

Temat 3. Defekty sieci krystalicznej.

Zadanie 3.1

Defekty Frenkla. Wykazać, że liczba n atomów międzywęzłowych znajdujących się w stanie równowagi termodynamicznej z n lukami w sieci kryształu, który ma N węzłów sieci i N' możliwych położań międzywęzłowych, dana jest wzorem

$$E_I = k_B T \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2}, \quad (3.1)$$

skąd dla $n \ll N, N'$

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{E_I}{2k_B T}\right), \quad (3.2)$$

gdzie E_I jest energią potrzebną do przeniesienia jednego jonu z węzła sieci na pozycję międzywęzłową.

Zadanie 3.2

Rozpatrzmy kryształ NaCl domieszkowany wapniem, w którym w jednostce objętości znajduje się n_{Ca} jonów Ca^{++} zastępujących jony Na^+ w węzłach sieci, przy czym $n_{Ca} \ll N_-$, gdzie N_- jest liczbą węzłów w czystym kryształ NaCl, których może pojawić się defekt o ujemnym ładunku (po usunięciu dodatniego jonu Na^+). Wykazać, że gęstości defektów typu Schottky'ego w kryształ z domieszkami dane są wyrażeniami

$$n_+ = \frac{1}{2} \left[\sqrt{4n_i^2 + n_{Ca}^2} + n_{Ca} \right], \quad (3.3)$$

$$n_- = \frac{1}{2} \left[\sqrt{4n_i^2 + n_{Ca}^2} - n_{Ca} \right], \quad (3.4)$$

gdzie n_i opisuje równe koncentracje defektów po jonach dodatnich oraz defektów po jonach ujemnych w czystym kryształ NaCl.

Wskazówka: minimalizacja metodą mnożników Lagrange'a wyrażenia typu $G + \lambda \sum_j q_j n_j$, gdzie G jest energią swobodną Gibbsa, prowadzi do następującej koncentracji defektów j -tego rodzaju, z którymi związany jest ładunek elektryczny q_j

$$n_j \approx N_j \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_j + \lambda q_j}{k_B T}\right). \quad (3.5)$$