

Concentración de vacancias al equilibrio

Y

Movilidad atómica en un cristal por el mecanismo de vacancias (Cinética)

Cuando hay un salto atómico ,
hay un salto de vacancia.
Cuando hay X..., hay también X...

$$R_v n = R_a N$$

de donde:

$$R_a = (n/N) R_v$$

n: Número de vacancias
N: número de átomos
Ra : Número promedio de saltos de un átomo del cristal, por unidad de tiempo
Rv: Número promedio de saltos de una vacancia del cristal, por unidad de tiempo.

Esquema de la determinación de $C_v^*(T)$ en un cristal dado

- Condición $dG/dn=0$, con $S(n,N)$ y $H(n,N)$
- Se trata de un solución diluida de vacancias en el cristal, $C_v^* \ll 1$.
- $S(n,N)$ es la entropía de mezcla átomos-vacancia (caras y sellos)
- $H = H_0 + nEv$, solución diluida.
- $d(H-TS)/dn=0 \Rightarrow C_v^*(T, Ev) = \exp(-Ev/kT)$, para $C_v^* \ll 1$

NOMENCLATURA

n :	Número de vacancias
N:	Número de átomos
n+N:	Número total de sitios atómicos en el cristal
C_v :	Concentración de vacancias, $C_v = n/(n+N)$. Sin embargo, para una solución diluida de vacancias en el cristal, se cumple satisfactoriamente $C_v = n/N$.
C_v^* :	Concentración de vacancias al equilibrio.
G:	Energía libre de Gibbs
Ra :	Número promedio de saltos de un átomo del cristal, por unidad de tiempo
Rv:	Número promedio de saltos de una vacancia del cristal, por unidad de tiempo.
Ev:	Entalpía o calor necesario para formar una vacancia, para una solución diluida de vacancias en el cristal. Depende de la intensidad del enlace.
E^* :	Entalpía o calor necesario para que migre una vacancia, para una solución diluida de vacancia en el cristal. Depende de la intensidad del enlace.
v:	Frecuencia de la vibración atómica de los átomos del cristal. Propiedad del elemento.
M:	Número de coordinación del cristal, o número de primeros vecinos. Característica del cristal.
k:	Constante de Boltzmann
No:	Número de Avogadro
R:	Constante de los gases, con $R = N_0 k$

Cálculo de la Concentración de Vacancias al Equilibrio

$$C_v = n/(n+N)$$

Para G mínimo $\rightarrow C_v^*$

Los C_v^* son pequeños, menores que 1/1.000 incluso a alta temperatura. Lo usaremos:

$$C_v^* \approx n/N, \text{ al equilibrio.}$$

En lo que sigue supondremos que se está al equilibrio. (Veremos que no siempre es posible estar al equilibrio).

Concentración de vacancias al equilibrio

$$C_v^* = e^{-(Ev)/(kT)}$$

- Ev: Entalpía o calor necesario para formar una vacancia, para una solución diluida de vacancias en el cristal. Depende de la intensidad del enlace del material. Mientras mayor sea la temperatura de fusión de un material, mayor será su Ev.

Para un material dado, Ev constante:

$$\text{si } T \uparrow \Rightarrow C_v^* \uparrow$$

A una temperatura dada:

$$T_F^{Pb} < T_F^W \Rightarrow C_v^{*Pb} > C_v^{*W}$$

Cálculo de R_v : número de saltos atómicos de una vacancia por unid. de tiempo

Sea una vacancia en un cristal a temperatura T [K].

La probabilidad p de que un átomo primer vecino salte a la vacancia queda dada por la estadística de Boltzmann: $p = e^{-(E^*/(kT))}$.

E^* es la barrera de energía para que ese átomo salte a la vacancia. A mayor intensidad de enlace, mayor E^* .

Finalmente: $R_v = M \nu e^{-(E^*/(kT))}$

M : número de coordinación

ν : frecuencia de oscilación atómica

Probabilidad $p(T, E^*)$

- En un cristal a temperatura T [K], la energía vibracional promedio de los átomos queda dada por kT .
- A esa temperatura, cada átomo tiene una distribución de energías (Boltzmann). Habrá oscilaciones térmicas, más energéticas que otras, a T constante.
- De modo que si hay una barrera E^* a superar, podrá haber oscilaciones exitosas y otras fallidas. A mayor temperatura T , mayor será la probabilidad $p(T, E^*)$ de superar la barrera energética T^* .

Finalmente, cálculo de R_a

$$R_a = (n/N) R_v$$

$$R_a = C_v * R_v$$

$$R_a = e^{-(E_v/(kT))} * M \nu e^{-(E^*/(kT))}$$

$$R_a = M \nu e^{-(E_v + E^*)/(kT)}$$

De interés:

$$(E_v)/(kT) = (N_o E_v)/(N_o kT) = (N_o E_v)/(RT)$$

Problema propuesto

Considere un cristal de cobre, cuyos datos son:

Estructura cristalina: CCC

$$N_o E^* = 29 \text{ [kcal/mol]}$$

$$N_o E_v = 20 \text{ [kcal/mol]}$$

$$\nu = 10^{15} / 12 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$T_f = (1083 + 273) \text{ [K]}$$

Otros datos de interés:

$$R = 2 \text{ [cal/(mol K)]}$$

$$N_o = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ partículas/mol}$$

Se pide:

Calcule los valores de las magnitudes especificadas en la primera columna de la tabla adjunta, para cada una de las temperaturas indicadas en la primera fila de esa misma tabla.

Con sus resultados, complete la tabla.

Deje para el final el cálculo de la variable estimadora D [b].

Recuerde que debe trabajar con la escala absoluta de temperaturas T [K].

Calcule y complete

	Cero absoluto: 0 [K]	Temperatura ambiente: (27+273) [K]	0,4 T_f [K] 524 [K]	0,6 T_f [K]= 814 [K]	Temperatura típica de laminación industrial del Cu: (800+273) [K]	Algo por debajo de la temperatura de fusión: 1350 [K]
C_v [u/N]						
D [b]						
R_v [saltos / s]						
R_a [saltos / s]						

Nota: las temperaturas 0,4 T_f [K] y 0,6 T_f [K] definen un rango de temperatura de los sólidos llamado rango tibio.

Sobre D(b)

D es un estimador de la distancia entre dos vacancias vecinas, y se mide en número de distancias interatómicas b.

Puede asumir un modelo simple de distribución de las vacancias en el cristal; por ejemplo, puede considerar que las vacancias forman una superred cúbica simple.

También puede aproximar, en esta estimación, la celda del Cu a una celda cúbica simple.

En tal caso, las vacancias estarán sólo en los vértices de dichas superceldas y un buen estimador de D será el tamaño de esa arista.

Obviamente, D es función de C_v^* .

Rangos de temperaturas homólogas

La intensidad del enlace estrictamente depende de la energía de enlace.

Una aproximación para caracterizar la intensidad del enlace es emplear las temperaturas de fusión, T_F [K].

Escala homóloga de temperaturas, $T[K]/T_F[K]$. (Es como normalizar por la intensidad del enlace).

Otra simplificación, clasificar en tres rangos.

- Rango caliente 0 – 0,4 T_F [K]
- Rango tibio 0,4 – 0,6 T_F [K]
- Rango frío 0,6 – 1,0 T_F [K]

Rangos

- Rango caliente
 - Altísima movilidad atómica, es posible alcanzar el equilibrio químico rápidamente.
- Rango tibio
 - Los átomos se mueven lentamente, hay que darles suficiente tiempo para que el sistema evolucione.
- Rango frío
 - Los átomos están congelados. El sistema no puede evolucionar.

Aplicación

Estado inicial:

Cu a alta temperatura, p.e. a 0,95 T_F [K].

Después el Cu es enfriado a dos velocidades: una suficientemente lenta y otra suficientemente rápida, para efectos de esta discusión

Se pide analizar la evolución de la concentración real de vacancias con la temperatura.

Particularmente interesa la concentración de vacancias final, esto es, a temperatura ambiente.

¿Qué se pregunta?

- ¿Cómo afecta el parámetro velocidad de enfriamiento a la evolución de la concentración **real** de vacancias en el cristal con la temperatura?

TABLA 1. Evolución de la concentración real de vacancias en un cristal de Cu al enfriar desde una temperatura alta hasta la temperatura ambiente, para distintas velocidades de enfriamiento.

	Rango Caliente: 0,6 a 1,0 T_F [K]	Rango Tibio: 0,4 a 0,6 T_F [K]	Rango Frío: 0 a 0,4 T_F [K]
Velocidad de enfriamiento baja. (E.g., para el Cu, 1°C/min)	Altísima movilidad atómica o cinética, la cual se mide, por ejemplo, a través de R_0^* . Muy rápidamente se llega al equilibrio estable correspondiente a cada valor de T.	Movilidad d'media. Como se está enfriando lento, se alcanza a llegar al equilibrio estable correspondiente a cada valor de T.	Cinética bajísima, el sistema está congelado, no puede acercarse al equilibrio estable. Queda en equilibrio metaestable. A temperatura ambiente se retiene una concentración de vacancias correspondiente al C^* , de una temperatura en la vecindad superior de 0,4 T_F , muy aproximadamente.
Velocidad de enfriamiento alta. (E.g., para el Cu, 10 ⁵ °C/s)	Altísima movilidad atómica o cinética, la cual se mide, por ejemplo, a través de t_0 . Muy rápidamente se llega al equilibrio estable correspondiente a cada valor de T, al menos en la parte más alta de este rango de temperaturas.	Movilidad d'media. Como se está enfriando rápido, no se alcanza a llegar al equilibrio estable correspondiente a cada valor de T.	Cinética bajísima, el sistema congelado no puede acercarse al equilibrio estable. Queda en equilibrio metaestable. A temperatura ambiente se retiene un C_0 , real correspondiente al C^* , de una temperatura en la vecindad inferior de 0,6 T_F , muy aproximadamente.

* R_0^* corresponde al número de saltos que, en promedio, da un átomo por segundo. Se entiende que el átomo difunde por el mecanismo de vacancias.