

KRISTÁLYHIBÁK

Kristálytipusok → szilika - tökéletes

kristályok, de ott is fononok!

Reális ag.-ok: hibák hányada alacsony,

kristály majdnem tökéletes, hatásuk mégis meghatározó. (Pl.: üres hely)

0 szabványos: kiterjedés szerint

0-dimenziós: - vakancia

- rácsközi atomok } pont-
- idegen atomok } hibák

1-dimenziós: - vonalhibák - diszlóciák

- crowdionok

2-dimenziós: - felületi hibák:

- szemcsenhatar

- rétegrövidési hiba

- felülethatar

- orientációjathatar

3-dimenziós: - térfejes hibák

Termikus egyensúlyban lenni kell:

$$P, T = \text{állandó} \rightarrow G = G_{\text{min}}$$

$$G = U - TS + pV = H - TS$$

Konfigurációs entropia:

$$S = k \ln W$$

Példa a megháborzássá:

N részecskén elhelyezünk T db A és $N-n$ db B

Felt. hogy az energia fogtalan és A és B atomok relatív helyzettel (ideális gázok), minden elrendezés egyenrangú:

$$\begin{array}{l} 1. B \quad N \text{ helyre tehető } \left\{ \frac{N(N-1)}{2} \leftarrow \begin{array}{l} 2^{\text{B nem}} \\ \text{máskül. helyre} \end{array} \right. \\ 2. B \quad N-1 \\ 3. B \quad \vdots \\ \vdots \\ (N-n), B \end{array}$$
$$\frac{N!}{(N-n)! n!}$$

$$N \rightarrow \infty : \ln N! \cong N \ln N - N$$

$$\ln W = -k \ln \left(\frac{N!}{N^n} \right) - (N-n) \ln \left(\frac{N-n}{N} \right)$$

$$\begin{array}{l} T/N = N_A \quad (A \text{ atomhámgáza}) \\ (N-n)/N = N_B \quad (B \text{ " "}) \end{array} \left\} N_B = 1 - N_A \right.$$

A keverésekre:

$$\ln w_m = -N \left[N_A \ln N_A + (1 - N_A) \ln (1 - N_A) \right]$$

Entropia változás, ha tiszta A és tiszta B
 ag.-ból keveréletet készítünk:

$$\Delta S_{mix} = S_m - (S_A + S_B) = k \left(\ln w_m - \ln w_A - \ln w_B \right)$$

$$\Delta S_{mix} = k \ln \frac{w_m}{w_A \cdot w_B}$$

Ha $w_A = w_B = 1$: $\Delta S_{mix} = k \ln w_m$

(Változóban w_A és $w_B \neq 1$: isotópok, más
 kibble, de ez az utóbbi jémből mond w_i
 kez, mint $w_A \cdot w_B$ - kez)



Megjegyzések:

a) Kémiar leplel \rightarrow inhom.

w_A . S-ja $<$ homogéné

b) $\frac{dS_{mix}}{dN_A} = -k \ln \left[\ln N_A - \ln (1 - N_A) \right]$

$$\frac{dS_{mix}}{dN_A} = 0, \text{ ha } N_A = 0.5$$

c) $\frac{dS_{mix}}{dN_A} \rightarrow \infty$ ha $N_A \rightarrow 0$

$\rightarrow -\infty$ ha $N_A \rightarrow 1$

Hibätlan krichtily: minden nävvelly föpölt,

$$U^S = A, S = 0$$



$U^S \approx 10^{23} \rightarrow S$ eröör megrü.

Torvöbi valvanciall bellööril
koväle nö, ΔS /val jämvälil öör
bar väskel.

Terminbus äggvööril $T, p =$ konst. völlt:

$$G = \underbrace{U + pV}_{H} - TS = \min.$$

$$\delta G_{T,p} = 0 \rightarrow dG = \left(\frac{\partial H}{\partial N_v} \right)_{T,p} dN_v - T \left(\frac{\partial S}{\partial N_v} \right)_{T,p} dN_v$$

$$dG = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{T,P} dN_i - T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T,P} dN_i$$

a) $\left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)$: oka: atomok helyzete vált.
 kötések változnak
 $N_i \ll 1$ (mésze vannak) \rightarrow
 $\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{T,P} = \text{áll} = \Delta H_i$

b) $\left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)$: - konfigurációs $\Delta S_{\text{mix}}(N_i)$

- lokális vált. a vibrációs spektrumában
 $N_i \ll 1$ -re $\frac{\partial S_i^f}{\partial N_i} = \text{áll.} = \Delta S_i^f$
 $\Delta S_i^f \approx 0.5 \div 1.8 k$

Magashőm.-i közelítésben: fcc fémekre

$$\Delta S_i^f = k \sum_i \ln \left(\frac{\omega_{oi}}{\omega_i} \right); \quad (\omega_{oi} = \omega_j \cdot f_{r. V} \text{ nélk.})$$

ω_i vált.: - atomi csatlakozás de vált., ω_i - " - V-vel
 - teljes térfogat vált.

Legegyszerűbb: egyenlő köbös mátrix



V mellett: 6 atom erőállandója felére esőképpen a V-irányú rezgés-
 re nézve: $f \rightarrow f_0/2$; $\omega \propto \sqrt{f}$

$$\omega = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}} \Rightarrow \Delta S_i^f = 6k \ln \sqrt{2} \approx 2k$$

$$fcc\text{-re: } \Delta S_i^f = 12k \ln \sqrt{\frac{4}{3}} \approx 1.73k$$

$$dG = \Delta H_v dN_v - T \left(\Delta S_v^{\ddagger} + \left(\frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}}{\partial N_v} \right) \right) dN_v$$

$$dG = 0 \rightsquigarrow \Delta H_v - T \Delta S_v^{\ddagger} + RT \ln N_v = 0$$

$$N_v = \exp \left(\frac{\Delta S_v^{\ddagger}}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_v}{RT} \right)$$

Pl.: Cu

$$\Delta S_v^{\ddagger} / R = 1.5$$

$$\Delta H_v = 113 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (= 1.17 \text{ eV})$$

ΔH_v konc. függő (- kísérleteli)

$$\Delta H_v \approx \Delta U_v \quad (pV \approx 0)$$

Moláris képződési entalpia (energia)

ΔS_v^{\ddagger} képződési entrópia

$$(k = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K})$$

ΔH_v elméleti számolása nehéz

Vakancia egyensúlyi számítása!