

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ



ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΧΡΗΣΤΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ
amca@chemeng.ntua.gr

8^ο ΕΞΑΜΗΝΟ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΜΠ

Κατεύθυνση : Ανόργανες Βιομηχανίες

Ακαδημαϊκό έτος: 2012-2013



ΔΙΔΑΣΚΑΛΙΑ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ



Εργαστηριακές ασκήσεις

Οι εργαστηριακές ασκήσεις γίνονται κάθε Τρίτη 9:45 - 12:30 στα εργαστήρια Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας και Τεχνολογίας Ανοργάνων Υλικών.

Ανάλυση εργαστηριακών ασκήσεων

A/A	Άσκηση	Διδάσκοντες
1	Εψησιμότητα πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ (A)	Μ. Ζερβάκη
2	Εψησιμότητα πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ (B)	A Τσιτούρας
3	Επίδραση ευτηκτικών ουσιών στο πορώδες υλικών	A. Ασπρογέρακας
4	Θερμική καταπόνηση δομικού υλικού	E. Χουντουλέση
5	Διάγραμμα φάσεων	Μ. Μπεάζη
6	Σημείο μαλάκυνσης γυαλιού	Π. Πανδής
7	Σταθεροποίηση ζirkονίας	Π. Σακκάς
8	Πυροσυσσωμάτωση κόνεων μετάλλων	A. Μουτσάτσου



ΔΙΔΑΣΚΑΛΙΑ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ



Το site του μαθήματος θα εμπλουτίζεται διαρκώς με ανακοινώσεις και νέα που αφορούν

ΚΑΙ τις εργαστηριακές ασκήσεις
ΚΑΙ το μάθημα του εξαμήνου

<http://mycourses.ntua.gr>

Παρακαλούμε εγγραφείτε στο μάθημα "Διαδικασίες Υψηλών Θερμοκρασιών - 8^ο Εξάμηνο ΧΜ ΕΜΠ" έτσι ώστε να λαμβάνετε αυτόματα ενημερώσεις για το μάθημα και τα εργαστήρια



ΔΙΔΑΣΚΑΛΙΑ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ



ΠΡΟΣΟΧΗ

Οι διαφάνειες του μαθήματος θα αναρτηθούν για προετοιμασία και καλύτερη διάδραση μεταξύ μας κατά τη διάρκεια του μαθήματος....

ΣΕ ΚΑΜΜΙΑ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΔΕΝ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΟΥΝ ΤΟ 100 %
ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΚΑΙ ΔΕΝ ΑΝΤΙΚΑΘΙΣΤΟΥΝ ΤΑ ΒΙΒΛΙΑ
ή ΤΗΝ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΩΝ

Μην επαφίεστε σε ό,τι έχουν οι διαφάνειες διότι αναφέρω πολλές λεπτομέρειες κατά τη διάρκεια του μαθήματος. Για την εξέταση δεν είναι το περιεχόμενο των διαφανειών το σημείο αναφοράς αλλά όλα όσα λέγονται!!

Επίσης θα δοθεί από το ΕΤΑΥ οδηγός εργαστηριακών ασκήσεων, όσον αφορά τα εργαστήρια 6,7

ΟΛΑ ΘΑ ΑΝΑΡΤΗΘΟΥΝ ΣΤΟ SITE

<http://mycourses.ntua.gr>



**ΕΙΝΑΙ ΠΟΛΥ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ
ΝΑ ΚΡΑΤΑΤΕ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ...
ΟΤΙ ΛΕΓΕΤΑΙ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ
ΧΡΕΙΑΖΕΤΑΙ**

Οι σημειώσεις του μαθήματος σε ηλεκτρονική μορφή αλλάζουν κάθε χρόνο λόγω προσαρμογής του μαθήματος στις τελευταίες εξελίξεις στη διεθνή βιβλιογραφία στο αντικείμενο



ΔΙΑΝΕΜΟΜΕΝΑ ΣΥΓΓΡΑΜΜΑΤΑ



- W. D. Callister, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5^η έκδοση
- Χ. Φτίκος, Επιστήμη και Τεχνική Κεραμικών, Αθήνα, 1997
- Γ. Κακάλη, Β. Ρηγοπούλου, Σημειώσεις από τις παραδόσεις του μαθήματος
- Συλλογική έκδοση, Διαδικασίες Υψηλών Θερμοκρασιών, Εργαστηριακές ασκήσεις, ΕΜΠ,
- Γ. Κακάλη, Διαγράμματα ισορροπίας φάσεων. Ασκήσεις

Ανατρέξτε στο site για πλούσια βιβλιογραφία
ως βοηθητική στο μάθημα και για εμπάθунση

Ιδιαίτερα συστήνονται τα ακόλουθα βιβλία

1. John R. Manning, „Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals“, D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey
2. Helmut Mehrer, „Diffusion in Solids“, Springer, ISBN 978-3-540-71486-6
3. Jean Philibert, „Atom Movements, Diffusion, and Mass Transport in Solids“, Les Editions de Physique, France



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ (ΒΑΣΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ)
2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
3. ΔΟΜΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
4. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ
5. ΔΙΑΧΥΣΗ (DIFFUSION) με παραδείγματα από κελιά καυσίμου
6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ (SIMS κλπ.)
7. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ (ΗΛΕΚΤΡΟΚΕΡΑΜΙΚΑ)
8. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΓΥΑΛΙΟΥ (GLASS TECHNOLOGY)
9. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (SINTERING) –
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΟΚΚΩΝ (GRAIN GROWTH)

Από 7,8,9 όσα δεν γίνουν
πάνε για 9^ο εξάμηνο στις
Διαδικασίες Παραγωγής
Νέων Ανόργανων Υλικών



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



ΓΕΝΙΚΑ ΘΑ ΑΣΧΟΛΗΘΟΥΜΕ ΜΕ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΑΧΥΣΗΣ, ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΟΚΚΩΝ ΣΕ ΚΥΡΙΩΣ ΙΟΝΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΘΕΩΡΙΩΝ

ΣΤΟΧΟΣ ΜΑΣ ΕΙΝΑΙ ΝΑ ΘΕΣΟΥΜΕ ΤΙΣ **ΒΑΣΕΙΣ** ΓΙΑ ΤΑ **ΕΠΟΜΕΝΑ ΕΞΑΜΗΝΑ** ΣΤΗ ΣΧΟΛΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΑΛΥΤΕΡΗ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ ΕΤΣΙ ΩΣΤΕ ΝΑ ΠΕΡΑΣΟΥΜΕ ΣΕ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



Προαπαιτήσεις για ομαλή διεξαγωγή του μαθήματος είναι γνώσεις φαινομένων μεταφοράς και ειδικότερα της μεταφοράς μάζας

Επίσης θα γίνει και μία εισαγωγή των ορισμών των ατελειών και των συμβολισμών κατά Kröger-Vink πράγματα που ανήκουν γενικότερα στη **ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ**

Δώστε μεγάλη προσοχή και ρωτάτε συνεχώς σε περίπτωση που δεν καταλαβαίνετε κάτι



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



Φαινόμενα μεταφοράς καλούνται όλες οι **μη αναστρέψιμες (irreversible) διαδικασίες** στατιστικών φυσικών φαινομένων από τις τυχαίες κινήσεις των μορίων.



Περιλαμβάνουν μία καθαρή μακροσκοπική μεταφορά μάζας, ενέργειας ή ορμής σε θερμοδυναμικά συστήματα που δεν εμπίπτουν σε στατιστικές μελέτες.

Μερικά παραδείγματα είναι:

- Η μεταφορά ενέργειας (αγωγή)
- Η μεταφορά ορμής (ιξώδες) και
- Η μεταφορά μάζας (διάχυση)

Στην φυσική και χημεία στερεάς κατάστασης, η κίνηση και οι αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων, των οπών και των φωνονίων μελετώνται ως φαινόμενα μεταφοράς.



Θα αναλυθεί αργότερα ή στο 9^ο εξάμηνο

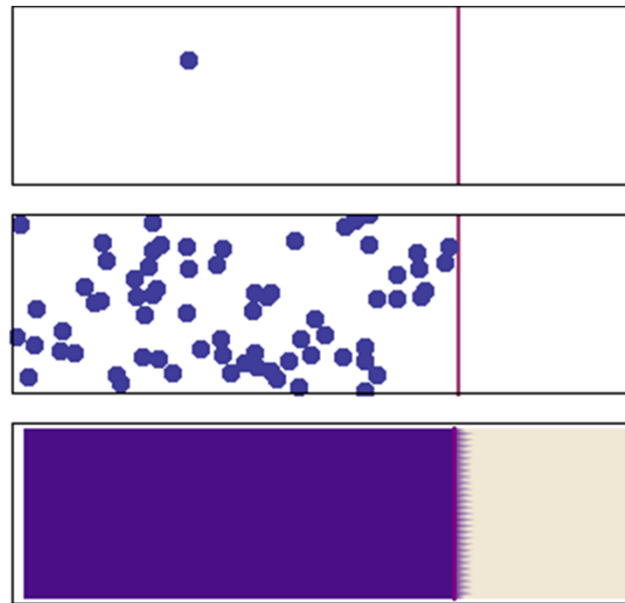


1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



Η **διάχυση** γενικά είναι μία χρονικά εξαρτώμενη διαδικασία που χαρακτηρίζεται από τυχαία κίνηση δεδομένων ουσιών προκαλώντας την ανακατανομή των ουσιών αυτών στο χώρο.

Η ιδέα της διάχυσης συνδέεται άμεσα με τη μεταφορά μάζας, που προκαλείται από μία διαφορά στη **συγκέντρωση** ή γενικότερα στο **χημικό δυναμικό**.





1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ

Πυροσσωμάτωση και μικροδομή (Sintering and Microstructure)

Μετά την παραγωγή των κόννεων με διάφορες μεθόδους έρχεται η χρήση τους!

Επιβάλλεται, λοιπόν, η παραγωγή πυκνών υλικών (densification)

- Το βήμα της θερμικής κατεργασίας, στο οποίο το ξηραμένο και καταπονημένο πρώιμο υλικό μετατρέπεται σε ένα χρήσιμο στερεό με την απαιτούμενη μικροδομή, καλείται ως πυροσσωμάτωση (**Sintering or Firing**)



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



Στο γυαλί υπάρχουν δύο τύποι δεσμών (ομοιοπολικοί και ιοντικοί) και εξηγούν τις μέχρι τώρα ιδιότητές του.

Από 15ο αι. π.Χ. έως σήμερα 74 στοιχεία έχουν δοκιμαστεί για το σχηματισμό του
Το 99% της συνολικής παραγωγής συνίσταται από τρία μεγάλα συστήματα:

1. Soda Ash (Na_2O) – Limestone (CaO) – Silica (SiO_2)
2. Κρύσταλλο μολύβδου “Lead Glass” ($\text{PbO} - \text{SiO}_2$)
3. Μικρής διαστολής βοροπυριτικό γυαλί “Boronsilicate Glass” ($\text{B}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$)

Τον τελευταίο αιώνα ανακαλύφθηκε το τελευταίο σύστημα και οι απαιτήσεις της εποχής οδήγησαν σε ανάπτυξη γυαλιών με υψηλές αντοχές και δείκτη ελαστικότητας.

Έχουν βρεθεί τα εξής:

- Οξείδια της ομάδας I του ΠΠ μειώνουν το δείκτη ελαστικότητας. Μεγαλύτερη μείωση για βαρύτερα μέταλλα
- Οξείδια της ομάδας II του ΠΠ και η βηρύλλια (BeO) αυξάνουν το δείκτη
- Στην ομάδα III το B μειώνει το δείκτη και το Al τον αυξάνει
- Η περιεκτικότητα σε SiO_2 όσο το δυνατόν μικρότερη



2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ



ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ Μία συνοπτική ανασκόπηση

Καθ. Χρήστος Αργυρούσης



2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ



ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΕΡΑΜΙΚΟΥ

Κάθε ανόργανο μη μεταλλικό υλικό που έχει υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες ($>1000^{\circ}\text{C}$) είτε κατά το στάδιο επεξεργασίας του είτε κατά το στάδιο μορφοποίησής του



2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ



Μη μεταλλικά, ανόργανα υλικά

→ Συνήθως οξειδία

Εξαίρεση → C, N, B, Si, Αλίδια που περιέχουν κεραμικά

- Καρβίδιο βορίου (B_4C_3), καρβίδιο πυριτίου (SiC)
- Νιτρίδια (BN, Si_3N_4 , ...)
- Βορίδια (TiB_2 , ...)
- Πυριτίδια ($MoSi_2$, ...)

Επίσης σύνθετα υλικά → οξυνιτρίδια...

Ως προς τη δομή →

Κρυσταλλικά ή
Άμορφα (υαλώδη)



2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ



- Παραδοσιακά Κεραμικά (Traditional)

Πρόεκυψε σε αντιδιαστολή από τους όρους «νέα κεραμικά» και «προηγμένα κεραμικά»

- Προηγμένα κεραμικά (Advanced, Technical, Engineering, Functional, Fine)

Κεραμικά με συγκεκριμένες ιδιότητες και ακρίβεια δομής για πιο σύγχρονες και εξειδικευμένες εφαρμογές

- Γυαλί – υαλοκεραμικά (Glass - Ceramic)

Αποτελούν μία «ενδιάμεση» κατάσταση στην κατηγοριοποίηση και θεωρούνται ως ξεχωριστή κατηγορία εξαιτίας του εύρους προϊόντων και των προσμίξεων που μπορούν να δεχτούν



2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ



- Πήλινα (clay)
 - πιάτα, βάζα, πορσελάνες, κλπ
- Αργιλοπυριτικά προϊόντα
 - τούβλα, πέτρες (cast, άσβεστος..), είδη υγιεινής, masonry products...
- Πυρίμαχα κεραμικά οξειδία
 - Χρήση σε κλιβάνους, παραγωγικές γραμμές υψηλών θερμοκρασιών, κλπ)



2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ



Αργιλοπυριτικής βάσης κεραμικά
Παράγονται από πρώτες ύλες που περιέχουν
τουλάχιστον 20% αργιλικά ορυκτά (china and ball clay,
calcined flint, feldspar)
50-60% άργιλος, έως και 50% αστρίων (feldspar)

Μετά την έψηση προκύπτει ένα μικροπορώδες υλικό με
κρυσταλλικές και υαλώδεις φάσεις
Το πορώδες ελέγχεται με προσθήκη ευτηκτικών υλικών έως
και 50% αστρίων (feldspar)



2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ



Ανάλογα με τον τρόπο χρήσης τους παίρνουν και την κατάλληλη ονομασία (Advanced, Technical, Engineering, Functional, Fine)

Αποτελούν, όπως προαναφέρθηκε, κεραμικά με συγκεκριμένες ιδιότητες και ακρίβεια δομής για πιο σύγχρονες και εξειδικευμένες εφαρμογές

Η κατηγοριοποίησή τους εξαρτάται από τις χρήσεις που προορίζονται αλλά υπάρχουν και κατηγοριοποιήσεις με βάση τη δομή και τον τρόπο παρασκευής τους.



2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ



- Κατηγοριοποίηση με βάση τη δομή -

- Ειδικά ελαφρά κεραμικά για προηγμένες εφαρμογές
 B_4C , BN , SiC , Si_3N_4 , $Si-Al-O-N$
- Πυρίμαχα κεραμικά οξείδια
 Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , UO_2 , TiO_2 , Σπινέλιοι (spinel)
- Κεραμικά με μεικτή ιοντική/ηλεκτρονική αγωγιμότητα
Περοβσκίτες (ABO_3), Bi_2O_3 , απατίτες, φθορίτες, μπραουνμιλερίτες



2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ



- Κατηγοριοποίηση με βάση τη χρήση τους -

Μη μεταλλικά, ανόργανα υλικά (συνήθως οξειδία)
Ηλεκτρικές, μαγνητικές, ηλεκτρονικές, οπτικές εφαρμογές
κλπ

Δομικά κεραμικά

Μικρό βάρος, υψηλή αντοχή → βιο-κεραμικά

Λειτουργικά κεραμικά

Εφαρμογές σε κελιά καυσίμου (fuel cells), επικαλύψεις,
τριβομηχανικές ιδιότητες

Εξαιτίας του μεγάλου εύρους των προηγμένων κεραμικών, θα αναφερθούν κάποιες ενώσεις στην ενότητα των διαδικασιών παρασκευής τους



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



Η δομή των κρυσταλλικών στερεών

- Τα στερεά υλικά μπορούν να ταξινομηθούν λαμβάνοντας υπόψη την κανονικότητα με την οποία τα άτομα ή τα ιόντα διευθετούνται μεταξύ τους
- Ένα στερεό θεωρείται **κρυσταλλικό** όταν τα άτομά του βρίσκονται σε μια επαναλαμβανόμενη ή περιοδική διάταξη για μεγάλες ατομικές αποστάσεις → **ύπαρξη τρισδιάστατης τάξης μακράς εμβέλειας**



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



Η δομή των κρυσταλλικών στερεών

- Όλα τα μέταλλα, πολλά κεραμικά υλικά και ορισμένα πολυμερή, σχηματίζουν κρυσταλλικές δομές κάτω από κανονικές συνθήκες στερεοποίησης
- Για υλικά τα οποία δεν κρυσταλλώνονται, η μακράς εμβέλειας τάξη απουσιάζει...
→ Μη κρυσταλλικά ή άμορφα υλικά



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



Η δομή των κρυσταλλικών στερεών

- Μοναδιαίες κυψελίδες

Σε κρυσταλλικά στερεά μικρές ομάδες ατόμων σχηματίζουν ένα επαναλαμβανόμενο μοτίβο.

Οι μικρές περιοχές που επαναλαμβάνονται ονομάζονται **μοναδιαίες κυψελίδες** → **βασική δομική μονάδα**



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



Η δομή των κρυσταλλικών στερεών

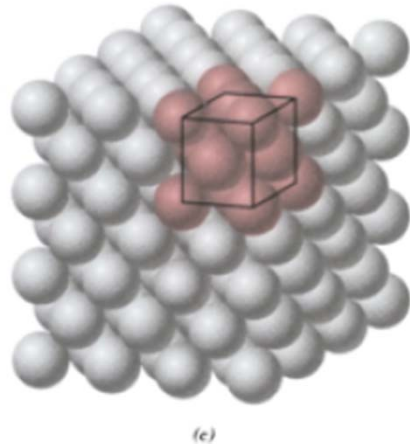
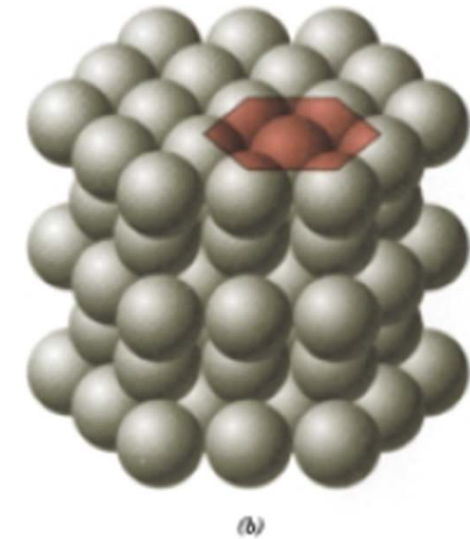
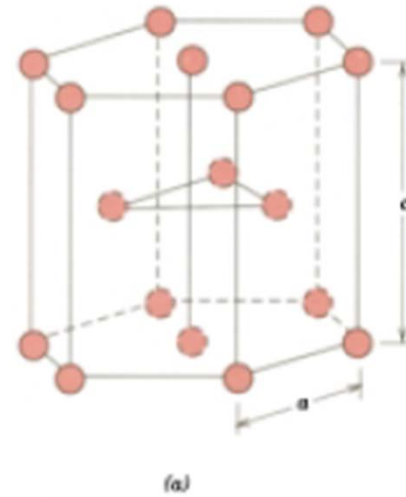
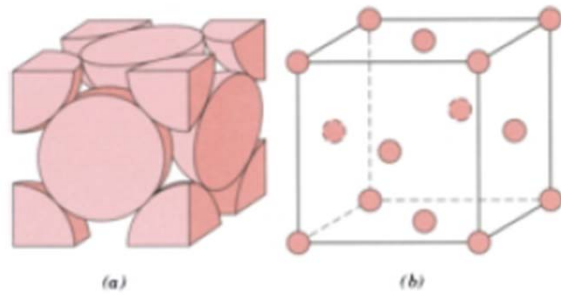
Μοναδιαία κυψελίδα

Αντιπροσωπεύει την συμμετρία της κρυσταλλικής δομής ώστε όλες οι θέσεις των ατόμων να δημιουργούνται από μεταθέσεις ακέραιων αποστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας κατά μήκος μιας από τις ακμές της.

Για κάθε κρυσταλλική δομή περισσότερες από μία μοναδιαίες κυψελίδες δυνατές → επιλέγεται αυτή με την υψηλότερη γεωμετρική συμμετρία

3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

Η δομή των κρυσταλλικών στερεών



μεγίστης πυκνότητας εξαγωνική
(hexagonal close-packed = HCP)

Κυβική εδρωκεντρωμένη κρυσταλλική δομή
(face-centered cubic = FCC)



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



Η δομή των κρυσταλλικών στερεών

Table 3.1 Atomic Radii and Crystal Structures for 16 Metals

<i>Metal</i>	<i>Crystal Structure^a</i>	<i>Atomic Radius^b</i> (nm)	<i>Metal</i>	<i>Crystal Structure</i>	<i>Atomic Radius</i> (nm)
Aluminum	FCC	0.1431	Molybdenum	BCC	0.1363
Cadmium	HCP	0.1490	Nickel	FCC	0.1246
Chromium	BCC	0.1249	Platinum	FCC	0.1387
Cobalt	HCP	0.1253	Silver	FCC	0.1445
Copper	FCC	0.1278	Tantalum	BCC	0.1430
Gold	FCC	0.1442	Titanium (α)	HCP	0.1445
Iron (α)	BCC	0.1241	Tungsten	BCC	0.1371
Lead	FCC	0.1750	Zinc	HCP	0.1332

^a FCC = face-centered cubic; HCP = hexagonal close-packed; BCC = body-centered cubic.

^b A nanometer (nm) equals 10^{-9} m; to convert from nanometers to angstrom units (Å), multiply the nanometer value by 10.

FCC (face-centered cubic) = εδρωκεντρωμένη κυβική

HCP (hexagonal close-packed) = μεγίστης πυκνότητας εξαγωνική

BCC (body-centered cubic) = χωροκεντρωμένη κυβική



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

Η δομή των κρυσταλλικών στερεών



Παράμετροι πλέγματος και σχηματική παράσταση μοναδιαίων κυψελίδων των επτά κρυσταλλικών συστημάτων

Κρυσταλλικό Σύστημα	Μήκη αξόνων	Γωνίες αξόνων	Γεωμετρία μοναδιαίας κυψελίδας
Κυβικό	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Εξαγωνικό	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Τετραγωνικό	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
			...



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

Η δομή των κρυσταλλικών στερεών



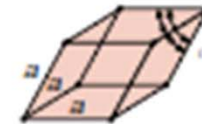
Παράμετροι πλέγματος και σχηματική παράσταση μοναδιαίων κυψελίδων των επτά κρυσταλλικών συστημάτων

Κρυσταλλικό Σύστημα	Μήκη αξόνων	Γωνίες αξόνων	Γεωμετρία μοναδιαίας κυψελίδας
---------------------	-------------	---------------	--------------------------------

Ρομβοεδρικό

$$a = b \neq c$$

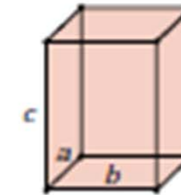
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



Ορθορομβικό

$$a \neq b \neq c$$

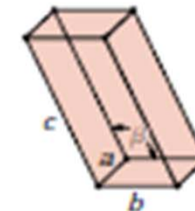
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Μονικλινές

$$a \neq b \neq c$$

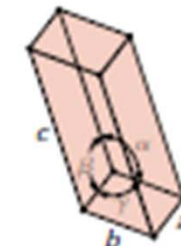
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



Τρικλινές

$$a \neq b \neq c$$

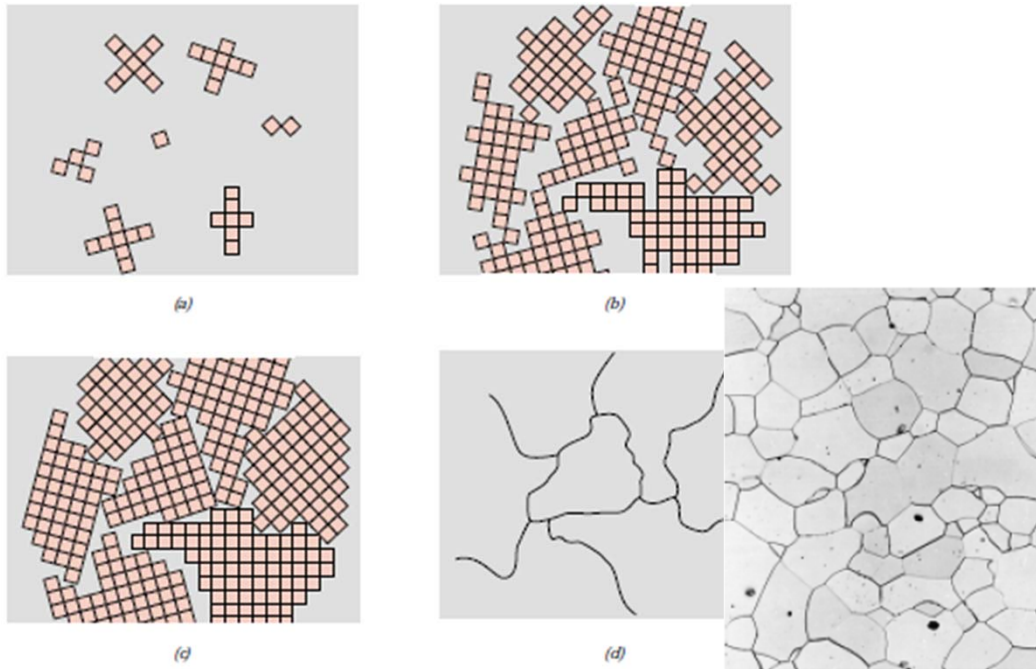
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

Η δομή των κρυσταλλικών στερεών

Πολυκρύσταλλοι



Κρυσταλλικό στερεό που αποτελείται από ένα σύνολο πολλών μικρών κόκκων ονομάζεται **Πολυκρύσταλλος ή πολυκρυσταλλικό υλικό**

Μονοκρύσταλλοι



Κρυσταλλικό στερεό με τέλεια και επαναλαμβανόμενη διευσθέτηση στο σύνολο του δείγματος ονομάζεται **μονοκρύσταλλος**



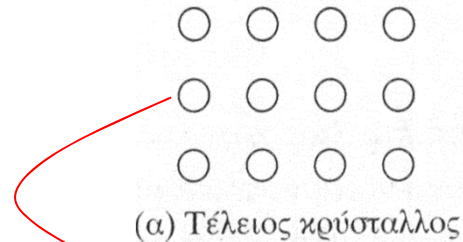
3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



η ιδανική κατάσταση ενός κρυστάλλου

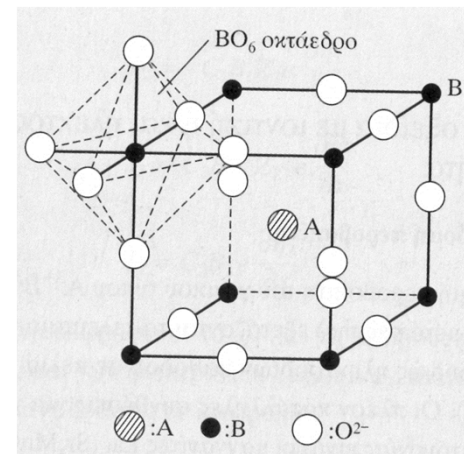
- **Ιδανικοί κρύσταλλοι**

Τα πλεγματικά σημεία καταλαμβάνονται κανονικά από τα άτομα που απαρτίζουν το κρύσταλλο, με βάση το κρυσταλλικό σύστημα (Bravais Lattice) στο οποίο ανήκει το υλικό (π.χ. Na – BCC, ABO_3 – κυβική κ.λπ.)



...παρατηρήστε τη συμμετρία πλέγματος του ιδανικού κρυστάλλου...

2-D



3-D

Όμως, στη φύση δεν είναι όλα ιδανικά...



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



Σημειακές Ατέλειες Κενά πλέγματος και παρεμβολές

- Πραγματικοί κρύσταλλοι

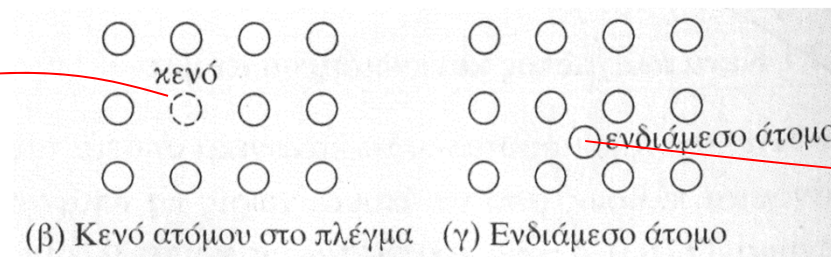
Παρατηρείται απόκλιση από την ιδανική διάταξη των ατόμων. Πρόκειται για τις λεγόμενες σημειακές αταξίες οι οποίες διακρίνονται σε:

- **Κενές θέσεις πλέγματος (lattice vacancies)**

κενές θέσεις εντός του πλέγματος, εκεί όπου κανονικά θα περιμέναμε να έχουμε άτομο / ιόν

- **Παρεμβολές ή Ενδιάμεσα άτομα (interstitial atoms)**

άτομα που καταλαμβάνουν πλευρικές μη-κανονικές πλεγματικές θέσεις





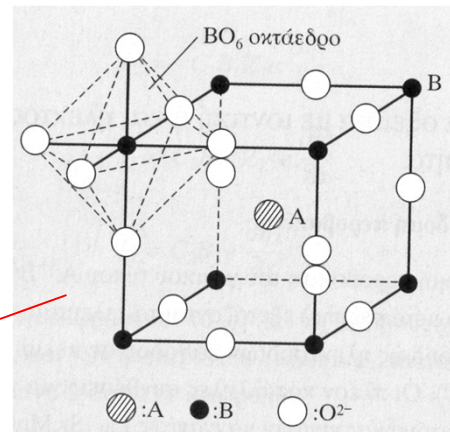
3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



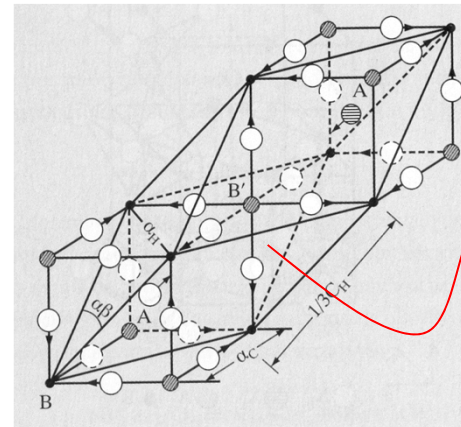
άλλες μη-ιδανικές καταστάσεις πλέγματος

- Εκτός από τις σημειακές ατέλειες ένα πλέγμα μπορεί να παρουσιάσει ολική παραμόρφωση την οποία και ονομάζουμε παραμόρφωση πλέγματος
 - Η παραμόρφωση πλέγματος συνίσταται στο ότι μικρότερα (ή μεγαλύτερα) ιόντα συμμετέχουν στη δομή ενός τεχνητού υλικού (π.χ. περοβσκίτες – κάθοδοι ενεργειακών κυψελών)

Περοβσκίτης σε φυσική κυβική δομή



Περοβσκίτης με ρομβοεδρική παραμόρφωση





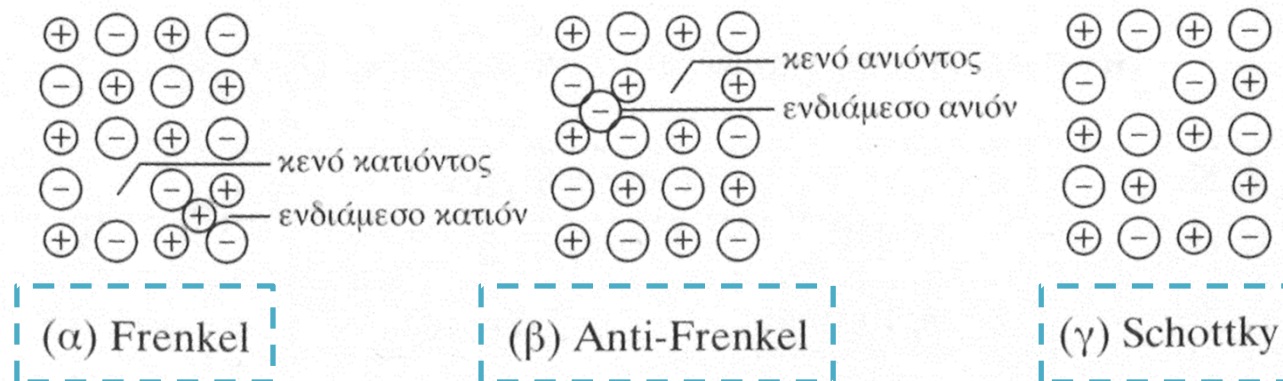
3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



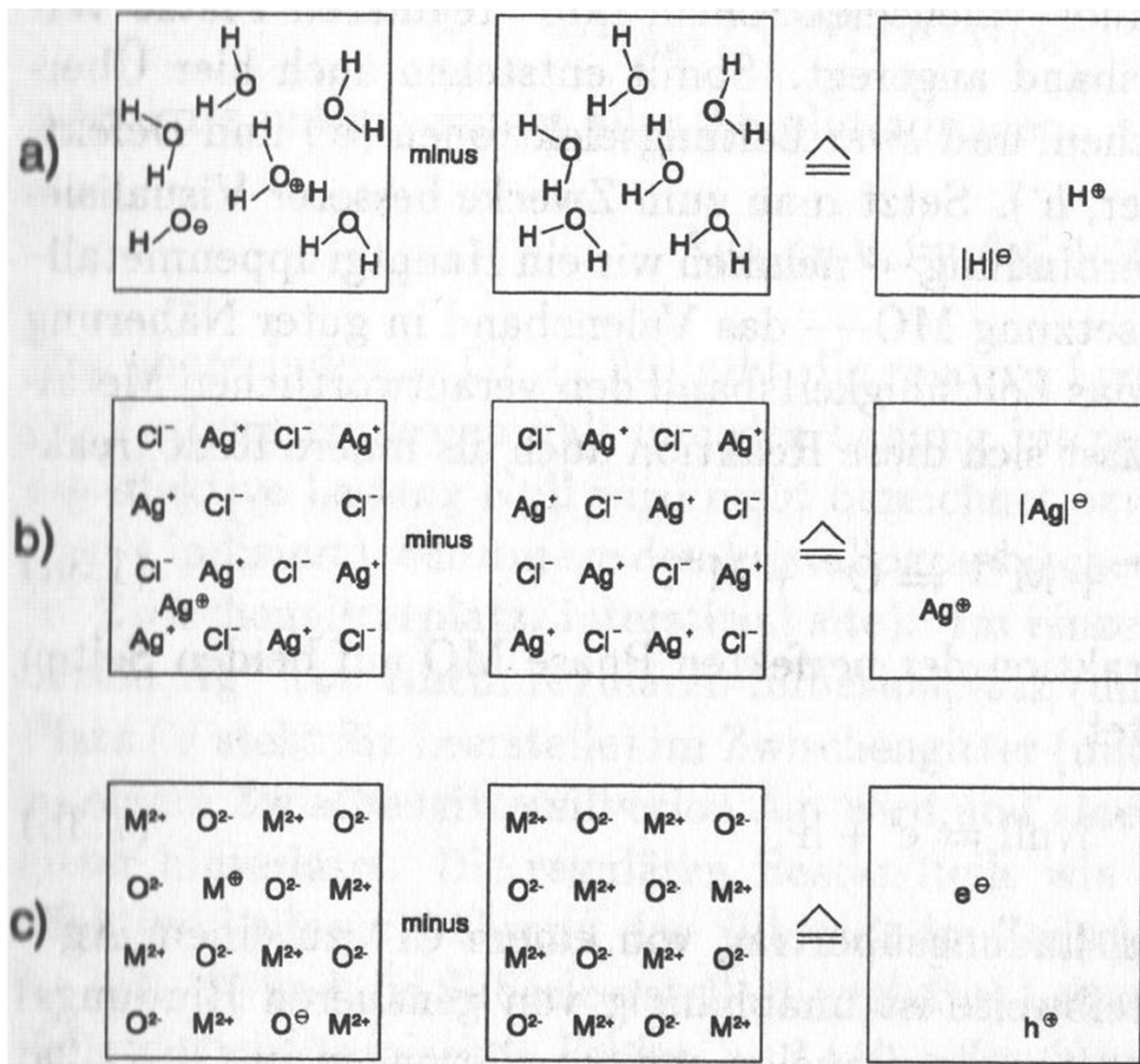
Σημειακές αταξίες Frenkel & Shottky

Ας θεωρήσουμε ένα ιοντικό κρύσταλλο. Το κρυσταλλικό του πλέγμα περιμένουμε να αποτελείται από ανιόντα και κατιόντα τοποθετημένα σύμφωνα με το σύστημα κρυστάλλωσης.

Αναμένουμε ωστόσο και ύπαρξη σημειακών αταξιών. Βάσει της αρχής ηλεκτρικής ουδετερότητας που πρέπει να επικρατεί στο υλικό είναι εφικτές μόνο οι ακόλουθες περιπτώσεις:



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



Αν αφαιρέσουμε από έναν μη τέλειο κρύσταλλο όλα τα άτομα/ιόντα που βρίσκονται στην κανονική τους θέση...

Τότε απομένουν στη δεξιά πλευρά μόνο οι ατέλειες του κρυστάλλου...

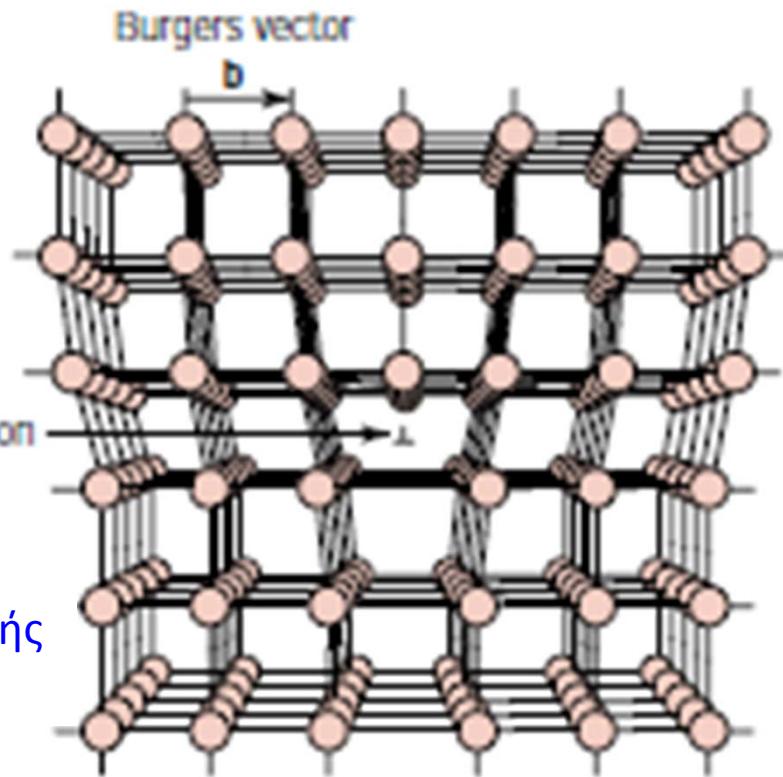
Σε τελική ανάλυση **ΜΟΝΟ** οι **ατέλειες** μας ενδιαφέρουν στη Χημεία Ατελειών αφού αυτές προσδιορίζουν τις ιδιότητες του υλικού!!!!

J. Maier – Festkörper – Fehler und Funktion, B.G. Teubner, Stuttgart, Leipzig 2000

3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

Ατέλειες διαφόρων ειδών

Διάνυσμα Burgers



Γραμμή
διαταραχής
ακμής

ΔΙΑΤΑΡΑΧΕΣ – ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

Ως **διαταραχή** εννοείται μία γραμμική ή μονοδιάστατη ατέλεια γύρω από την οποία μερικά από τα άτομα είναι κακοευθυγραμμισμένα

Ένα ημιεπίπεδο ατόμων παρεμβάλλεται στο πλέγμα και η ακμή του καταλήγει μέσα στον κρύσταλλο → **Διαταραχή ακμής**

3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

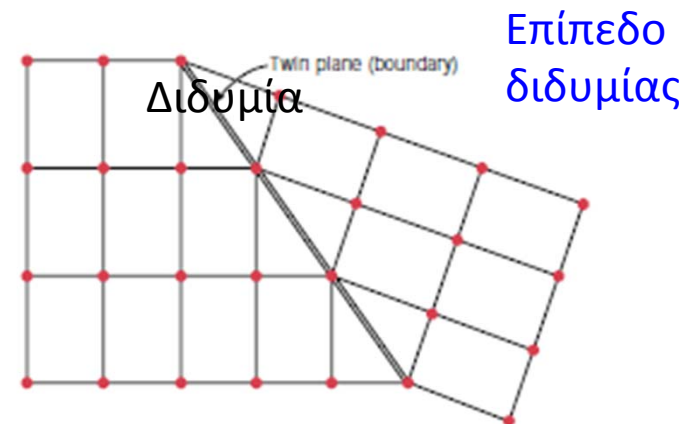
Ατέλειες διαφόρων ειδών

Διεπιφανειακές ατέλειες

Οι **διεπιφανειακές ατέλειες** είναι όρια τα οποία έχουν δύο διαστάσεις και κανονικά διαχωρίζουν περιοχές των υλικών που έχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές ή/και κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς.

Αυτές οι ανωμαλίες του πλέγματος περιλαμβάνουν

- τις εξωτερικές επιφάνειες (τα άτομα δεν συνδέονται με το μέγιστο δυνατό αριθμό πλησιέστερων γειτόνων),
- τα όρια κόκκων,
- τις διδυμίες,
- τα σφάλματα επιστοίβασης και
- τα όρια φάσεων.



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

Ατέλειες διαφόρων ειδών

ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΟΓΚΟΥ ή ΚΥΡΙΑΣ ΜΑΖΑΣ

Σε όλα τα υλικά παρατηρούνται οι οποίες είναι πολύ μεγαλύτερες από τις μέχρι τώρα αναφερθείσες, όπως η εμφάνιση πόρων, ρωγμών, ξένα εγκλείσματα και άλλες φάσεις.

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΟΝΗΣΕΙΣ

Κάθε άτομο σε ένα στερεό δονείται πολύ γρήγορα γύρω από την πλεγματική του θέση. Αυτές οι δονήσεις μπορούν να θεωρηθούν σαν ανωμαλίες ή ατέλειες (Φωνόνια).

Σε ΚΣ μια τυπική συχνότητα δόνησης είναι της τάξης των 10^{13} δονήσεων ανά δευτερόλεπτο και το αντίστοιχο εύρος μερικά χιλιοστά του νανομέτρου



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



κοινός συμβολισμός περί αταξιών

Κατά τη μελέτη νέων τεχνητών υλικών και των σημειακών αταξιών τους, θα χρειαστεί διαρκώς να εκφράζουμε την αλλαγή στη χημεία του υλικού λόγω:

- ύπαρξης αταξιών
(π.χ. κενό κατιόντος και ενδιάμεσο κατιόν)
- μετακίνησής τους μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα
(π.χ. μετακίνηση ενδιάμεσου ανιόντος)
- ή/και μεταβολής των χαρακτηριστικών των αταξιών
(π.χ. μετακίνηση ηλεκτρονικού φορτίου μεταξύ B^{3+} και B^{4+} στους περοβσκίτες)

Θα χρειαστούμε ένα κοινό συμβολισμό
για να μελετήσουμε
τη συμπεριφορά των αταξιών...



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



ο συμβολισμός κατά Kröger-Vink

Kröger-Vink notation

V_M κενό μετάλλου ή κατιόντος

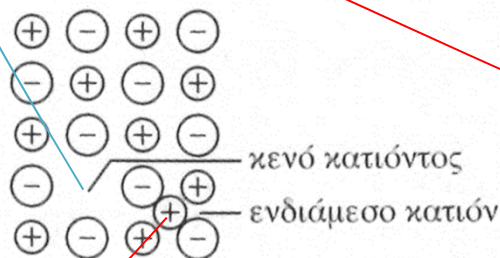
M_i μέταλλο ή κατιόν σε ενδιάμεση θέση

V_X κενό αμετάλλου ή ανιόντος

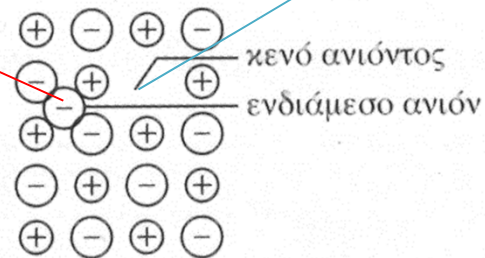
X_i αμέταλλο ή ανιόν σε ενδιάμεση θέση

• θετικό φορτίο

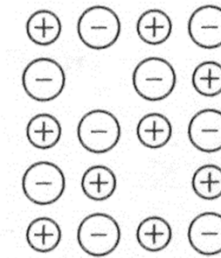
• αρνητικό φορτίο



(α) Frenkel



(β) Anti-Frenkel



(γ) Schottky



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



τύπος των αταξιών

Πώς μπορούμε να αναγνωρίσουμε
τί τύπο αταξίας έχει ένας κρύσταλλος;

...ο τύπος αταξιών είναι ιδιαίτερο χαρακτηριστικό μιας ουσίας, π.χ.

AgBr – Frenkel
&
KCl – Schottky

*γνωρίζουμε το είδος...
...αλλά ποιά είναι
η συγκέντρωση
αταξιών στο υλικό;*

Η συγκέντρωση αταξιών επηρεάζεται από:

- Θερμοκρασία του κρυσταλλικού πλέγματος και
- Εισαγωγή ξένων ιόντων (διαφορετικού σθένους)

*Θα τα μελετήσουμε
εκτενώς σε πολύ λίγο...*



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



οι αταξίες υπό μορφή αντιδράσεων

Η διαδικασία δημιουργίας αταξιών σε κρύσταλλο $M^{2+}X^{2-}$ αποδίδεται υπό τη μορφή χημικών αντιδράσεων ως εξής:



Οι αταξίες φέρουν **δραστικό φορτίο ίσο και αντίθετο με το φορτίο του ιόντος που δημιούργησε το κενό**

Η ιδανική κατάσταση του κρυστάλλου

Εάν οι αντιδράσεις βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας, ο **νόμος δράσεως των μαζών** δίνει:

$$[V_M''] \cdot [M_i^{\bullet\bullet}] = K_{F,1} \quad [V_X^{\bullet\bullet}] \cdot [X_i''] = K_{F,2} \quad [V_M''] \cdot [V_X^{\bullet\bullet}] = K_S$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να μετατραπεί ως ακολούθως...



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



προσδιορισμός πλήθους αταξιών

ΙΣΧΥΕΙ :
$$\frac{n}{N-n} \cdot \frac{n}{N'-n} = \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right)$$

Αριθμός αταξιών ανά μονάδα όγκου του κρυσταλλικού πλέγματος (πυκνότητα αταξιών)

...εσωτερική ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό ενός ζεύγους αταξιών Frenkel

Αριθμός ενδιάμεσων θέσεων

Αριθμός κενών πλέγματος

Υποθέτουμε ότι,

$$n \ll N, N'$$

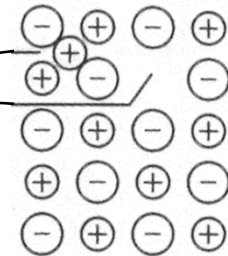
Συνεπώς λαμβάνουμε προσεγγιστικά:

$$\frac{n^2}{\sqrt{N \cdot N'}} = \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right)$$

...γνωστά λόγω υλικού!

ΥΠΟΛΟΓΙΖΟΥΜΕ

...από πίνακες (E_F vs. T)





3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



αριθμητικές τιμές όρου exp...

Πίνακας 7.3 Αριθμητικές τιμές του όρου $\exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right)$.

T(K)	E _F (eV)		
	0,5	1	2
298	5,71x10 ⁻⁵	3,60x10 ⁻⁹	1,30x10 ⁻¹⁷
500	3,03x10 ⁻³	9,16x10 ⁻⁶	8,40x10 ⁻¹¹
1.000	5,50x10 ⁻²	3,0310 ⁻³	9,16x10 ⁻⁶

Εδώ είναι αξιοπρόσεκτη η διαφορά στην τάξη μεγέθους του όρου E_F/kT σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αλλά και την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης του υπό μελέτη φαινομένου

Παράδειγμα με συντελεστή διάχυσης.....



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



δημιουργία σημειακών αταξιών από εισαγωγή ιόντων

Ας θεωρήσουμε ένα ιοντικό κρύσταλλο στον οποίο εισάγουμε ιόντα διαφορετικού μεγέθους,

π.χ. εισαγωγή BaCl_2 στο KCl

- το διαθέσιμο Ba^{2+} καταλαμβάνει θέσεις του K^+ και
- ταυτόχρονα έχουμε δημιουργία κενού κατιόντος
- για αντιστάθμιση φορτίου εντός του πλέγματος

Γνωρίζουμε δε ότι στον κρύσταλλο KCl δημιουργούνται αταξίες τύπου Shottky



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



εισαγόμενα ιόντα vs. συγκέντρωση κενών στο πλέγμα

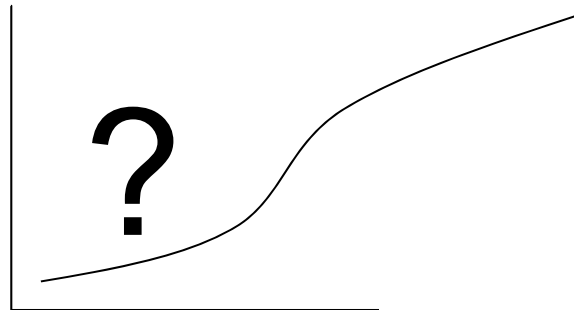
...έτσι ισχύει ο νόμος δράσης μαζών,

$$[V'_{K}] \cdot [V_{Cl}] = K_s$$

Για την ικανοποίηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας μεταξύ των ιόντων Ba, Cl και K μέσα στο πλέγμα,

$$[Ba_K] + [V_{Cl}] = [V'_K]$$

Επιθυμούμε **να οπτικοποιήσουμε** τη **σχέση** μεταξύ εισαγόμενης ποσότητας ιόντος αλκαλικής γαίας (Ba) και συγκέντρωσης κενών πλέγματος.





3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



υπολογισμός σχέσης ιόντων vs. κενών πλέγματος

...αντικαθιστώντας στις δύο προηγούμενες εξισώσεις,

$$[V'_K] = x, [V_{Cl}^\bullet] = y, [Ba_K^\bullet] = z, K_s = x_0^2$$

λαμβάνουμε αντίστοιχα,

$$xy = x_0^2$$

$$z + y = x$$

απ' όπου με αντικατάσταση προκύπτει,

$$\frac{x}{x_0} \left(\frac{x}{x_0} - \frac{z}{x_0} \right) = 1$$

της οποίας η λύση είναι,

$$\frac{x}{x_0} = \frac{z}{2x_0} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{z}{x_0} \right)^2 + 4}$$

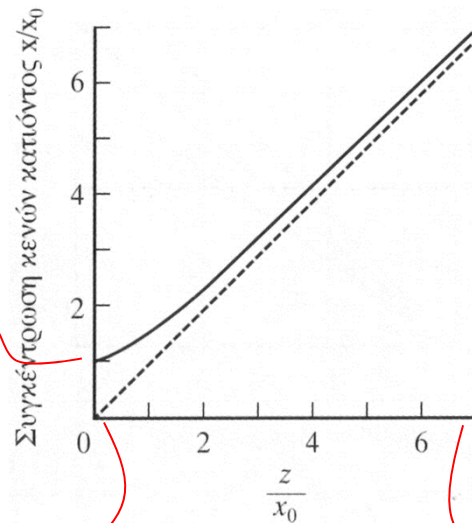


1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



η οπτική προσέγγιση της σχέσης ιόντων/κενών

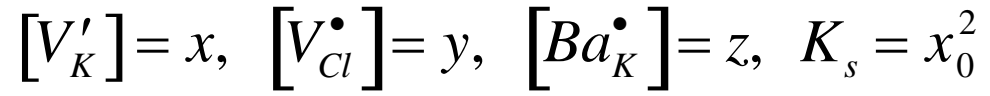
$$\frac{x}{x_0} = \frac{z}{2x_0} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{z}{x_0}\right)^2 + 1}$$



$x/x_0 = 1$

$x/x_0 = z/x_0$

$z/x_0 \ll 2$
δηλ. ελάχιστο doping με $BaCl_2$



$z/x_0 \gg 2$
δηλ. doping με μεγάλη ποσότητα $BaCl_2$



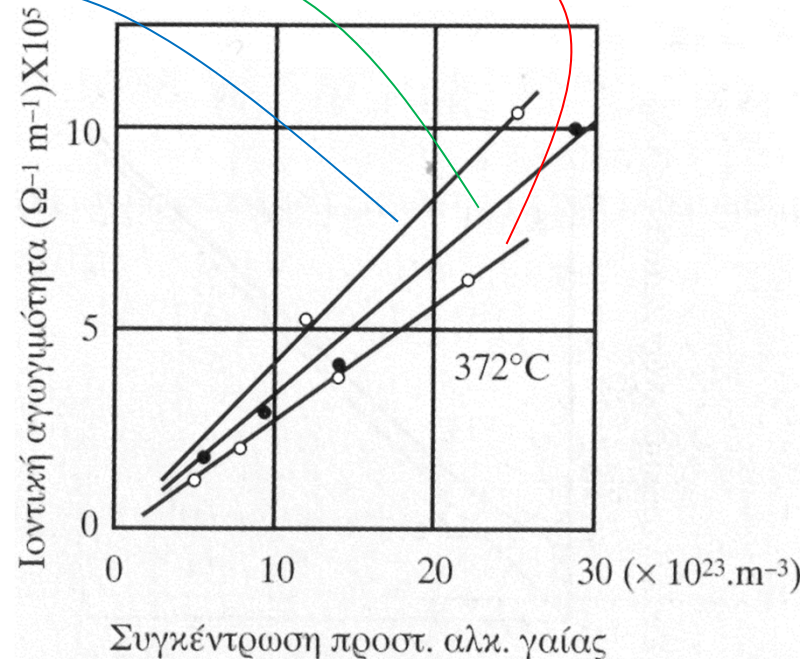
3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



σχέση: ιοντική αγωγιμότητα υλικού vs. ποσότητας εισαγόμενου ιόντος

...από πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν για το KCl με προσμείξεις:

- CaCl_2
- SrCl_2
- BaCl_2



...άρα,
η ιοντική αγωγιμότητα
ΑΝΑΛΟΓΗ
της συγκέντρωσης
εισαγόμενου ιόντος



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



ΘΕΩΡΙΑ ΖΩΝΩΝ – BAND THEORY

αγώγιμα e^- και h^+ σε ιοντικούς κρυστάλλους

Σύμφωνα με τη θεωρία των ζωνών, στους ιοντικούς κρυστάλλους, οι ενεργειακές στάθμες έχουν τη μορφή μονωτών, δηλαδή...

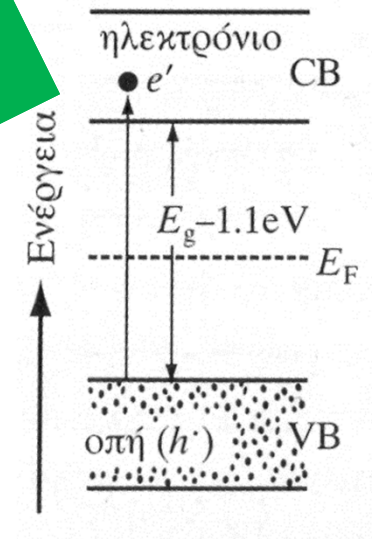
- στους 0 K:

- πλατιά απαγορευτική ζώνη με E_g ολίγων eV
- ζώνη σθένος (VB) και ζώνη αγωγής (CB)

- σε υψηλότερες θερμοκρασίες:

- e^- της VB διεγείρονται θερμικά, μεταπηδούν στη CB και αφήνουν h^+ στη θέση τους

Ποιοί είναι οι φορείς ηλεκτρικής ενέργειας του υλικού στις υψηλότερες T;





3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



οι μετακινήσεις των e^- και h^+

Η διαδικασία αυτή μπορεί να εκφραστεί,

$$Null \leftrightarrow e' + h^{\bullet}$$

...εφαρμόζοντας τον νόμο δράσης των μαζών,

$$n_h \cdot n_e = K_i$$

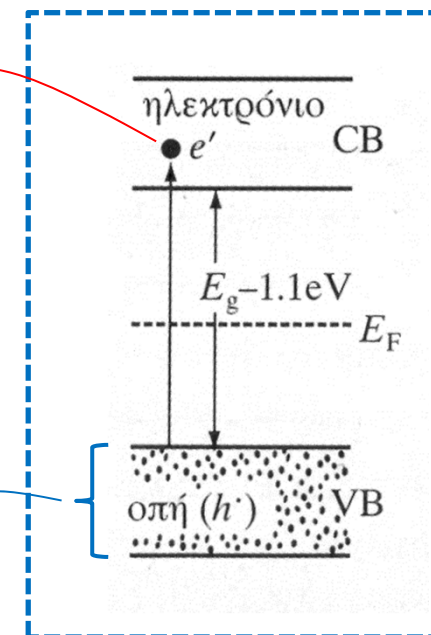
αριθμός ηλεκτρονίων που μεταπήδησαν στην CB

η οποία γίνεται,

$$\frac{n_e}{N_c} \cdot \frac{n_h}{N_v} = \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

αριθμός ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη VB και δύνανται να υπερκεράσουν το E_g

...θεωρούμε ως βάσει υπολογισμών ένα προκαθορισμένο κομμάτι (όγκο) του υλικού





3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



υπολογισμός φορέων που μετακινούνται

Επειδή ο αριθμός των e^- που περνούν στην CB είναι περίπου ίδιος με τον αριθμό των h^+ που δημιουργούνται στη VB (ως αντιστάθμιση...) και ο αριθμός των διαθέσιμων προς μετακίνηση σωματιδίων (e^- και h^+) επίσης περίπου ίδιος, μπορούμε να πούμε ότι,

$$\frac{n_e}{N_c} \approx \frac{n_h}{N_v}$$

και τέλος,

$$\frac{n_e}{N_c} = \frac{n_h}{N_v} = \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

...μπορούμε λοιπόν να υπολογίσουμε π.χ. τον αριθμό φορέων που μεταπήδησαν και πλέον συνεισφέρουν στην (ηλεκτρονική!) αγωγιμότητα

Η τιμή του $\exp(-E_g/2kT)$ δίνεται από πίνακες ...όπως είδαμε προηγουμένως στο μάθημα



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



μη στοιχειομετρία σε ιοντικούς κρυστάλλους

Η αναλογία ανιόντα/κατιόντα στους ιοντικούς κρυστάλλους εκφράζεται κατά τα γνωστά με ακέραιους αριθμούς, π.χ. 1:1 για το NaCl, 1:2 για το PbO₂ κ.ο.κ.

Στη φύση απαντούν ωστόσο και κρυστάλλοι με μη στοιχειομετρική σύσταση...

Πίνακας 3.1: Στοιχειομετρία για Μερικές Ενώσεις.

Ενώση	X/M
CdO	0,999-1,000
PbO ₂	1,87-2,0
TiO	1,90-2,0
ZnO	0,9997-1,000
Ag ₂ S	0,499-0,500

Σε τί πιστεύετε ότι οφείλεται η μη-στοιχειομετρία ενός κρυστάλλου;



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



μη στοιχειομετρία σε ιοντικούς κρυστάλλους

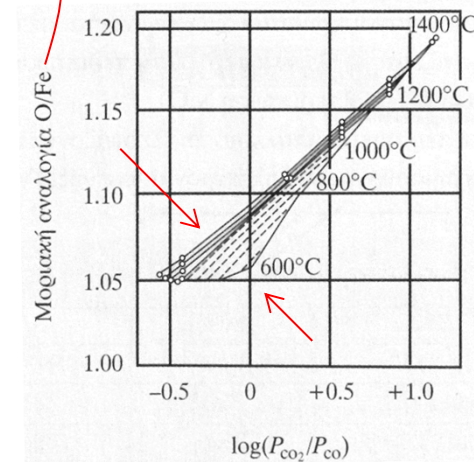
...οι αποκλίσεις από τη στοιχειομετρία εξαρτώνται:

- τις μερικές πιέσεις ιόντων και κατιόντων (P_X, P_M)
- τη θερμοκρασία έκθεσης του κρυστάλλου

Μεταβολή της σύστασης στο βουσίτη ($Fe_{1-\delta}O$) συναρτήσει μερικών πιέσεων και θερμοκρασίας

Διακρίνονται δύο κατηγορίες...

- περίσσεια μετάλλου (π.χ. ZnO)
- έλλειμα μετάλλου (π.χ. NiO)





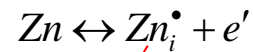
3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



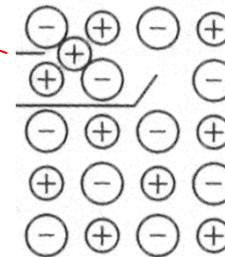
κατηγορία: με περίσσεια μετάλλου

...τα πλεονάζοντα ιόντα μετάλλου δίστανται και δημιουργούν e^- αγωγής, π.χ.

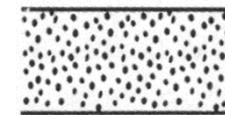
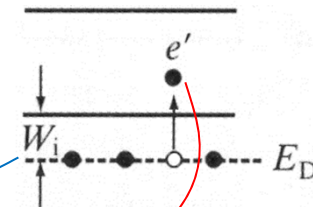
π.χ. ZnO



Μονοσθενές κατιόν σε ενδιάμεση πλεγματική θέση



Κατά τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών:
η περίσσεια Zn σχηματίζει μια στάθμη δότη
στην απαγορευμένη ζώνη του ZnO και
τα e^- -δότες διεγείρονται προς τη CB και
δρουν πλέον ως e^- -αγωγής.





3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



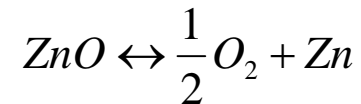
πώς επηρεάζει η τάση ατμών του μετάλλου;

...εφαρμόζοντας το νόμο δράσης μαζών προκύπτει,

συγκεντρώσεις...
$$\frac{[Zn_i^\bullet] \cdot n_e}{P_{Zn}} = K$$

$$[Zn_i^\bullet] = n_e = K^{1/2} \cdot P_{Zn}^{1/2}$$

Θεωρώντας ότι οι δομικές αταξίες δημιουργούνται κατά κύριο λόγο από τη διάσταση του Zn, λαμβάνουμε επίσης υπόψη,



απ' όπου,

$$P_{Zn} \cdot P_{O_2}^{1/2} = K'$$

Και αντικαθιστώντας την P_{Zn} λαμβάνουμε,

$$[Zn_i^\bullet] = n_e = K'' \cdot P_{O_2}^{-1/4}$$



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

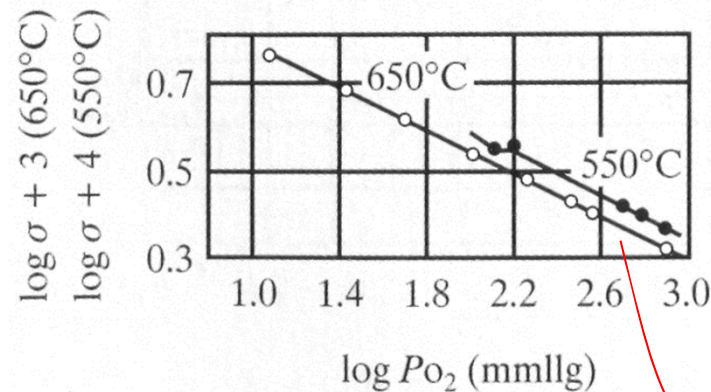


και η πειραματική επιβεβαίωση...

Η σχέση αυτή δείχνει τί θα συμβεί

- είτε στη συγκέντρωση ανιόντων Zn
- είτε στη συγκέντρωση e-

$$[Zn_i^\bullet] = n_e = K'' \cdot P_{O_2}^{-1/4}$$



Η κλίση της ευθείας logPO₂/logσ είναι -1/4 και συμφωνεί με την εξίσωση!

Η εξάρτηση αυτή έχει επιβεβαιωθεί και πειραματικά.

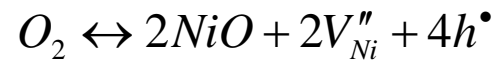


3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



κατηγορία: με έλλειψη μετάλλου

...σε αυτή την περίπτωση σχηματίζονται οπές σύμφωνα με την αντίδραση,



π.χ. NiO

Με την ίδια μεθοδολογία που εργαστήκαμε πριν λίγο,

$$\frac{[V''_{Ni}] \cdot n_h^4}{P_{O_2}} = K$$

Θεωρώντας και πάλι ότι οι αταξίες στο υλικό δημιουργούνται κυρίως από το μηχανισμό που προτείνεται εδώ...



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

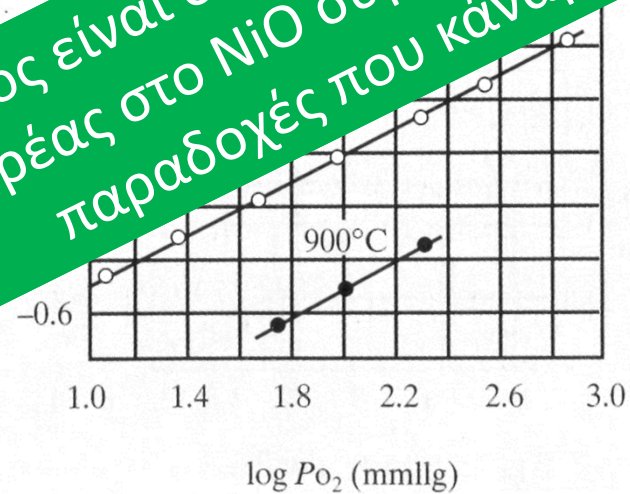


υπολογισμός κύριου ηλεκτρικού φορέα

$$[V''_{Ni}] = \frac{1}{2} n_h = K' \cdot P_{O_2}^{1/4}$$

...κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται πειραματικά

Ποιός είναι ο κύριος ηλεκτρικός φορέας στο NiO σύμφωνα με τις παραδοχές που κάναμε;



Η αγωγιμότητα αυξάνει καθώς η μερική πίεση αυξάνει, και αυτό μαρτυρά τον κύριο ηλεκτρικό φορέα...



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

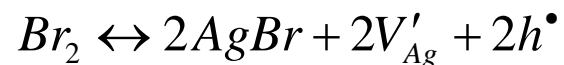
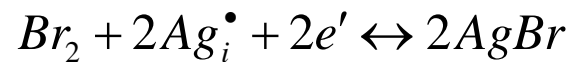


ενδιαφέρουσα περίπτωση υλικού

Τέλος, μια άλλη περίπτωση με αρκετές εφαρμογές είναι εκείνη του AgBr.

π.χ. AgBr

Οι εξισώσεις για την περίπτωση δημιουργίας e^- και h^+ αναμένεται να είναι αντίστοιχα,





3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



ανάπτυξη ηλεκτρονικών αταξιών στους μη-στοιχειομετρικούς

Η εισαγωγή ξένων ιόντων σε μη-στοιχειομετρικούς κρυστάλλους επιφέρει:

- σημειακές αταξίες (το εξετάσαμε ήδη...)
- ηλεκτρονικές αταξίες

Σε αυτό το παράδειγμα επιχειρούμε να εισάγουμε ión Cr (Cr^{3+}) στο κρυσταλλικό πλέγμα του NiO.

Ουσιαστικά αναμιγνύουμε Cr_2O_3 με NiO.

Είδαμε ότι το NiO είναι οξείδιο που χαρακτηρίζεται από έλλειψη μετάλλου, απ' όπου προκύπτει ότι έχει,

- ιοντικές αταξίες: κενά κατιόντων (V_{Ni}'')
- ηλεκτρονικές αταξίες: οπές (h^\bullet)

π.χ.
 Cr_2O_3
στο NiO



3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

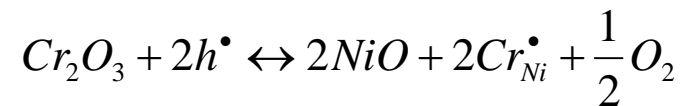


Ιοντικές vs. ηλεκτρονικές αταξίες εντός του NiO

Αν θεωρήσουμε ότι η εισαγωγή Cr_2O_3 δημιουργεί μόνο ιοντικές αταξίες,



...ενώ αν θεωρήσουμε ότι στο φαινόμενο λαμβάνει χώρα μεταφορά e^- (προς απελευθέρωση αερίου οξυγόνου)





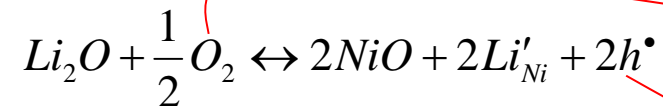
3. ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ



εισαγωγή Li_2O στο NiO

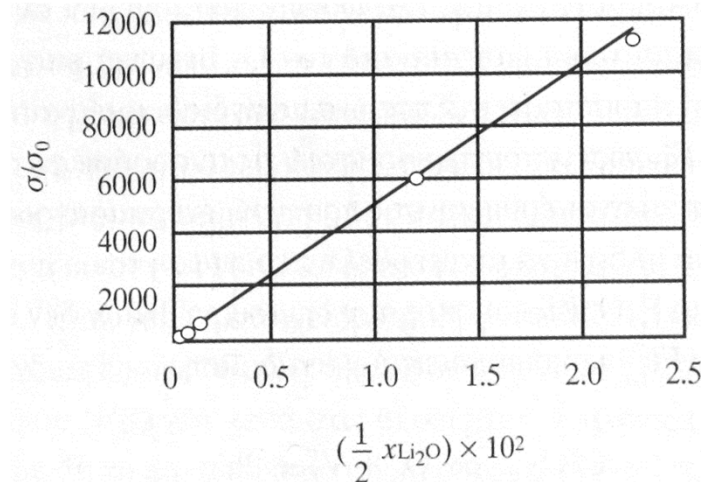
Τέλος ας εξετάσουμε το παράδειγμα εισαγωγής Li_2O στο NiO ...

Εδώ παρατηρούμε ανάπτυξη μόνο ηλεκτρονιακών αταξιών σύμφωνα με,



...αποτέλεσμα της συνεργασίας οξυγόνου στο φαινόμενο είναι η εμφάνιση οπών ως αντιστάθμιση

Επειδή η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του NiO είναι ανάλογη της συγκέντρωσης οπών (n_h) η ευστάθεια της αντίδρασης αυτής μπορεί να ελεγχθεί αμέσως με μέτρηση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε Li_2O .

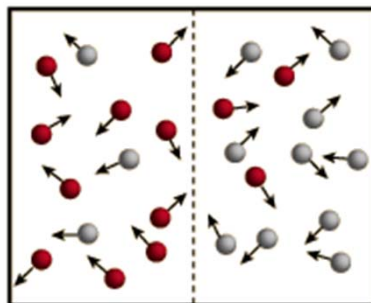
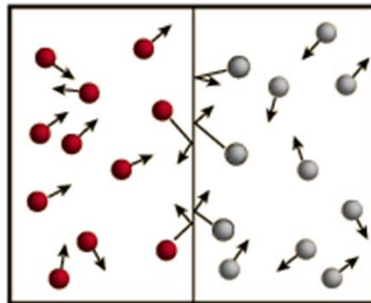




1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



Στη Μοριακή Διάχυση οι κινούμενες οντότητες είναι τα μόρια και ορίζεται ως η καθαρή μεταφορά των **μορίων από μία περιοχή μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε μία άλλη μικρότερης** με τυχαία μεταφορά τους

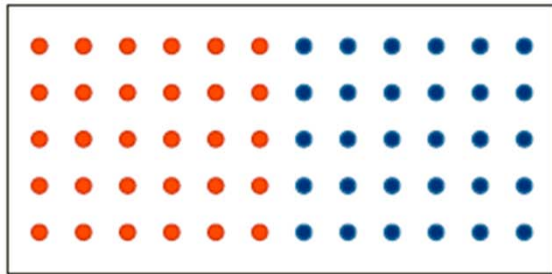


Το αποτέλεσμα της διάχυσης είναι μία σταδιακή μείξη του υλικού. Σε σταθερή θερμοκρασία, και εν απουσία εξωτερικών δυνάμεων, η διαδικασία της διάχυσης θα οδηγήσει σε πλήρη μείξη ή σε μία κατάσταση ισορροπίας

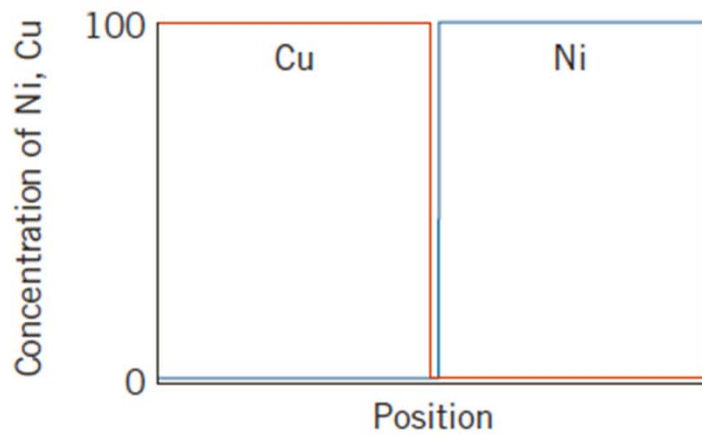
Η διάχυση είναι μία πολύ σημαντική διαδικασία σε αρκετές διαδικασίες στη φυσική, στη χημεία και στη βιολογία όπως η πυροσυσσωμάτωση για την παραγωγή κόννεων, η σχεδιασμός χημικών αντιδραστήρων, η κατάλυση κ.α.



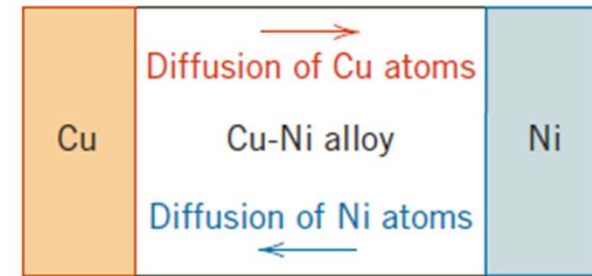
(a)



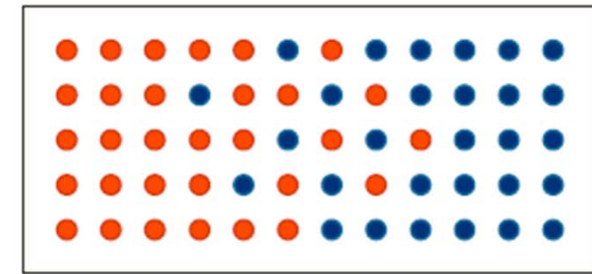
(b)



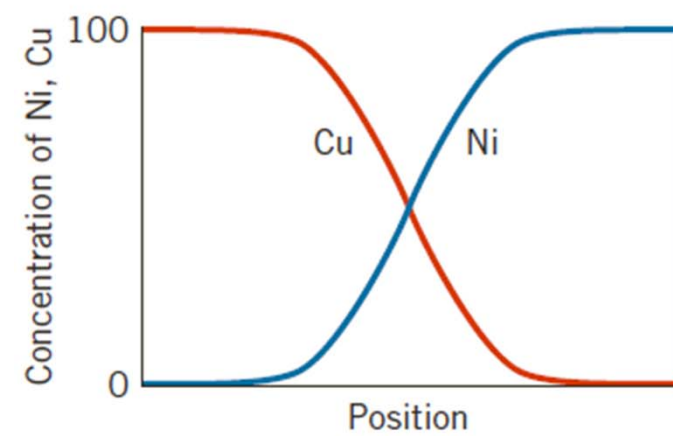
(c)



(a)



(b)



(c)



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



Μία θεμελιώδης θεώρηση κατηγοριοποιεί τη μοριακή διάχυση σε δύο κύριες κατηγορίες (**tracer** και **chemical**):

Tracer diffusion (διάχυση ιχνηθέτη): είναι η μείξη των σωματιδίων η οποία πραγματοποιείται σε **απουσία βαθμίδας συγκέντρωσης** ή χημικού δυναμικού. Αυτή η διάχυση μπορεί να ανιχνευτεί με ιχνηθέτες και συνήθως λαμβάνεται ως ίδιου τύπου διάχυση με τη αυτοδιάχυση (self-diffusion). Πραγματοποιείται σε συνθήκες ισορροπίας



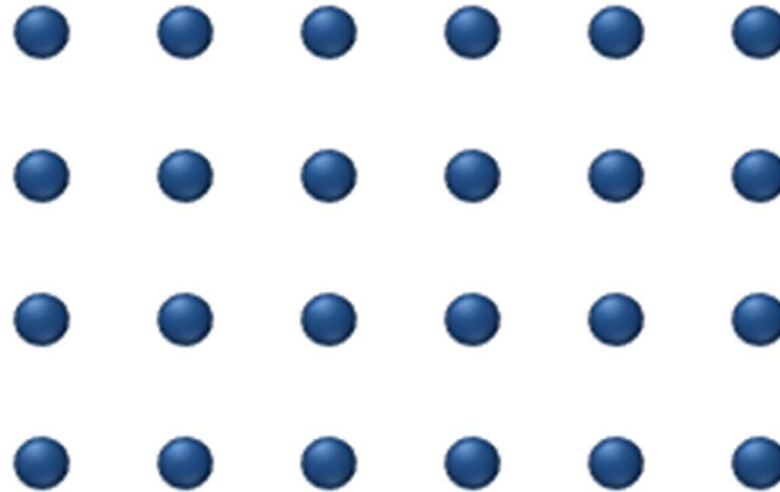
Η διαφορά της tracer diffusion με την αυτοδιάχυση (self-diffusion) θα αναλυθεί στα επόμενα μαθήματα



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



Chemical diffusion (χημική διάχυση): πραγματοποιείται με την **παρουσία βαθμίδας συγκέντρωσης** (ή χημικού δυναμικού γενικότερα) και καταλήγει σε μεταφορά μάζας. Σε αυτή την κατηγορία της διάχυσης αυξάνεται η εντροπία του συστήματος καταλήγοντας σε ισορροπία.



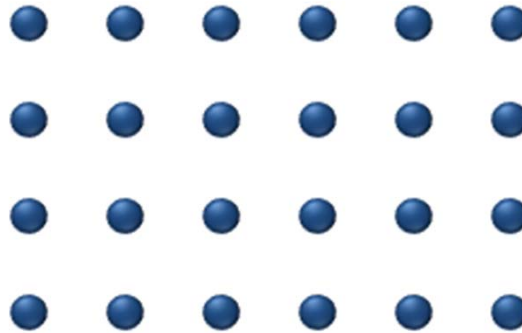


1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ: ΑΛΛΑ ΕΙΔΗ ΔΙΑΧΥΣΕΩΝ

Surface diffusion (επιφανειακή διάχυση): πραγματοποιείται με την **παρουσία βαθμίδα συγκέντρωσης** (ή χημικού δυναμικού γενικότερα) και καταλήγει σε μεταφορά μάζας σε ένα επίπεδο. Σε αυτή την κατηγορία της διάχυσης αυξάνεται η εντροπία του συστήματος καταλήγοντας σε ισορροπία.



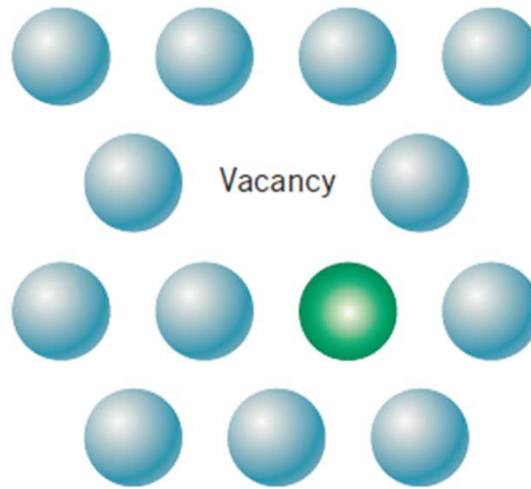
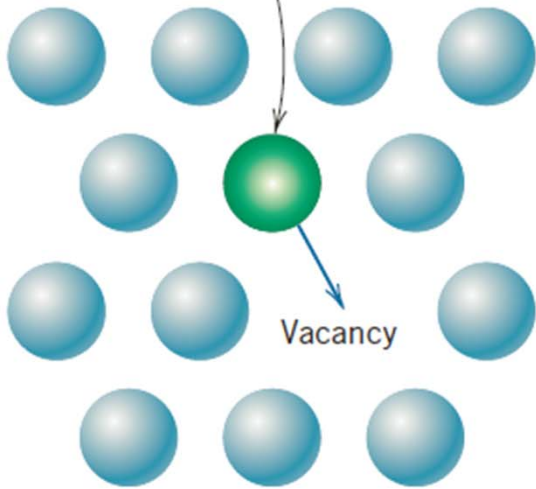
1. Oura, Lifshits, Saranin, Zotov, and Katayama 2003, p. 325 Antczak, Ehrlich 2007, p.39 a2
2. Oura, Lifshits, Saranin, Zotov, and Katayama 2003, p. 349, Antczak, Ehrlich 2007, p. 50, 59

a2

Παυλο βαλε κανονικά τη βιβλιογραφία με τιτλο βιβλιου ή περιοδικού από το οποίο το πήρες
amca; 08.03.2011

Σχηματική αναπαράσταση της

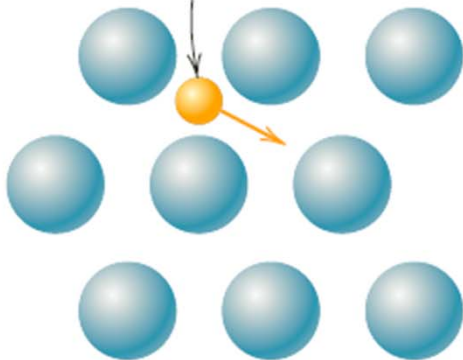
Motion of a host or substitutional atom



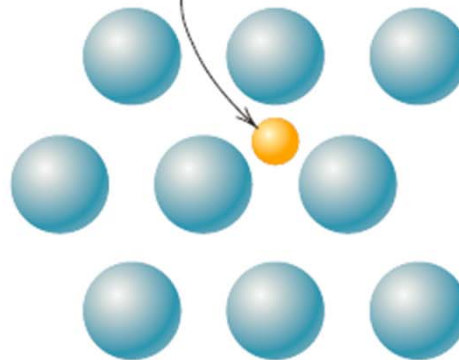
α) Διάχυσης οπών

και

Position of interstitial atom before diffusion



Position of interstitial atom after diffusion



β) Διάχυσης παρεμβολής

(a)

(b)



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ: ΑΛΛΑ ΕΙΔΗ ΔΙΑΧΥΣΕΩΝ

Vacancy diffusion (Διάχυση κενών θέσεων): η διάχυση των ατόμων του πλέγματος σε κενές θέσεις λόγω ατελειών και προσμίξεων

Εν τέλει έχουμε μια φαινομενική διάχυση των ατελειών!!





1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



Σε κάθε περίπτωση πρέπει να οριστεί το μέτρο της διάχυσης που καλείται **συντελεστής διάχυσης (diffusion coefficient - diffusivity)**

Ερώτηση: Τι είναι ο συντελεστής διάχυσης;

Ο **συντελεστής διάχυσης** είναι ένας δείκτης που ορίζει κυρίως την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η μεταφορά των μορίων και εμφανίζεται στους νόμους του Fick. Εξαρτάται από την θερμοκρασία και την πίεση και είναι συγκεκριμένος για κάθε ένωση και συνθήκες

Οι συντελεστές διάχυσης των δύο κύριων κατηγοριών που αναφέρθηκαν (tracer, chemical) είναι γενικά διαφορετικοί λόγω του ότι ο συντελεστής για την chemical diffusion είναι δυαδικός (binary) και περιλαμβάνει τα αποτελέσματα εξαιτίας της συσχέτισης της κίνησης των μορίων μεταξύ διαφορετικών μέσων διάχυσης.



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



1^{ος} ΝΟΜΟΣ FICK

Συσχετίζει τη ροή με τη συγκέντρωση, δηλώνοντας πως η ροή πραγματοποιείται από περιοχές μεγάλης σε περιοχές μικρής συγκέντρωσης με μια ποσότητα που είναι ανάλογη στη βαθμίδα συγκέντρωσης

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D} \cdot \nabla \phi \quad [1]$$

Τρισδιάστατη θεώρηση

$$J = -D \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad [2]$$

Μονοδιάστατη θεώρηση αν θεωρήσουμε ότι η διάχυση πραγματοποιείται κατά μία διεύθυνση

όπου

- J : η ροή διάχυσης [(amount of substance) length⁻² time⁻¹] $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$
και αποτελεί το ποσό της ροής μέσω μιας μικρής επιφάνειας σε κάποιο χρονικό διάστημα.
- D : ο συντελεστής διάχυσης [length² time⁻¹] $[\text{m}^2/\text{s}]$,
- ϕ : είναι η συγκέντρωση [length⁻³] $[\text{m}^3]$
- x : είναι η απόσταση [length] $[\text{m}]$



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



1^{ος} ΝΟΜΟΣ FICK

Συνδυάζοντας το χημικό δυναμικό [3] με τη συγκέντρωση [3], ο νόμος του Fick μπορεί να εκφραστεί με την ποσότητα του χημικού δυναμικού. (Για μονοδιάστατη ροή)

$$\phi = \frac{c_i}{RT} \mu_i \quad [3]$$

$$[2] \xrightarrow{[3]} \quad J = -D \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} = -D \cdot \frac{\partial \frac{c_i}{RT} \mu_i}{\partial x} \Rightarrow J = -\frac{Dc_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad [4]$$

- μ : το χημικό δυναμικό [Gibbs = J/mol]
- i : το είδος των μορίων
- c : η συγκέντρωση [mol/m³]
- x : είναι η απόσταση [length] [m]

Κάθε διαφορά δυναμικού εκφράζει τη δυνατότητα ενός συστήματος να παράγει έργο!

Η βαθμίδα χημικού δυναμικού είναι η αιτία που προκαλεί την ροή στη διάχυση και θα οριστεί πλήρως στα επόμενα μαθήματα.



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



2^{ος} ΝΟΜΟΣ FICK

Συσχετίζει τη μεταβολή της συγκέντρωσης από το χρόνο

Εφαρμόζοντας το ισοζύγιο μάζας για την συγκέντρωση ϕ ως εξής:

Συσσωρευση μαζας = εισοδος – εξοδος

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0 - \nabla \cdot \mathbf{J} \quad [5]$$

Όμως από τον πρώτο νόμο Fick [1]

$$[5] \xrightarrow{[1]} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla \cdot (-\mathbf{D} \cdot \nabla \phi) \Rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla \phi) \quad [6]$$



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΟΡΙΣΜΟΙ



2^{ος} ΝΟΜΟΣ FICK

Υπάρχουν όμως δύο περιπτώσεις

- Ο συντελεστής διάχυσης να είναι σταθερός ($D = ct$):

$$[6] \Rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla \phi) = D \cdot \nabla^2 \phi \quad [7\alpha] \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad [7\beta]$$

- Ο συντελεστής διάχυσης να μην είναι σταθερός ($D \neq ct$):

Σε μονοδιάστατη ροή

$$[6] \Rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla \phi) \quad [8\alpha] \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad [8\beta]$$

Εάν έχουμε μόνιμη κατάσταση
(Εξίσωση Laplace)

$$\nabla^2 \phi = 0$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



υπάρχουν δύο κύριες προσεγγίσεις για την θεωρία της διάχυσης

1. Η ατομιστική (atomistic) προσέγγιση, όπου θεωρούμε ατομική τη φύση της διαχεόμενης ουσίας
2. Η συνεχής (continuum) προσέγγιση, όπου θεωρούμε τη διαχεόμενη ουσία σαν συνεχές μέσο και η ατομική θεώρηση δεν λαμβάνεται υπόψη.

Στις παρακάτω διαφάνειες θα ασχοληθούμε κυρίως με την πρώτη προσέγγιση

Πριν εξηγήσουμε πιο αναλυτικά τη διάχυση θα αναλύσουμε με τι μηχανισμούς εξηγείται η διάχυση :



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης

Η διάχυση σε άμορφα στερεά είναι δύσκολο να αναλυθεί. Γι' αυτό θα ασχοληθούμε κυρίως σε κρυσταλλικά στερεά και γενικά σε κρυστάλλους όπως αναφερθήκαμε και στην εισαγωγή του μαθήματος.

Σε κάθε κρύσταλλο, υπάρχει μία τάξη-σειρά (array) θέσεων πλέγματος που θεωρούνται ενεργειακά κατάλληλες θέσεις για τα άτομα.

Η βασική θεώρηση που γίνεται είναι ότι κάθε διαχεόμενο άτομο εκτελεί μία σειρά αλμάτων (jumps) ανάμεσα σε διάφορες θερμοδυναμικές θέσεις πλέγματος (lattice sites).

Αυτά τα άλματα γίνονται σε περισσότερο ή λιγότερο τυχαίες κατευθύνσεις και επιτρέπουν τη μετανάστευση (migration) μέσα στον κρύσταλλο.

Ένας αριθμός των πιθανών μηχανισμών διάχυσης αυτών των ατόμων μπορεί να διαχωριστεί, ανάλογα με το στοιχειώδες άλμα που λαμβάνει χώρα στις πλεγματικές θέσεις ως εξής:



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης

- Άμεσης ανταλλαγής (direct interchange)

Μηχανισμός ανταλλαγής (exchange mechanism),

Κυκλικός μηχανισμός (ring mechanism),

- Μηχανισμοί που αφορούν σημειακές αταξίες (mechanisms involving point defects)

Ενδοπλεγματικός μηχανισμός (interstitial, interstitialcy-Dumbbell),

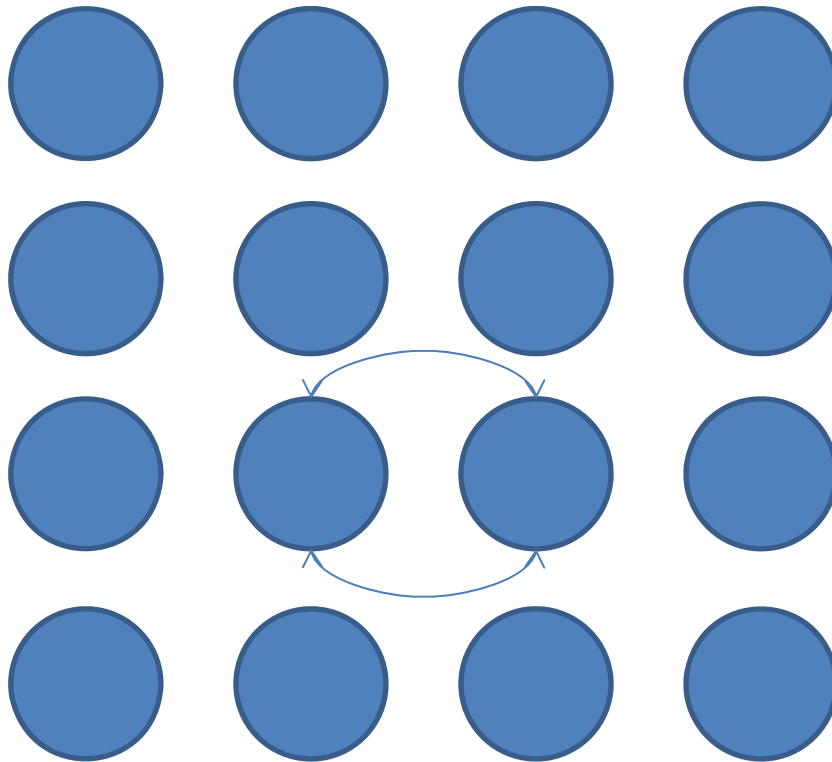
Μηχανισμός κενών θέσεων (vacancy, divacancy, relaxation mechanism)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης



Μηχανισμός ανταλλαγής θέσης
(exchange mechanism)

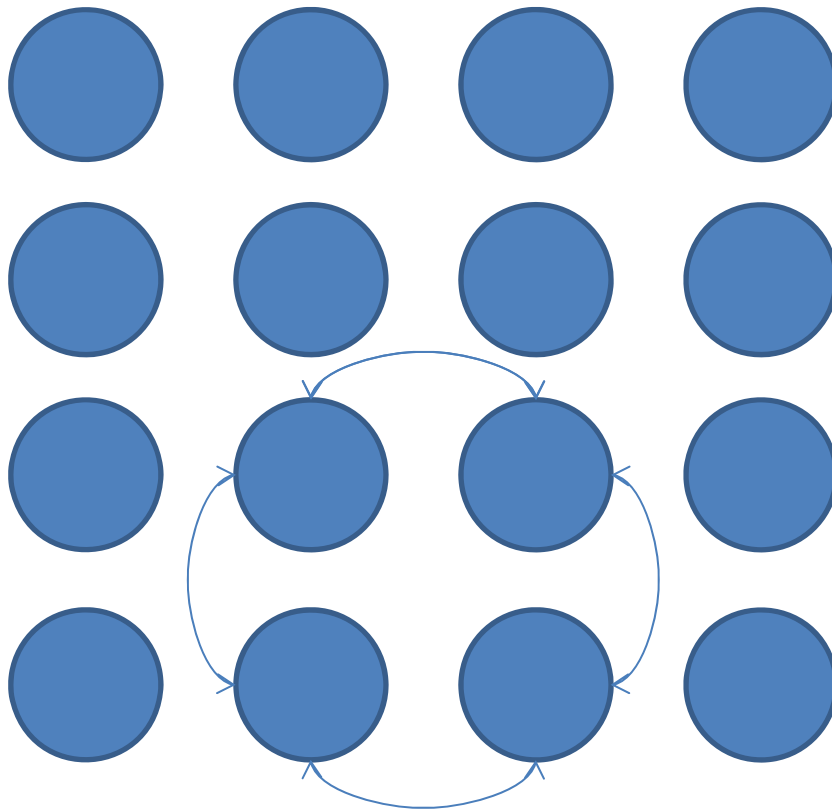
Αποτελεί τον πιο απλό μηχανισμό απευθείας ανταλλαγής μεταξύ δύο γειτονικών μορίων. Ο μηχανισμός δεν συμβαίνει σε πυκνές δομές κρυστάλλων



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης



Κυκλικός μηχανισμός
(ring mechanism)

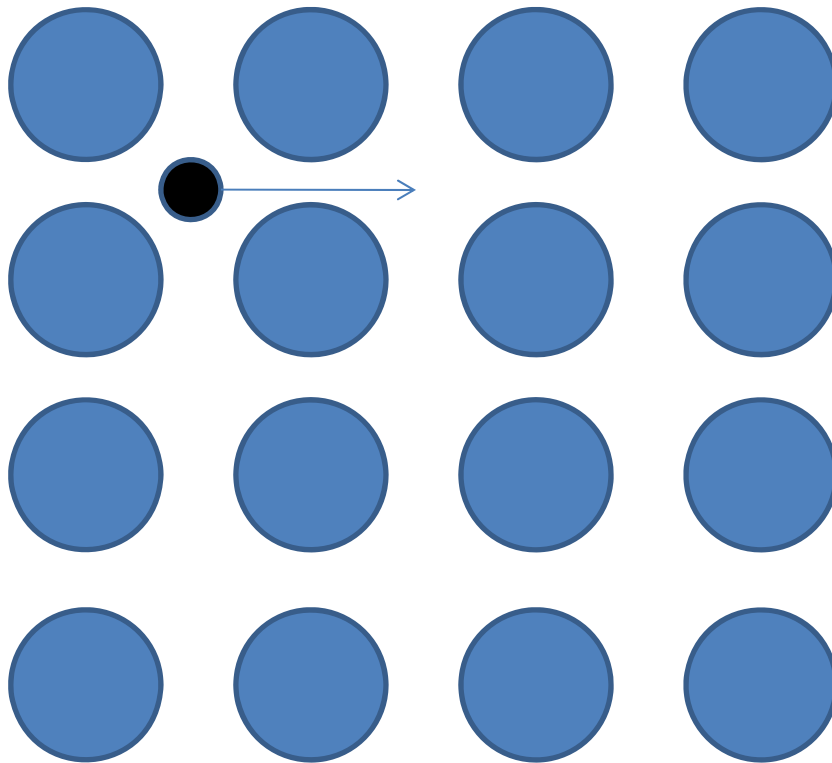
Αποτελεί μία παραλλαγή του exchange mechanism . Και αυτός ισχύει σε μη πυκνές δομές κρυστάλλων και είναι δύσκολο να παρατηρηθεί.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης



Ενδοπλεγματικός Μηχανισμός
(interstitial mechanism)

Αποτελεί το μηχανισμό που παρατηρείται σε ενώσεις με ατέλειες.

Τα άτομα κινούνται μέσα στον κρύσταλλο με άλμα από μία ενδιάμεση θέση σε μία άλλη.

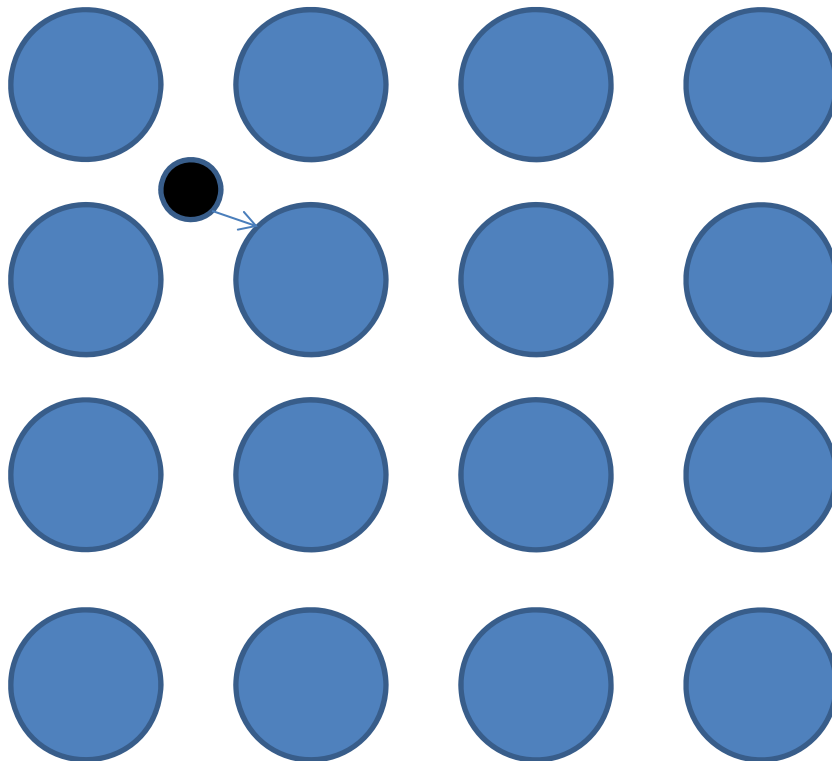
Είναι ο μηχανισμός που παρατηρείται σε κρυστάλλους με προσμίξεις από μικρά άτομα, τα οποία μπορούν να κινούνται σε ενδιάμεσες θέσεις.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης



Ενδοπλεγματική ανταλλαγή
(interstitialcy - Dumbbell mechanism)

Είναι ίδιος με τον προηγούμενο αλλά πραγματοποιείται όταν τα άτομα πρόσμιξης είναι περίπου ίσα σε διάμετρο με τα άτομα πλέγματος.

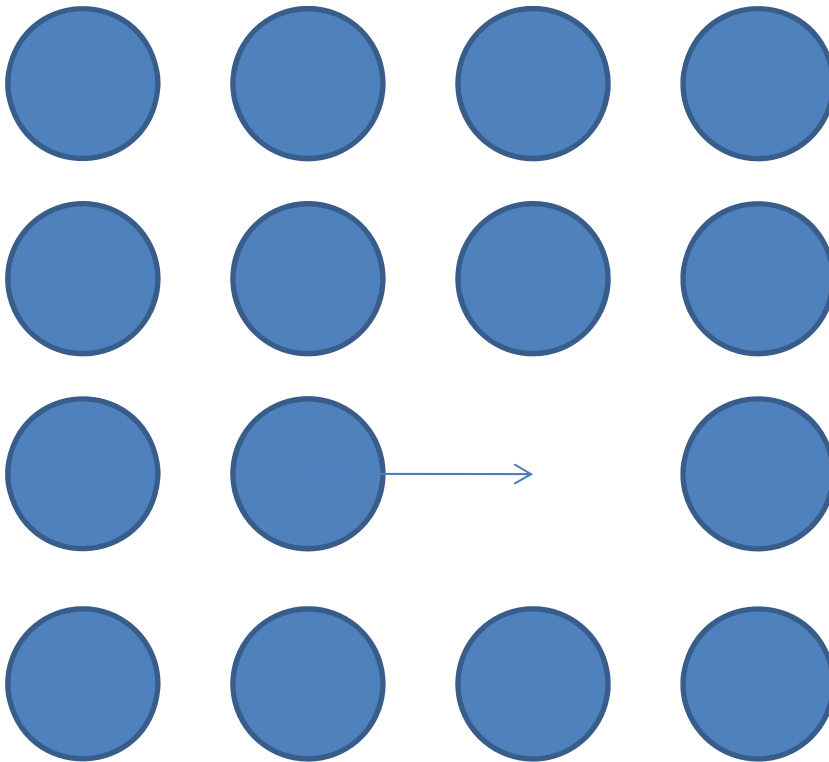
Τότε το άτομο πρόσμιξης μπορεί και αντικαθιστά το άτομο του πλέγματος.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης



Μηχανισμός μέσω πλεγματικών κενών
(vacancy – divacancy mechanism)

Σε θερμοκρασιακή ισορροπία, κάθε μη ιδανικός κρύσταλλος περιέχει κενές θέσεις στο πλέγμα του.

Τότε μπορεί να συμβαίνει μετακίνηση ενός ατόμου σε κενή πλεγματική θέση.

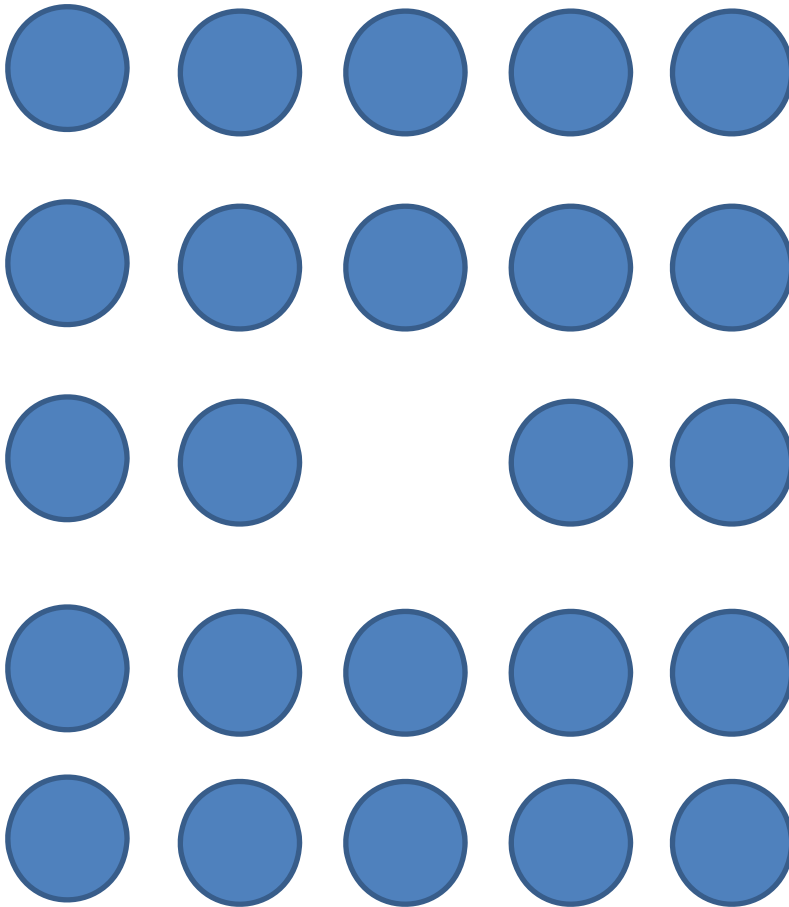
Ο μηχανισμός divacancy συμβαίνει όταν υπάρχουν παραπάνω από δύο κενές θέσεις.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης



Τοπική χαλάρωση γύρω από
ένα πλεγματικό κενό
(relaxion mechanism)

Παραλλαγή μηχανισμού μέσω
πλεγματικών κενών (vacancies)

Συγκρίσιμο με τοπική τήξη!

Τα άτομα μέσα στον κρύσταλλο
κινούνται σαν να ήταν σε υγρό



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης

Από τα παραπάνω λοιπόν είδαμε ποιοι είναι οι πιο πιθανοί μηχανισμοί κίνησης σε ατομικό επίπεδο μέσα σε ένα πλέγμα.

Ενδεικτικά αναφέρουμε ένα παράδειγμα για τον μηχανισμό κενών θέσεων οξυγόνου (διάταξη υπάρχει στο εργαστήριο ΤΑΥ)

Ο μηχανισμός αυτός εξηγεί το φαινόμενο π.χ. της διάχυσης του οξυγόνου ως καύσιμο σε κελιά υψηλών θερμοκρασιών. Δηλαδή η διάχυση του οξυγόνου διαμέσω του όγκου (bulk) ενός ιοντικού στερεού π.χ. περοβσκίτη πραγματοποιείται με το μηχανισμό κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου

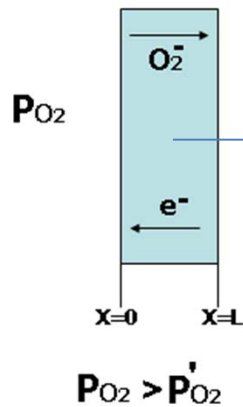


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



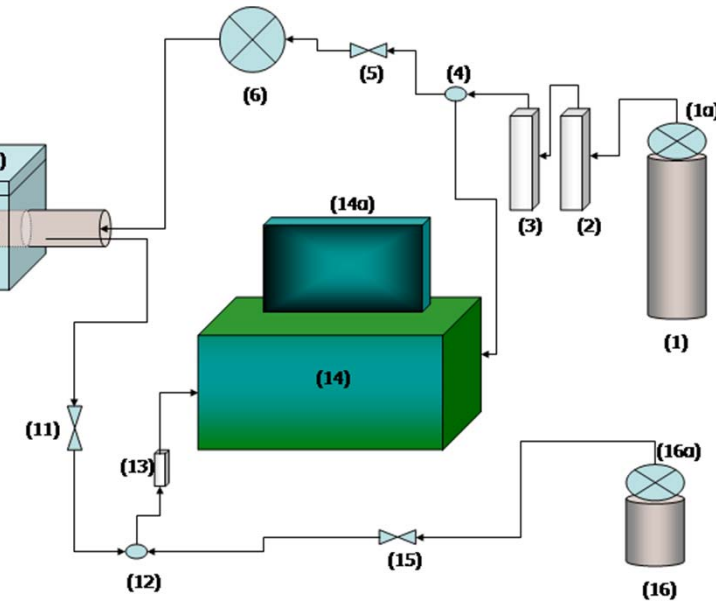
Μηχανισμοί διάχυσης

Μελέτη διαπερατότητας οξυγόνου μέσω κυλινδρικών δοκιμίων περοβσκιτικού υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες



Κυλινδρικό δοκίμιο σε τομή

Από τον αέρα διαχωρίζεται το **οξυγόνο** (και ανιχνεύεται από τον χρωματογράφο) **το οποίο** διαπερνά το δοκίμιο με μηχανισμό κενών θέσεων οξυγόνου



Διάταξη για ανάλυση προς το χρωματογράφο

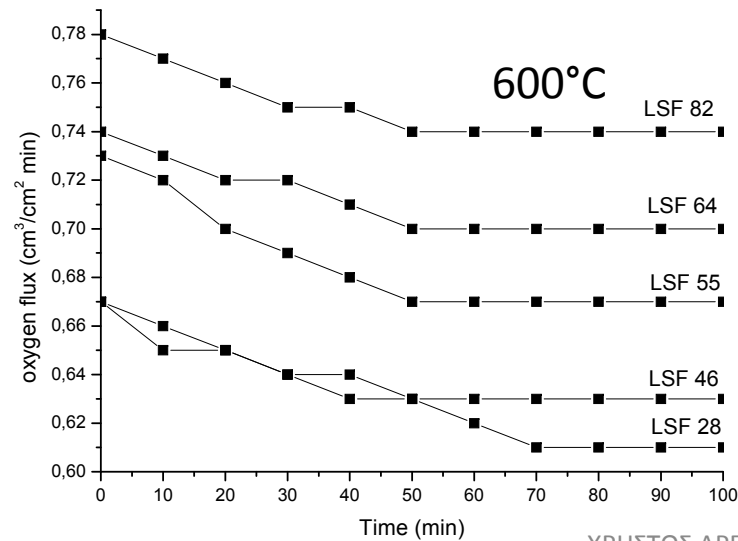
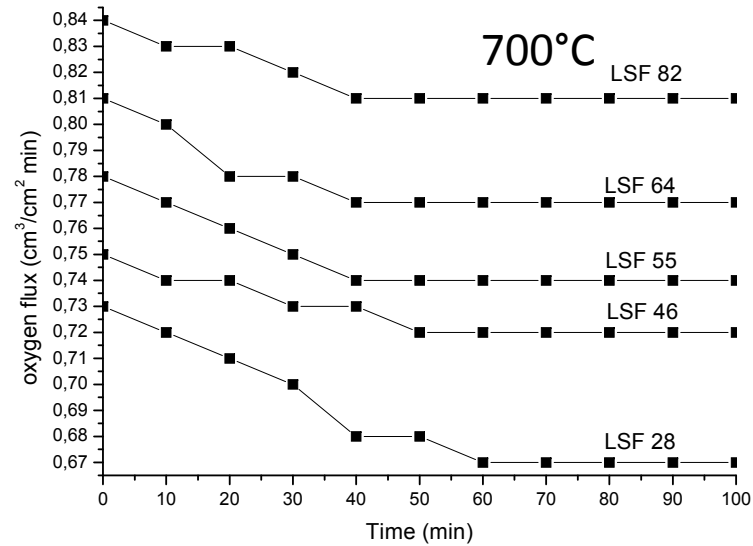
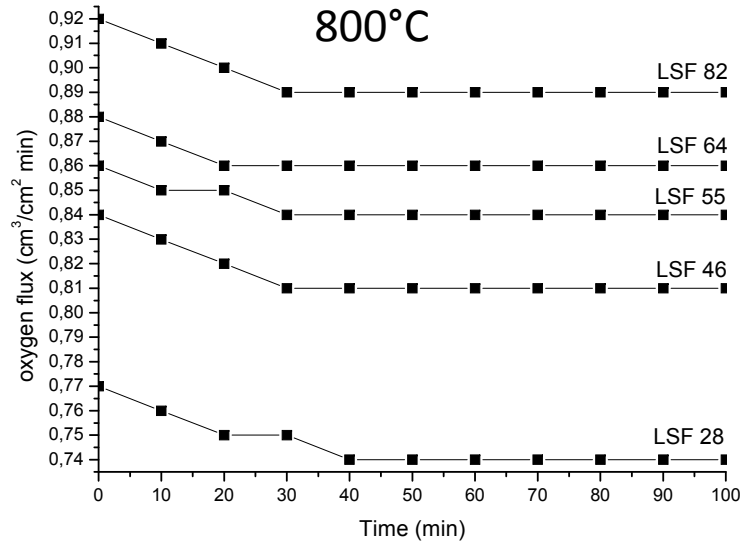
Εδώ έχουμε βαθμίδα μερικής πίεσης οξυγόνου



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης



Ροές οξυγόνου (oxygen fluxes)
συναρτήσεως της θερμοκρασίας



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Μηχανισμοί διάχυσης

Ας εξετάσουμε τώρα πιο αναλυτικά τις παραδοχές και τις εξισώσεις που προκύπτουν από μία φαινομενολογική εξέταση της διαδικασίας της διάχυσης.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Ροή σωματιδίων (flux) – εξισώσεις Fick

Αρχικά θεωρούμε μία ροή σωματιδίων ενός συγκεκριμένου είδους σε μονοδιάστατο επίπεδο

Τα σωματίδια μπορεί να είναι μόρια, άτομα, ιόντα, σημειακές αταξίες, ελεύθερα ηλεκτρόνια, οπές κλπ.

Και ας θεωρήσουμε τη **συγκέντρωση $c(x,t)$** εξαρτώμενη και από τον **τόπο** και από το **χρόνο** εκφρασμένη σε **αριθμό ή mol σωματιδίων ανά μονάδα όγκου**.

Σε μία βαθμίδα λοιπόν συγκέντρωσης εξασφαλίζεται η ροή από την περιοχή υψηλής συγκέντρωσης προς την περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Ροή σωματιδίων (flux) – εξισώσεις Fick

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad [2.1]$$

1^{ος} ΝΟΜΟΣ FICK

J: ροή σωματιδίων (οπές, ηλεκτρόνια, κλπ) (flux)

D: Συντελεστής διάχυσης (diffusion coefficient – diffusivity)

$$J : \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad D : \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad \text{SI UNITS}$$

Ο παραπάνω νόμος παρουσιάζει ομοιότητες με τον νόμο του Fourier για τη ροή θερμότητας:

$$J_Q = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad [2.1.1]$$

Και το νόμο του Ohm για τη ροή ηλεκτρικού φορτίου:

$$i = qJ = \sigma E = -\sigma \frac{\partial V}{\partial x} \quad [2.1.2]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Ροή σωματιδίων (flux) – εξισώσεις Fick

Η ροή των σωματιδίων γενικότερα, μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες: τη βαθμίδα συγκέντρωσης και την ύπαρξη μίας εξωτερικής δύναμης-αιτίας (external or driving force). Με την ύπαρξη της εξωτερικής αιτίας, τα σωματίδια κινούνται με μία μέση ταχύτητα

$$\langle \hat{u} \rangle$$

Που συνεισφέρει στη ροή ως εξής:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle \hat{u} \rangle \cdot c \quad [2.2]$$

Όρος του Fick

Όρος drift

Όλα τα παραπάνω όμως ισχύουν όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας

$$c(x, t) \approx c(x) \quad J = \text{const}$$

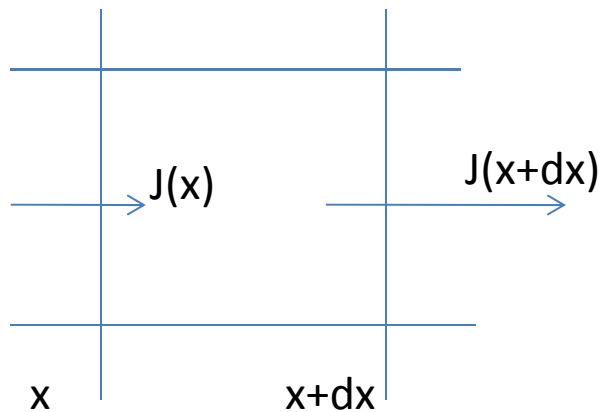


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Ροή σωματιδίων (flux) – εξισώσεις Fick

Η εξάρτηση από το χρόνο (time dependence case):



Μονοδιάστατη ροή

Στην περίπτωση αυτή η ροή αλλάζει **και** με το χρόνο και συνδυάζοντας το ισοζύγιο μάζας προκύπτει η εξίσωση συνέχειας (γνωστή σας από τα φαινόμενα μεταφοράς).

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial t} \quad [2.3]$$

Αντικαθιστώντας στην [2.3] την [2.2] τότε προκύπτει:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial (\langle \hat{u} \rangle c)}{\partial x} \right] \quad [2.4]$$

**Η γενική εξίσωση ροής είναι
μία διαφορική εξίσωση
δευτέρας τάξης**



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Ροή σωματιδίων (flux) – εξισώσεις Fick

Αν όμως ο συντελεστής διάχυσης και ο drift εξαρτώνται από τη συγκέντρωση (άρα από x και t) τότε η επίλυση της γενικής εξίσωσης είναι περίπλοκη. Αν όμως οι παραπάνω όροι δεν εξαρτώνται από τη συγκέντρωση τότε η λύση δίνει:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \langle \hat{u} \rangle \frac{\partial c}{\partial x} \quad [2.5]$$

Και αν δεν υπάρχει και η εξωτερική δύναμη τότε:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [2.6]$$

2^{ος} ΝΟΜΟΣ FICK

Εδώ αναφέρονται τα συστήματα που παραμένουν χημικώς ομογενοποιημένα (π.χ. αυτοδιάχυση-self diffusion).

Οι λύσεις της εξίσωσης [2.6] για ορισμένες συνθήκες δίνουν το προφίλ συγκέντρωσης (concentration or depth profile) και έτσι επιτρέπουν τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης.

Π.χ. με τη μέθοδο IEDP-SIMS

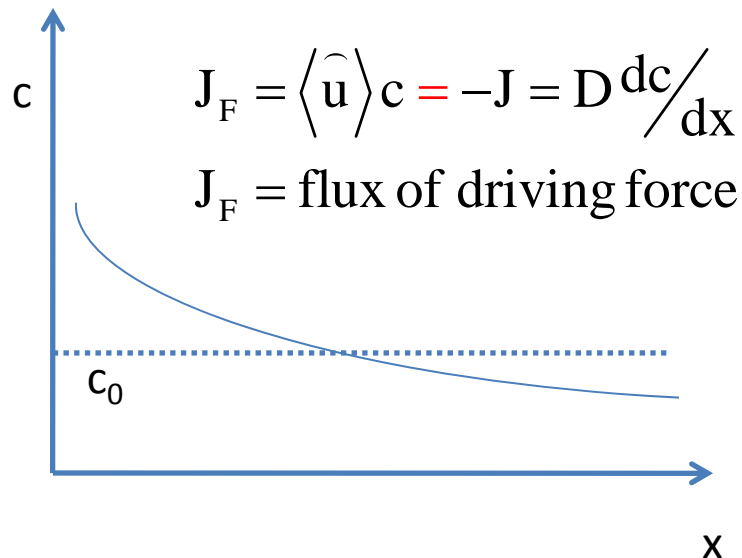


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Εξίσωση Nernst-Einstein

Η εξίσωση Nernst-Einstein αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός συνδυασμένου αποτελέσματος της βαθμίδας συγκέντρωσης (concentration gradient) και της εξωτερικής δύναμης (external force). Το παραπάνω φαινόμενο μπορεί να οδηγήσει σε **μόνιμη κατάσταση** όταν οι δύο ροές που δημιουργούνται είναι ίσες και αντίθετες:



Προφίλ συγκέντρωσης με εξωτερική δύναμη

Άρα:

$$J_{O\Lambda} = 0 \Rightarrow J = J_F \Rightarrow$$
$$D \frac{\partial c}{\partial x} = \langle \hat{u} \rangle \cdot c \quad [2.7]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Εξίσωση Nernst-Einstein

Θεωρώντας τώρα ότι η **εξωτερική δύναμη** είναι η παράγωγος ενός δυναμικού Φ :

$$F = -\frac{d\Phi}{dx} \quad [2.7.1]$$

σε θερμοδυναμική ισορροπία η κατανομή των σωματιδίων ακολουθεί κατανομή Boltzmann:

$$c(x, t) = c \cdot \exp\left(\frac{-d\Phi}{kT}\right), \quad c = c(x, 0) \quad [2.8] \quad \text{Λύση της [2.7] σε steady state κατάσταση}$$

Παραγωγίζοντας την [2.8] ως προς x τότε:

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{c}{kT} \cdot \frac{d\Phi}{dx} \xrightarrow{[2.7.1]} \frac{dc}{dx} = \frac{cF}{kT} \quad [2.9]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Εξίσωση Nernst-Einstein

Και αντικαθιστώντας την [2.9] στην [2.7] προκύπτει:

$$\frac{\langle \hat{u} \rangle}{D} = \frac{F}{kT} \quad [2.10] \quad \text{ΕΙΣΩΣΗ NERNST-EINSTEIN}$$

Αν έχω κάποιο **ηλεκτρικό πεδίο** τότε ισχύει: $F = qE$

και με την κινητικότητα u $\langle \hat{u} \rangle = uE$ η [2.10] γίνεται:

$$\frac{uE}{D} = \frac{qE}{kT} \Rightarrow \frac{u}{D} = \frac{q}{kT} \quad [2.11]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Εξίσωση Nernst-Einstein

$$\text{με } \langle \hat{u} \rangle = uE \xrightarrow{[2.11]} \langle \hat{u} \rangle = \frac{E \cdot D \cdot q}{kT} = \frac{F \cdot D}{kT} \quad [2.12]$$

η εξίσωση του 1^{ου} Νόμου του Fick μετασχηματίζεται ως εξής:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle \hat{u} \rangle \cdot c = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{F \cdot D \cdot c}{kT} \quad [2.13]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Εξίσωση Nernst-Einstein

Σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, τα σωματίδια φορτίου q μεταναστεύουν με ταχύτητα $\langle \hat{u} \rangle$ έχοντας ροή (drift flux)

$$J_F = \langle \hat{u} \rangle \cdot c = \frac{F \cdot D \cdot c}{kT} = \frac{q \cdot D \cdot c}{kT} E \quad [2.14]$$

Ενώ η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την [2.1.2]:

$$i = \sigma E = q J_F \xrightarrow{[2.14]} i = \frac{q^2 \cdot D \cdot c}{kT} E \quad [2.15]$$

$$\sigma = \frac{c \cdot q^2 \cdot D}{kT} \quad [2.16]$$

Ηλεκτρική αγωγιμότητα υλικών (ιοντική και ηλεκτρονική)
(από τον νόμο του Ohm)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Λίγα λόγια για την εξωτερική δύναμη (drift – external force)

Ο όρος “driving force” μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους όσον αφορά τη διάχυση

Η φύση και η αναλυτική της έκφραση μπορεί να προσδιοριστεί από **θερμοδυναμικά μή αναστρέψιμες διαδικασίες**. Πριν είδαμε μόνο την περίπτωση επιβολής ηλεκτρικού πεδίου μόνο, μία περίπτωση που μοιάζει απλή με την πρώτη ματιά.

Στον επόμενο πίνακα αναφέρονται 5 πιο κύριες κατηγορίες με τις αναλυτικές εκφράσεις τους



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Λίγα λόγια για την εξωτερική δύναμη (drift – external force)

Φύση της εξωτερικής δύναμης	Αναλυτική έκφραση
Βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού (gradient of electrical potential)	qE
Βαθμίδα θερμοκρασίας (temperature gradient)	$-\frac{Q}{T} \frac{dT}{dx}$
Βαθμίδα χημικού δυναμικού (chemical potential gradient)	$-kT \frac{\partial \log \gamma}{\partial x}$
Βαθμίδα τάσης (stress gradient)	$-\frac{dU}{dx}$
Φυγόκεντρη δύναμη	$m\omega^2 r$

Εδώ αναφέρεται σαν παράδειγμα η περίπτωση αυτοδιάχυσης οξυγόνου σε περοβσκιτικά υλικά.

Στο παράδειγμα που αναφέραμε το δυναμικό των μερικών πιέσεων οξυγόνου που αναφέραμε σχετίζεται με τον **συντελεστή ενεργότητας γ** ως εξής:

$$\gamma = f(\mu)$$

$$\mu = \mu_0 + \log \frac{p}{p'}$$

μ : Χημικό δυναμικό



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

Γενικά το άτομο σε ένα κρύσταλλο πραγματοποιεί άλματα με κάποιον από τους μηχανισμούς που είχαν περιγραφεί σε προηγούμενες διαφάνειες.

Αν τα άλματα πραγματοποιούνται με τυχαίο τρόπο τότε κάθε άτομο ακολουθεί ένα τυχαίο μονοπάτι *random walk*.

Η διάχυση σε κρυστάλλους περιλαμβάνει το φαινόμενο του **τυχαίου περιπάτου (Random-walk Diffusion)** και στην πραγματικότητα μπορεί να αποτυπωθεί σε μονοδιάστατη θεώρηση κα με εξισώσεις που περιγράφουν άμεσα το φαινόμενο του μηχανισμού **interstitial** ενώ με κατάλληλες μετατροπές περιγράφονται και άλλοι μηχανισμοί.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

Θα ασχοληθούμε κυρίως με simple Random-walk Diffusion και με Random-walk Diffusion τροποποιημένη από την επιβολή μίας εξωτερικής δύναμης (drift) .

Η παραδοχή που γίνεται έτσι ώστε να υπάρχει κατανόηση τόσο στα νοήματα όσο και στις εξισώσεις είναι ότι:

οι **εξωτερικές δυνάμεις** και οι **συχνότητες των αλμάτων** δεν εξαρτώνται από τη θέση και το χρόνο.

$$F \neq (X, t)$$

$$F = \text{εξωτερικη δυναμη}$$

$$\Gamma_0 \neq (X, t)$$

$$\Gamma_0 = \text{συχνοτητα αλματων}$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

Η Random-walk Diffusion, λοιπόν, μπορεί να εξηγηθεί υπό το πρίσμα τριών ανεξάρτητων προσεγγίσεων.

1. Οι αλλαγές στις ροές και στις συγκεντρώσεις σε ένα επίπεδο (plane) της μοναδιαίας κυψελίδας ενός πλέγματος μπορούν να υπολογιστούν με όρους αλμάτων από γειτονικά επίπεδα.
2. Μπορεί να θεωρηθεί ότι τα άτομα που υπάρχουν σε ένα επίπεδο σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή t κατανέμονται μέσα στον κρύσταλλο σε χρόνο $t + \tau$ σύμφωνα με μία συνάρτηση
$$W(X, \tau)$$
3. Η παραπάνω συνάρτηση μπορεί να οριστεί και να υπολογιστεί αν η εξωτερική δύναμη και οι συχνότητες των αλμάτων είναι ανεξάρτητες από τη θέση και το χρόνο.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

Για την απλοποίηση των εξισώσεων θα θεωρηθεί μονοδιάστατη περίπτωση

Λίγες γνώσεις κρυσταλλογραφίας θα χρειαστούν όσον αφορά τα επίπεδα μέσα σε κρυστάλλους

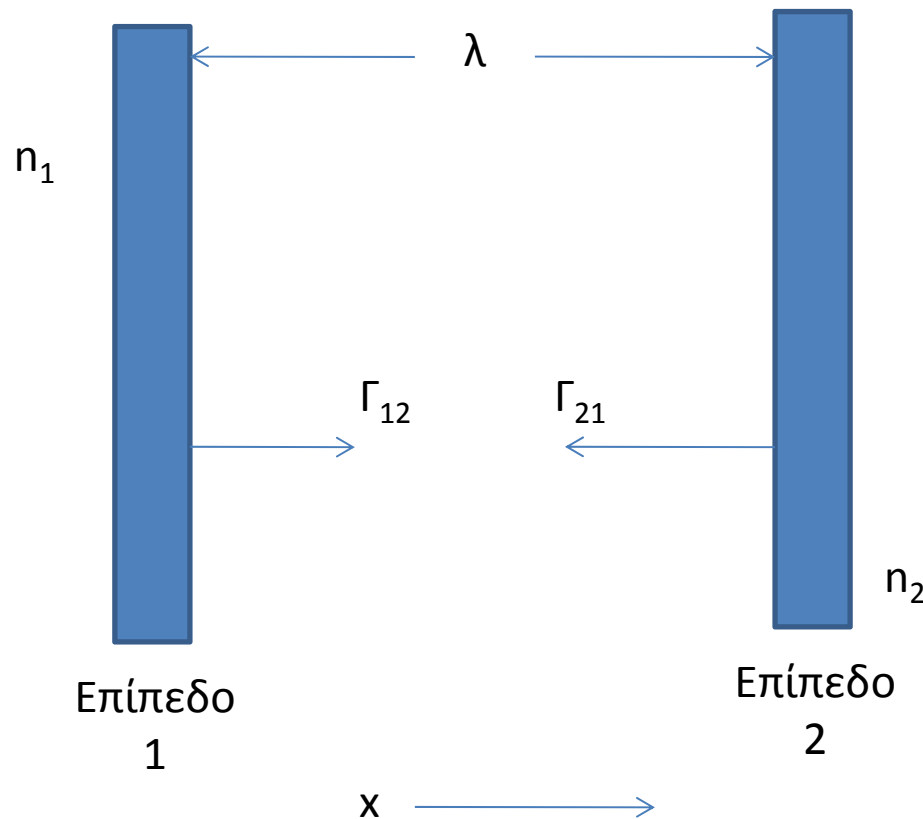


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 1



Θεωρούμε δύο γειτονικά επίπεδα [100] στο απλό κυβικό κρυσταλλικό σύστημα με μεταξύ τους απόσταση λ

Γ_{12} είναι η συχνότητα των αλμάτων από το επίπεδο 1 στο 2 και Γ_{21} το αντίστροφο

n_1 είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων που υπάρχουν στο επίπεδο 1 και n_2 είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων που υπάρχουν στο επίπεδο 2 σε [mol/m²]

Και η ροή των σωματιδίων από το επίπεδο 1 στο 2 ανά επιφάνεια και ανά χρόνο δίνεται από:

$$j = n \cdot \Gamma$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 1

Άρα οι ροές σωματιδίων από το επίπεδο 1 στο 2 και αντίστροφα δίνονται από τους τύπους

$$j_{12} = n_1 \cdot \Gamma_{12} \quad [2.17]$$

$$j_{21} = n_2 \cdot \Gamma_{21} \quad [2.18]$$

Και η καθαρή ολική ροή είναι η διαφορά τους:

$$J = j_{12} - j_{21} = n_1 \cdot \Gamma_{12} - n_2 \cdot \Gamma_{21} \quad [2.19]$$

Όμως $\Gamma_0 \neq (X, t)$, άρα: $\Gamma_0 = \Gamma_{12} = \Gamma_{21} \neq (X, t)$ και η [2.19] γίνεται

$$J = (n_1 - n_2) \cdot \Gamma_0 \quad [2.20]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 1

Η συγκέντρωση n των σωματιδίων **ανά επιφάνεια** συσχετίζεται με τη συγκέντρωση ανά όγκο c με τη σχέση:

$$n = \lambda \cdot c \quad [2.21]$$

Και η διαφορά των συγκεντρώσεων n μπορεί να γραφεί με όρους λ και c ως εξής:

$$n_1 - n_2 = -\lambda \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) = -\lambda^2 \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [2.22]$$

Και η [2.20] σύμφωνα με την [2.22] γράφεται:

$$J = -\lambda^2 \cdot \Gamma_0 \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [2.23]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 1

Στο κυβικό σύστημα όμως όλα τα άλματα στις γειτονικές θέσεις είναι εξίσου πιθανά, ενώ άλματα σε άλλες θέσεις απίθανα. Έτσι η ολική πιθανότητα άλματος (ν) δίνεται δίνεται από τη σχέση:

$$\nu = \Gamma_0 \cdot z \quad [2.24]$$

με $z=6$ στο κυβικό (αριθμός ένταξης – γειτονικών ατόμων). Επομένως προκύπτει:

$$J = -\frac{1}{6} \lambda^2 \cdot \nu \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [2.25]$$

Η εξίσωση [2.25] έχει τη μορφή του 1^{ου} νόμου του Fick με:

$$D = \frac{1}{6} \lambda^2 \cdot \nu \quad [2.26]$$

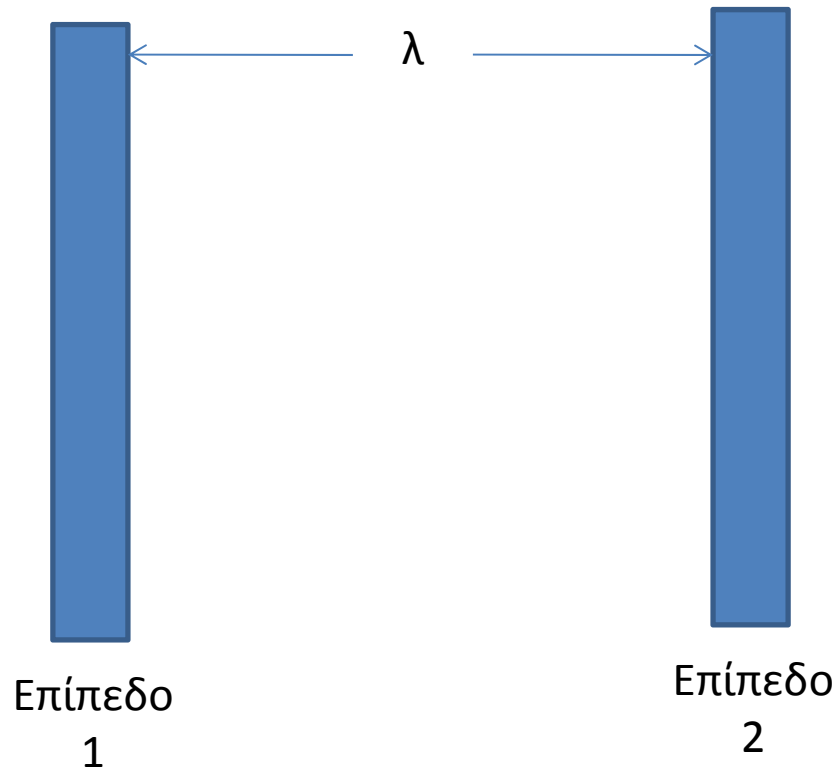


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 1

Συνυπολογίζοντας και την εξωτερική δύναμη F:



Τα σωματίδια βοηθούμενα και από μία εξωτερική δύναμη F στην απόσταση λ μεταξύ των επιπέδων 1 και 2 αποκτούν ενέργεια:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \lambda \cdot F \quad [2.27]$$

Η απόσταση $\lambda/2$ αρκεί για να ωθήσει το σωματίδιο από το επίπεδο 1 στο 2, προσδίδοντας στο σύστημα την απαιτούμενη ενέργεια



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 1

Η πιθανότητα άλματος τότε δίνεται από τις σχέσεις:

$$\Gamma_+ = \Gamma_0 \cdot (1 + \varepsilon) \quad \text{και} \quad \Gamma_- = \Gamma_0 \cdot (1 - \varepsilon) \quad [2.28]$$

όπου Γ_+ η πιθανότητα άλματος κατά τη κατεύθυνση τη δύναμης F με

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{k \cdot T} = \frac{\lambda \cdot F}{2 \cdot k \cdot T} \quad [2.29]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 1

Και η ολική ροή θα δίνεται από:

$$J = n_1 \cdot \Gamma_+ - n_2 \cdot \Gamma_- = \Gamma_0 \cdot (n_1 - n_2) + \varepsilon \cdot \Gamma_0 \cdot (n_1 + n_2) \quad [2.30]$$

Μετά από πράξεις προκύπτει:

$$J = \lambda^2 \cdot \Gamma_0 \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + 2 \cdot \varepsilon \cdot \lambda \cdot \Gamma_0 \cdot c \quad [2.31]$$

→ **F**

όπου $c = \frac{1}{2} \cdot (n_1 + n_2) \cdot \lambda^{-1} \quad [2.32]$

Από [2.29], [2.24] και [2.26] η [2.31] γίνεται

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + c \cdot \frac{D \cdot F}{k \cdot T} \quad [2.33]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

Είδαμε πως μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα κρύσταλλο με απλή κυβική δομή σε μικροσκοπικό επίπεδο η εξίσωση του 1^{ου} νόμου του Fick.

Ο συντελεστής διάχυσης ορίστηκε με βάση την πιθανότητα άλματος σωματιδίων από μία θέση ενός πλέγματος σε κάποια άλλη με την προσέγγιση ότι οι αλλαγές στις ροές και στις συγκεντρώσεις σε ένα επίπεδο (plane) της μοναδιαίας κυψελίδας ενός πλέγματος μπορούν να υπολογιστούν με όρους αλμάτων από γειτονικά επίπεδα

Στη συνέχεια θα εξεταστεί η προσέγγιση θεωρώντας τη συνάρτηση πυκνότητας έτσι ώστε να προκύψει η τιμή του συντελεστή διάχυσης.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 2

$$W(x, t)$$

Η συνάρτηση πυκνότητας δίνει την πιθανότητα ενός σωματιδίου που βρίσκεται σε θέση x τη χρονική στιγμή t να είναι σε θέση $(x + X)$ τη στιγμή $(t + \tau)$.

Στην παρούσα ανάλυση θα θεωρήσουμε πως η συνάρτηση δεν εξαρτάται από τα x, t και θα περιοριστούμε σε ομογενοποιημένα συστήματα όπου ο συντελεστής διάχυσης και όποιες εξωτερικές δυνάμεις **δεν** εξαρτώνται από τη θέση ή το χρόνο.

$$W(X, \tau)$$

Η συνάρτηση της συγκέντρωσης γενικά ισούται με:

$$c(x, t + \tau) = \sum_X c \cdot (x - X, t) \cdot W(X, \tau) \quad [2.34]$$

*Υστερα από μαθηματικές πράξεις που δεν είναι της παρούσης.. τελικά παραγωγίζοντας....

***Τα μαθηματικά θα αναρτηθούν στο τυπολόγιο στην ιστοσελίδα του εργαστηρίου**



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

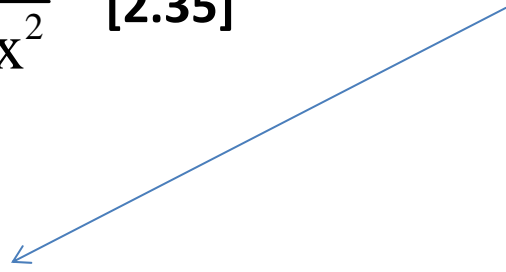
ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 2

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\langle X \rangle}{\tau} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\langle X^2 \rangle}{2 \cdot \tau} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [2.35]$$

Όμως για simple random-walk
 $\langle X \rangle = 0$

Τελικά

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\langle X^2 \rangle}{2 \cdot \tau} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [2.36]$$



με $D = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\langle X^2 \rangle}{2 \cdot \tau} \quad [2.37]$

Θεωρήσαμε πως ο συντελεστής διάχυσης και οι εξωτερικές δυνάμεις είναι συνεχείς.
Παρόμοιες εξισώσεις υπάρχουν για τον υπολογισμό διάφορων άλλων συντελεστών διάχυσης

$\langle X \rangle, \langle X^2 \rangle$: Μέση τιμή απόκλισης σωματιδίων σε χρόνο τ (mean atom displacement)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Random-walk Diffusion

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ 3

Η προσέγγιση αυτή έχει ακριβώς την ίδια λογική όσον αφορά το τυπολόγιο και το μαθηματικό της μοντέλο μπορεί να ζητηθεί από τον διδάσκοντα.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Εφόσον κατανοήθηκαν οι προηγούμενες διαφάνειες μπορούμε να δώσουμε και τους ορισμούς για τους διάφορους συντελεστές διάχυσης που προκύπτουν γενικότερα

Αφού παρουσιαστούν και οι συντελεστές διάχυσης τότε θα γίνει και αναφορά στους συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

Οι συντελεστές θα παρουσιαστούν με αγγλική ορολογία λόγω δύσκολης ανεύρεσής τους με την ελληνική απόδοση. Θα ξεκινήσουμε την ανάλυσή μας με ένα πείραμα.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Φαινομενολογικοί συντελεστές διάχυσης

Τις περισσότερες φορές οι συντελεστές διάχυσης δεν μπορούν να προσδιοριστούν εύκολα με κάποιο πείραμα και για το λόγο αυτό καλούνται *microscopic coefficients*.

Εξαιτίας της ηλεκτρικής ουδετερότητας δεν μπορούμε να εναλλάξουμε με εύκολο πειραματικό τρόπο τους φορείς φορτίου (άτομα, ιόντα, οπές κλπ) μέσα στο στερεό.

Ωστόσο, υπάρχουν διάφορες πιθανότητες μέτρησης των φαινομενολογικών συντελεστών διάχυσης, οι οποίοι μπορούν να ερμηνευτούν με όρους μικροκοσμικών παραμέτρων.

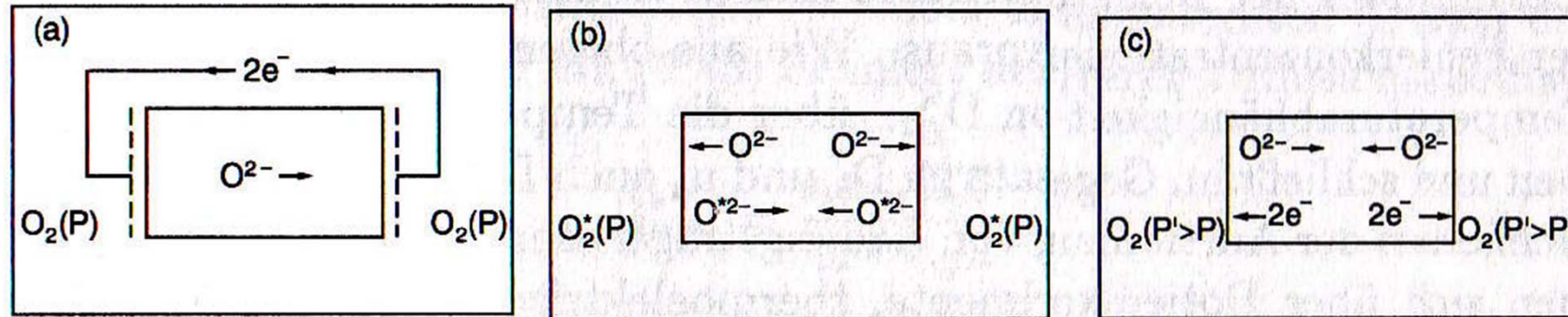
Θεωρούμε τρεις βασικές λύσεις στο παραπάνω δίλλημα ηλεκτροουδετερότητας:



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Φαινομενολογικοί συντελεστές διάχυσης



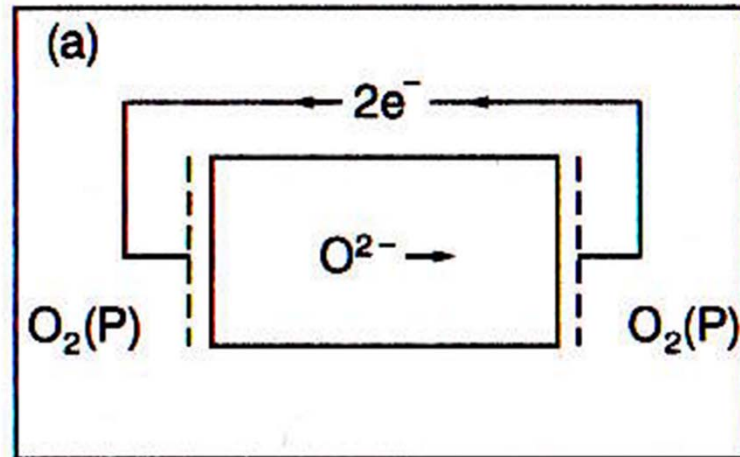
- a) Πείραμα προσδιορισμού charge coefficient
- b) Πείραμα προσδιορισμού tracer coefficient
- c) Πείραμα προσδιορισμού chemical coefficient



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Φαινομενολογικοί συντελεστές διάχυσης



Είναι φυσικά πιθανό να διατηρήσουμε μία ροή ιόντων (ή ηλεκτρονίων και οπών) μέσα σε ένα στερεό αν εξασφαλίσουμε μία εξωτερική ροή ηλεκτρονίων όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Σε περιβάλλον σταθερής μερικής πίεσης οξυγόνου

Αυτό αποτελεί και την αρχή του πειράματος.

Στο συγκεκριμένο πείραμα δεν μας απασχολεί να αποφύγουμε τα επιφανειακά και πολωτικά φαινόμενα που ίσως παρουσιάζονται ή να ξεχωρίσουμε τις μετρήσεις ιοντικής και ηλεκτρονικής αγωγιμότητας. Αφού έχουμε εξασφαλίσει μικρά ρεύματα έτσι ώστε να μην επηρεάζεται η ένωση και αντιστρεπτά ηλεκτρόδια (reversible electrodes) το ρεύμα δίνεται από τον νόμο του Ohm.

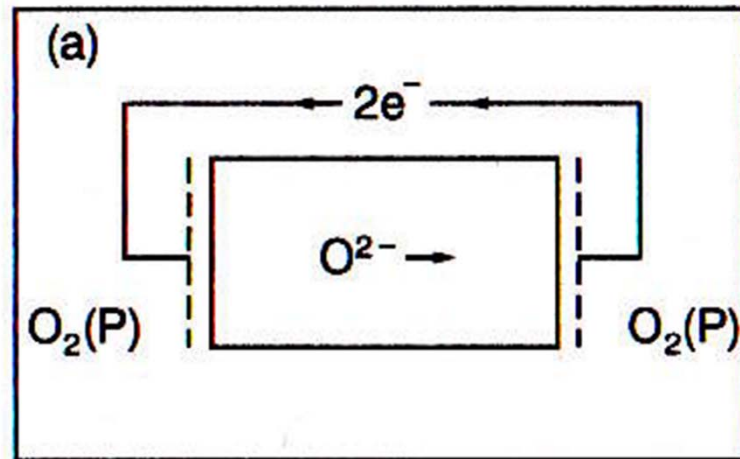
Θεωρώντας ότι η ιοντική αγωγιμότητα οφείλεται μόνο στα ιόντα οξυγόνου, τότε χωρίς να γνωρίζουμε το είδος των ατελειών εφαρμόζουμε τη εξίσωση **Nernst-Einstein**:



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Φαινομενολογικοί συντελεστές διάχυσης



Έτσι λοιπόν,

$$D_{O^{2-}}^Q \equiv \frac{RT}{4F^2} \cdot \frac{\sigma_{O^{2-}}}{c_{O^{2-}}} \quad [2.38]$$

σ : ιοντική αγωγιμότητα
 F : σταθερά Faraday

$D_{O^{2-}}^Q$: **Συντελεστής διάχυσης από ηλεκτρικό πείραμα**

Λόγω του ότι δεν γνωρίζουμε τη συγκέντρωση των ατελειών, ο συγκεκριμένος συντελεστής διάχυσης περιλαμβάνει το **μέσο όρο όλων των ιόντων οξυγόνου** (ακίνητων, ιόντων πλέγματος κλπ)

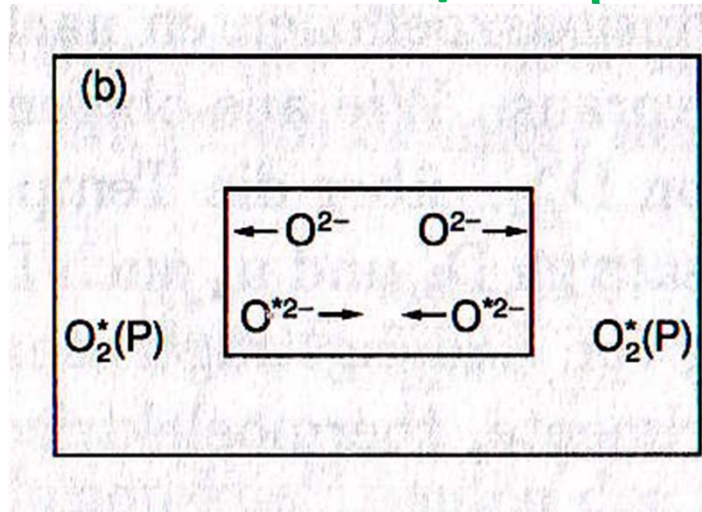
Ο συγκεκριμένος συντελεστής είναι *συνήθως* κατά πολύ μικρότερος του συντελεστή διάχυσης μίας ατέλειας



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Φαινομενολογικοί συντελεστές διάχυσης



Το πείραμα αυτό βασίζεται στην εναλλαγή του περιβάλλοντος οξυγόνου που καλύπτει το υλικό με κάποιο ισότοπο $^{17}\text{O}_2$ ή $^{18}\text{O}_2$.

Η συνέχεια της αλλαγής αυτής προκαλεί την εισαγωγή του **ιχνηθέτη (tracer)** από τον αέρα στο στερεό. Με τον τρόπο αυτό αυτή η **tracer diffusion** είναι μία διάχυση που βασίζεται σε εναλλαγή δύο ισοτόπων οξυγόνου.

Οι μερικές πιέσεις οξυγόνου παραμένουν σταθερές και το σύστημα παραμένει σε ισορροπία.

Η πραγματική κινητήριος δύναμη στο σύστημα αυτό είναι στην ουσία η διαφορά εντροπίας που οφείλεται στα δύο ισότοπα οξυγόνου. Ισχύει

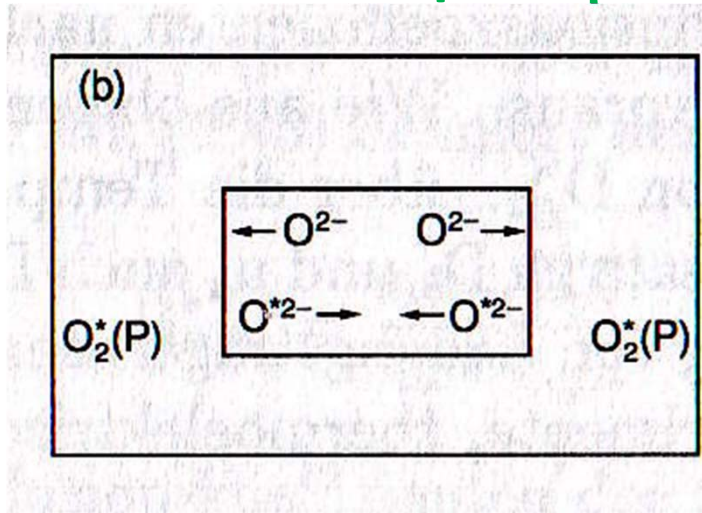
$$D_{\text{O}^{2-}}^* \equiv \frac{RT}{4F^2} \cdot \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{c_{\text{O}^{2-}}} \quad [2.39] \quad \text{Tracer diffusion coefficient}$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Φαινομενολογικοί συντελεστές διάχυσης



Η διαφορά με τον συντελεστή αυτοδιάχυσης των ατόμων οξυγόνου φαίνεται στην παρακάτω σχέση

$$D^* = f \cdot D_{O^{2-}}^* \quad [2.40]$$

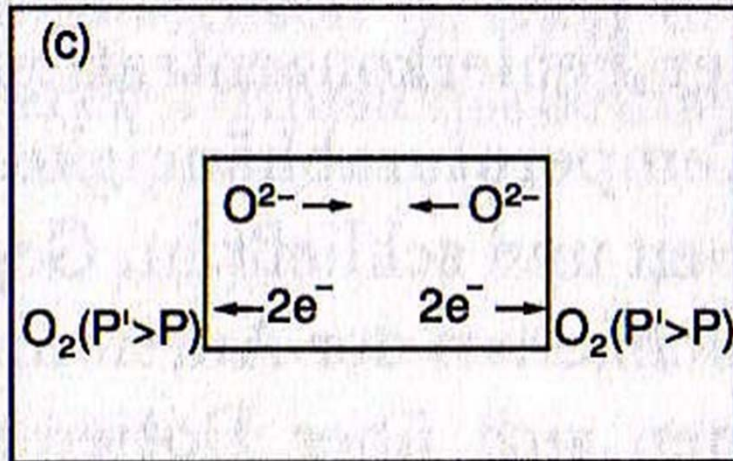
D^* Συντελεστής αυτοδιάχυσης



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Φαινομενολογικοί συντελεστές διάχυσης



Ο πιο σημαντικός συντελεστής διάχυσης για τη χημεία και την επιστήμη των υλικών είναι ο συντελεστής που καλείται **chemical diffusion coefficient**.

Οφείλεται συνήθως σε διάχυση ουδέτερων συστατικών και για ιοντικές ενώσεις εξηγείται με αμφιπολική διάχυση τουλάχιστον δύο διαφορετικών σωματιδίων.

Η κινητήρια δύναμη είναι η **βαθμίδα δυναμικού** μερικών πιέσεων οξυγόνου που εφαρμόζεται εκατέρωθεν δύο πλευρών του υλικού και αν υπάρχουν ατέλειες στο πλέγμα (που συνήθως συνοδεύονται από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις) τότε η διάχυση του οξυγόνου λαμβάνει χώρα με διπλή μεταφορά ιόντων οξυγόνου και ηλεκτρονίων από την άλλη κατεύθυνση.

$$D_o^\delta \equiv \frac{RT}{4F^2} \cdot \frac{\sigma_{o^\delta}}{c_o} \cdot \frac{\partial \ln a_o}{\partial \ln a_o'} \quad [2.41]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

Στην random walk diffusion θεωρήσαμε πως η πιθανότητα άλματος ενός ατόμου (λ.χ. σε έναν κρύσταλλο) δεν εξαρτάται από τις κατευθύνσεις προηγούμενων αλμάτων. Σε πραγματικούς όμως κρυστάλλους, τα άλματα εξαρτώνται συχνά από τις κατευθύνσεις προηγούμενων αλμάτων των ατόμων.

ΠΩΣ ΤΟ ΚΑΤΑΛΑΒΑΙΝΕΤΕ ΑΥΤΟ; ΕΞΗΓΕΙΣΤΕ

Τα διαδοχικά άλματα των ατόμων συσχετίζονται το ένα με το άλλο και αντί να εκτελούν τυχαία άλματα τότε ακολουθούν το ένα το άλλο (correlated walk)

Για το λόγο αυτό λοιπόν εισέρχεται ένα παράγοντας συσχέτισης (correlation factor) που εξηγεί τη συσχετισμένη κίνηση των ατόμων



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

Αναλυτικοί υπολογισμοί των συντελεστών αυτών είναι πολύ περίπλοκοι. Και αυτό εξηγείται ως εξής (η παρακάτω εξήγηση αφορά κάθε είδος σωματιδίων – άτομα, οπές κλπ):

Μπορείτε να σκεφτείτε για πιο λόγο;

Πολλές φορές τα συσχετισμένα άλματα μπορεί να θεωρηθεί ότι αναιρούνται σε ζεύγη και στο συντελεστή συσχέτισης να δοθεί μία πολύ απλή φυσική ερμηνεία. Αν κάποιο άτομο εκτελέσει ένα άλμα προς τα εμπρός και μετά ένα συσχετισμένο προς τα πίσω άλμα στην αρχική του θέση, τότε κανένα από τα δύο αυτά άλματα δεν προκαλεί τυχαία διάχυση (random diffusion) αφού τα δύο άλματα σχεδόν αυτοαναιρούνται. Η αποτελεσματική, λοιπόν, συχνότητα (**effective jump frequency – v^e**) τυχαίων αλμάτων είναι διαφορετική από την πραγματική συχνότητα αλμάτων (**actual jump frequency – v^a**) και μπορεί να γραφεί...



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

$$f = \frac{v^e}{v^a} \quad [2.53] \quad f: \text{correlation factor}$$

Πως λοιπόν με λίγα λόγια μπορούμε να ορίσουμε το f

Σαν το κλάσμα των αλμάτων τα οποία είναι αποτελεσματικά έτσι ώστε να προκαλέσουν τυχαία διάχυση

Έτσι σε κάθε εξίσωση που γράψαμε προηγουμένως στην random walk diffusion προσθέτουμε και το f .

Θυμηθείτε (για κυβική δομή)..

$$D = \frac{1}{6} \lambda^2 \cdot v^a \cdot f$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

Ας δούμε τώρα πως εφαρμόζονται αυτές οι συσχετίσεις σε μερικούς μηχανισμούς που έχουμε αναφέρει:

Θεωρούμε ένα πλέγμα και θα αναλύσουμε δύο κύριους μηχανισμούς
- Μηχανισμό (vacancy) και (interstitial)

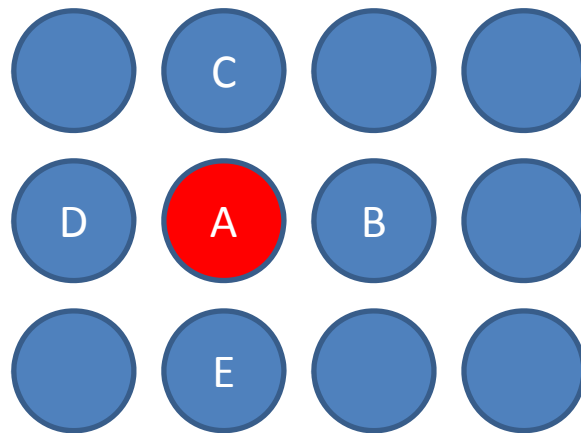


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



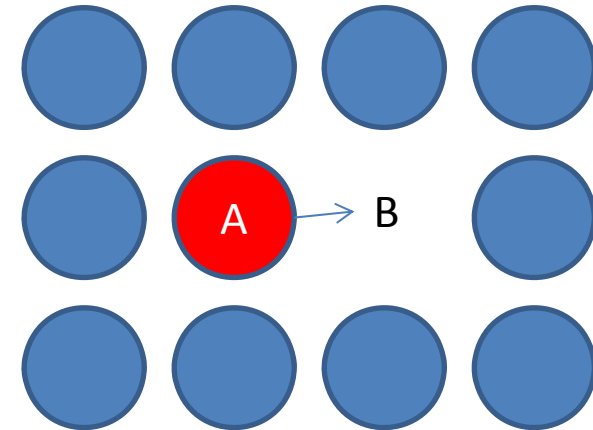
Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

Vacancy mechanism

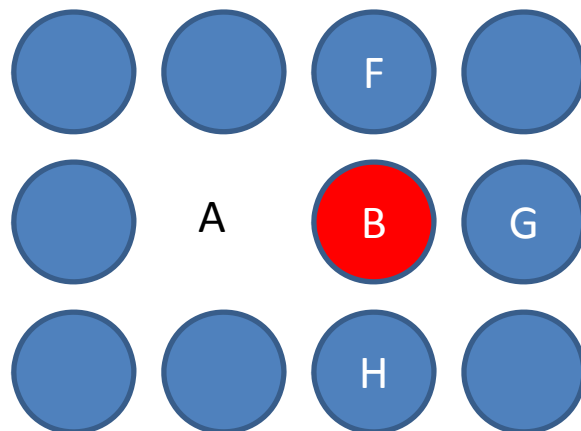


1

Το tracer atom (κόκκινο) δεν μπορεί να κάνει άλμα από τη θέση A μέχρι να βρεθεί κενό στις θέσεις B, C, D, E. Έτσι το επόμενο άλμα θα είναι σε τυχαία κατεύθυνση



2 Δημιουργείται ένα κενό στη θέση B και το tracer κάνει άλμα στη θέση αυτή



3

Αφού γίνει το άλμα στη θέση B το κενό μεταφέρθηκε στην A. Το tracer στο επόμενο άλμα του δεν έχει την ίδια πιθανότητα να κάνει άλμα στις θέσεις A, F, G, H.

Πιο πιθανό είναι να επιστρέψει στη θέση A, δημιουργώντας συσχέτιση στις δύο αυτές θέσεις.

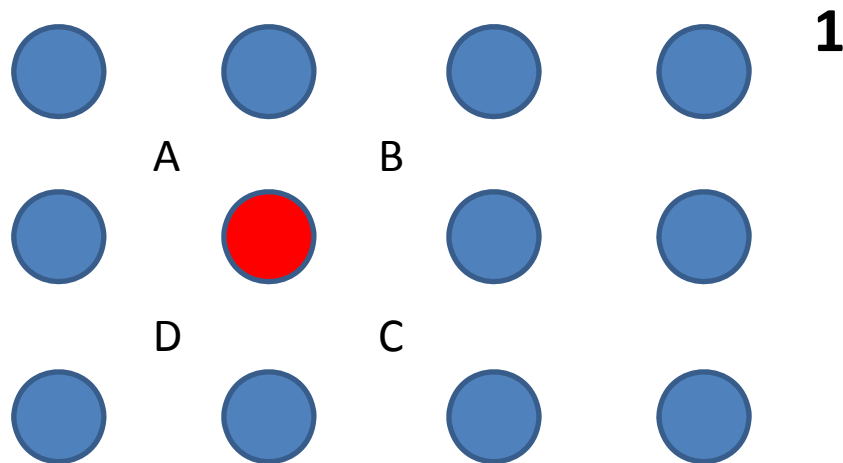


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

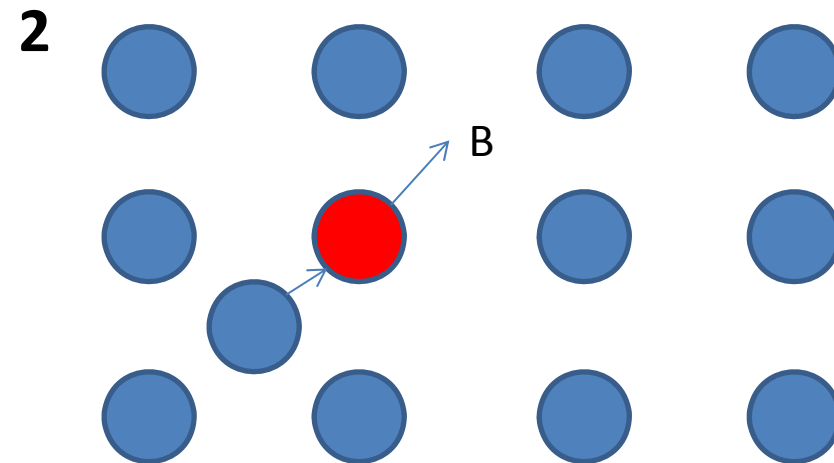


Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

Interstitialcy mechanism



Πριν από τη δημιουργία κάποιας ατέλειας κοντά στην περιοχή του tracer τα άτομα στις θέσεις A, B, C, D είναι εξίσου πιθανά. Έτσι το πρώτο άλμα θα είναι σε τυχαία κατεύθυνση



Μία ενδοπλεγματική ατέλεια (interstitial) δημιουργείται και το tracer κάνει άλμα στη B θέση

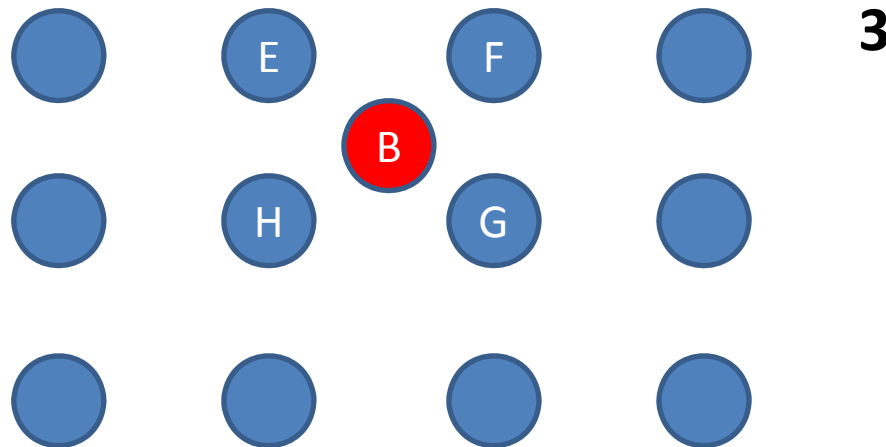


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

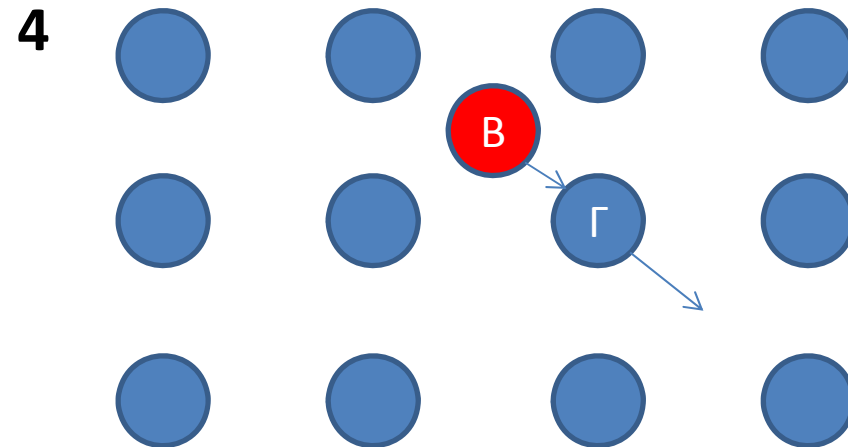


Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

Interstitialcy mechanism



Το tracer στη Β θέση είναι εξίσου ικανό να πραγματοποιήσει άλμα στις θέσεις Ε, F, G, Η. Στην περίπτωση αυτοδιάχυσης, τα άλματα από ενδοπλεγματικές σε κανονικές θέσεις δεν είναι ποτέ συσχετισμένα δηλ. είναι ανεξάρτητα από την διεύθυνση του προηγούμενου άλματος (**Μηχανισμός INTERSTITIAL**)



Το tracer μεταπηδά πάλι σε μία κανονική θέση του πλέγματος

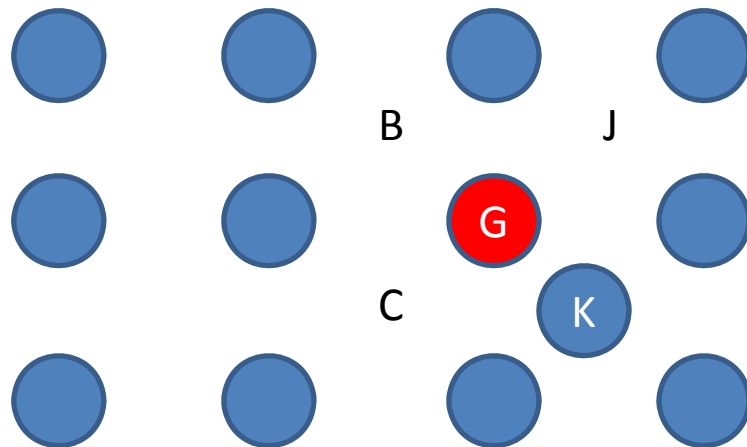


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

Interstitialcy mechanism



5

Αφού το tracer κάνει άλμα στη θέση G, η ενδοπλεγματική ατέλεια βρίσκεται στην θέση K. Στο επόμενο άλμα, το tracer έχει μεγαλύτερη πιθανότητα (και όχι τυχαία) να πραγματοποιήσει άλμα στη B θέση. Έτσι υπάρχει μία συσχέτιση ανάμεσα στην διεύθυνση αυτού του άλματος από την κανονική στην ενδοπλεγματική θέση και τη διεύθυνση του προηγούμενου άλματος (από την ενδοπλεγματική στην κανονική θέση του πλέγματος).

Για τους υπόλοιπους μηχανισμούς μπορείτε να πειραματιστείτε και να κατανοήσετε τις πιθανότητες άλματος



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Όπου υπάρχουν φαινόμενα συσχέτισης, οι συντελεστές συσχέτισης θα εισέρχονται στις εξισώσεις της random walk diffusion. Ένας άλλος ορισμός του correlation factor είναι ο εξής:

$$f = \frac{D_{\text{actual}}}{D_{\text{random}}} \quad [2.54]$$

D_{actual} : Ο συντελεστής διάχυσης υπό πραγματικές συνθήκες

D_{random} : Ο συντελεστής διάχυσης που προκύπτει αν τα άτομα πραγματοποιούσαν το ίδιο αριθμό αλμάτων ανά χρόνο, αλλά τα διαδοχικά άλματα ήταν ανεξάρτητα μεταξύ τους



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Σε μονοδιάστατη θεώρηση (άξονας x) τότε προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$D = \frac{\langle X^2 \rangle}{2 \cdot \tau} \quad \text{Και για μικρά } \tau \quad f = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\langle X^2 \rangle_{\text{actual}}}{\langle X^2 \rangle_{\text{random}}} \approx \frac{\langle X^2 \rangle_{\text{actual}}}{\langle X^2 \rangle_{\text{random}}} \quad [2.55]$$

Γενικά ο f έχει διαφορετική τιμή για διαχύσεις σε διαφορετικές διευθύνσεις

Η μόνη εξαίρεση αποτελεί το κυβικό σύστημα όπου τα D, f έχουν την ίδια τιμή σε κάθε διεύθυνση λόγω συμμετρικών αποστάσεων στο κυβικό πλέγμα. Επίσης στο τετραγωνικό και εξαγωνικό σύστημα τα D και f είναι ίδια σε κάθε διεύθυνση από το επίπεδο της βάσης.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

- Εδώ κρύβεται και η εξήγηση του συντελεστή συσχέτισης...
- Ποτέ οι αποστάσεις δεν είναι ίδιες στα κρυσταλλικά πλέγματα εκτός από το κυβικό!!!
- Επίσης όπως θα δούμε σε λίγο αυτό που παίζει επίσης σπουδαίο ρόλο είναι η γωνία με την οποία γίνονται διαδοχικά άλματα...



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Αν ορίσουμε τα $x_i, i = 1, \dots, n$: Ως τις **εκτοπίσεις ατόμων στο μονοδιάστατο άξονα x** από μία σειρά n στοιχειωδών αλμάτων

τότε θέλοντας να συμπεριλάβουμε όλο το φαινόμενο συσχετίσεων των αλμάτων ($n \rightarrow \infty$) ισχύει

$$f = 1 + \lim_{n \rightarrow \infty} \left(2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{x}_j \rangle / \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{x}_i^2 \rangle \right) \quad [2.56]$$

Η ακριβής τιμή για το f θα προκύψει αν γνωρίζουμε επακριβώς τη γεωμετρία και το μηχανισμό διάχυσης.

Εδώ έρχεται η τρίτη προσέγγιση που δεν αναλύσαμε για τη random walk diffusion

Έτσι λοιπόν στους δύο μηχανισμούς που αναλύσαμε προηγουμένως οι εξισώσεις είναι (για το κυβικό σύστημα):



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Vacancy mechanism

Με θ_{ij} : Η γωνία μεταξύ του i και j άλματος

$$\langle \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{x}_j \rangle = \langle \mathbf{x}_i^2 \cos \theta_{ij} \rangle$$
$$\sum_{i=1}^n \langle \mathbf{x}_i^2 \rangle = n \cdot \langle \mathbf{x}_i^2 \rangle$$
$$f = 1 + \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle \right)$$

Επειδή υπάρχει τέλεια συμμετρία στο κυβικό σύστημα τότε τελικά ($i=j$):

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle = \langle \cos \theta \rangle + (\langle \cos \theta \rangle)^2 + \dots + (\langle \cos \theta \rangle)^n$$

Για τον vacancy mechanism
πάντα $\cos \theta < 0$. Άρα $0 < f < 1$

και

$$f = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle} \quad [2.57]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Interstitial mechanism

Με τις ίδιες με πριν θεωρήσεις

$$f = 1 + \langle \cos \theta' \rangle \quad [2.58]$$

θ' : Η γωνία μεταξύ στο διάνυσμα του άλματος του ατόμου, οπής κλπ για ένα άλμα από ενδοπλεγματική σε πλεγματική θέση και του διανύσματος του άλματος για επακόλουθο άλμα από πλεγματική θέση σε ενδοπλεγματική



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Ας θεωρήσουμε την πιο απλή περίπτωση:

Ένα χημικά ομογενοποιημένο σύστημα, είτε καθαρού συστατικού είτε διμερούς (ή τριμερούς) ένωσης με τα δύο (ή τρία αντίστοιχα) υποπλέγματα (sublattices) ως ανεξάρτητα το ένα από το άλλο.

Έστω, λοιπόν, μία ένωση A όπου εξετάζεται η διάχυση των ατόμων A. Η περίπτωση αυτή της διάχυσης καλείται **αυτοδιάχυση**. **Πρόκειται για τη διάχυση του ίδιου συστατικού μέσα στο πλέγμα.**

π.χ μέσα σε μία τριμερή σύνθεση (ABO_3) μπορεί να ερευνηθεί η αυτοδιάχυση του οξυγόνου μέσα στο πλέγμα της παραπάνω ένωσης.

Στην πράξη χρησιμοποιούμε ανιχνεύσιμα άτομα ως ιχνηθέτες (tracers) (πχ. Ραδιενεργά ισότοπα A^* ή πολύ σπάνια ισότοπα τα οποία ανιχνεύουμε με φασματογράφο μάζας) και με τον τρόπο αυτό καταλήγουμε ότι....



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

$$D_{A^*}^A = f_0 \cdot D_A^A \quad [2.59] \quad \text{Κατά αναλογία με την} \quad f = \frac{D_{\text{actual}}}{D_{\text{random}}} \quad [2.54]$$

Ο συντελεστής $D_{A^*}^A \equiv D^*$ καλείται συντελεστής αυτοδιάχυσης.

Ο συντελεστής f_0 είναι ο συντελεστής συσχέτισης που είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία, αλλά

Μόνο στις κυβικές δομές, στις οποίες, εξαιτίας της ισοτροπίας του πλέγματος, τα άλματα σε όλες τις γειτονικές θέσεις έχουν την ίδια συχνότητα.

Οι παραπάνω ορισμοί και τιμές των συντελεστών ισχύουν και σε συνθέσεις $A_\alpha B_\beta$, με την προϋπόθεση ότι η διάχυση των ατόμων A πραγματοποιείται στο πλέγμα που σχηματίζει το συστατικό A



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης f_0 συναρτήσει του μηχανισμού διάχυσης και της κρυσταλλικής δομής.

Μηχανισμός	Κρυσταλλική δομή	f_0
Vacancy	Square	0,467
	Triangular	0,56
	Simple cubic	0,653
	BCC	0,727
	FCC	0,7815
	Ideal HCP	$f_x=f_y=0,7812$ $f_z=0,7815$
Divacancy	FCC	0,458
Interstitial	All structures	1
Dumbbell interstitial	FCC	0,88

Και για το κυβικό σύστημα πάντοτε....

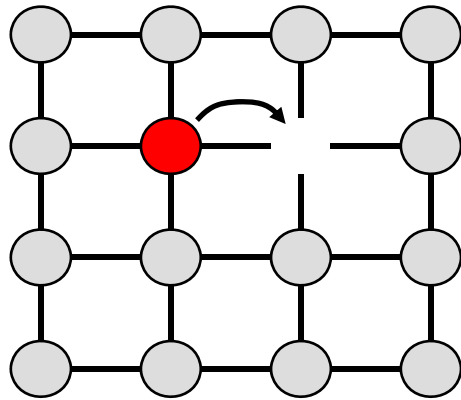


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

για μηχανισμό vacancy



$$D^* = \beta \cdot f_0 \cdot \Gamma_s \cdot a^2 \quad [2.60]$$

- με αντικατάσταση των ενθαλιπών και εντροπιών σχηματισμού (f) και κίνησης (m) και
- με ν τη συχνότητα δόνησης (\approx Debye Frequency),
- με V δηλώνεται ο μηχανισμός vacancy
- $\beta=1$ για το κυβικό

$$D^* = f_0 \cdot \nu \cdot a^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_V^f + \Delta S_V^m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_V^f + \Delta H_V^m}{kT}\right) \quad [2.61]$$

Η παραπάνω εξίσωση έχει τη μορφή Arrhenius

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad [2.62]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

$$\text{με } D_0 = f_0 \cdot v \cdot a^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_V^f + \Delta S_V^m}{k}\right) \quad [2.63]$$

$$\Delta H = \frac{\Delta H_V^f + \Delta H_V^m}{kT} = -k \cdot \frac{\partial \log D}{\partial (1/T)} \quad [2.64]$$

Η εξίσωση [2.61] μπορεί να γραφεί ως $D^* = f_0 \cdot D_V \cdot N_V$ [2.65] με

$$D_V = v \cdot a^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_V^f + \Delta H_V^m}{kT}\right) \quad [2.66]$$

όπου D_V ο συντελεστής διάχυσης κενών θέσεων (vacancy diffusion coefficient or diffusivity)



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

για περισσότερους από έναν μηχανισμούς που συμβαίνουν ταυτόχρονα

Τότε ο «ολικός» συντελεστής αυτοδιάχυσης θα ισούται με το άθροισμα των συντελεστών αυτοδιάχυσης διάχυσης των ατελειών που υπάρχουν στην ένωση

$$D^* = \sum_d D_d^* \quad [2.67] \quad d=\text{defect (ατέλεια)}$$

Το άθροισμα μπορεί να περικλείει vacancies, divacancies, self-interstitials κλπ.. Στην περίπτωση αυτή, ο συντελεστής αυτοδιάχυσης δεν ακολουθεί εξάρτηση Arrhenius.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Ας δούμε τώρα πως εφαρμόζονται όλα αυτά σε οξείδια.

Υπάρχει ένα μεγάλο εύρος κρυσταλλικών δομών και χημικών δεσμών σε **στοιχειομετρικά οξείδια** τύπου MgO , Al_2O_3 . Η απλή περίπτωση του MgO είναι ανάλογη του $NaCl$ με τη μόνη διαφορά ότι τα ιόντα είναι δισθενή.

Η **συμπεριφορά είναι σχεδόν πάντοτε extrinsic** (λόγω εξωτερικής αιτίας). Αυτό οφείλεται στην υψηλή ενθαλπία σχηματισμού ενός ζεύγους των ατελειών Schottky (Schottky pair) →

Η συγκέντρωση των εσωτερικών (intrinsic) ατελειών είναι πολύ μικρή και μόνο μερικά ppm ατελειών φθάνουν για να φέρουν το ζεύγος στην extrinsic περιοχή,

$$[V_M] \gg [V_O] \quad \text{έτσι ώστε} \quad [D_M^*] \gg [D_O^*]$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Τα οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης με τη δομή του NaCl, αποκλίνουν από τη στοιχειομετρία όντας υποστοιχειομετρικά σε μέταλλα, δηλ. $M_{1-\delta}O$.

Η συγκέντρωση των κενών θέσεων μετάλλων $[V_M]$ που είναι υπεύθυνες για αυτή την απόκλιση μπορεί να είναι υψηλές:

$[V_M] = \delta \approx 10^{-4}$ στο NiO και $[V_M] = \delta > 0,1$ στο FeO,

επομένως η συμπεριφορά αυτών των οξειδίων να είναι intrinsic.

Η απόκλιση από τη στοιχειομετρία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη μερική πίεση του οξυγόνου

Τα είχαμε πει και στο πρώτο μάθημα.....



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης (self-diffusion coefficient) του κατιόντος (ή ανιόντος) γράφεται:

$$D^* = \sum_d f_d N_d D_d \quad [2.68]$$

d =defect (ατέλεια)

N_d =συγκέντρωση ατελειών

D_d =ο συντελεστής διάχυσης της ατέλειας [2.66]

όπου αθροίζει όλους τους τύπους των ατελειών που υπάρχουν στο υποπλέγμα του ιόντος. Οι ατέλειες σχηματίζονται σύμφωνα με αντιδράσεις οξείδωσης. Οι νόμοι της δράσεως μαζών (mass action laws) και η ηλεκτρική ουδετερότητα (charge balance) οδηγούν σε συγκέντρωση ατελειών:

$$N_d = A_d \cdot (P_{O_2})^m \cdot \exp\left(\frac{-\Delta\tilde{G}_d}{kT}\right) \quad [2.69]$$

με $\Delta\tilde{G}_d$ να αποτελεί την αποτελεσματική ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού Gibbs. Ο εκθέτης m είναι χαρακτηριστικός της ατέλειας και του φορτίου της



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης, λοιπόν, γίνεται:

$$D^* = f_0 \cdot v \cdot a^2 \cdot A_d \cdot (P_{O_2})^m \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_d + \Delta \tilde{S}_d}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_d^f + \Delta H_d}{kT}\right) \quad [2.70]$$

f=formation (ως άνω δείκτης)

Ας δούμε τώρα ένα παράδειγμα για τον υπολογισμό του εκθέτη m...



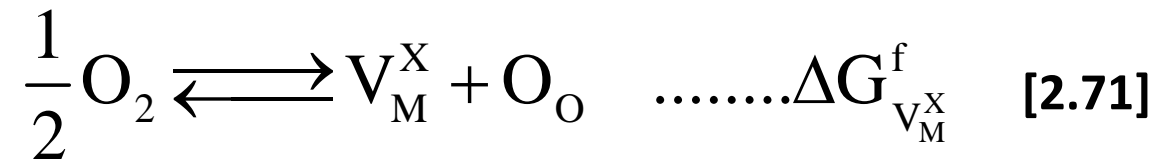
5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Παράδειγμα: Θεωρούμε το οξείδιο MO

Αν η πλειοψηφία των ατελειών των κατιόντων είναι οι ουδέτερα φορτισμένες κενές θέσεις κατιόντων $[V_M^X]$, τότε η αντίδραση σχηματισμού είναι η εξής:



$$\text{και} \quad [V_M^X] = K^X (P_{O_2})^{1/2} \quad [2.72] \quad \text{με} \quad K^X = \exp\left(-\frac{\Delta G_{V_M^X}^f}{kT}\right) \quad [2.73]$$

Γενικά, οι ατέλειες είναι φορτισμένες.

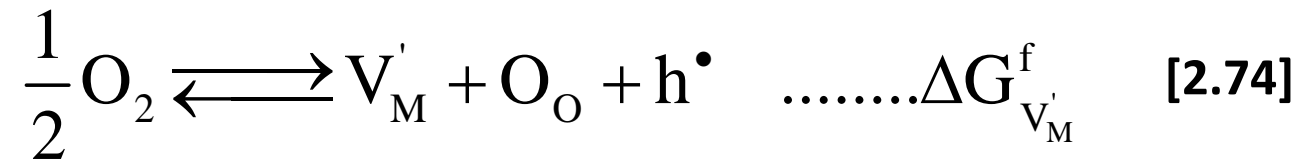


5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Αυτοδιάχυση (self-diffusion)



Στην περίπτωση μίας αρνητικά φορτισμένης ατέλειας



Και με την εφαρμογή της ηλεκτρικής ουδετερότητας

$$\left[\text{V}'_{\text{M}} \right] = \left[\text{h}^{\bullet} \right] \quad [2.75]$$

Οδηγούμαστε: $\left[\text{V}'_{\text{M}} \right] = \sqrt{\text{K}'} \left(\text{P}_{\text{O}_2} \right)^{1/4} \quad [2.76]$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Αυτοδιάχυση (self-diffusion)



Και με τα παραπάνω έχουμε:

$$m = \frac{1}{4} \text{ και } \Delta G = \frac{1}{2} \Delta G_{V_M}^f \quad [2.77]$$

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές του m για διάφορους τύπους ατελειών στο οξείδιο MO



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Ατέλεια (defect)	V_M^X	V_M'	V_M''	M_i^X	M_i^\bullet	$M_i^{\bullet\bullet}$
m	1/2	1/4	1/6	-1/2	-1/4	-1/6
Ατέλεια (defect)	V_O^X	V_O'	V_O''	O_i^X	O_i^\bullet	$O_i^{\bullet\bullet}$
m	-1/2	-1/4	-1/6	1/2	1/4	1/6

Μπορείτε να καταλάβετε τις τιμές του παραπάνω πίνακα;

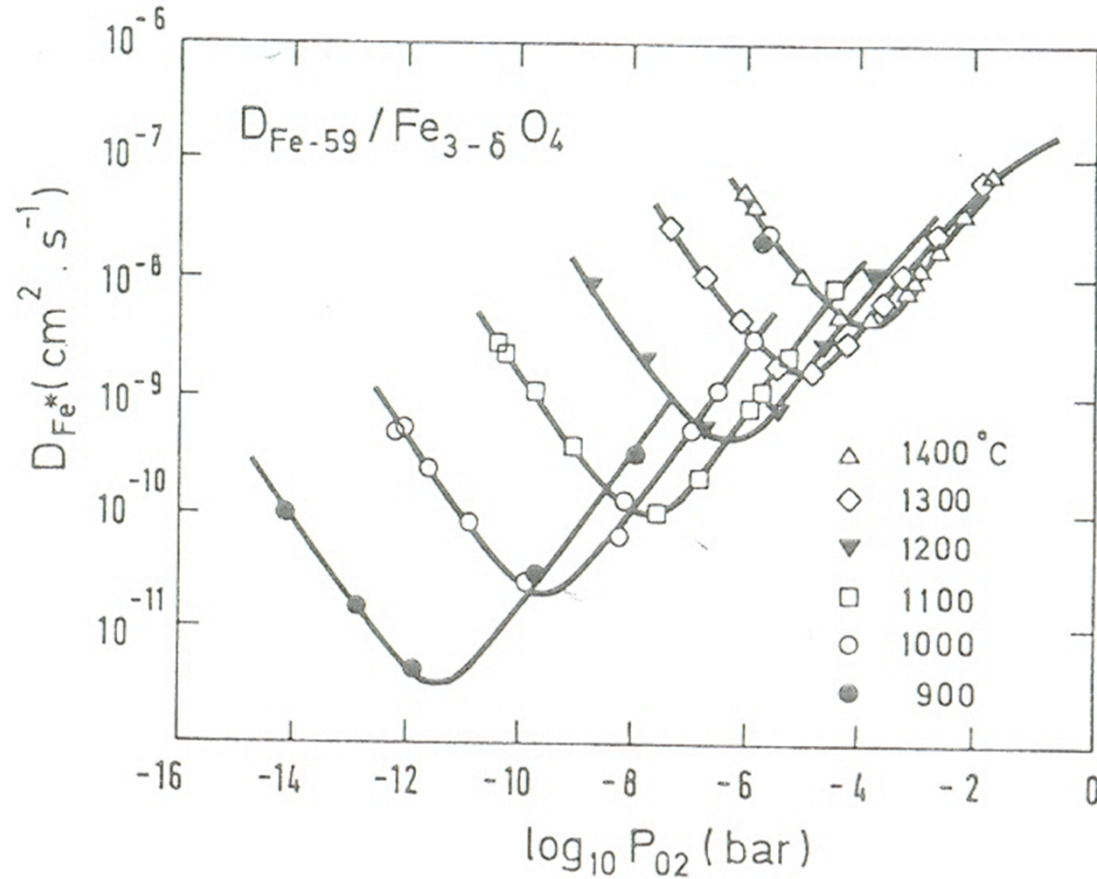
Ακολουθούν τρία διαγράμματα για παραδείγματα...



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)



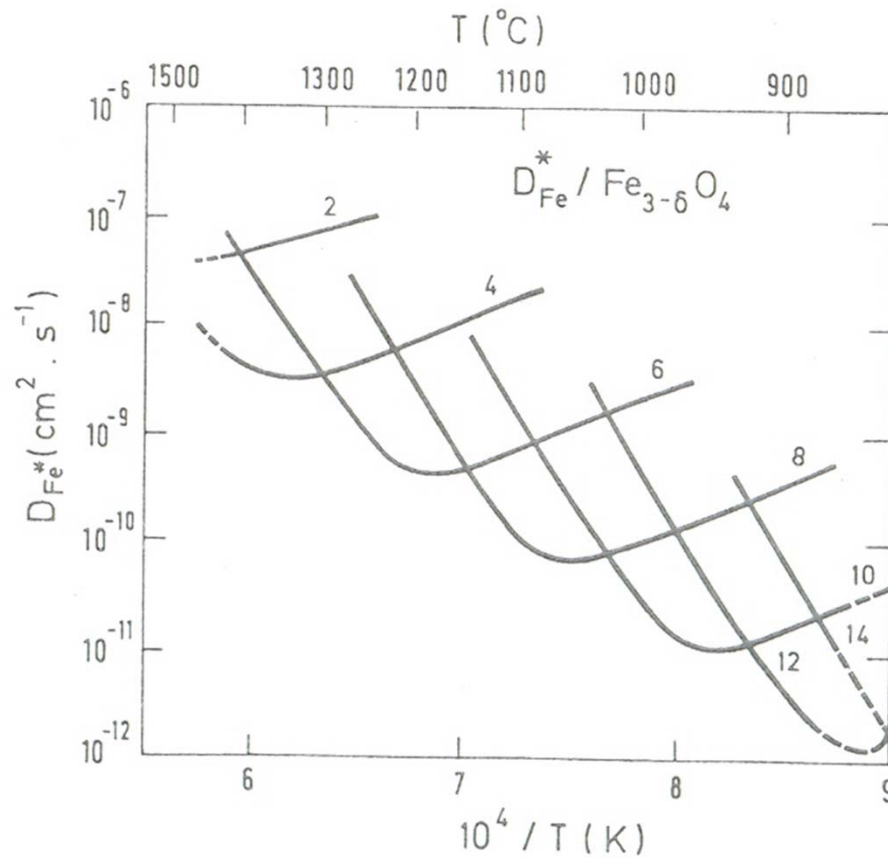
Τι παρατηρείτε;

Αυτοδιάχυση του Fe στον μαγνητίτη. Επίδραση της μερικής πίεσης οξυγόνου στο συντελεστή διάχυσης



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION

Αυτοδιάχυση (self-diffusion)



Τι παρατηρείτε;

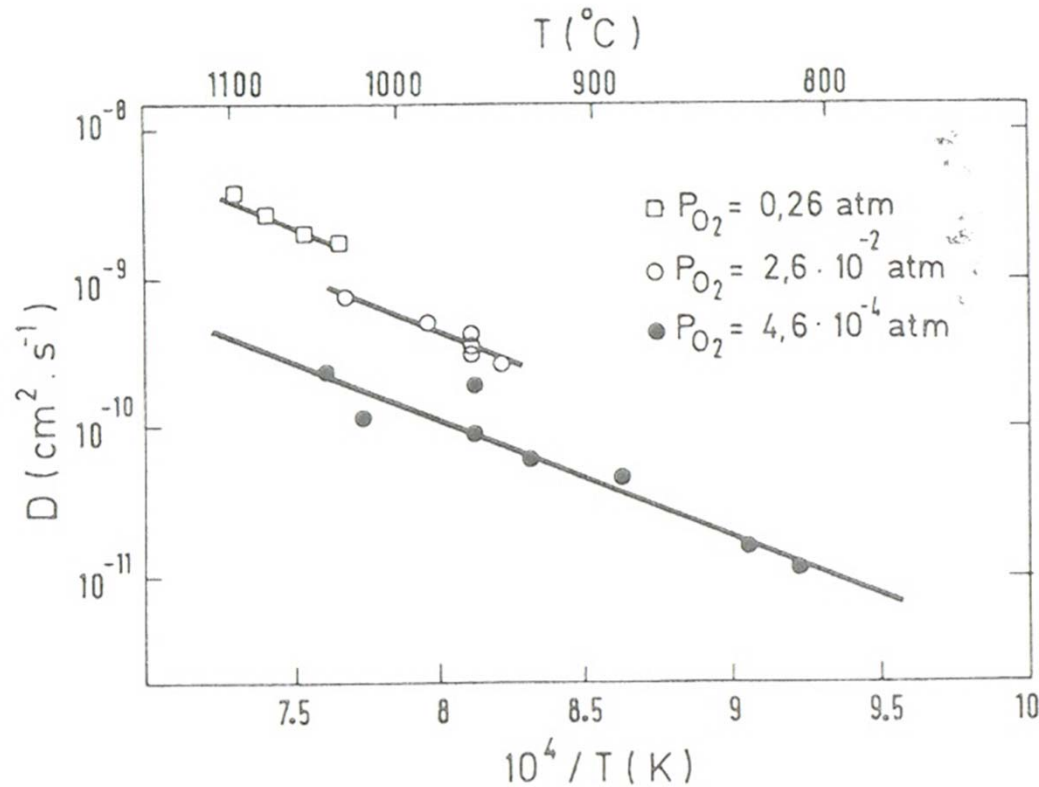
Αυτοδιάχυση του Fe στον μαγνητίτη. Επίδραση θερμοκρασίας στο συντελεστή διάχυσης



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)



Αυτοδιάχυση του O στο $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$

Τα interstitials παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάχυση του οξυγόνου καθώς ο συντελεστής αυτοδιάχυσης αυξάνεται με τη μερική πίεση του οξυγόνου

Επίδραση της μερικής πίεσης οξυγόνου και της θερμοκρασίας στο συντελεστή αυτοδιάχυσης διάχυσης



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Στη σειρά, λοιπόν, των οξειδίων NiO, FeO, η πλειοψηφία των ατελειών είναι κενά κατιόντων, έτσι ώστε:

$$[D_M^*] \gg [D_O^*]$$

Στην πραγματικότητα, αυτές οι ατέλειες είναι της τάξης:

$$\frac{D_M^*}{D_O^*} \approx 10^4 - 10^5$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Το αντίθετο συμβαίνει στα οξείδια με δομές Fluorite (CeO_2 , ZrO_2 ...) και Perovskite (π.χ. SrTiO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$).

Η πλειοψηφία των ατελειών είναι κενές θέσεις οξυγόνου στο πλέγμα, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την υποστοιχειομετρία που δημιουργείται ($\text{MO}_{2-\delta}$, $\text{MO}_{3-\delta}$).

Η υπερστοιχειομετρία έχει συνδεθεί με ενδοπλεγματικά (interstitial) ανιόντα.

Από τη στιγμή που η πλειοψηφία υπάρχει στο υποπλέγμα (sublattice) του ανιόντος:

$$D_M^* < D_O^*$$

Το ίδιο παρατηρείται και στην «κυβική» ζιρκονία ZrO_2 , όπου οι κενές θέσεις οξυγόνου είναι επίσης οι ατέλειες που υπάρχουν σε πλειοψηφία, η κυβική δομή αρχίζει να σταθεροποιείται με την προσθήκη (doping) ενός δισθενούς ή τρισθενούς στοιχείου.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Μόλις η απόκλιση από τη στοιχειομετρία γίνει αρκετά μεγάλη ($>10^{-3}$), η προσπάθεια εξήγησης σε όρους των σημειακών ατελειών, γίνεται περίπλοκη και μη ρεαλιστική. Και όσο μειώνεται η θερμοκρασία τόσο πιο δύσκολη γίνεται η παραπάνω προσπάθεια.

Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης, τότε, δεν ακολουθεί τους κανόνες που αναφέραμε. Π.χ. στο FeO μειώνεται με αύξηση της απόκλισης από τη στοιχειομετρία δ αν η θερμοκρασία είναι κάτω από 800°C

Από τα παραπάνω, εξάγουμε και κάποια συμπεράσματα για το φαινόμενο doping στα οξείδια αυτά...

-
- Chiang Y-M, Birnie III DP, Kingery WD. *Physical Ceramics*. Wiley New York 1997, p. 121 und 124
 - Smyth DM. *The Defect Chemistry of Metal Oxides*. Oxford University Press New York 2000, p. 84
 - Barr LW, Lidiard AB. *Defects in ionic solids*. In *Physical Chemistry, an Advanced Treatise*. Eyring D, Henderson D, Jost W, Eds. Academic Press New York 1970, p. 177



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Αυτοδιάχυση (self-diffusion)

Η προσθήκη πρόσμιξης στα οξείδια (doping effect in oxides) μπορεί να περιγραφεί με τον ίδιο τρόπο όπως και στους ιοντικούς κρυστάλλους, πχ στο MgO. **Η αλλαγή στη συγκέντρωση των ατελειών με doping μπορεί να προβλεφθεί από τις αντιδράσεις σχηματισμού για τις ατέλειες.** Αυτό είναι ενδιαφέρον για αρκετούς λόγους. Ενδεικτικά αναφέρουμε:

➤ Για την εξασφάλιση της συγκέντρωσης των ατελειών σε πλειοψηφία:

Εδώ έχουμε την περίπτωση της σταθεροποιημένης ζιρκονίας στην κυβική φάση με doping 10-15% CaO ή Y_2O_3 , πράγμα που σταθεροποιεί τη συγκέντρωση των ατελειών σε πλειοψηφία.

Στο υλικό αυτό η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα που είναι συνδυασμένη με τις κενές θέσεις οξυγόνου είναι υπεύθυνη για τις πολυάριθμες εφαρμογές, ως ηλεκτρολύτη, σε fuel cell, αισθητήρες οξυγόνου κλπ



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

Αφού, λοιπόν, εξηγήθηκε και η αυτοδιάχυση τώρα θα κατανοηθούν καλύτερα οι μέθοδοι υπολογισμού των συντελεστών συσχέτισης.

Γενικά, θα αναφερθούμε στις εξής μεθόδους :

✓ Drift mobility

✓ Isotope effect

Και σε γενικότερες γραμμές

✓ *random walk* και

✓ *υπολογιστικής προσομοίωσης (numerical simulation)*



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

➤ Drift mobility $\langle \hat{u} \rangle$

Αποτελεί μία άμεση μέθοδο υπολογισμού του συντελεστή συσχέτισης. Έχει εφαρμογές μόνο σε περιπτώσει αυτοδιάχυσης σε ιοντικούς κρυστάλλους και βασίζεται στον υπολογισμό του drift mobility μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο καθώς και του συντελεστή αυτοδιάχυσης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για τις περιπτώσεις με μηχανισμούς vacancy και interstitial ισχύουν οι τύποι:

$$\frac{u}{D} = \frac{q}{kTf} \quad \text{vacancy}$$

$$\frac{u}{D} = \frac{2q}{kTf} \quad \text{interstitial}$$



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

➤ Drift mobility $\langle \hat{u} \rangle$

Εφόσον το φορτίο και η σταθερά Boltzmann είναι γνωστά, με μετρήσεις των u , D και της θερμοκρασίας T , επιτρέπει τον απευθείας υπολογισμό του f (αν ο μηχανισμός διάχυσης είναι γνωστός).

- Για την περίπτωση της αυτοδιάχυσης, ο συντελεστής συσχέτισης είναι μία αριθμητική σταθερά που εξαρτάται μόνο από τη γεωμετρία του πλέγματος και το μηχανισμό διάχυσης. Έτσι σε πολλές περιπτώσεις είναι γνωστός.

Γι' αυτό το λόγο, μετρήσεις του $\langle \hat{u} \rangle$ (ή ιοντικής αγωγιμότητας σ_{ion}) χρησιμοποιούνται κυρίως για τον καθορισμό του μηχανισμού διάχυσης που επικρατεί.

Σπανίως οι παραπάνω μετρήσεις χρησιμοποιούνται για μετρήσεις άγνωστων συντελεστών συσχέτισης για δεδομένο μηχανισμό.



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

➤ Isotope effect

Αποτελεί μία μέθοδο υπολογισμού των συντελεστών συσχέτισης και βασίζεται στο φαινόμενο των ισοτόπων στη διάχυση

Αρχή:

Δύο ισότοπα δεδομένου στοιχείου, εξαιτίας της διαφοράς στη μάζα τους, δεν μπορούν να έχουν τον ίδιο συντελεστή διάχυσης. Η διαφορά μάζας προκαλεί διαφορές στη συχνότητες δόνησης.

Σύμφωνα με την κλασική θεωρία, οι συχνότητες δόνησης, και κατά συνέπεια, οι συχνότητες άλματος ν_i , πρέπει να είναι αντιστρόφως ανάλογες ως προς την τετραγωνική ρίζα των μαζών των ισοτόπων.

Για δύο ισότοπα λοιπόν A, B του ίδιου στοιχείου...



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

➤ Isotope effect

$$\frac{v_A}{v_B} = \left(\frac{m_B}{m_A} \right)^{1/2} \quad [2.78]$$

A, B: ισότοπα του ίδιου στοιχείου...

Αυτή η διαφορά στη μάζα, οδηγεί σε διαφορετικούς συντελεστές συσχέτισης f_A , f_B και σε διαφορετικούς συντελεστές διάχυσης D_A , D_B .

Και για τα δύο ισότοπα ισχύει: $D_i = k \cdot v_i \cdot f_i$ [2.79]

όπου k παράμετρος που εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και τις συγκεντρώσεις των ατελειών, άρα $k=k_A=k_B$

άρα...



5. ΔΙΑΧΥΣΗ - DIFFUSION



Συντελεστές συσχέτισης (correlation factors)

➤ Isotope effect

$$\frac{\Delta D}{D_B} = \frac{D_B - D_A}{D_B} = \frac{v_B \cdot f_B - v_A \cdot f_A}{v_B \cdot f_B} \quad [2.80]$$

Με $\Delta v = v_B - v_A$ η [2.79] γίνεται:
 $\Delta f = f_B - f_A$

$$\frac{\Delta D}{D_B} = \left(1 + \frac{v_B}{f_B} \frac{\Delta f}{\Delta v} + \frac{\Delta f}{f_A} \right) \cdot \frac{\Delta v}{v_B} = \Omega \cdot \frac{\Delta v}{v_B} \quad [2.81]$$

Και για πολύ μικρές ποσότητες $\Omega = 1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln v}$ [2.82]

Από το isotope effect υπολογίζεται ο f