

A RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE DEFEITOS E A TEMPERATURA EM UMA REDE CRISTALINA.

Antonio Tallarico Vicente ADORNO*
Mário CILENSE*
Waldir GARLIPP**

RESUMO: Buscou-se estabelecer, com base nos princípios termodinâmicos fundamentais, a relação entre a concentração de defeitos e a temperatura em um cristal; no caso de vacâncias, foi obtida a equação que relaciona a variação na resistividade com a temperatura de têmpera.

UNITERMOS: Defeitos pontuais; vacâncias; concentração de defeitos.

INTRODUÇÃO

Quando a pressão sobre um sistema físico é a atmosférica ou qualquer valor pequeno o suficiente para que não influencie nas propriedades do mesmo, o termo PdV torna-se desprezível se comparado com dE e TdS e pode-se escrever:

$$dF = d(E-TS) = dG \quad (1)$$

ou seja, as energias livres de Helmholtz e de Gibbs se identificam.

Da definição de entalpia,

$$H = E + PV \quad (2)$$

vem:

$$dH = dE + PdV + VdP$$

e, se a pressão é baixa,

$$dH = dE \rightarrow dF = d(E-TS) = d(H-TS) = dG \quad (3)$$

A entropia S, do sistema considerado, é dada por:

$$S = S_t + S_c \quad (4)$$

onde S_t = entropia térmica e S_c = entropia configuracional.

A entropia térmica ou vibracional, S_t , é determinada pelo número de modos diferentes W_t nos quais a energia vibracional total de um cristal pode ser distribuída entre os modos vibracionais possíveis, e é dada pela relação de Boltzmann:

$$S_t = k \ln W_t \quad (5)$$

Considerando-se o modelo do sólido de Einstein, W_t indica o número de modos diferentes nos quais a energia de vibração pode ser distribuída pelos $3N$ osciladores harmônicos, que representam o sólido contendo N átomos. Quando ν_E é a frequência de Einstein ($h\nu_E = k\theta_E$) e $h\nu_E \ll kT$, tem-se

$$S_t = 3NK \left[1 + \ln(KT/h\nu_E) \right] \quad (6)$$

onde o fator 3 surge dos três graus de liberdade vibracional.

* Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14.800 - Araraquara - SP.

** Departamento de Materiais da Escola de Engenharia - USP - Campus de São Carlos.

A entropia configuracional ou de mistura, S_c , não tem relação com a distribuição de energia; ela é determinada somente pelo número de modos W_c no qual os átomos podem ser rearranjados nos lugares disponíveis da rede.

Tomando-se uma rede com Na átomos do tipo A e Nb átomos do tipo B e admitindo-se que todos os lugares dessa rede sejam equivalentes, ou que uma dada posição possa ser ocupada tanto por A como por B, vem:

$$W_c = \frac{(Na + Nb)!}{Na! Nb!} \quad (7) \quad W = \frac{N(N-1)(N-2) \dots (N-N+1)}{n!}$$

que representa o número de arranjos diferentes de Na átomos de A e Nb átomos de B em relação ao total de (Na + Nb) pontos da rede. S_c é dada então pela relação de Boltzmann,

$$S_c = K \ln \frac{(Na + Nb)!}{Na! Nb!}$$

Para um cristal contendo átomos idênticos e na ausência de quaisquer defeitos de rede, $W_c = 1$ e $S_c = 0$, porque existe apenas um arranjo possível dos átomos.

DEFEITOS EM EQUILÍBRIO

Em um cristal com N posições disponíveis, no qual tenham sido criados n defeitos, a variação da energia livre desse cristal, devido à presença dos defeitos, será:

$$\Delta F_f = n\Delta E_f - T\Delta S \quad (8)$$

onde ΔE_f é a quantidade em que varia a energia interna quando os defeitos são introduzidos e é chamada energia de formação; ΔS é a variação na entropia total associada com a introdução de n defeitos.

Para calcular ΔS , considere-se o seguinte: para um defeito, existem N posições disponíveis e portanto N configura-

ções possíveis nesse estado do sistema. Para n defeitos, existem N configurações possíveis para o primeiro, (n-1) para o segundo, (n-2) para o terceiro e assim por diante, até (N-n+1) para o n-ésimo defeito. Mas elas não podem ser todas contadas como configurações genuinamente diferentes, porque os defeitos são indistinguíveis uns dos outros e o número acima leva em conta as n! maneiras de distribuir n defeitos entre N posições escolhidas de uma configuração particular. Portanto, o número de configurações diferentes é:

$$W = \frac{N(N-1)(N-2) \dots (N-N+1)}{n!}$$

Multiplicando o numerador e o denominador por (N-n)! e rearranjando, vem:

$$W = \frac{N!}{(N-n)! n!} \quad (9)$$

A relação de Boltzmann fornece então:

$$S_c = K \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

Aplicando a aproximação de Stirling para o logaritmo do fatorial de um número grande, $\ln x! \approx x \ln x - x$, vem que

$$\ln \frac{N!}{(N-n)! n!} \approx \frac{N \ln N - (N-n) - n \ln n}{n}$$

Então

$$\Delta S_c = K \left[N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n \right] \quad (10)$$

Além desta contribuição a S é preciso levar em conta a alteração da desordem vibracional, ou entropia devida à presença de defeitos. Como já foi dito, no modelo de Einstein de vibração da rede os átomos são representados por 3N osciladores lineares independentes e a entropia associada aos N átomos é dada pela equação (6). Para Z átomos na vizinhança de um defeito, o modelo de Einstein leva a

3nZ osciladores de frequência $\nu(\nu < \nu_E)$ por que as forças restauradoras são reduzidas especialmente ao longo da linha que une o átomo ao defeito.¹

$$\Delta S_t = 3nZk \ln (\nu_E/\nu)$$

A entropia térmica do cristal imperfeito é, então, em analogia com a equação (6),

$$S_{ti} = 3nZK \left[1 + \frac{1n (kT/h\nu)}{(3n - 3nZ) k \left[1 + \frac{1n(kT/h\nu)}{kT} \right]} \right] \quad \text{ou,}$$

$$\Delta S = \Delta S_t + \Delta S_c$$

A variação total da entropia será então, de (4),

$$\Delta S = nk \ln(\nu_E/\nu)^{3Z} + k \left[N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n \right] \quad (13)$$

A expressão da energia livre, dada pela equação (8), fica então,

$$\Delta F_f = n\Delta E_f - T\Delta S = n\Delta E_f - kT \left[N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n + n \ln (\nu_E/\nu)^{3Z} \right] \quad (14)$$

No equilíbrio, $\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right) = 0$, o que fornece

$$E_f - kT \left[\ln \frac{(N-n)}{n} + \ln (\nu_E/\nu)^{3Z} \right] = 0$$

Então,

$$\frac{\Delta E_f}{kT} = \ln \left(\frac{N-n}{n} \right) + \ln (\nu_E/\nu)^{3Z} = \ln \left[\left(\frac{N-n}{n} \right) (\nu_E/\nu)^{3Z} \right]$$

Portanto, $\left(\frac{N-n}{n} \right) (\nu_E/\nu)^{3Z} = e^{\Delta E_f/kT}$

Admitindo-se que $N \gg n$,

$$\frac{N}{n} \left(\frac{\nu E}{\nu} \right) 3Z = e^{\Delta E_f / kT}$$

ou

$$\left(\frac{\nu E}{\nu} \right) 3Z e^{-\Delta E_f / kT} = \frac{n}{N}$$

Chamando $\frac{n}{N}$ de C , a concentração de defeitos na rede, vem:

$$C = \left(\frac{\nu E}{\nu} \right) 3Z e^{-\Delta E_f / kT} \quad (15)$$

Portanto, os defeitos são estáveis no cristal a qualquer temperatura acima do zero absoluto, e sua concentração varia exponencialmente com a temperatura.

Pode-se escrever a equação que dá a concentração de defeitos na rede de uma forma um pouco diferente da equação (15), introduzindo-se a entropia de formação ΔS_f , que se refere apenas à mudança da entropia devida a efeitos nas frequências vibracionais. Colocando então ΔS_f no lugar do $3Zk \ln(\nu E/\nu)$, vem:

$$C = \exp \left(\frac{\Delta S_f}{k} \right) \exp \left(\frac{\Delta E_f}{kT} \right) \quad (16)$$

que é uma forma um pouco mais geral, uma vez que não são feitas quaisquer hipóteses em relação ao modelo vibracional. O fator $\exp(\Delta S_f/k)$, facilmente identificável com $(\nu E/\nu) 3Z$, é comumente chamado de fator de entropia².

No equilíbrio e à pressão atmosférica, $\Delta E = \Delta H$ e $\Delta F = \Delta G$; então

$$C = \exp \left(\frac{\Delta S_f}{k} \right) \exp \left(\frac{-\Delta H_f}{kT} \right) = \exp \left(\frac{-\Delta G_f}{kT} \right) \quad (17)$$

ΔH e ΔS são em geral, independentes da temperatura³ e tem-se então, para a concentração, um fator independente da temperatura, $\exp \left(\frac{\Delta S_f}{k} \right)$ e um fator de-

pendente da temperatura, $\exp \left(\frac{-\Delta H_f}{kT} \right)$.

Como a entropia de formação depende apenas das frequências da rede antes e depois da formação do defeito⁵, ela pode ser representada por um termo exponencial multiplicativo simples, independente da temperatura. A equação (16) é então comumente escrita na forma:

$$C = A_1 \exp \left(\frac{-\Delta E_f}{kT} \right) \quad (18)$$

onde A_1 é um fator pré-exponencial que contém todos os termos de entropia diferentes daqueles da entropia configuracional, previamente considerados.

VACÂNCIAS E INTERSTICIAIS

Em um cristal as concentrações no equilíbrio de vacâncias e intersticiais não estão necessariamente relacionadas e, portanto, essas concentrações podem ser consideradas independentes.

Para esses tipos fundamentais de defeitos são válidas as mesmas relações de concentração, ou seja:

$$\frac{n_V}{N_V} = X_V = \exp \left(\frac{-\Delta S_V}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_V}{kT} \right) \quad (19)$$

onde:

- n_V = número de vacâncias
- N_V = Número de posições normais da rede
- ΔS_V = variação na entropia vibracional associada à formação da vacância
- ΔH_V = entalpia de formação da vacância
- X_V = fração total de lugares vagos na rede

Para os intersticiais,

$$\frac{n_I}{N_I} = X_I = \exp \left(\frac{-\Delta S_I}{k} \right) \exp \left(\frac{-\Delta H_I}{kT} \right)$$

Intuitivamente, compreende-se que $\frac{X_I}{X_V} \ll 1$ devido à pequena dimen-

são das posições intersticiais em cristais de empacotamento compacto. Por outro lado, deve-se esperar que as posições intersticiais tornem-se mais importantes em cristais que possuam empacotamento mais aberto, como as estruturas cúbicas de corpo centrado e do diamante. Entretanto, mesmo nestes casos, não existe uma evidência direta de que os intersticiais estejam presentes em concentrações de valor relevante⁹.

Levando-se em conta que os defeitos estão presentes em um cristal em concentrações muito baixas, é razoável admitir que eles sigam a lei de Henry, ou seja, que as propriedades associadas aos defeitos sejam aditivas em relação à sua concentração. Portanto, o efeito na resistividade elétrica de duas vacâncias em um dado cristal é o dobro do efeito devido a uma vacância. Se o aumento na resistividade elétrica, devido a uma vacância, é e_V e n_V é o número de vacâncias, a resistividade elétrica do sistema é dada por:

$$\rho = \rho_0 + n_V e_V \quad (20)$$

onde ρ_0 é a resistividade de um cristal que não contém nenhuma vacância. Assim,

$$n_V = \frac{\rho - \rho_0}{e_V} = \frac{\Delta \rho}{e_V}$$

Para um dado cristal, a resistividade de uma vacância e_V é constante, de acordo com a hipótese da lei de Henry e, desde que n_V é proporcional a X_V ou C , pode-se escrever:

$$A_2 C = \Delta \rho$$

onde A_2 é uma constante.

Suponha-se que a amostra de um dado material cristalino seja mantida a uma temperatura elevada, até que C atinja seu valor de equilíbrio característico a essa temperatura. A amostra é então submetida a uma t mpera r pida, a uma temperatura suficientemente baixa para que as vac ncias sejam imobilizadas. Como a uma dada temperatura ΔE_f   proporcional a C ,   poss vel calcular ΔE_f a partir de medidas da varia o de Δe_Q com a temperatura T_Q . Assim, como $A_2C = \Delta e_Q$ a equa o (18) fica:

$$\frac{\Delta e_Q}{A_2} = 1 \exp \left(-\frac{\Delta E_f}{kT_Q} \right)$$

ou

$$\Delta e_Q = A_1 A_2 \exp \left(-\frac{\Delta E_f}{kT_Q} \right)$$

Ent o,

$$\Delta e_Q = A \exp \left(-\frac{\Delta E_f}{kT_Q} \right) \quad (21)$$

onde A   igual ao produto da constante de proporcionalidade que relaciona Δe_Q com C e o fator de entropia e $\Delta S_f/k$.

  poss vel estender estas considera es para o caso de divac ncia¹⁰.

A equa o (21), conhecida como equa o de Arrhenius,   bastante utilizada na determina o da energia de forma o de defeitos em metais e ligas, atrav s da medida de varia o da resistividade do material antes e depois da t mpera, com o inverso da temperatura de t mpera¹¹.

ADORNO, A. T. V. et alii. — The relation between the concentration of defects and the temperature on a crystal. Ecl. Quim., S o Paulo, 7: 37-42, 1982.

ABSTRACT: Following the basic thermodynamics principles, the relation between the concentration of defects and the temperature on a crystal was established. In the case of vacancies, the relation between the changes in the resistivity and the absolute quench temperature was also obtained.

KEY-WORDS: Point defects; vacancies; concentration of defects.

REFER NCIAS BIBLIOGRFICAS

1. DECKER, A. J. — In: *Solid State Physics*, Prentice-Hall, N. J., 1958, p. 65.
2. THOMPSON, M. W. — In: *Defects and Radiation Damage in Metals*, Cambridge University Press, 1969, p. 8.
3. SONDER, E.; SLIFKIN, L.; TOMIZUKA, C. T. — *Phys. Rev.*, 1954, 93, 970.
4. HUNTINGTON, H. B.; SHIRN, C. A.; WADJIA, E. S. — *Phys. Rev.*, 1955, 99, 1085.
5. VINEYARD, G. H. e DIENES, G. J. — *Phys. Rev.*, 1954, 93, 265.
6. HUNTINGTON, H. B. — *Phys. Rev.*, 1953, 91, 1092.
7. BROOKS, H. — In: *Impurities and Imperfections*, American Society for Metals, Cleveland, 1955, pp. 1-27.
8. FUMI, F. G. — *Phys. Mag.*, 1955, 46, 1007.
9. SWALIN, R. A. — In: *Thermodynamics of Solids*, John Wiley, N. York, 1962, p. 225.
10. SEEGER, A. J. — *J. Phys. F.: Metal Phys.*, 1973, 3, 248.
11. ADORNO, A. T. V. — Energia de forma o de vac ncias na fase da liga Ag-Sn (16,5% Sn). EESC, USP, S o Carlos, 1980. (Disserta o de Mestrado)