

ПРОСТОТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРИТЕРИЯ ПРИГОЖИНА ДЛЯ ПРОВЕРКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПРАВДОПОДОБИЯ МОДЕЛЕ

КИСЕЛЕВ И. В., ЗОММЕР М.

Технологический институт Карлсруэ, Институт технологии микроструктур,

Карлсруэ, Германия

ilia.kiselev@kit.edu

Демонстрируется интуитивная понятность применения неравновесно-термодинамического критерия Пригожина-Гленсдорффа. Использование критерия иллюстрируется на примере распределения компонент в полупроводнике (в оксидах металлов) с мигрирующими донорами. До настоящего времени распространенные гипотезы интерпретируют результаты электрических измерений на таких объектах, основываясь на предположении, что дрейф компонент в электрическом поле приводит к неоднородности распределения компонент, которая проявляется в неоднородности распределения проводимости. Используя критерий Пригожина-Гленсдорффа, мы проверяем соответствие таких моделей основным термодинамическим принципам.

В наши дни в прикладных областях науки, стремясь к быстрейшим приложениям исследований, ученые склонны ограничиваться успехами сделанными моделями, все меньше внимания уделяя соотношению выводов этих моделей с основными законами естествознания. К этим последним принадлежат термодинамические критерии, в первую очередь два начала термодинамики. В случае незамкнутых систем в качестве критерия реализуемости параметров системы место принципа возрастания энтропии занимают критерии устойчивости неравновесной термодинамики. Особое место среди них вследствие присущей ему универсальности занимает критерий Пригожина-Гленсдорффа. К сожалению, в практике технических наук этот признак адекватности предлагаемой физической картины находит незаслуженно малое применение не в последнюю очередь вследствие необоснованного представления о его неочевидности и неудобстве в использовании – в отличие от второго начала термодинамики, говорящего о невозможности самопроизвольного возрастания упорядоченности, которое представляется понятным и удобным в применении. В настоящей работе делается непритязательная попытка показать аналогичную интуитивную понятность критерия Пригожина, позволяющую часто и результативно его использовать.

Рассмотрим равновесную систему, содержащую некое однородное вещество. Любое отклонение от пространственной равномерности параметров системы (скажем, в плотности вещества) одновременно может быть рассмотрено как образование структуры, возрастание порядка в системе, то есть понижение энтропии системы. Такое отклонение будет, естественно (и в соответствии с равным образом интуитивно ясным законом диффузии), приводить к возникновению диффузионных потоков, которые в свою очередь приведут к рассасыванию образовавшейся структуры. Естественно, эти потоки одновременно будут производить и добавочную энтропию (диффузионные потоки рассеивают структуры, уменьшают порядок – производят энтропию). Поэтому общее количество энтропии возрастает, и система понятным образом приходит к своему устойчивому состоянию – максимуму энтропии и отсутствию потоков.

Уже в этом процессе можно видеть, что нестабильные состояния инициируют потоки, которые производят энтропию и приводят к минимуму (равному нулю) ее производства путем саморассасывания неоднородностей. Так, неоднородность плотности дает «термодинамическую силу», пропорциональную градиенту концентрации и порождающую диффузионные потоки, которые, в свою очередь, выравнивают неоднородности. Конкретный вид термодинамических сил не играет здесь большой роли, они определяются так, чтобы их произведение на соответствующий поток давало количественно производство энтропии, см., например, [1]. «Диффузионная» сила при этом определяется как $F = -(M/T) \cdot \nabla n/n$, n и T – плотность, или концентрация, и температура, M – некая константа). Понятно, что производство энтропии – скорость рассеивания образований – тем ниже, чем менее выражены структуры, поэтому при движении к равновесию уменьшается и

производство энтропии, в то время как ее общее количество накапливается. Таким образом, мы видим, что *минимум производства энтропии соответствует максимуму самой энтропии* – в рассматриваемом случае замкнутой системы. То есть принцип минимума производства энтропии мог бы быть использован и в замкнутых системах вместо принципа максимума энтропии.

Аналогично, если имеется постоянный диффузионный поток, поддерживаемый разностью концентраций на границах системы, он будет производить энтропию и в стационарном состоянии – энтропия выносится потоком, и нет никакой гарантии, что стационарному состоянию соответствует максимум энтропии в системе. Однако в стационарном состоянии будет реализовываться распределение плотности, обеспечивающее минимум производства энтропии (вернее, минимум «частичного» производства энтропии в пригожинском смысле, изменение которого описывается формулой (1) ниже), а именно: линейное распределение концентрации в одномерном случае. Это так, потому что всякое отклонение от стационарного распределения будет производить дополнительные потоки, вызванные возникшими отклонениями от линейности – изменениями градиентов плотности, положительными и отрицательными. Дополнительные потоки, с одной стороны, дают дополнительное производство энтропии, а с другой – выравнивают возникшие неоднородности-отклонения. Так, на рис. 1 стабильный поток диффузии I поддерживается перепадом концентраций на границах n_2-n_1 . Если вдруг случится возмущение распределения плотности, показанное пунктирной линией, возникнут отклонения от постоянного потока (δI_a и δI_b в некоторых точках a и b на рис.). Эти дополнительные потоки обеспечивают диссипацию возникшей локальной «вмятины» распределения и в то же время производят дополнительную энтропию: первое очевидным образом за счет сходящихся дополнительных потоков δI , последнее иллюстрируется небольшой формализацией ниже. *В этом и есть суть рассматриваемого критерия: если появляется дополнительное производство энтропии, оно появляется как раз за счет дополнительных потоков, которые и будут уничтожать причину этого появления.* Поэтому в устойчивом состоянии («частичное») производство энтропии минимально. Это и есть эволюционный критерий Пригожина-Гленсдорффа.

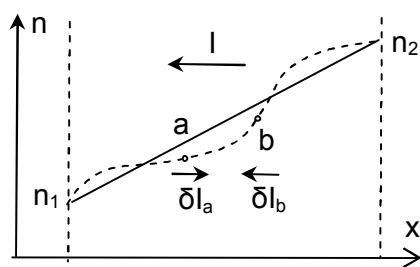


Рис. 1. Иллюстрация критерия устойчивости.

Очевидно, что состояние, изображенное пунктирной линией, неустойчиво. Покажем, как работает критерий на примере этого распределения. Согласно критерию, чтобы проверить стабильность отклоненного состояния, нужно определить, как возврат термодинамических сил от возмущенного (проверяемого) состояния $(F+\delta F)$ & $(I+\delta I)$ к стационарному F (или любому другому) состоянию повлияет на производство энтропии. При этом рассматривается только изменение производства энтропии за счет изменения сил, распределение «отклоненных» потоков при этой оценке рассматривается неизменяемым $(I+\delta I)$ – в этом отличие

критерия Пригожина от критерия полного производства энтропии, в котором варьируются также и потоки. Изменение производства энтропии нужно, естественно, проинтегрировать по всей области изменения координаты x :

$$d_x \Pi = \int [(I + \delta I)F - (I + \delta I)(F + \delta F)] dx = - \int (I + \delta I) \delta F dx = - \int \delta I \cdot \delta F dx < 0. \quad (1)$$

В левой части (1) стоит частичное изменение производства энтропии Π , при переходе к последнему интегралу нужно учесть конкретный вид диффузионной термодинамической силы, приведенный выше, тогда $\int I \delta F dx = I \delta \int F dx = I (M/T) \cdot \delta \int n/ndx = 0$, потому что величина плотности n на границах поддерживается постоянной. Полученное неравенство и означает, что при возврате из возмущенного (пунктирная линия) к невозмущенному (сплошная) распределению плотности «частичное» производство энтропии уменьшается – поэтому, согласно критерию, возмущенное состояние должно вернуться к линейному. При этом и положительные, и отрицательные вариации потоков δI_a and δI_b , которые и уничтожают отклонение, дают положительный вклад в производство энтропии, потому что они, естественно, направлены параллельно вызвавшим их отклонениям диффузионных сил δF .

Разумеется, картина процесса столь ясно диссипативна по причине простоты рассмотренного примера. Хорошо известно, что в других ситуациях как раз состояния с выраженными структурами соответствуют минимуму (частичного) производства энтропии и являются устойчивыми (см. [1]), но в любом случае устойчивое состояние удовлетворяет критерию Пригожина.

Проиллюстрируем высказанный тезис о необходимости термодинамической проверки выдвигаемых гипотез на примере ситуации, сложившейся в области электрических явлений в оксидах металлов, а именно: критерий Пригожина не допускает предложенных на настоящий момент гипотез миграции заряженных доноров (или акцепторов, что не принципиально) в электрическом поле с последующей аккумуляцией их у соответствующего электрода. Для объяснения обнаруживающихся переходных токов и напряжений предлагается (см. [2,3], хотя библиографию можно было бы дать обширную) следующая картина. В массе полупроводника ионизованные (положительно заряженные) доноры дрейфуют под действием поля в направлении катода и накапливаются здесь. Поскольку локальная концентрация электронов проводимости определяется локальной концентрацией доноров, то и их концентрация имеет распределение, восходящее к катоду (на рис.2 E , j_e , j_d – электрическое поле и плотности электронного тока и тока доноров). «Небольшие» отклонения распределений (как на рис.) допускаются – полупроводник может быть слегка поляризован. Проверим такие распределения на устойчивость, используя критерий Пригожина. Общая форма критерия такова (I – термодинамические потоки, L – геометрическая область, K перечисляет все возможные пары сила-поток, k – пары, соответствующие компоненте γ , γ – все участвующие компоненты системы):

$$d_F \Pi = \int_L \sum_K I_K \delta F_K dx = \int_L \sum_{\gamma,k} I_{\gamma,k} \delta F_{\gamma,k} dx \geq 0. \quad (2)$$

Неравенство (2) эквивалентно (1), только записано для многих компонент и сил, вклады которых просто суммируются. Неравенство означает, что только состояния, для которых (частичные) вариации производства энтропии при любых допустимых вариациях термодинамических сил (δF) положительны, могут быть стабильны. Поскольку подавляющая часть энергии переносится электронами проводимости, то существенно для анализа только производство энтропии электронной компонентой. Т.е. и другие модели, характеризующиеся повышением концентрации электронов к катоду, подлежат выводам проводимого рассмотрения. (В формулах ниже T – температура, умноженная на постоянную Больцмана, e – элементарный заряд, A и ω – химическое

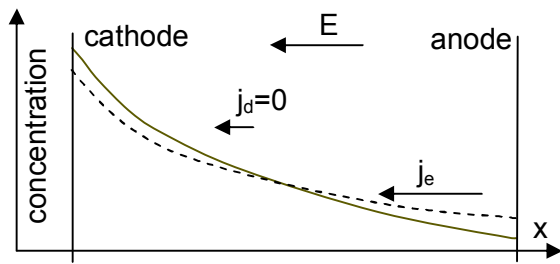


Рис. 2. Распределения концентраций электронов (штриховая линия) и ионизованных доноров (сплошная) по модели миграции вакансий.

средство и скорость реакции ионизации-рекомбинации доноров и электронов, \square – оператор градиента, δ – символ вариации, μ – химические потенциалы компонент, которые в данном случае просто сводятся к электрическому потенциалу и концентрациям – градиенты этих величин и дают термодинамические силы, производящие потоки. Индекс e относится к электронам, d – к донорам.) Распишем суммы в (2) для конкретных пар сила-поток (см., к примеру, [1]):

$$\begin{aligned} d_F P &= \int j_e (Te)^{-1} \delta \nabla \mu_e dx - \int j_d (Te)^{-1} \delta \nabla \mu_d dx \\ &= d_F P_e + d_F P_d + d_F P_\omega \geq 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Предположим, что состояние на рис.2 стабильно, тогда ток доноров равен нулю – коль скоро они не разряжаются на катоде, а накапливаются, а в стационаре накопление завершено $\partial_F P_d = 0$. Далее, третий член в (3) всегда положителен, поэтому мы можем искать возможные нарушения неравенства на подмножестве вариаций ионизационного равновесия, т.е. считая $\omega = 0$. Как и ожидалось, решающая роль остается за электронной компонентой – первым членом в правой части (3). Далее, градиент химического потенциала образовывается градиентами концентрации и электрического потенциала ϕ , что дает дальнейшую конкретизацию: $\square \mu_e = M \square n_e / n_e - e \square \phi$.

Соответственно электронный член в (3) расщепляется на две части, которые мы обозначим $d_F P_{e\Box}$ and $d_F P_{eE}$. Важнейший факт, который теперь определяет устойчивость системы, – это то, что вариации производства энтропии из-за прямого джоулева вклада электрического поля равны нулю, так как приложенное напряжение не варьируется – оно задано в эксперименте, а ток, следуя уравнению неразрывности, постоянен везде в слое:

$$d_F P_{eE} = -j_e T^{-1} \int \delta \nabla \varphi dx = -j_e T^{-1} \delta \int \nabla \varphi dx = -j_e T^{-1} \delta (\varphi_a - \varphi_c) = 0. \quad (4)$$

Если бы разность потенциалов на границах могла бы варьироваться, этот член как наиболее мощный, определял бы устойчивость появляющихся структур.

Отметим вновь фундаментальную особенность критерия (2): варьируются только силы, но не потоки, – таким образом, возможные вариации тока не приводят к предсказанию коллапса проводимости, как это было бы в случае использования другого популярного, но менее общего критерия неравновесной термодинамики – критерия минимума производства энтропии (см. приложение). Итак, оставшаяся часть вариации производства энтропии и определяет устойчивость:

$$d_F P_{e\nabla} = j_e (Te)^{-1} M \cdot \int \delta (\nabla n_e / n_e) dx = -j_e (Te)^{-1} M \cdot \delta (\ln n_{ec} - \ln n_{ea}), \quad (5)$$

n_{ec} и n_{ea} – электронные концентрации в слое у катода и анода соответственно. Вся проблема свелась к анализу простого выражения, из которого видно, что, если концентрация электронов у катода выше, чем у анода, всякое уменьшение этой разницы приводит к отрицательному изменению производства энтропии – такое состояние нестабильно и стремиться будет к снижению разности концентраций, по крайней мере, до однородности распределения электронов.

Сделаем выводы. Имеющиеся в области проводимости оксидов металлов модели описания образования неоднородностей доноров/акцепторов оказываются нереализуемыми. Естественно, при попытке предсказать поведение системы с помощью этих моделей обнаруживается расхождение с результатами экспериментов (например, в [2]) – которое, однако, якобы может быть объяснено допустимой погрешностью. Какие последствия для хода исследований имеет необоснованная удовлетворенность неадекватными моделями? Прежде всего то, что истинная и, вероятно, гораздо более интересная и перспективная причина экспериментальных особенностей поведения тока и напряжения остается необнаруженной.

References

- [1] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley, London, 1971, pp. 110-116.
- [2] T. Sauerwald, D. Skiera, and D. Kohl, *Appl. Phys. A* 87 (2007) 525.
- [3] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, and R.S. Williams, *Nature* 453 (2008) 80.

Приложение. Неприменимость критерия минимума производства энтропии

В противоположность к критерию Пригожина-Гленсдорффа критерий минимума («полного») производства энтропии работает неудовлетворительно в рассматриваемой здесь ситуации, потому что состояние системы далеко от термодинамического равновесия. Покажем это. Аналогично (4) полное производство энтропии может быть записано в виде

$$P_e = - \int j_e T^{-1} \nabla \varphi dx. \quad (\text{П.1})$$

В отличие от (4) и вариации градиента потенциала, и вариации тока должны быть учтены при минимизации производства энтропии. Поэтому любой дрейф и последующая аккумуляция доноров у катода и, как следствие, обеднение донорами и электронами областей у анода, что приводит к повышению сопротивления этих областей, подавляет ток – и, следовательно, уменьшает производство энтропии согласно (П.1). Таким образом, такое обеднение донорами

прианодной области «поощряется» критерием минимума производства энтропии, и критерий предсказывает развитие процесса далее до образования изолирующего слоя у анода, полного подавления тока и нулевого производства энтропии. Причина такого исхода в «релейном» характере регуляции тока в системе – компоненты, которые сами дают только пренебрежимые токи (доноры в рассматриваемом случае), и поэтому чьи токи практически не дают вклада в производство энтропии, тем не менее решающим образом контролируют основной ток электронов проводимости. Очевидно, минимум производства энтропии в такой системе соответствует распределению компонент, которое совершенно препятствует току, что, конечно же, не наблюдается в реальных экспериментах.

Критерий же (2) с «частичной» вариацией производства энтропии оказывается применим и к таким системам релейного типа – в этом случае при минимизации ток не варьируется и преобладающий член (4) обращается в ноль.

SIMPLICITY OF PRIGOGINE CRITERION USAGE TO PROVE THERMODYNAMIC PLAUSIBILITY OF MODELS.

I. Kiselev, M. Sommer

Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Microstructure Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D- 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, ilia.kiselev@kit.edu

Intuitive clearness of application of the non-equilibrium thermodynamic Prigogine-Glansdorff criterion is demonstrated. The usage of the criterion is illustrated here on the instance of species distributions in semiconductors (in particular metal oxides) with migrating donors. Common hypotheses used to interpret results of electrical measurements on such objects are often based on suggestion of species drift in electric fields: therewith inhomogeneity of the species distributions and conductivity are often supposed to be induced.