1	1	2			2	
T_m (K)	933	1336	1356	1726	1808	3653	1687

$$\Delta h_f \sim 1 \text{ eV}$$

$$\Delta s_v / k_B \sim 1 - 3$$

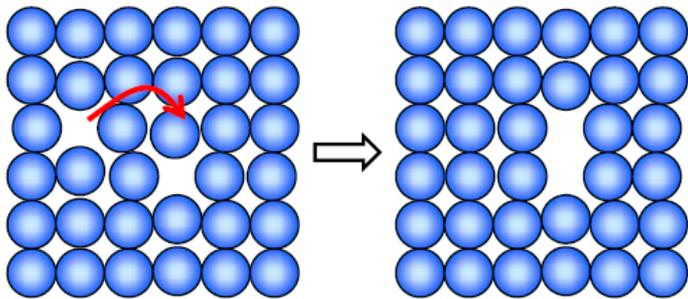
Расчёт концентрации вакансий

Temperature, К	n_{eq}/N	
	$\Delta h_f = 0.5 \text{ eV}$	$\Delta h_f = 2.0 \text{ eV}$
500	9.12×10^{-6}	6.92×10^{-21}
1000	3.02×10^{-3}	8.32×10^{-11}
1500	2.09×10^{-2}	1.91×10^{-7}
2000	5.50×10^{-2}	9.12×10^{-6}
2500	9.82×10^{-2}	9.29×10^{-5}
3000	1.45×10^{-1}	4.37×10^{-4}

$$\exp\left(\frac{\Delta s_v}{k_B}\right) = 1$$

Бивакансии и агрегация вакансий

Энтальпия связи h_b^{2v} $\Delta h_f^{2v} = 2\Delta h_f - h_b^{2v}$



$$\Delta h_f > h_b^{2v}$$

$$n_{eq}^{2v} \propto \exp\left(-\frac{\Delta h_f^{2v}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{2\Delta h_f - h_b^{2v}}{k_B T}\right)$$

$$n_{eq}^{1v} = N \exp\left(\frac{\Delta s_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right) \propto \exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right)$$

Относительная концентрация бивакансий растёт с температурой

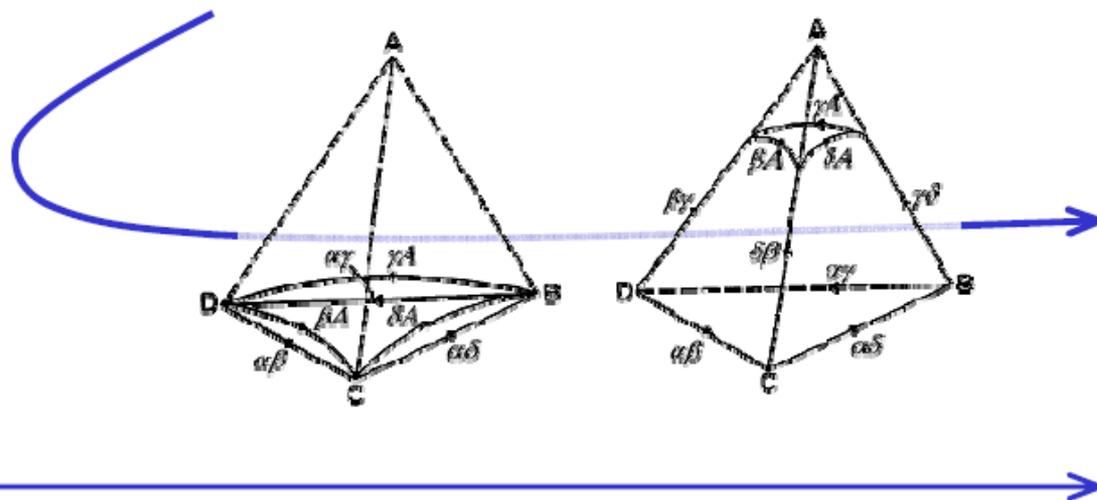
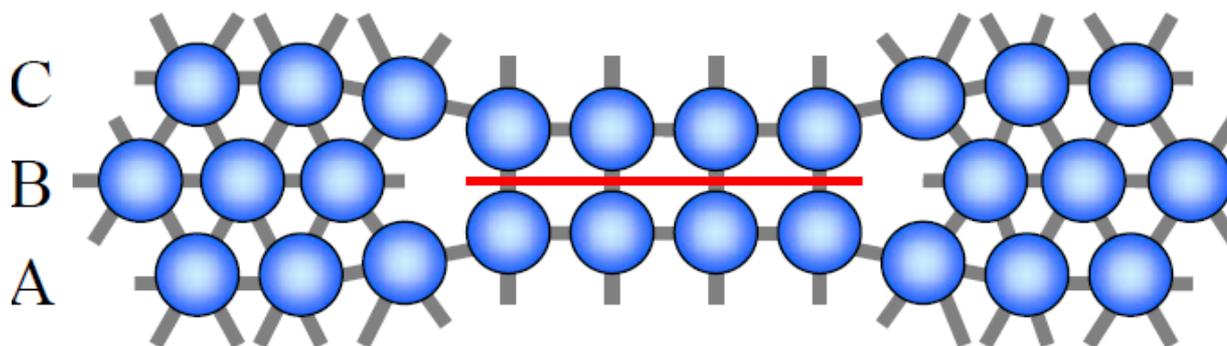
$$h_b^{2v} \approx 0.1 - 0.2 \text{ eV}$$

$$n_{eq}^{2v} / N \approx 10^{-6} - 10^{-5}$$

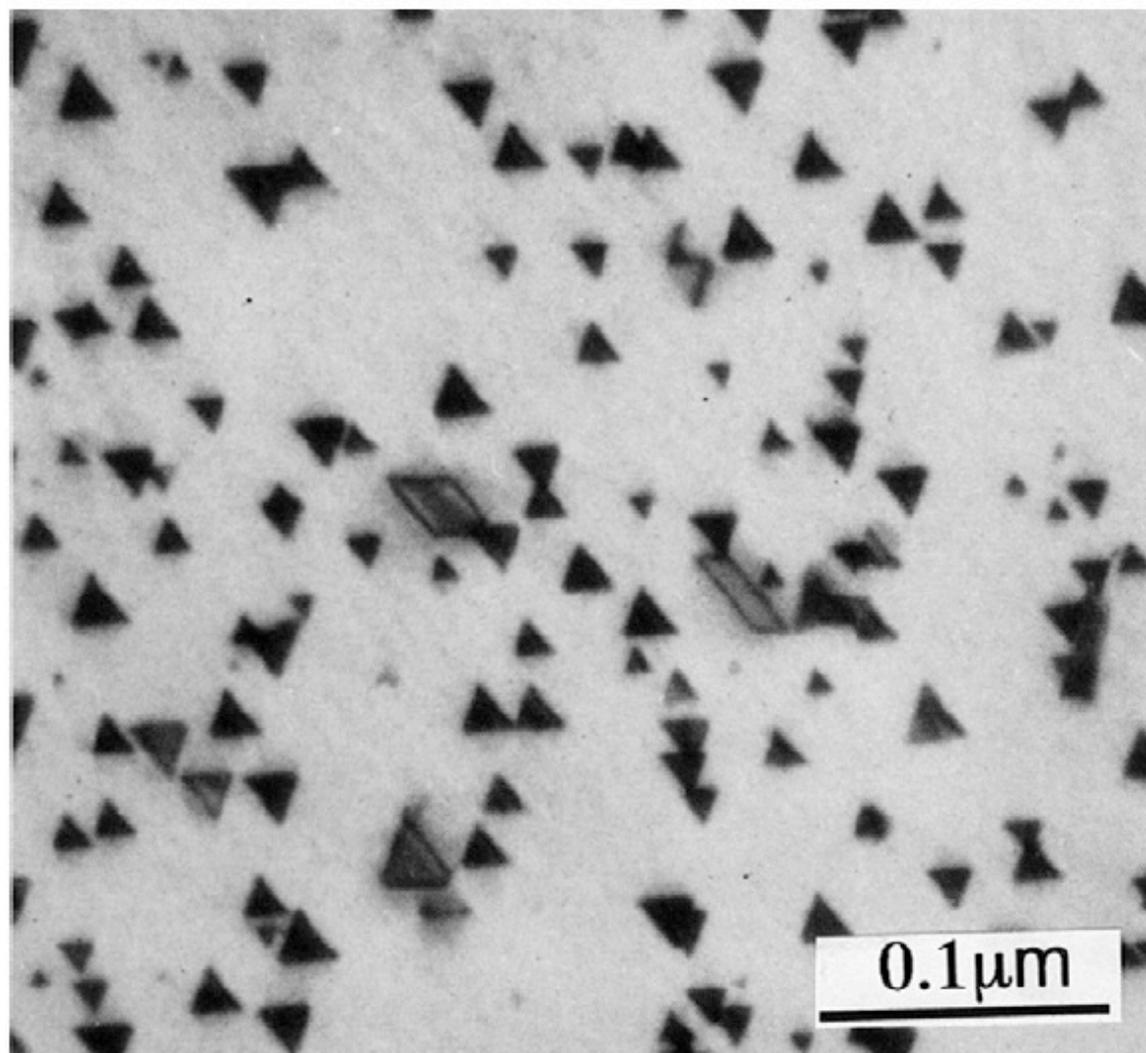
$$n_{eq}^{1v} / N \approx 10^{-4} - 10^{-3} ;$$

$$T \approx T_m$$

При резком охлаждении образуются агрегаты из вакансий



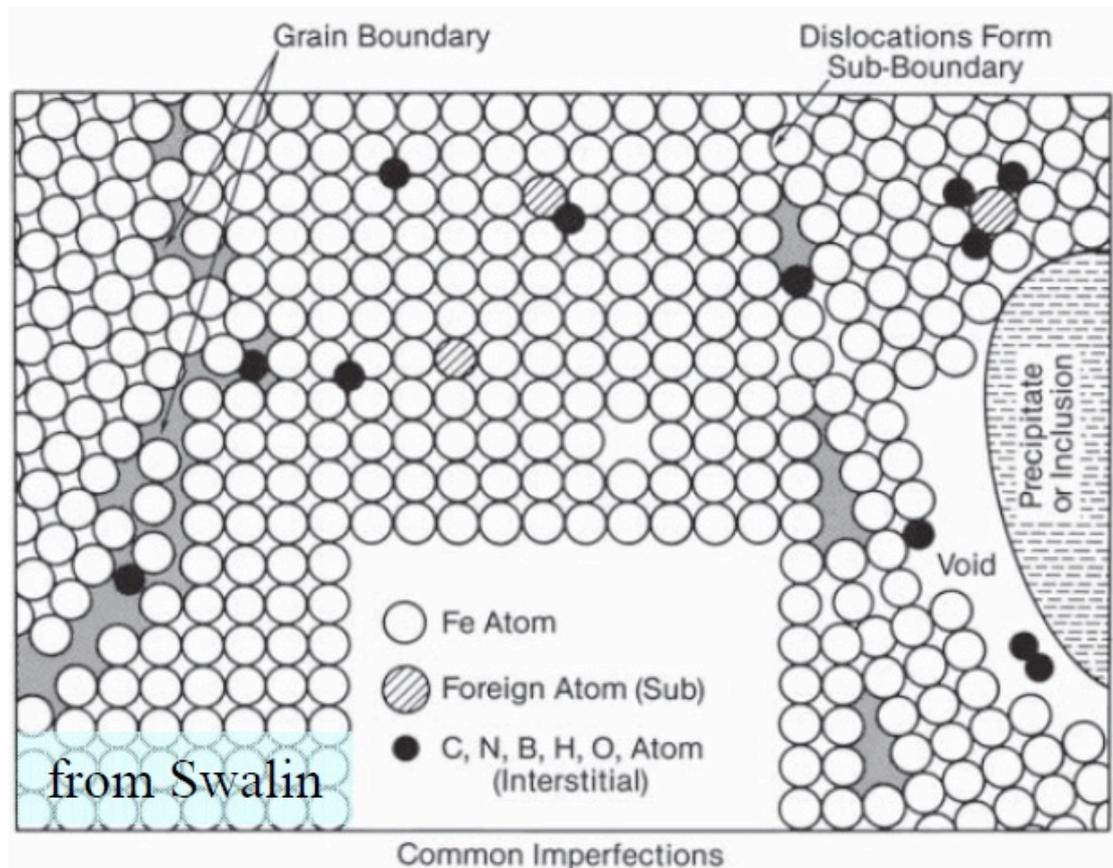
Тетраэдрические дефекты упаковки в Au



Cottrell, *Phil. Mag.* **6**, 1351, 1961

Источники и стоки вакансий

- Не существует закона сохранения вакансий. Они образуются и исчезают.



Перечень основных источников и стоков вакансий

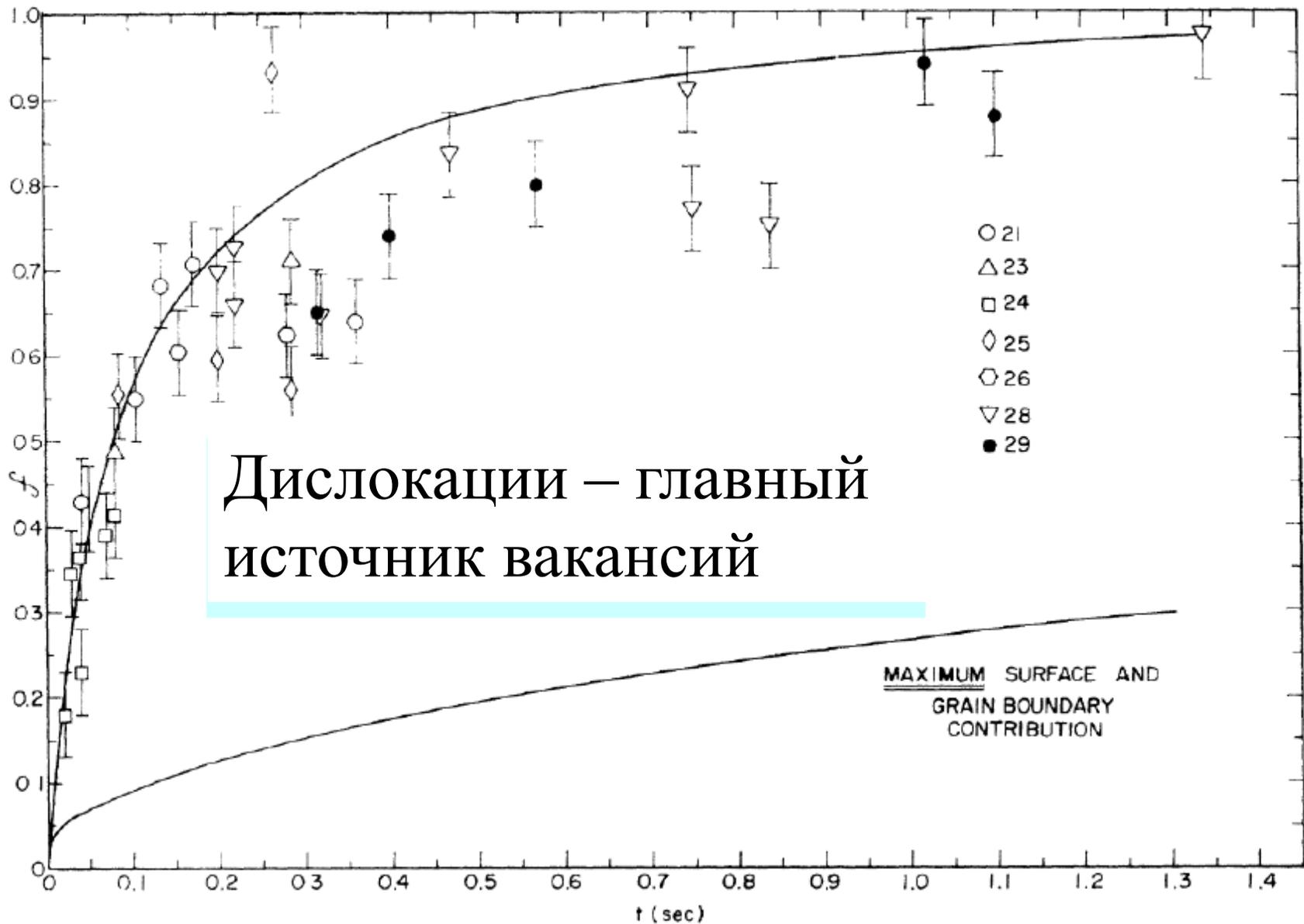
1. Свободные поверхности
2. Границы кристаллитов и межфазные границы
3. Краевые дислокации
4. Двумерные вакансионные диски
5. Макроскопические поры

Время релаксации к равновесной концентрации вакансий

$$\tau \approx \frac{\langle L^2 \rangle}{AD_v}$$

L – среднее расстояние до источника-стока вакансий

Если произвести резкий нагрев золота от 436 до 653 °С, то получим



Вакансии и диффузия

1. Самодиффузия и диффузия растворённого вещества
2. Пути диффузии

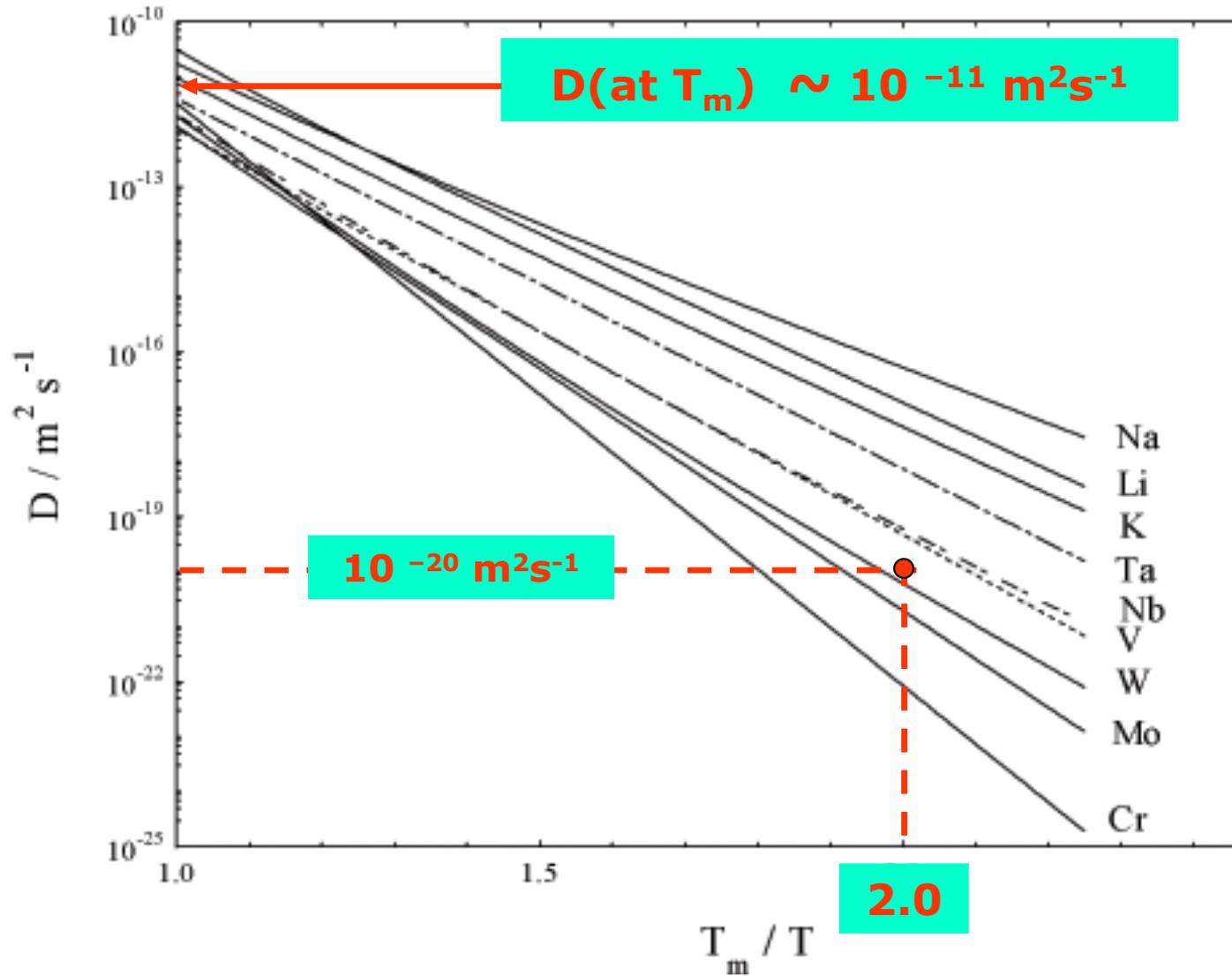
$$D = D_{\infty} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad E_a \approx 16 \div 18 k_B T_m$$

$$E_a = \Delta h_f + \Delta h_m$$

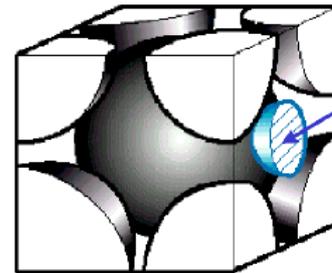
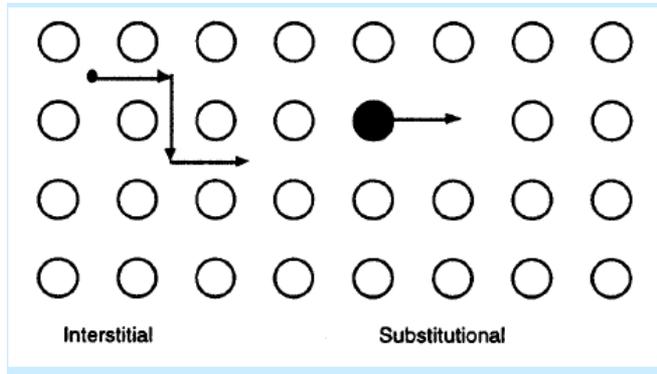
3. Энтальпия миграции Δh_m

$$D = \frac{1}{2} x^2 \omega Z f c_V^{\text{eq}}$$

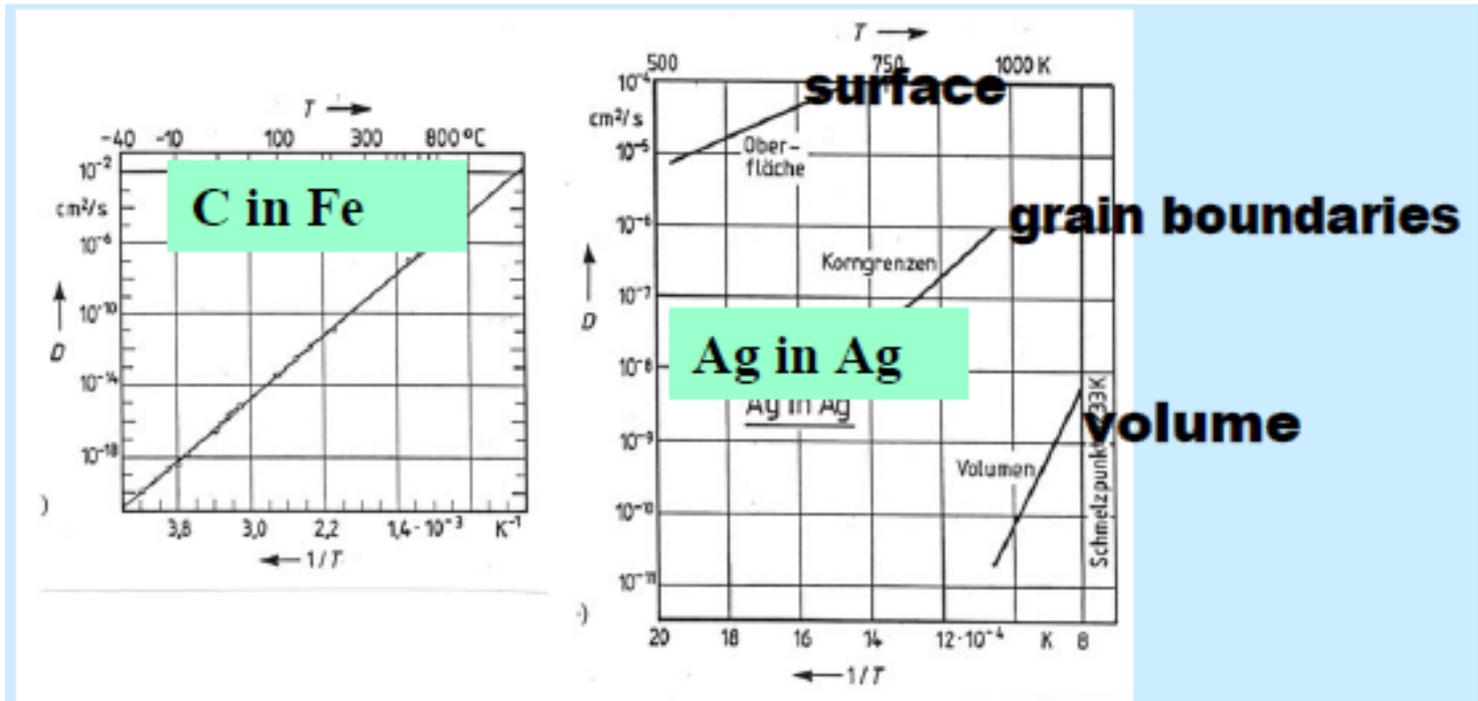
Диффузия в оцк металлах



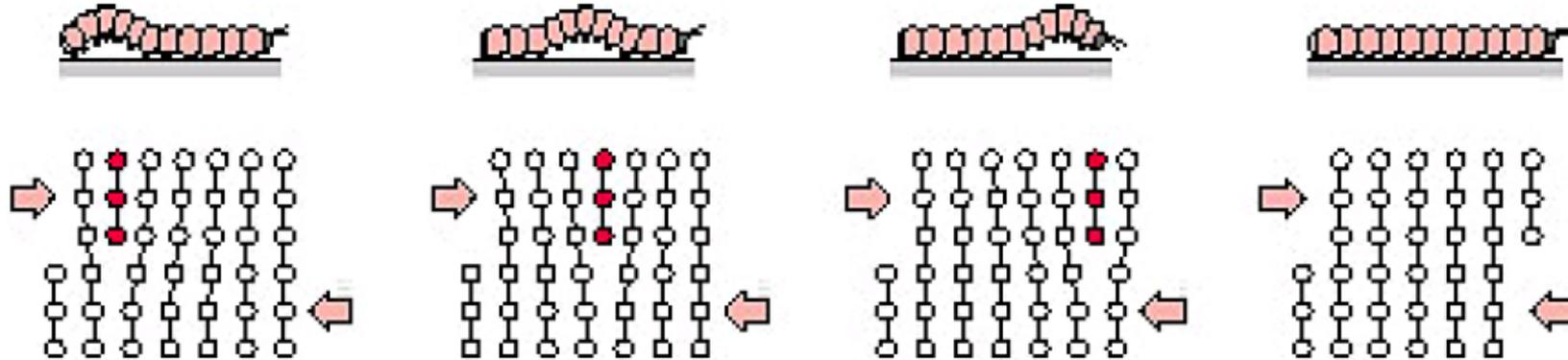
Механизм диффузии



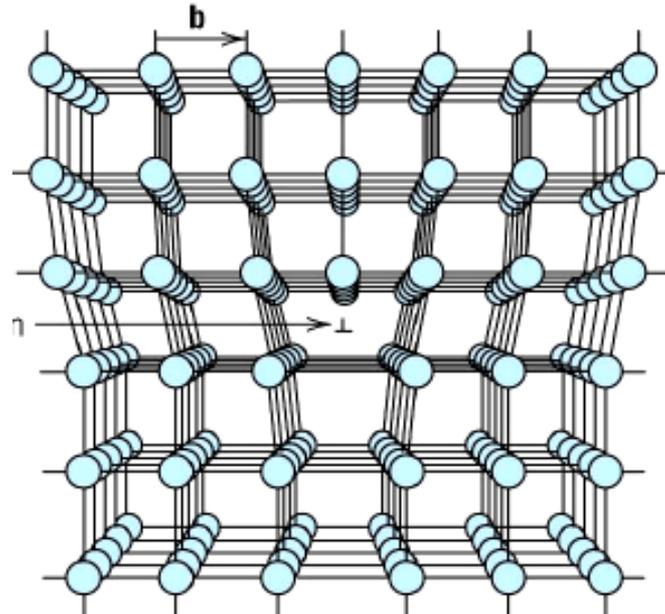
Углерод



Линейные дефекты - дислокации

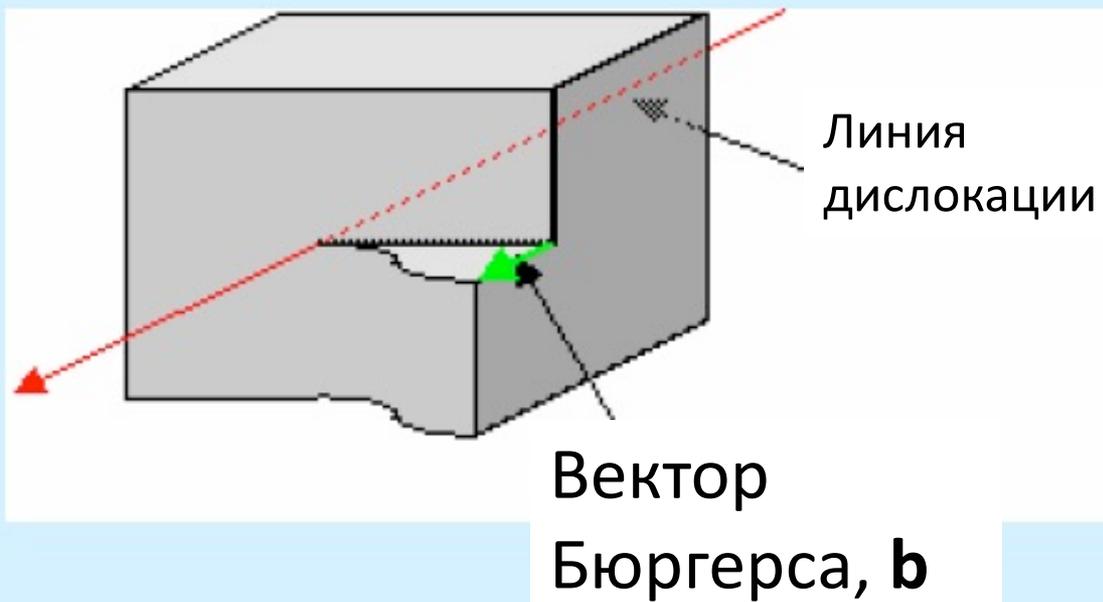
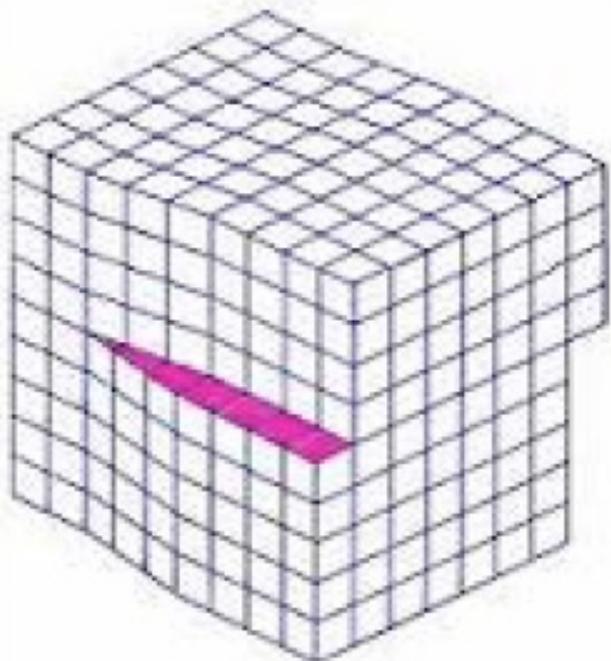


Burgers vector



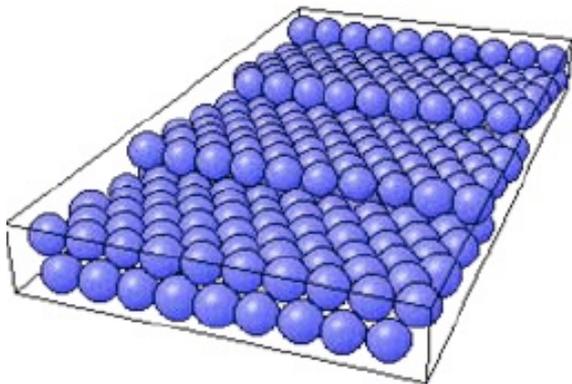
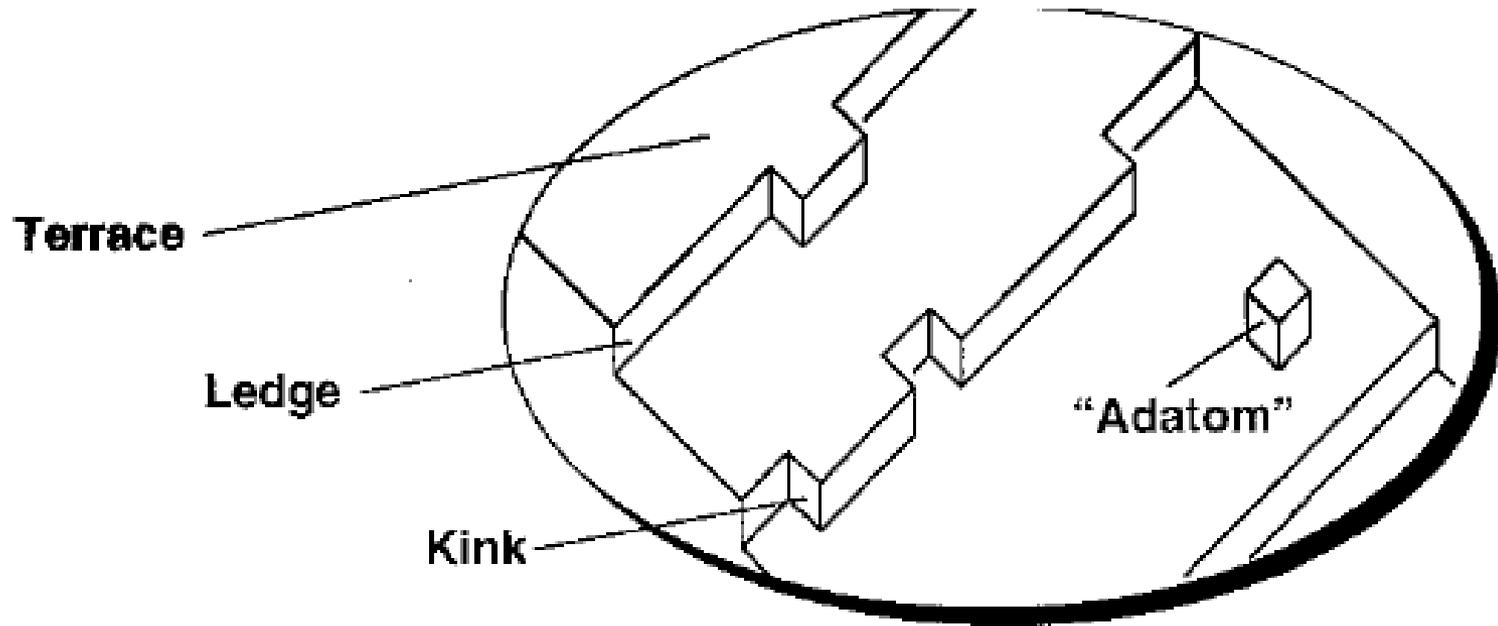
Краевая дислокация

Винтовая дислокация

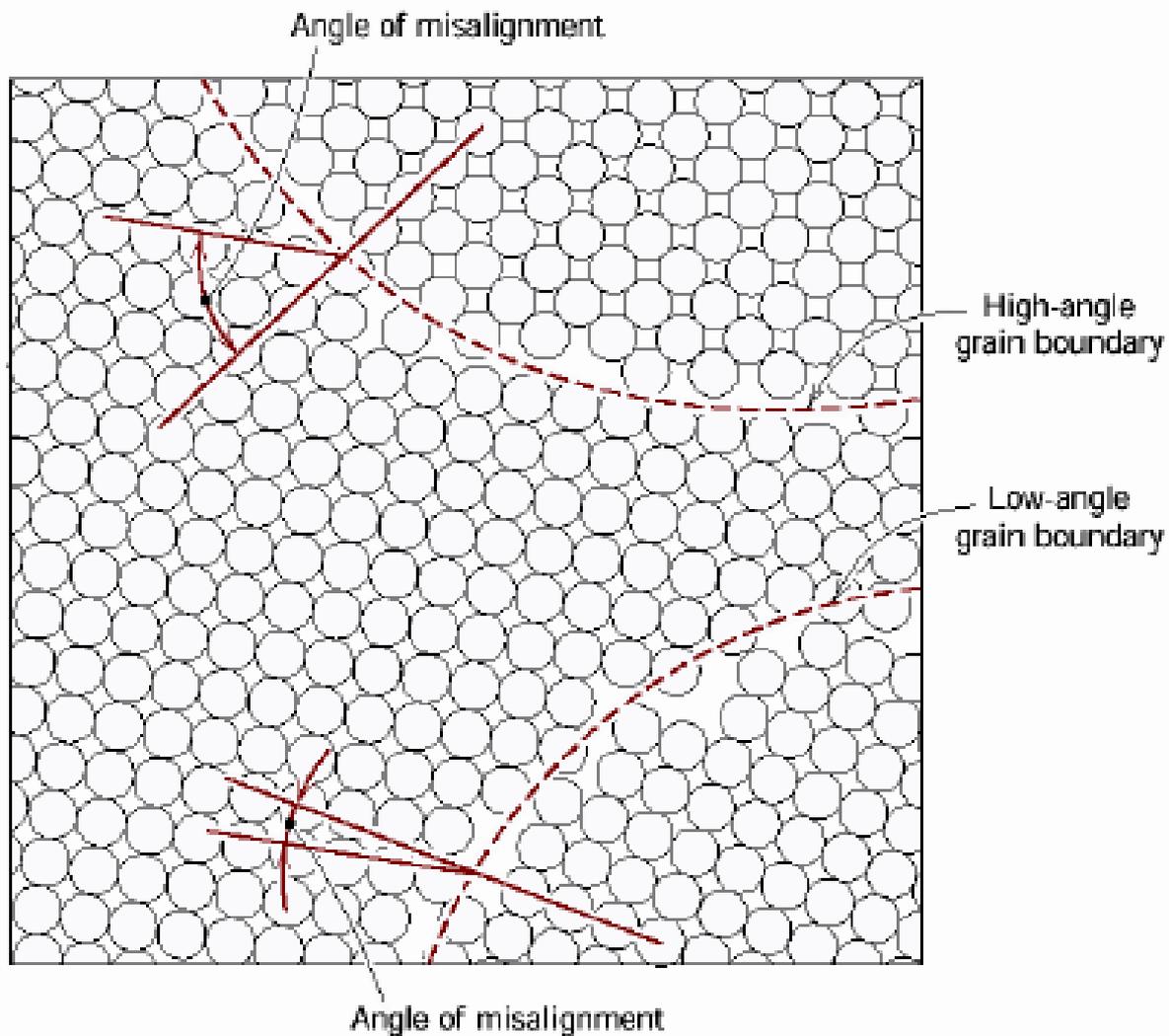


Двумерные дефекты

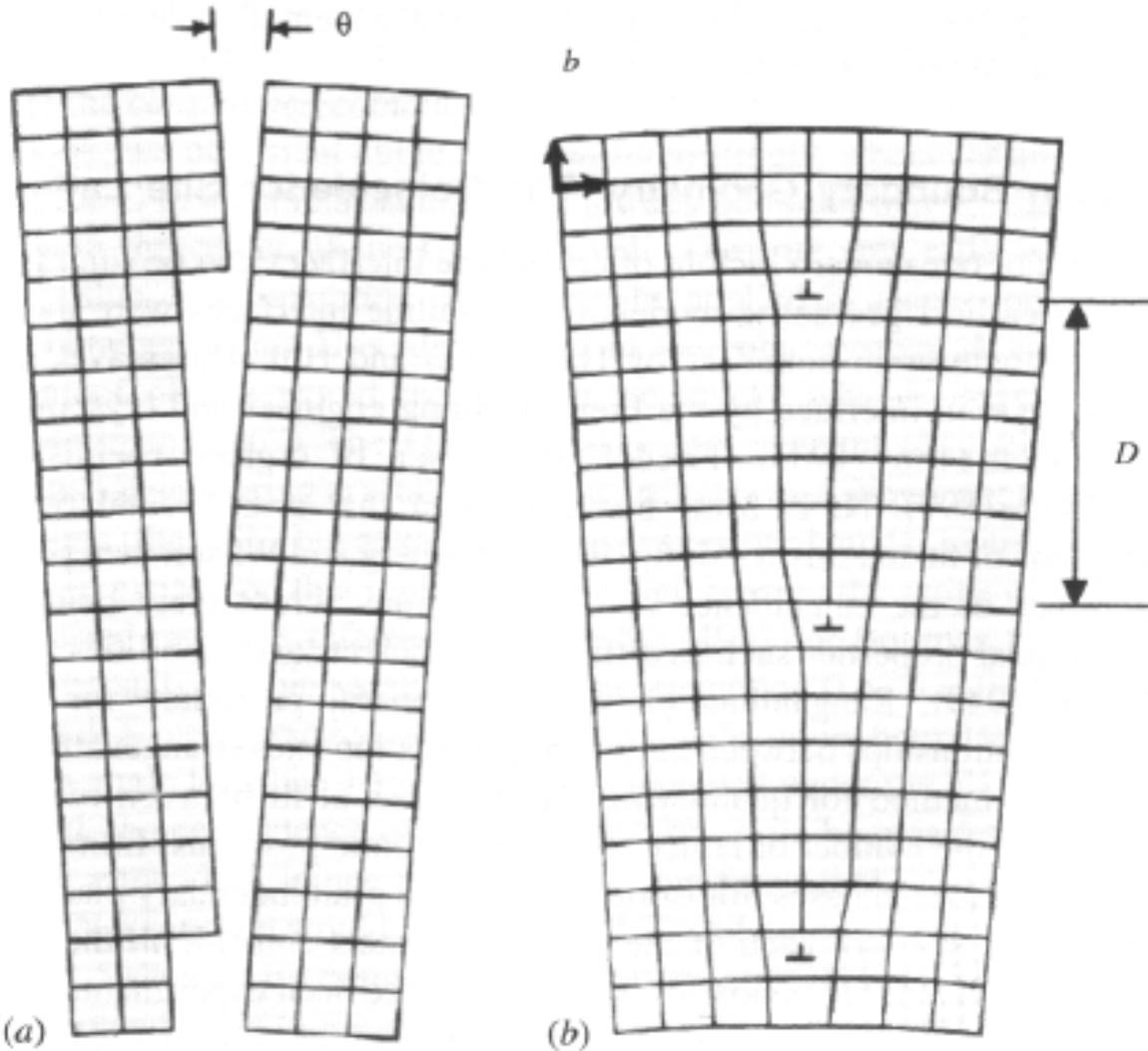
1. Внешние поверхности



Внутренние поверхности



Малоугловые границы



$$D = \frac{b}{\sin \theta}$$

Винтовая дислокация дает малоугловую границу

