

Difusão em sólidos

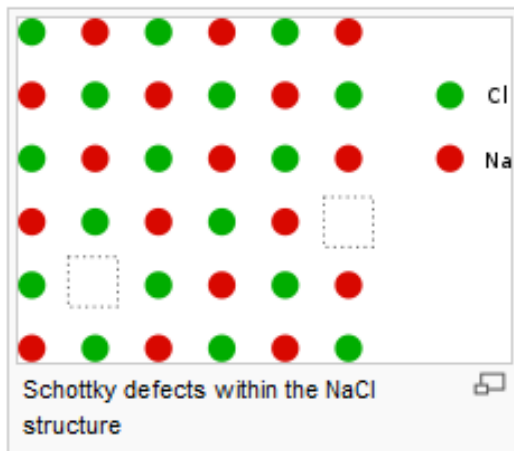
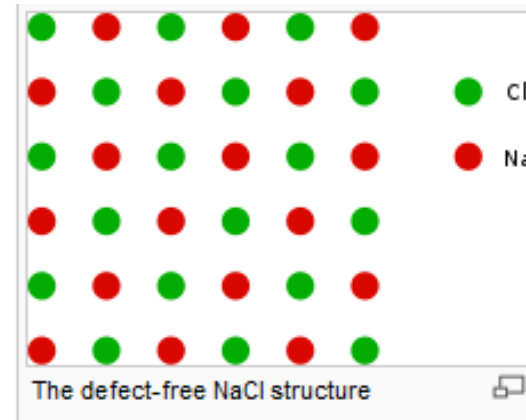
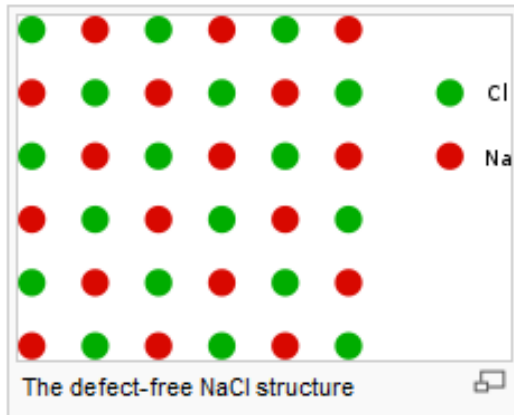
Defeitos Pontuais em Cristais

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

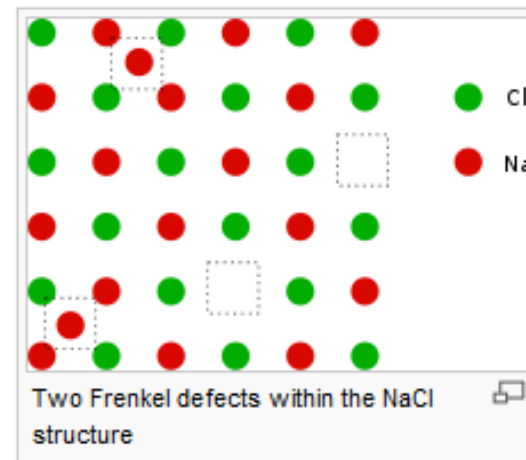
Introdução

- Frenkel em 1926 -> introduziu o conceito de defeitos
- Schottky em 1930 -> defeitos em compostos binários
- Importante para difusão em Cristais
 - Habilidade de movimentar-se (veículo de difusão)
 - Presentes em equilíbrio térmico
- Vamos tratar defeitos relevantes para difusão

Introdução



Shottcky

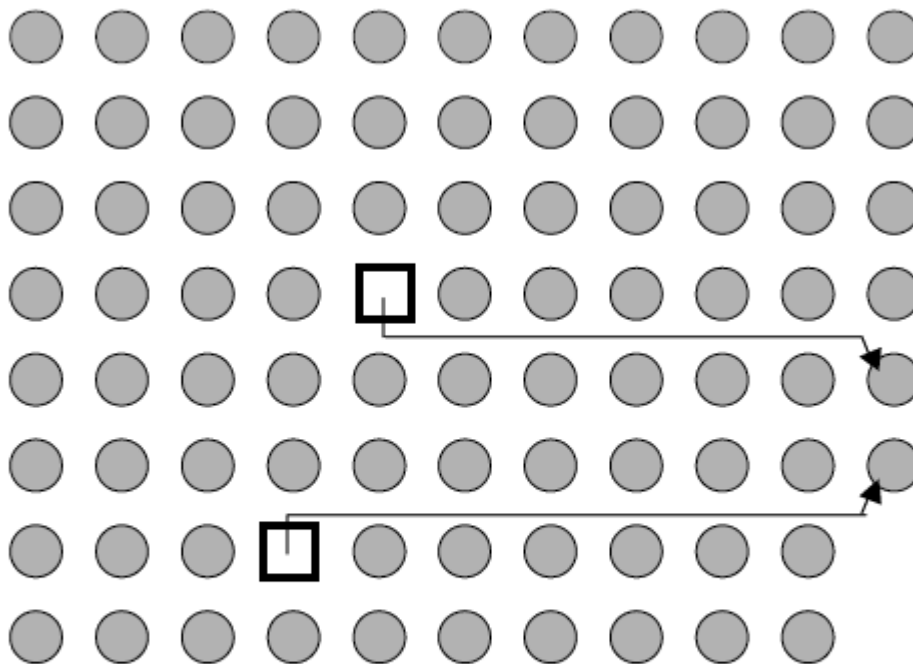


Frenkel

Em metais a carga é equilibrada pelos elétrons de condução (blindagem)

Metais Puros

- Vacâncias



● Matrix atoms (N) □ Vacancies (n)

Da termodinâmica estatística
(desconsiderando interação entre vacâncias)

Nº de átomos

$$N' = N + n_1 V$$

Posições na rede

Nº de vacâncias

Vacâncias existem pois reduzem a energia livre de Gibbs do sistema

Energia livre total

Energia livre de formação

$$G(p, T) = G^0(p, T) + \Delta G$$

Cristal perfeito

Metais Puros

Entropia da configuração
(razão da existência das vacâncias)

$$\Delta G = n_{1V} G_{1V}^F - T S_{\text{conf}}$$

Energia livre de formação de uma vacância

Entropia de formação

$$G_{1V}^F = H_{1V}^F - T S_{1V}^F$$

Entalpia de formação

Número possível de
distribuição de n
vacâncias em N'
Posições de rede

$$S_{\text{conf}} = k_B \ln W_{1V}$$

$$W_{1V} = \frac{N'!}{n_{1V}! N!}$$

Da análise combinatória

Metais Puros

Aproximação de Stirling

$$\underbrace{W_{1V} = \frac{N'!}{n_{1V}!N!}}_{\ln x! \approx x \ln x}$$

$$\ln W_{1V} \approx (N + n_{1V}) \ln(N + n_{1V}) - n_{1V} \ln n_{1V} - N \ln N$$

Imposição termodinâmica
para o equilíbrio

$$\Delta G \Rightarrow \text{Min} \quad \partial \Delta G / \partial n_{1V} = 0$$

$$y = \ln u \Rightarrow y' = \frac{1}{u} u'$$

$$\Delta G = n_{1V} G_{1V}^F - T S_{\text{conf}} \quad G_{1V}^F = H_{1V}^F - T S_{1V}^F$$

$$S_{\text{conf}} = k_B \ln W_{1V}$$

$$H_{1V}^F - T S_{1V}^F + k_B T \ln \frac{n_{1V}^{eq}}{N + n_{1V}^{eq}} = 0$$

Metais Puros

Introduzindo a concentração de vacâncias

$$C_{1V} \equiv \frac{n_{1V}}{N + n_{1V}}$$

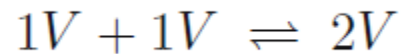
$$H_{1V}^F - TS_{1V}^F + k_B T \ln \frac{n_{1V}^{eq}}{N + n_{1V}^{eq}} = 0$$

$$C_{1V}^{eq} = \exp \left(-\frac{G_{1V}^F}{k_B T} \right) = \exp \left(\frac{S_{1V}^F}{k_B} \right) \exp \left(-\frac{H_{1V}^F}{k_B T} \right)$$

$$H_{1V}^F = -k_B \frac{\partial \ln C_{1V}^{eq}}{\partial (1/T)}$$

Metais Puros

Divacâncias



$$(C_{1V})^2 = \frac{Z}{2} (C_{1V}^{eq})^2$$

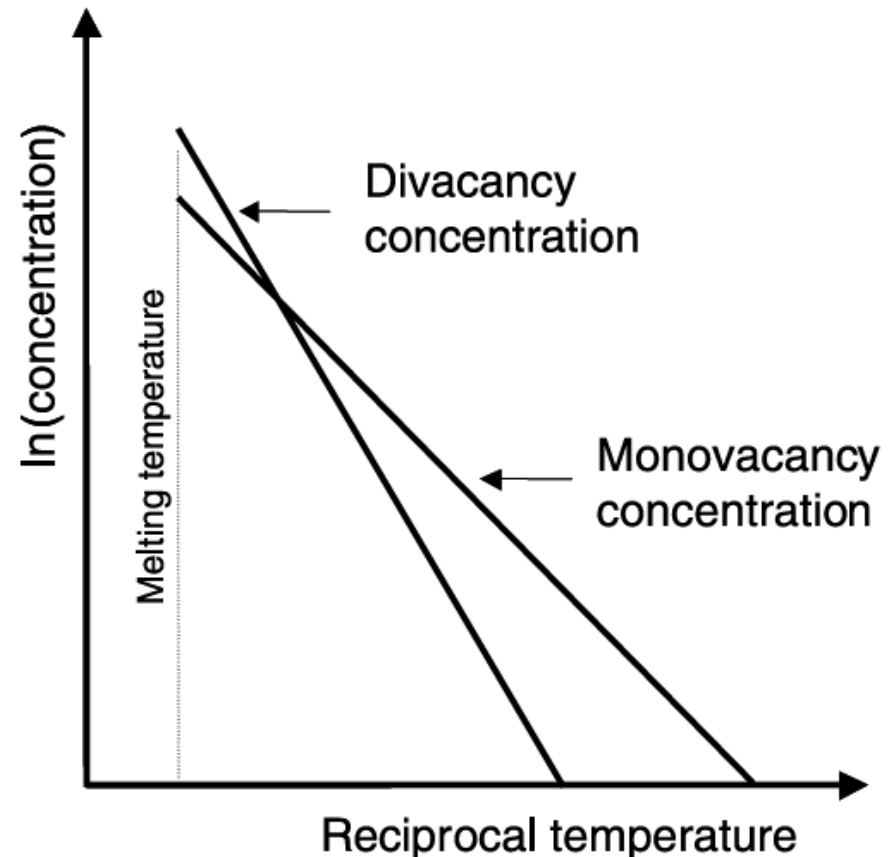
Ganho de energia livre (menor numero de ligações a ser quebradas)

$$G_{2V}^B = H_{2V}^B - T S_{2V}^B$$

$$C_{2V}^{eq} = \frac{Z}{2} \exp\left(\frac{G_{2V}^B}{k_B T}\right) (C_{1V}^{eq})^2$$

$$C_V^{eq} = C_{1V}^{eq} + 2C_{2V}^{eq}$$

$$\cong 10^{-4} \quad (T_f)$$



Arrhenius diagram

Aglomerado de mais de 2 vacâncias é geralmente desprezível

Metais Puros

- Determinação das propriedades das vacâncias
- Dilatometria diferencial

– Concentração de vacâncias

$$V_0 = N\Omega_0$$

$V(T)$ Volume total

$\Omega(T)$ Volume por átomo

$$\Delta V \equiv V(T) - V_0 = (N + n)\Omega(T) - N\Omega_0 = N\Delta\Omega + n\Omega(T)$$

$$\Delta\Omega \equiv \Omega(T) - \Omega_0$$

Numero de novos sítios

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} + \frac{n}{N} \frac{\Omega(T)}{\Omega_0}$$

Criação de defeitos

Expansão da rede

Metais Puros

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta \Omega}{\Omega_0} + \frac{n}{N} \frac{\Omega(T)}{\Omega_0}$$

$$n = n_V - n_I$$

$$C_V^{eq} - C_I^{eq} = \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{\Delta \Omega}{\Omega_0} \quad \frac{\Omega(T)}{\Omega_0} \quad \text{Efeito omitido } (\sim 1)$$

Para metais, auto intersticiais podem ser considerados “zero”

$$C_V^{eq} = \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{\Delta \Omega}{\Omega_0}$$

$$C_V^{eq} = 3 \left(\frac{\Delta l}{l_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right) \quad \text{Dilatometria + DRX}$$

Metais Puros

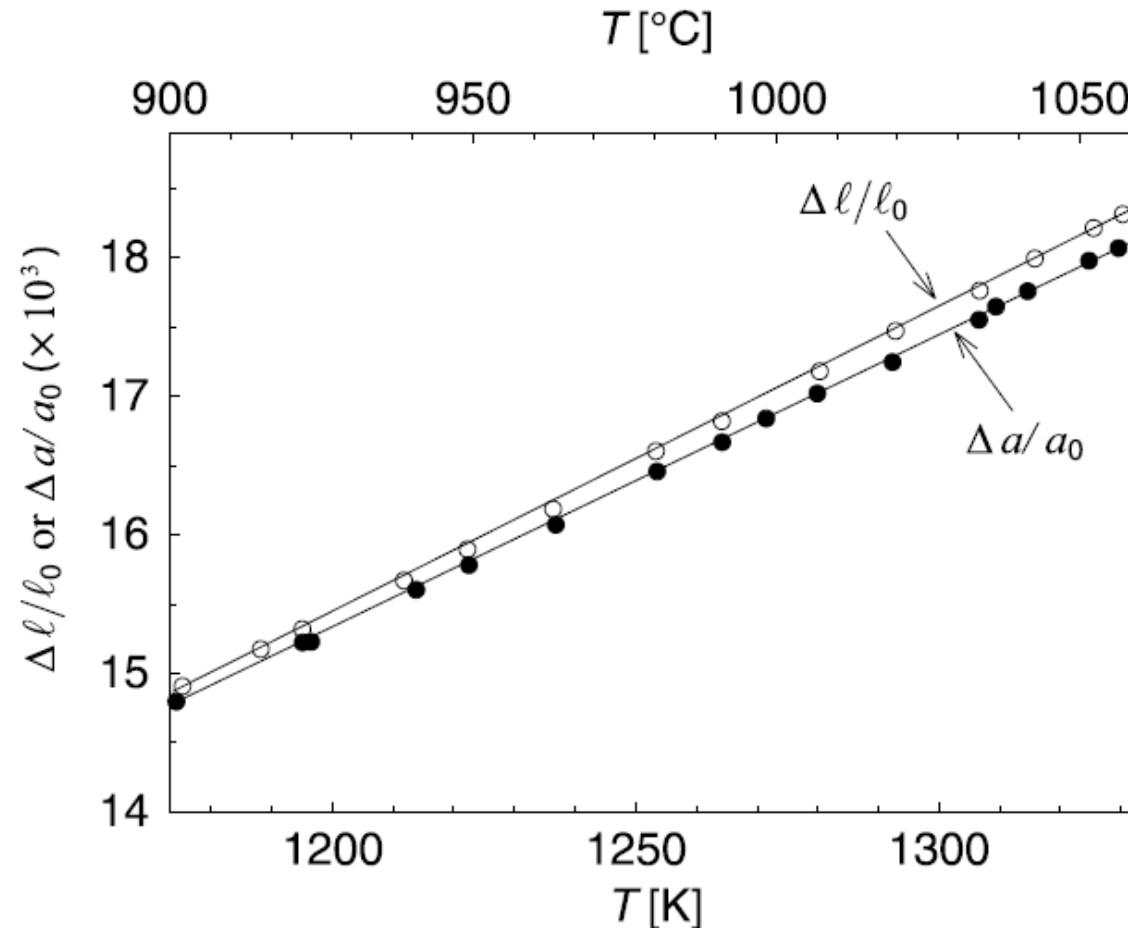
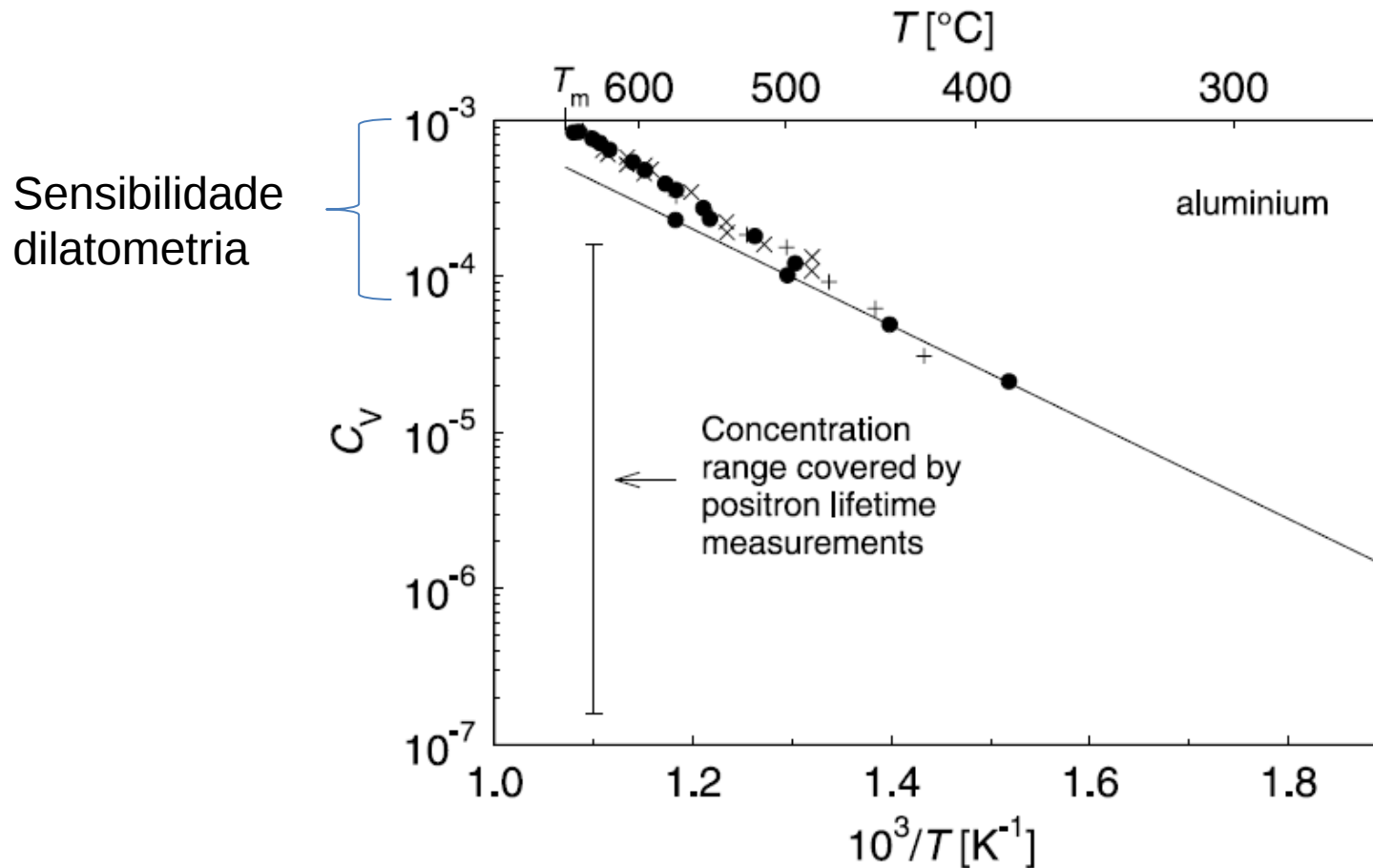


Fig. 5.3. Length and lattice parameter change *versus* temperature for Au according to SIMMONS AND BALLUFFI [23]

Metais Puros



Próximo do ponto de fusão o número de sítios relacionados a divacâncias é de aproximadamente 50%

Metais Puros

- Outros métodos:

- Resfriamento rápido

- Medida de resistividade

$$\Delta\rho \equiv \rho_Q - \rho_0 = \rho_V C_V^{eq}(T_Q)$$

- Microscopia eletrônica de Transmissão

- Medida de aglomerados de vacâncias

- Aniquilação de pósitrons (entalpia de formação)

- Vacâncias aumentam o tempo de vida (menor densidade de elétrons)

$$e^+ + e \rightarrow 2\gamma \qquad \bar{\tau} = \tau_f \frac{1 + \tau_t \sigma C_{1V}}{1 + \tau_f \sigma C_{1V}}$$

Metais Puros

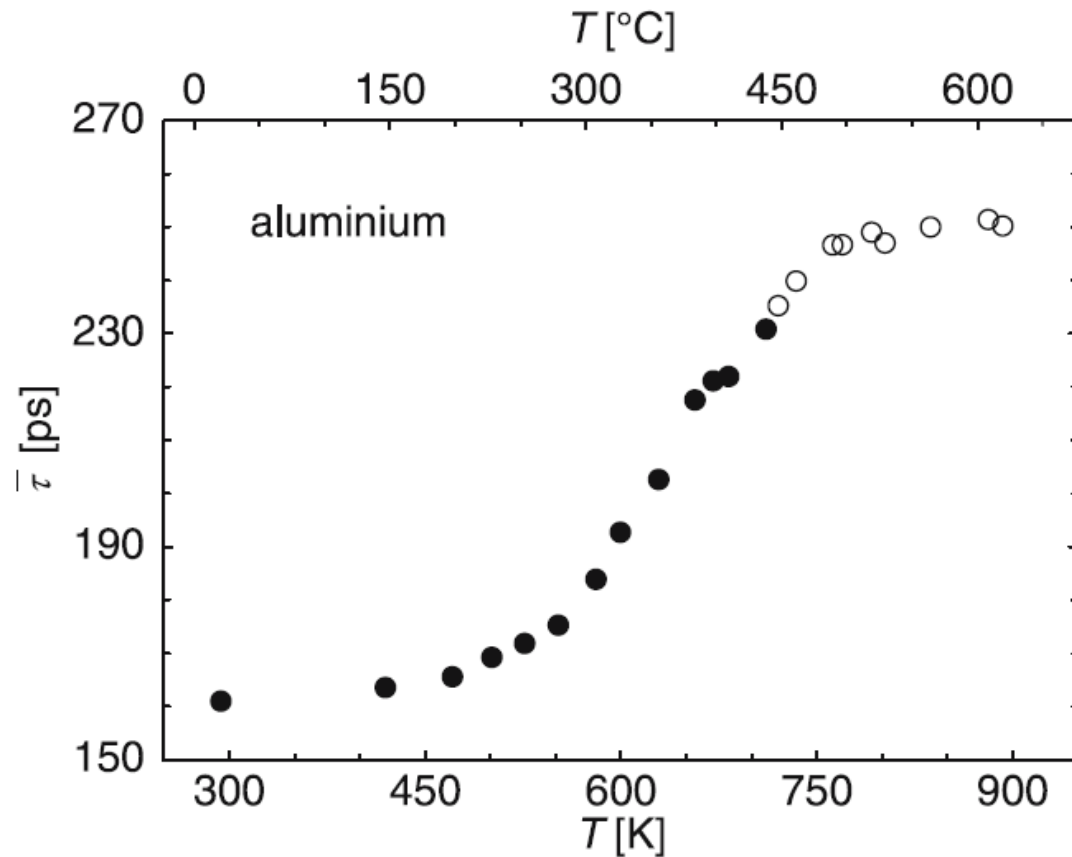


Fig. 5.5. Mean lifetime of positrons in Al according to SCHAEFER ET AL. [28]

Metais Puros

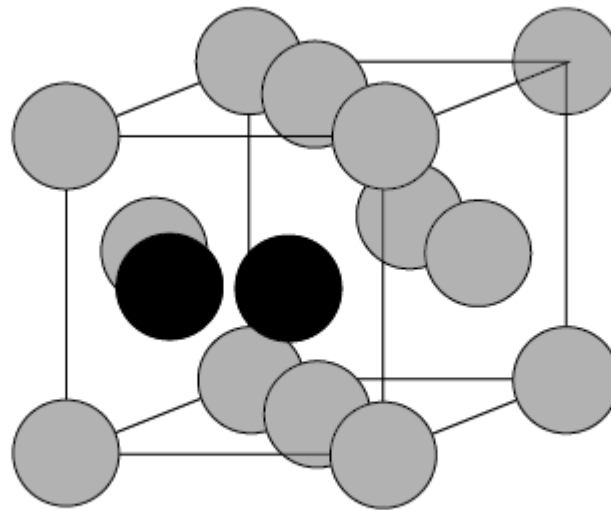
Table 5.1. Monovacancy properties of some metals. C_{1V}^{eq} is given in site fractions

Metal	H_{1V}^F/eV	S_{1V}^F/k_B	C_{1V}^{eq} at T_m	Method(s)
Al	0.66	0.6	9.4×10^{-4}	DD + PAS
Cu	1.17	1.5	2×10^{-4}	DD + PAS
Au	0.94	1.1	7.2×10^{-4}	DD
Ag	1.09	—	1.7×10^{-4}	DD
Pb	0.49	0.7	1.7×10^{-4}	DD
Pt	1.49	1.3	—	RQ
Ni	1.7	—	—	PAS
Mo	3.0	—	—	PAS
W	4.0	2.3	1×10^{-4}	RQ + TEM

Metais Puros

- Auto-intersticiais

$$C_I^{eq} = g_I \exp \left(-\frac{G_I^F}{k_B T} \right) = g_I \exp \left(\frac{S_I^F}{k_B} \right) \exp \left(-\frac{H_I^F}{k_B T} \right)$$



$$H_I^F \approx (2 \text{ to } 3) \times H_{1V}^F$$

$$C_V^{eq} \gg \gg C_I^{eq}$$

Fig. 5.6. Dumbbell configuration of a self-interstitial in an fcc lattice

Importante no caso de radiação energética e alguns sólidos iônicos

Ligas Binárias Substitucionais

- Vacâncias em ligas diluídas

Vacância entre átomos do solvente

Par soluto-vacância

$$G_{1V}^F(A) \neq G_{1V}^F(B)$$

$$G_{1V}^F(A) > G_{1V}^F(B) \quad \text{Atrativo}$$

$$G_{1V}^F(A) < G_{1V}^F(B) \quad \text{Repulsivo}$$

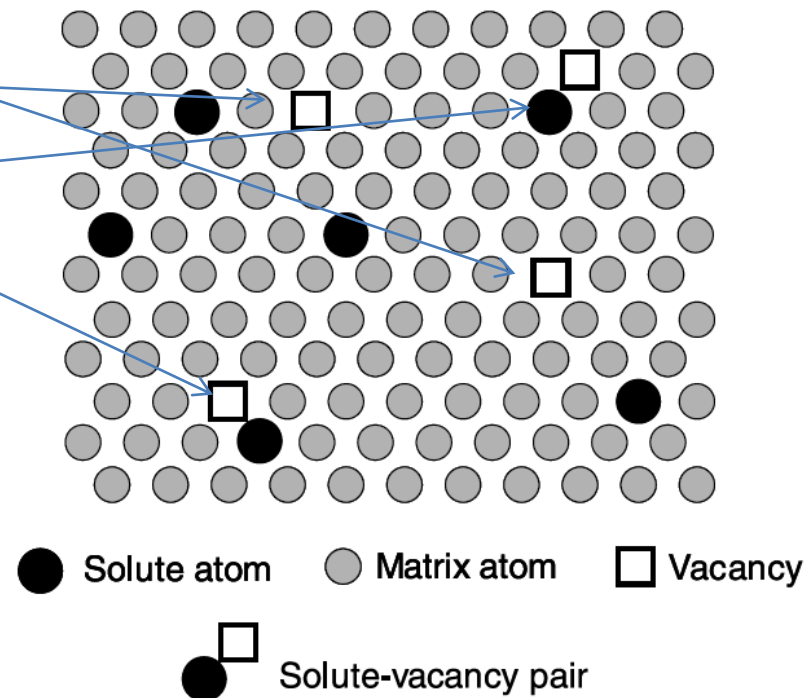


Fig. 5.7. Vacancies in a dilute substitutional alloy

$$C_V^{eq}(C_B) = (1 - ZC_B) \exp \left[-\frac{G_{1V}^F(A)}{k_B T} \right] + ZC_B \exp \left[-\frac{G_{1V}^F(B)}{k_B T} \right]$$

Ligas Binárias Substitucionais

$$C_V^{eq}(C_B) = (1 - ZC_B) \exp \left[-\frac{G_{1V}^F(A)}{k_B T} \right] + ZC_B \exp \left[-\frac{G_{1V}^F(B)}{k_B T} \right]$$

Solução aceitável para $C_B < 0.01$

Energia de interação

$$G^B \equiv G_{1V}^F(A) - G_{1V}^F(B)$$

Termo para solvente puro

$$C_V^{eq} = \exp \left(-\frac{G_{1V}^F(A)}{k_B T} \right) \left[1 - ZC_B + ZC_B \exp \left(\frac{G^B}{k_B T} \right) \right]$$

$$p = C_{1V}^{eq} \exp \left(\frac{G^B}{k_B T} \right)$$

Probabilidade da vacância
estar na vizinhança do soluto

Ligas Binárias Substitucionais

- Vacâncias em ligas concentradas ($C_B > 0.01$)
 - Interação entre átomos associados
 - Interação entre átomos associados e vacâncias
 - Modelos robustos indisponíveis
 - Aproximação:

$$C_V^{eq}(C_B) = \sum_{i=0}^Z \binom{Z}{i} C_A^{Z-i} C_B^i \exp\left(-\frac{G_i}{k_B T}\right)$$

$$\left. \begin{array}{ll} i = 0 & i = 1 \\ G_0 \equiv G_{1V}^F(A) & G_i = G_{1V}^F(B) \end{array} \right\} \text{Aproximação para ligas diluídas}$$

Compostos Iônicos

- Frenkel

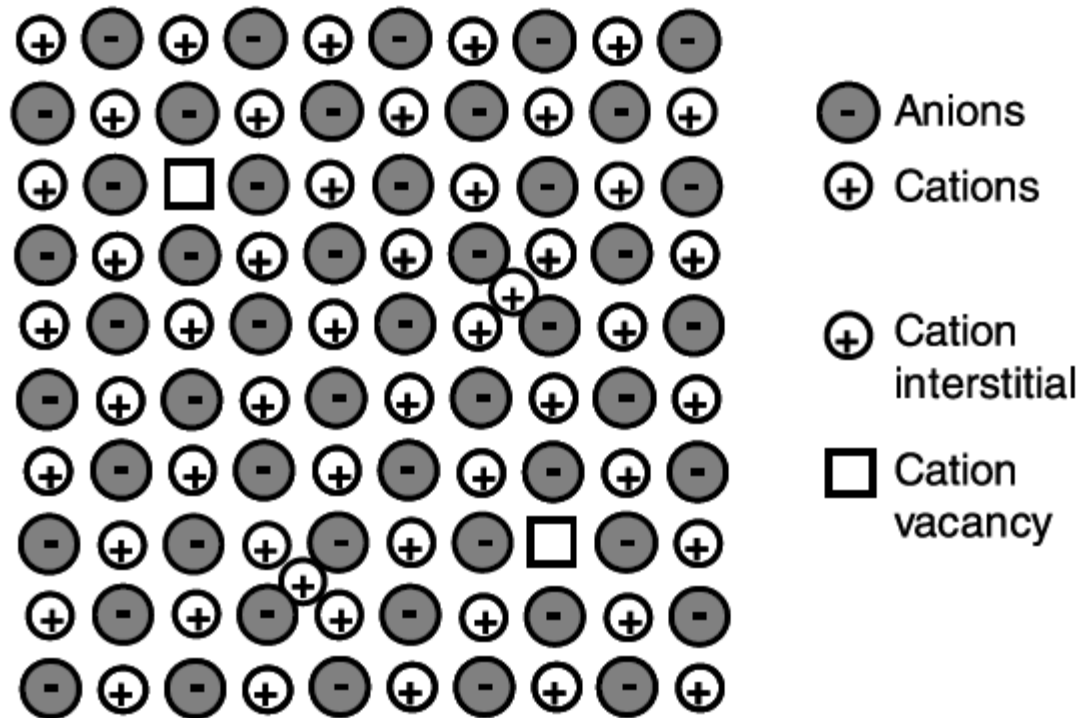


Fig. 5.8. Frenkel disorder in the cation sublattice of a CA ionic crystal

Compostos Iônicos

- Frenkel



$$C_{V_C}^{eq} C_{I_C}^{eq} = \exp\left(\frac{S_{FP}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_{FP}}{k_B T}\right) \equiv K_{FP} \quad \text{Produto de Frenkel}$$

$$H_{FP} = H_{V_C}^F + H_{I_C}^F \quad \text{and} \quad S_{FP} = S_{V_C}^F + S_{I_C}^F$$

$$C_{V_C}^{eq} = C_{I_C}^{eq} = \exp\left(\frac{S_{FP}}{2k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_{FP}}{2k_B T}\right)$$

Compostos Iônicos

- Schottky

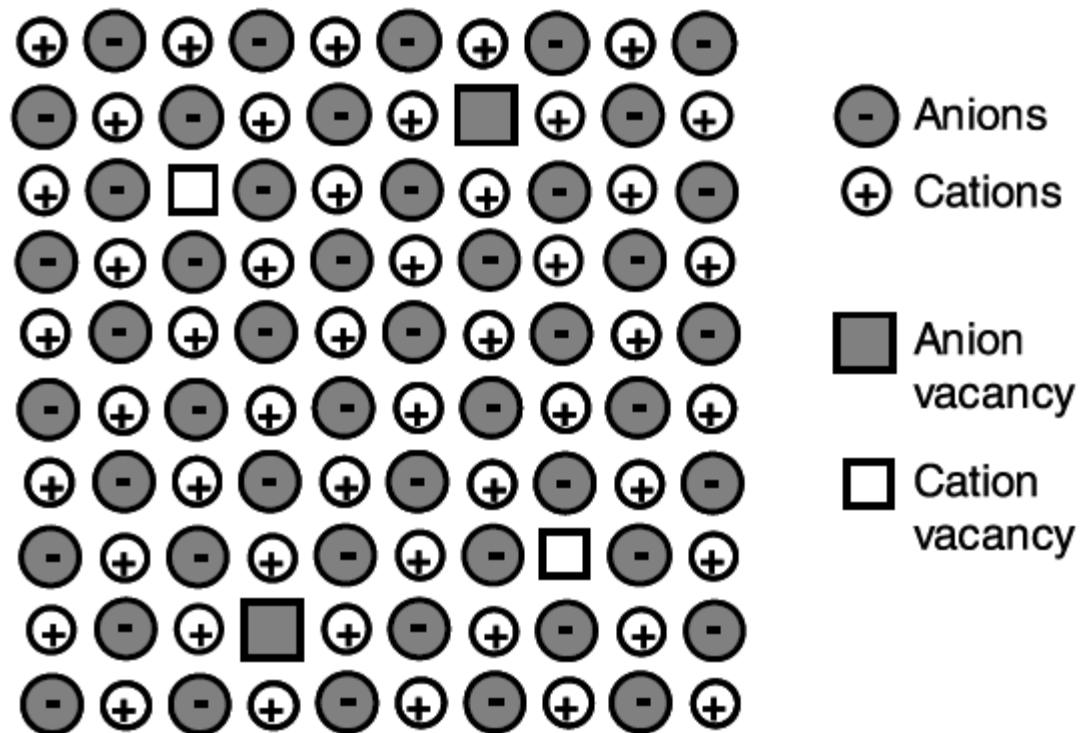
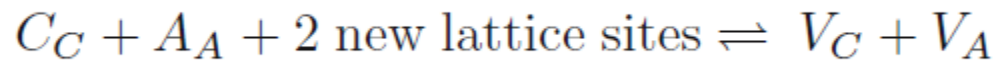


Fig. 5.9. Schottky disorder in an CA ionic crystal

Compostos Iônicos

- Schottky



$$C_{V_C}^{eq} C_{V_A}^{eq} = \exp\left(\frac{S_{SP}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_{SP}}{k_B T}\right) \equiv K_{SP} \quad \text{Produto de Schottky}$$

$$C_{V_C}^{eq} = C_{V_A}^{eq} = \exp\left(\frac{S_{SP}}{2k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_{SP}}{2k_B T}\right)$$

$$H_{SP} = H_{V_C}^F + H_{V_A}^F \quad \text{and} \quad S_{SP} = S_{V_C}^F + S_{V_A}^F$$

Compostos Iônicos

Table 5.2. Formation enthalpies of Schottky- and Frenkel pairs of ionic crystals

Ionic compound	$(H_{\text{SP}} \text{ or } H_{\text{FP}})/\text{eV}$	$(S_{\text{SP}} \text{ or } S_{\text{FP}})/k_{\text{B}}$	Type of disorder
NaCl	2.44	9.8	Schottky
KCl	2.54	7.6	Schottky
NaI	2.00	7.6	Schottky
KBr	2.53	10.3	Schottky
LiF	2.68		Schottky
LiCl	2.12		Schottky
LiBr	1.80		Schottky
LiI	1.34		Schottky
AgCl	1.45–1.55	5.4–12.2	Frenkel
AgBr	1.13–1.28	6.6–12.2	Frenkel

Intermetálicos

- Diversidade de estruturas
- Ordenados
- População de defeitos complexa
- Estrutura diferente do sólidos iônicos
- Duas sub-redes

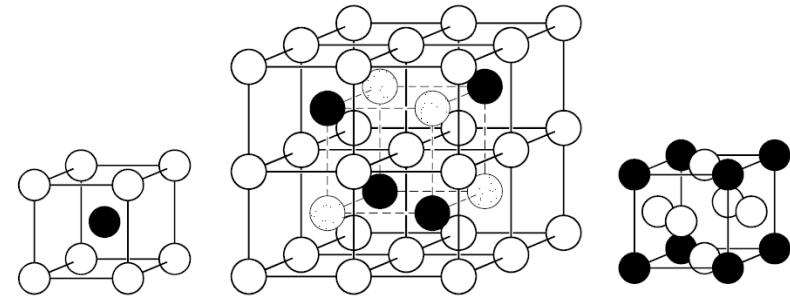
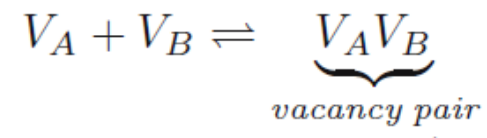
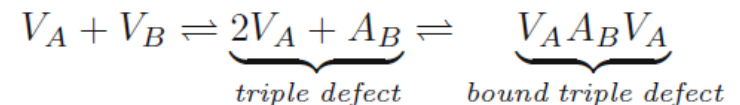


Fig. 20.1. Ideally ordered structures of some cubic intermetallics: B2 (*left*), D0₃ (*middle*), L1₂ (*right*)

Table 5.3. Elements of disorder in intermetallic compounds

A_A	=	A atom on A sublattice
B_B	=	B atom on B sublattice
V_A	=	vacancy on A sublattice
V_B	=	vacancy on B sublattice
B_A	=	B antisite on A sublattice
A_B	=	A antisite on B sublattice



Semicondutores

- Covalente

$$C_X^{eq} = C_{X^0}^{eq} + C_{X^{1+}}^{eq} + C_{X^{1-}}^{eq} + C_{X^{2+}}^{eq} + C_{X^{2-}}^{eq} + \dots$$

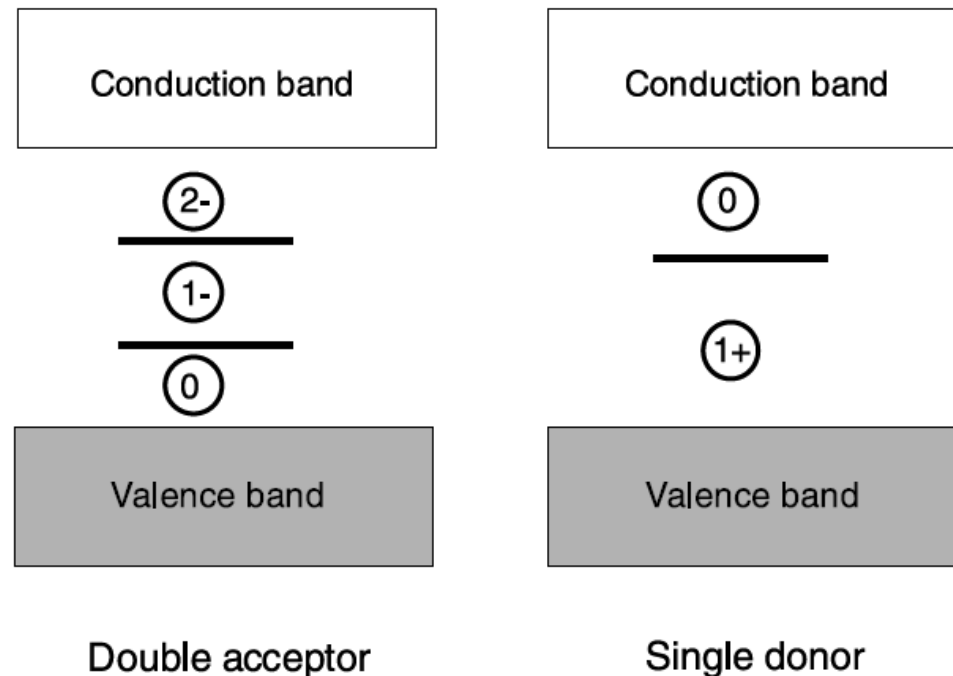


Fig. 5.10. Electronic structure of semiconductors, with a defect with double acceptor character (*left*) and donor character (*right*)

Semicondutores

- Covalente

$$C_X^{eq} = C_{X^0}^{eq} + C_{X^{1+}}^{eq} + C_{X^{1-}}^{eq} + C_{X^{2+}}^{eq} + C_{X^{2-}}^{eq} + \dots$$

$$np = n_i^2$$

$$C_X^{eq} = C_{X^0}^{eq} + C_{X^{1+}}^{eq}(n_i) \frac{n_i}{n} + C_{X^{1-}}^{eq}(n_i) \frac{n}{n_i} + C_{X^{2+}}^{eq}(n_i) \left(\frac{n_i}{n}\right)^2 + C_{X^{2-}}^{eq}(n_i) \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 + \dots,$$

$$n_i = \sqrt{N_{\text{eff}}^c N_{\text{eff}}^v} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad \frac{C_{X^{1-}}^{eq}}{C_{X^0}^{eq}} = \frac{1}{g_{X^{1-}}} \exp\left(\frac{E_f - E_{X^{1-}}}{k_B T}\right),$$

$$\frac{C_{X^{2-}}^{eq}}{C_{X^0}^{eq}} = \frac{1}{g_{X^{2-}}} \exp\left(\frac{2E_f - E_{X^{2-}} - E_{X^{1-}}}{k_B T}\right)$$