

Difusión en sólidos

- El capítulo 4 emplea conceptos importantes,
 - ✓ sin explicar los fundamentos
 - ✓ sin relacionarlos con otros análogos (y que aparecen en el libro)
 - ✓ sin dar una visión unificada



Difusión en sólidos

- Solidificación de Si por el proc. Czochralski
- Velocidad de procesos en sólidos (térmicamente activados)
 - ✓ **vacantes, coeficiente de difusión**
 - ✓ **Teoría del Estado de Transición (TST)**
- Difusión (de átomos) en sólidos
 - ✓ **“Leyes” de Fick**
- Aplicaciones industriales
 - ✓ **Tratamientos superficiales en metales**
 - ✓ **Dopado de semiconductores**



Muy importantes



Difusión en sólidos

- Lo que hay que saber calcular en MatII:
 - ✓ **número de vacantes en cristal**
 - ✓ **coeficientes de difusión (difusividad)**
 - ✓ **variación con la temperatura de los dos anteriores**
 - ✓ **difusión desde la superficie (medio semi-infinito, etc.)**
 - perfil de concentración
 - profundidad del dopaje
 - dependencia del tiempo



Difusión en sólidos

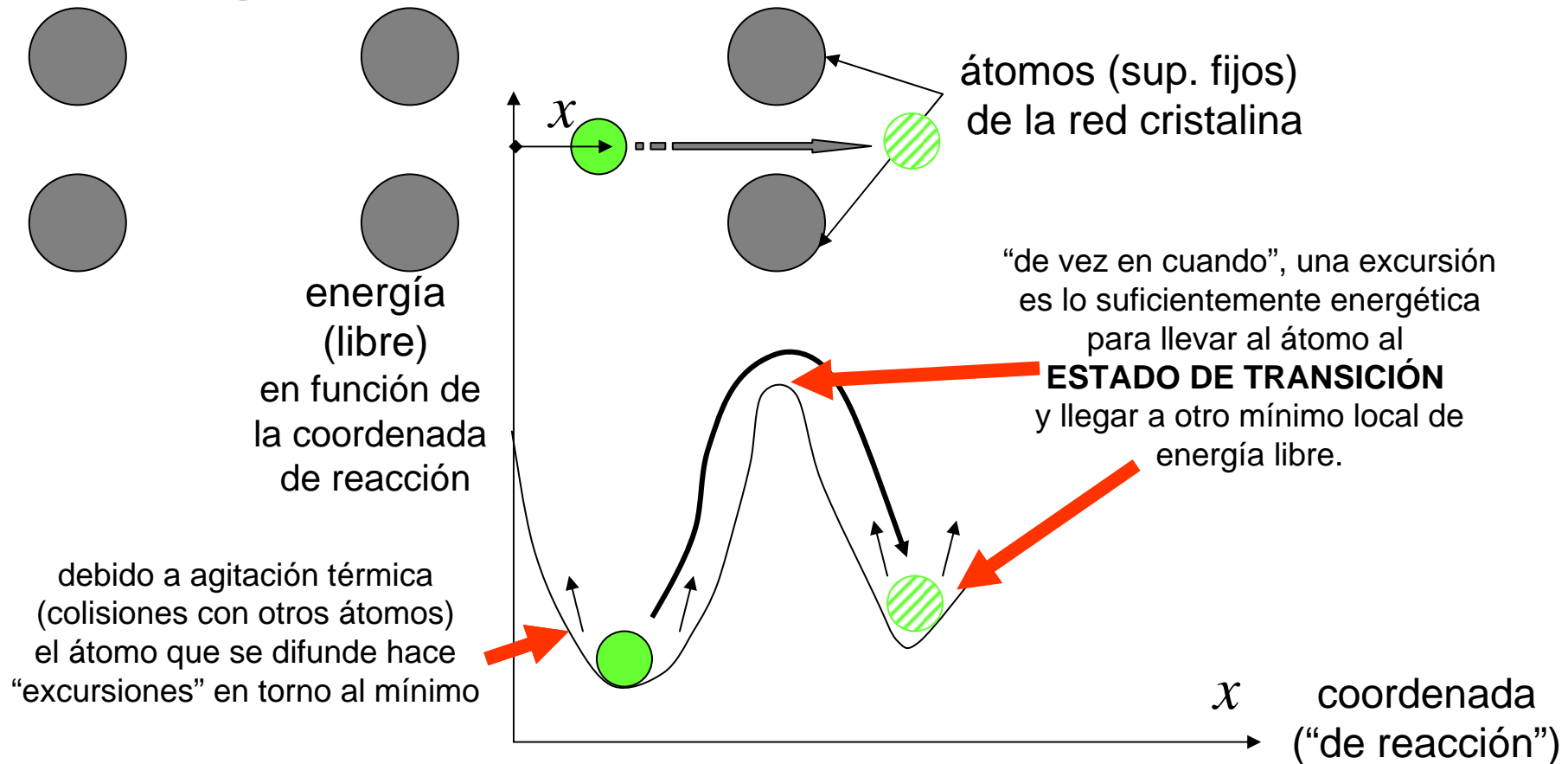
➤ Velocidad de procesos en sólidos (térmicamente activados)

- ✓ **ningún cristal es perfecto**
- ✓ **presenta defectos de varios tipos:**
 - vacantes (defectos sustitucionales)
 - “huéspedes” (defectos intersticiales)
 - dislocaciones
- ✓ **la presencia de defectos facilita el desplazamiento**
 - de las impurezas o dopantes (difusión)
 - de los mismos átomos del cristal (autodifusión)



Difusión en sólidos

- La mayoría de estos procesos de difusión progresa debido a la agitación térmica de los átomos:



Estado de transición

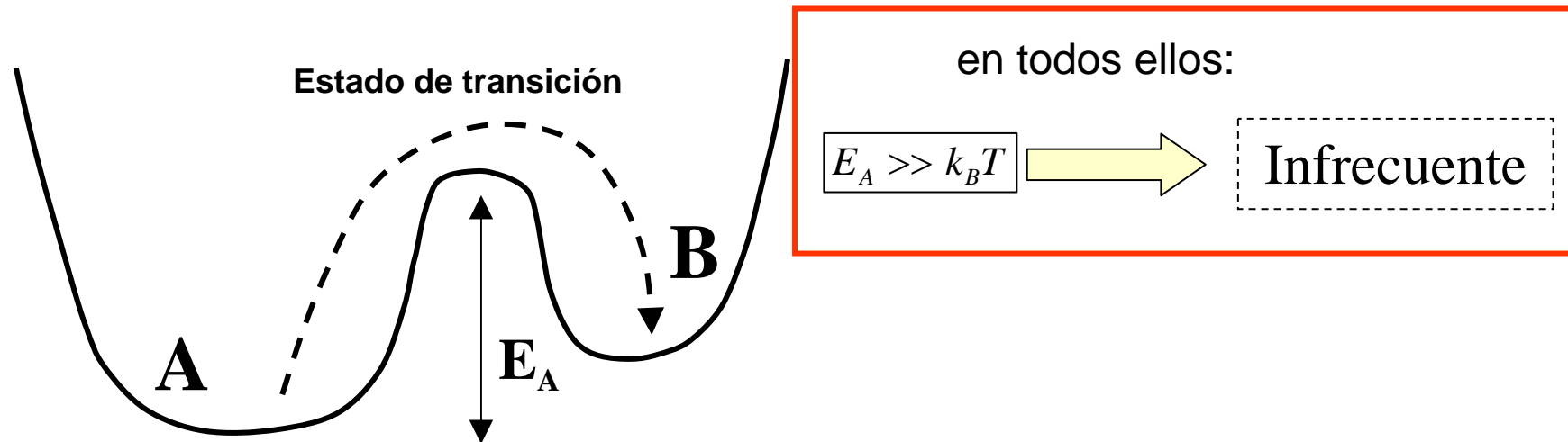
- Este proceso se repite un número elevado de veces produciendo una **difusión neta** de una especie a través del cristal
- El intervalo entre dos transiciones es impredecible (es un **proceso estocástico**)
- Pero su función de distribución es perfectamente conocida
- Y conduce a que **la frecuencia de transición** (y por tanto la difusión) **obezca a una ley de Arrhenius**.
- Este comportamiento es **común a un gran número de situaciones** que progresan por agitación térmica de un estado mínimo local a otro a través de un estado activado o de transición.



Estado de transición

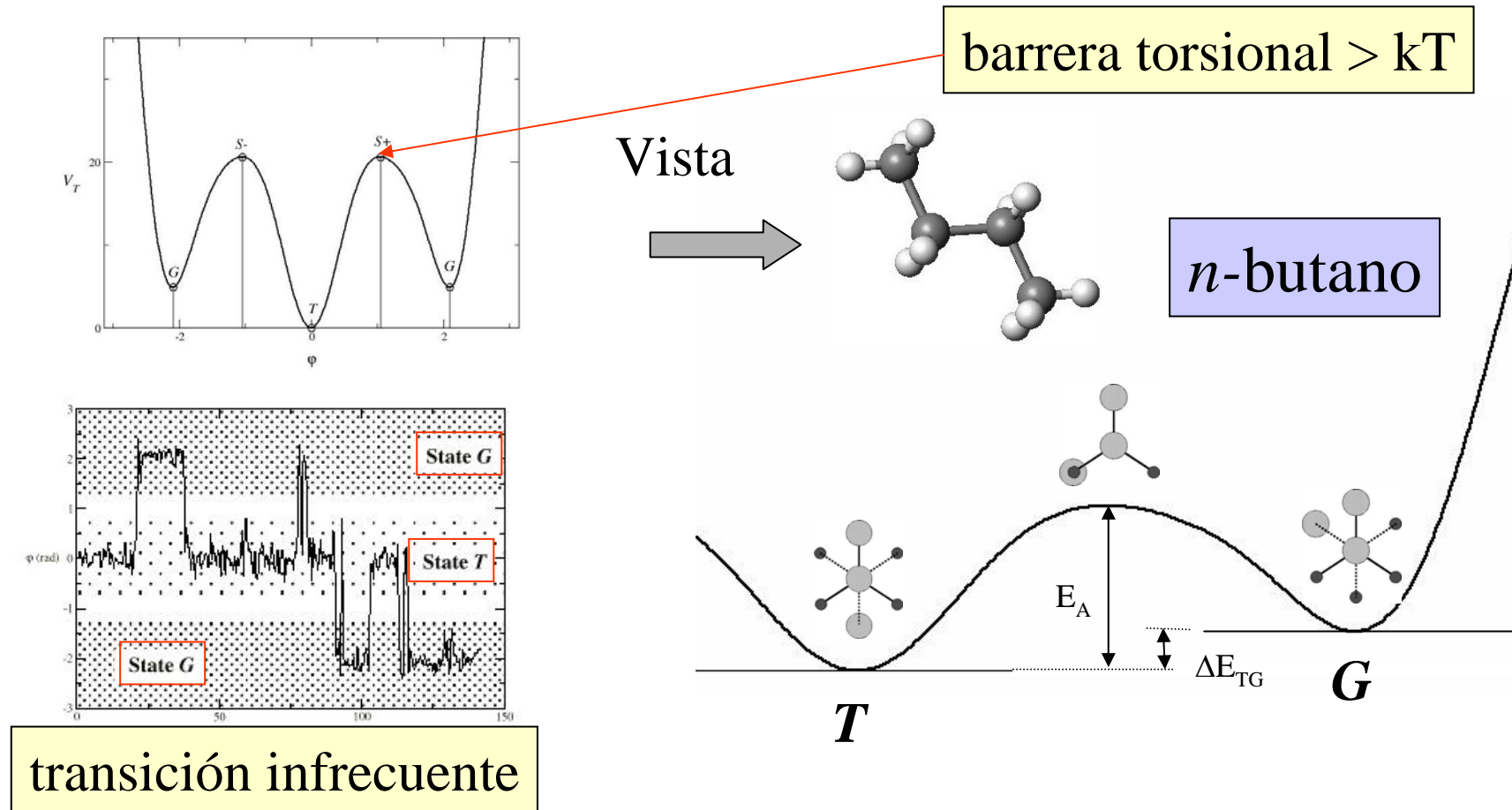
➤ Ejemplos:

- ✓ Formación de vacantes en cristales (cap. 4 del libro)
- ✓ Difusión de defectos o átomos en cristales (cap. 4 del libro)
- ✓ Reacción química (cap. 7 del libro)
- ✓ Isomerización / cambio conformacional de macromoléculas (cap. 7 del libro)
- ✓ Conducción intrínseca (cap. 13 del libro)
- ✓ Viscosidad de vidrios (cap. 10 del libro)



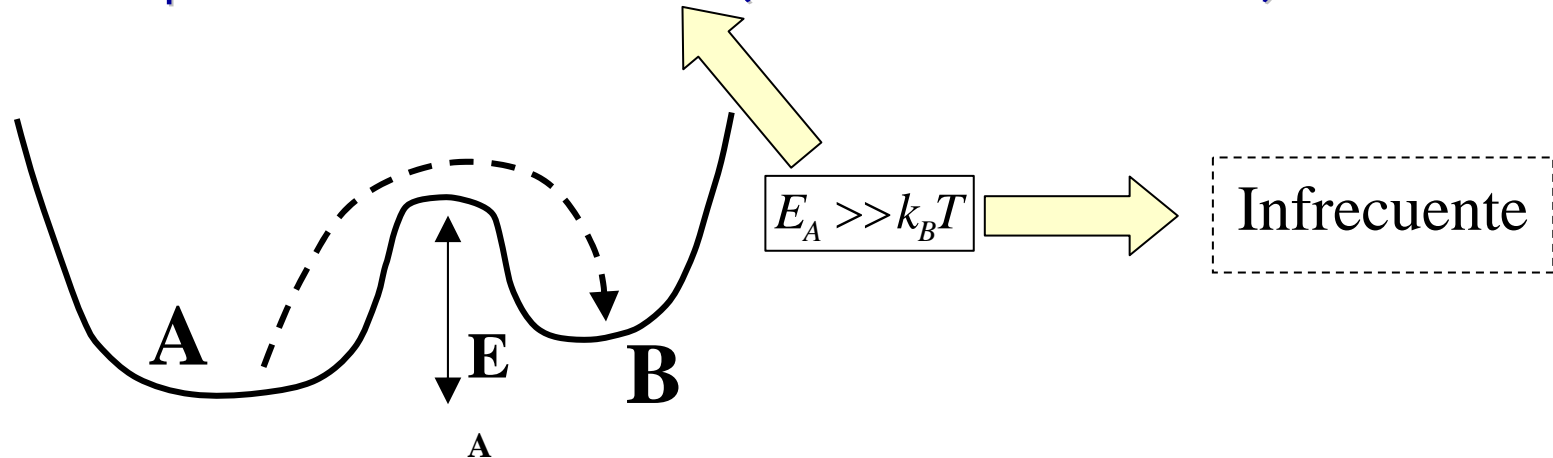
Estado de transición

Isomerización o transición *trans-gauche* en el butano:



Arrhenius

- En todos estos casos se observa una variación muy fuerte de la
 - ✓ Formación de vacantes en cristales (concentración de vacantes)
 - ✓ Difusión de defectos o átomos en cristales (coeficiente de difusión)
 - ✓ Reacción química (constante de velocidad de reacción)
 - ✓ Isomerización (constante de velocidad de isomerización)
 - ✓ Conducción intrínseca (conductividad)
 - ✓ Viscosidad de vidrios (volumen libre)
- con la temperatura -> **Arrhenius** (←Maxwell-Boltzmann)



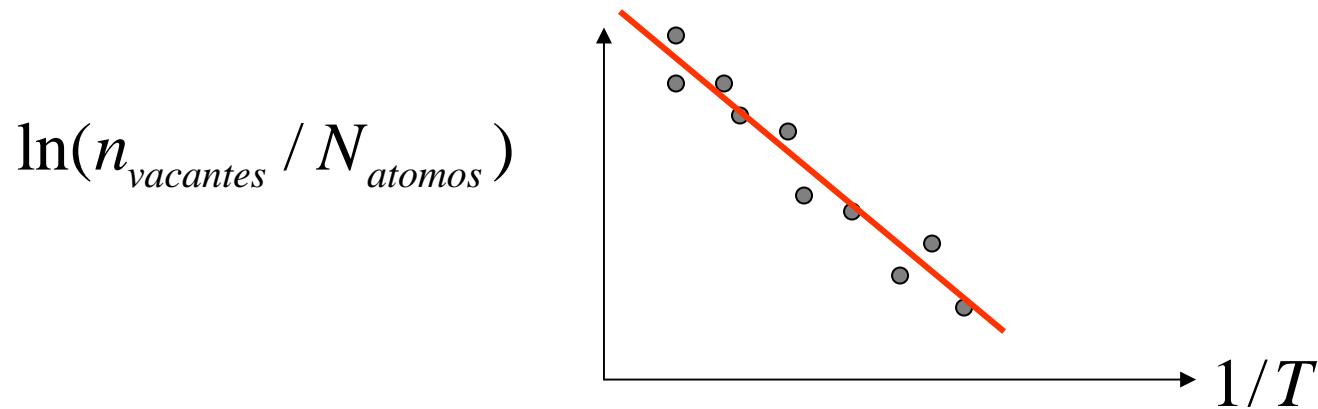
Cómo determinar los parámetros de la ec. de Arrhenius

$$\frac{n_{vacantes}}{N_{atomos}} = A e^{-E_v/kT} \quad \text{o bien} \quad \frac{n_{vacantes}}{N_{atomos}} = A e^{-E/RT}$$

factor pre-exponencial

energía de activación

- El modo más habitual de determinar el **factor pre-exponencial** y
- la **energía de activación** es por regresión lineal en un diagrama:

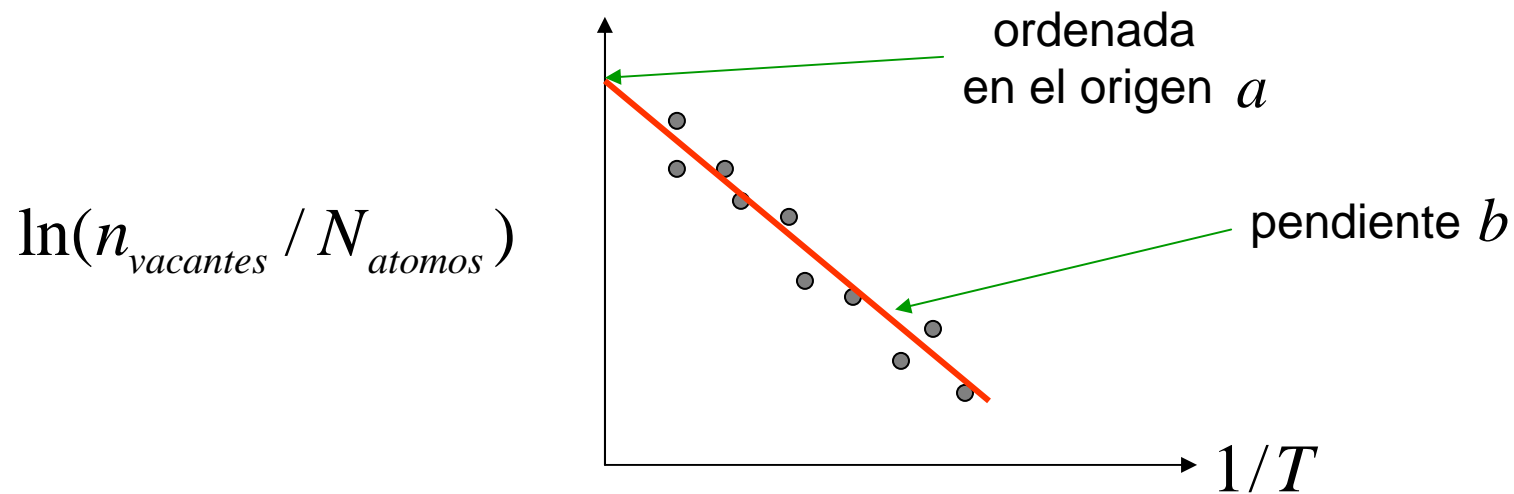


Difusión en sólidos

$$\ln\left(\frac{n_{\text{vacantes}}}{N_{\text{atomos}}}\right) = \ln A - \frac{E_v}{k} \frac{1}{T}$$
$$y = a + bx$$

Diagram illustrating the linear relationship between the natural logarithm of the ratio of vacancies to atoms and the inverse of temperature. Red arrows point from the equation $y = a + bx$ to the corresponding terms in the Arrhenius equation: y to $\ln\left(\frac{n_{\text{vacantes}}}{N_{\text{atomos}}}\right)$, a to $\ln A$, b to $-\frac{E_v}{k}$, and x to $\frac{1}{T}$.

- Pero **no** usando sólo dos puntos (como en los ejercicios del libro):



Ley Constitutiva

- Difusión (de átomos) en sólidos; “Leyes” de Fick
- La difusión es un **Fenómeno de Transporte**

flujo generalizado = - **coeficiente fenomenológico** x **gradiente**

$$\begin{array}{ccc} \text{átomos}/(\text{m}^2.\text{s}) & \begin{array}{c} \text{m}^2/\text{s} \\ \downarrow \end{array} & \text{átomos}/(\text{m}^3.\text{m}) \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ & J = -D \frac{dC}{dx} & \end{array}$$

“cuántos átomos de A atraviesan una unidad de superficie perpendicular al eje x en cada unidad de tiempo”

“constante de proporcionalidad”

“cuánto cambia la concentración de A por unidad de longitud al movernos sobre el eje x ”



Ley Constitutiva

➤ **Postulamos** que

si la concentración de A cambia a lo largo del eje, en estado estacionario o en transitorio, siempre se va a cumplir:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

- Esta relación se denomina una "**Ley Constitutiva**"
- **No** es un principio universal
- **No** se cumple siempre
- Es un **postulado** (invento de alguien, que suele dar el nombre a la "ley") y se aplica sólo a ciertos materiales o sistemas físicos.



Ley Constitutiva

➤ Se conocen varias

- ✓ Ley de Fick (difusión y autodifusión, transporte de una especie) (cap.4)
- ✓ Ley de Newton (viscosidad, transporte de cantidad de movimiento) (cap.7)
- ✓ Ley de Fourier (conducción de calor, transporte de energía) (cap.10)
- ✓ Ley de Ohm (conducción eléctrica, transporte de carga) (cap.13)

flujo generalizado = - **coeficiente fenomenológico** x **gradiente**

J	átomos/(m ² ·s)	D	m ² /s	dC / dx	(átomos/m ³)/m
τ_{xy}	N/m ² , (kg·m/s)/m ² ·s	μ	kg/m·s	dv_y / dx	(m/s)/m
q	W/m ² , J/m ² ·s	k	W/m·K	dT / dx	K/m
J	A/m ² , C/m ² ·s	σ	S/m	dV / dx	V/m

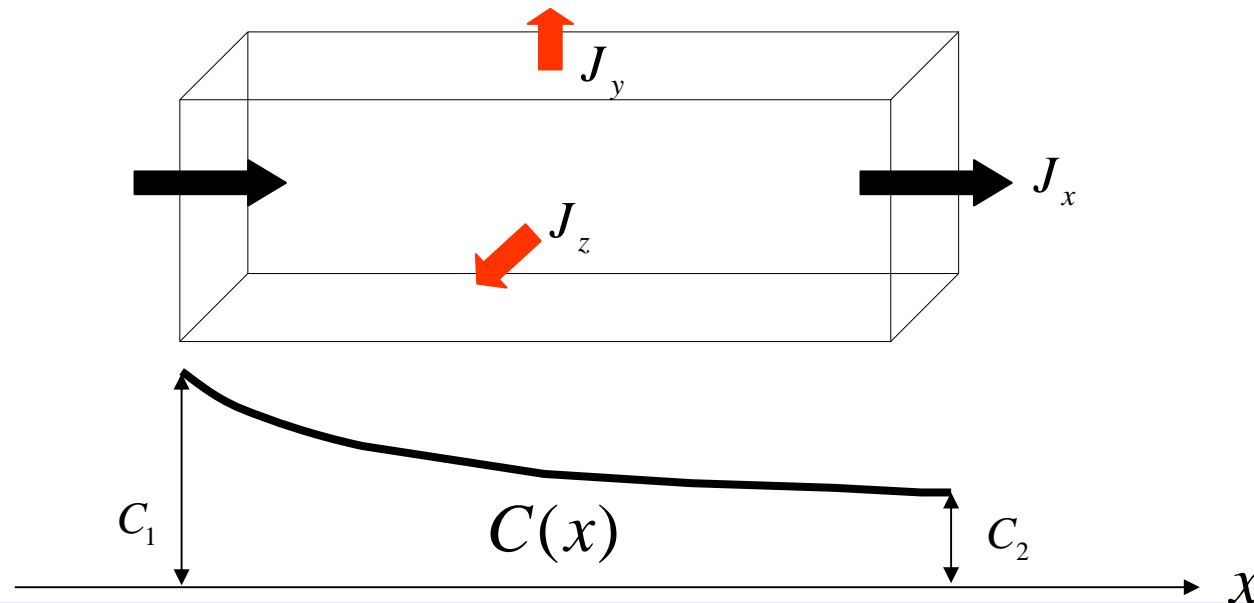


Difusión anisótropa

Sin embargo, numerosos materiales en diversas aplicaciones (sobre todo las más avanzadas tecnológicamente y de mayor valor añadido) se comportan de modo aparentemente anómalo:

- establecemos un gradiente de concentración de la especie A en la dirección x exclusivamente
- aparece un flujo másico de A en dirección x , como es de esperar por
- pero aparecen también flujos másicos en las direcciones y y z

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$



Difusión anisótropa

Este comportamiento es observable para casi todas las propiedades físicas de los materiales, **es un fenómeno muy general**.

Es **consecuencia de la anisotropía del material** (bien a nivel atómico, molecular, mesoscópico o macroscópico).

Para describir cualitativa y cuantitativamente este comportamiento, es preciso formular las leyes constitutivas de un modo más general:

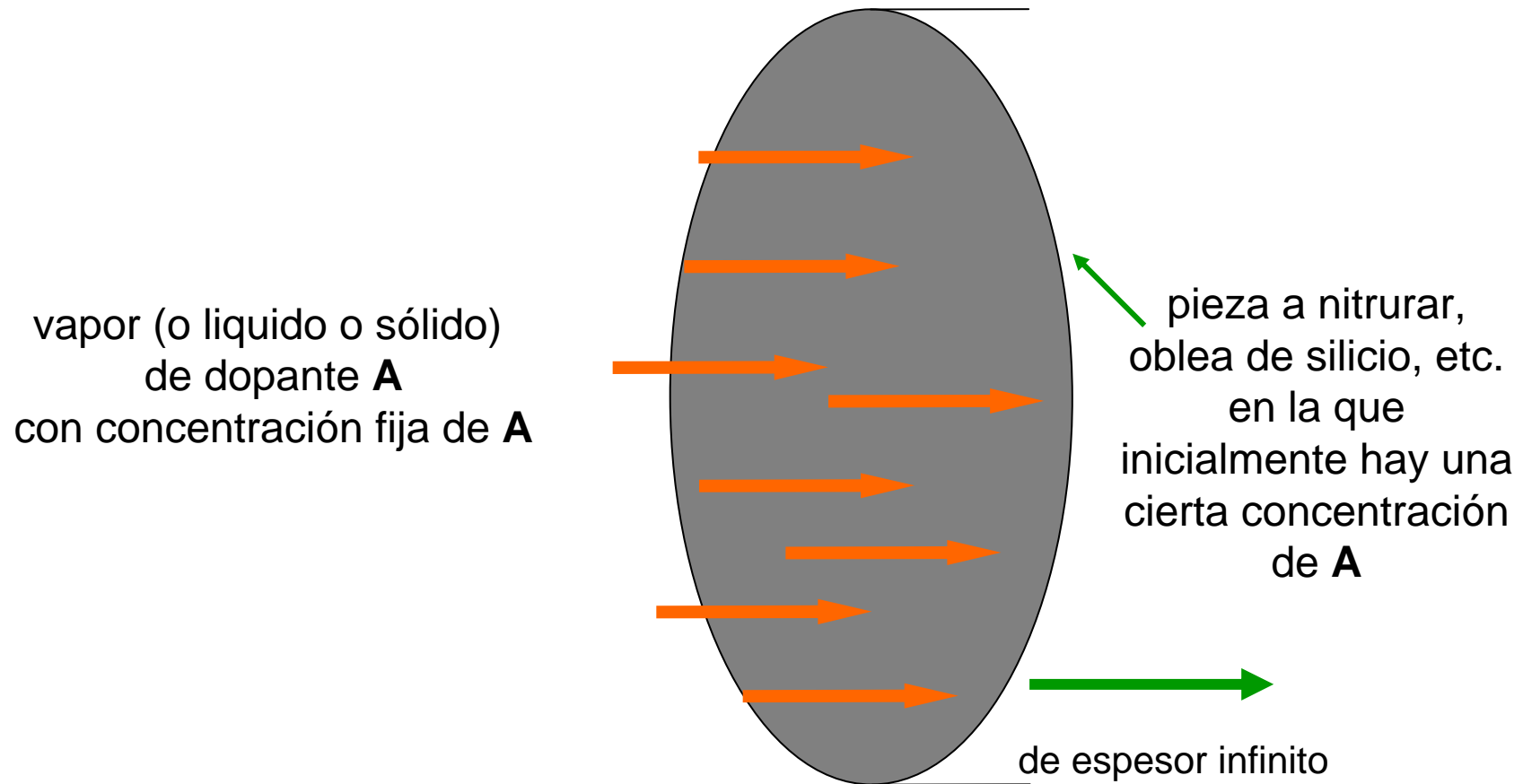
$$\underline{J} = -\underline{D} \cdot \underline{\nabla C}$$

flujo másico = difusividad x gradiente de concentración



Tratamiento / dopaje superficial

- Difusión de una especie química (p.ej. nitrógeno, dopante) a través de un medio semi-infinito de material **B**:



Tratamiento / dopaje superficial

- El objetivo es mezclar, añadir, dopar una capa superficial de cierto espesor con A permitiendo que éste se difunda a través del medio

estacionario B

concentración de A
constante
en el gas / liq. / sól.

C (concentración de A en B)

perfil de concentración para $t = 0$

perfil
inicial
de
concentración

C_0

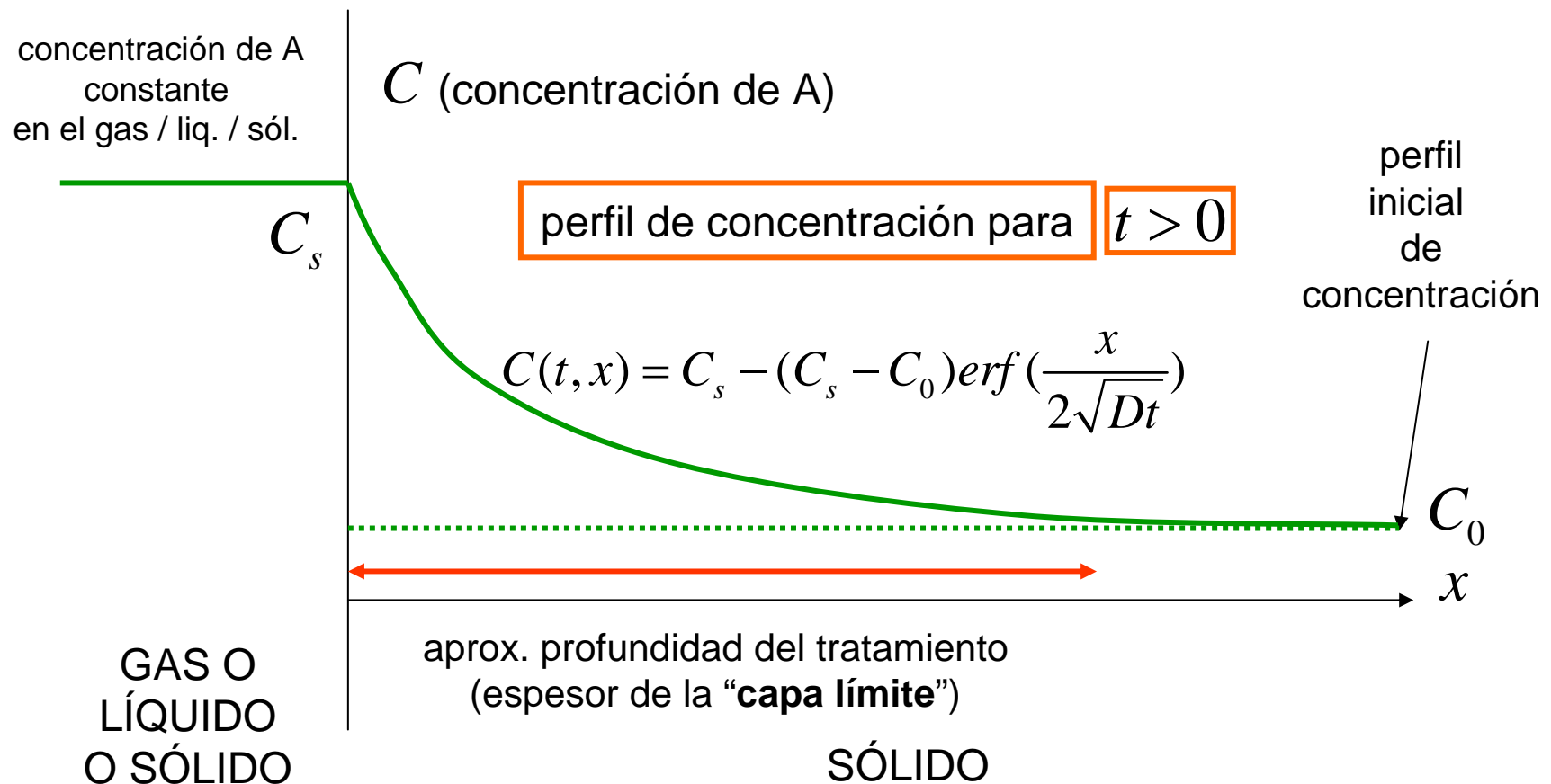
x

GAS O
LÍQUIDO
O SÓLIDO

SÓLIDO

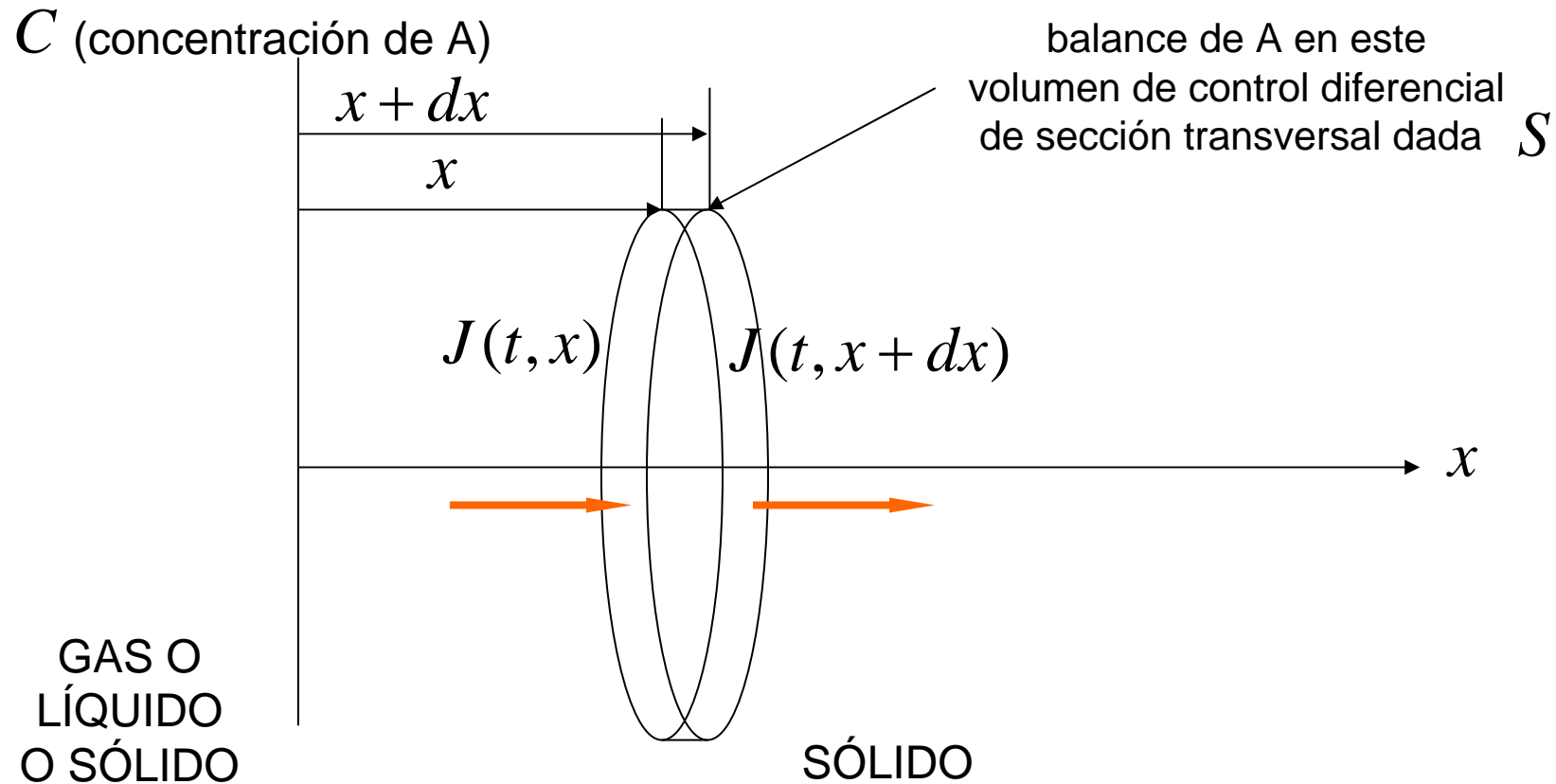


Tratamiento / dopaje superficial



Tratamiento / dopaje superficial

- Para obtener la dependencia de la concentración con la profundidad empleamos una **ley de conservación** + una **ecuación constitutiva**

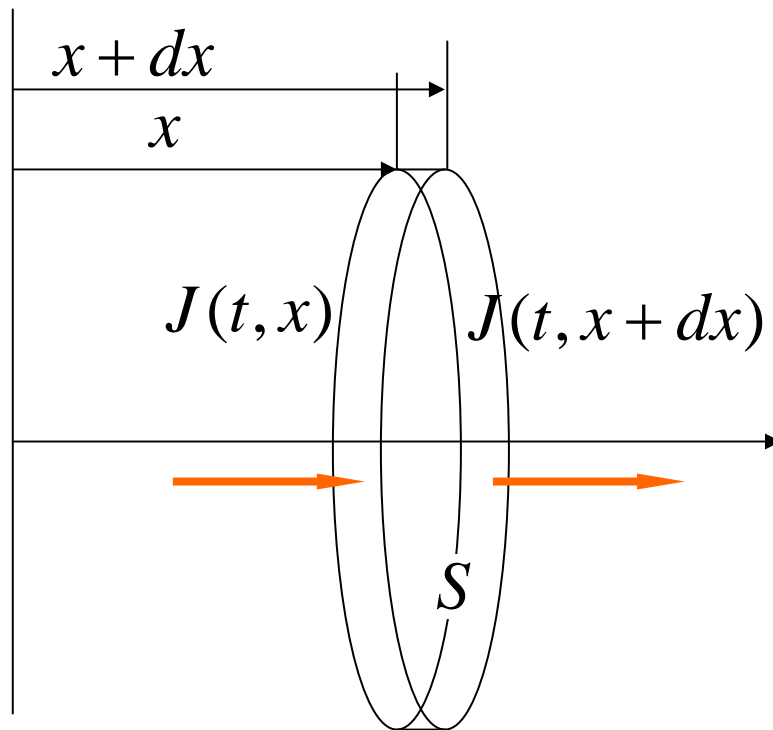


Tratamiento / dopaje superficial

- Balance diferencial, dinámico:

"Lo que entra menos lo que sale es igual a lo que se acumula"

$$J(t, x)S - J(t, x + dx)S = \frac{\partial(Sdx C(t, x))}{\partial t}$$



$$\frac{\partial J(t, x)}{\partial x} dx S = - \frac{\partial(C(t, x))}{\partial t} S dx$$

$$\frac{\partial J(t, x)}{\partial x} = - \frac{\partial(C(t, x))}{\partial t}$$

esta ecuación tiene
dos variables dependientes;
es necesaria otra ecuación.

Tratamiento / dopaje superficial

- El sistema Ec. De Conservación + Ec. Constitutiva sí es resoluble

$$\frac{\partial J(t, x)}{\partial x} = -\frac{\partial(C(t, x))}{\partial t} \quad J = -D \frac{dC}{dx} \quad \begin{array}{l} \text{primera} \\ \text{Ley de Fick} \end{array}$$

$$-D \frac{\partial \left(\frac{\partial(C(t, x))}{\partial x} \right)}{\partial x} = -\frac{\partial(C(t, x))}{\partial t}$$

$$D \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} = \frac{\partial(C(t, x))}{\partial t}$$

(una ecuación en una variable)

$$C(0, x) = C_0$$

condición inicial

$$C(t, 0) = C_s$$

condición de contorno

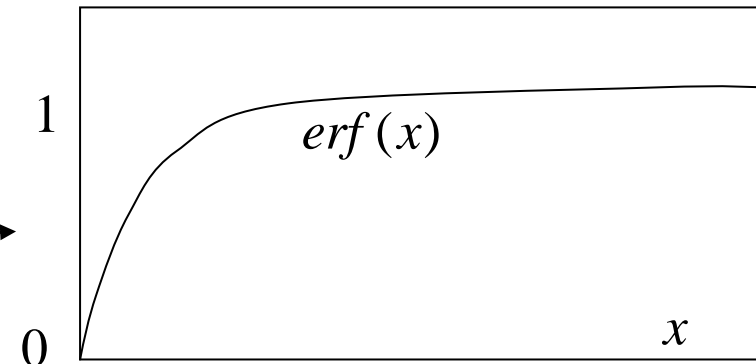
segunda
"Ley" de Fick

Tratamiento / dopaje superficial

- Esta ecuación para estas condiciones iniciales y de contorno tiene como solución (\Rightarrow ec. diferenciales):

$$C(t, x) = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{\int_0^x e^{-t^2} dt}{\int_0^\infty e^{-t^2} dt}$$



- Para otras geometrías, la misma ecuación tiene soluciones diferentes:
 - ✓ **capa de espesor finito: serie trigonométrica infinita x exponencial**
 - ✓ **cilindro: serie de funciones de Bessel x exponencial**
 - ✓ **etc.**

Tratamiento / dopaje superficial

- La capa límite **se define** como la profundidad a la cual la concentración es aprox. el 1% del valor en la superficie (para concentración inicial nula), es decir

$$\frac{C_s - C(t, x)}{C_s - C_0} \approx 0.99 \quad \longrightarrow \quad \operatorname{erf}\left(\frac{x_{\text{capa_límite}}}{2\sqrt{Dt}}\right) \approx 0.99 \quad \longrightarrow \quad \frac{x_{\text{capa_límite}}}{2\sqrt{Dt}} \approx 2$$

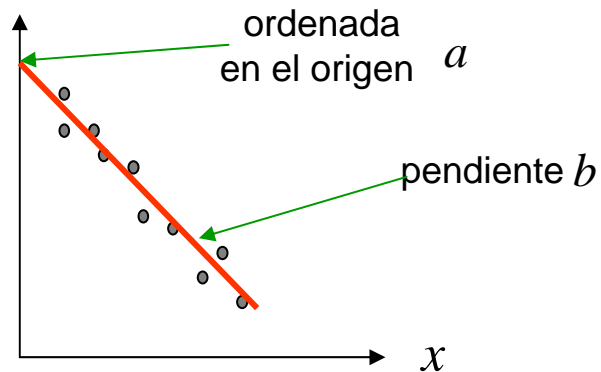
- En cada momento la capa límite se encuentra a una profundidad diferente
- Creciente según avanza el tiempo
- Creciente según

$$\propto \sqrt{t}$$

Apéndice: “Receta” para Regresión lineal

- Sólo dos variables: una dependiente y otra independiente (las dos sin incertidumbre)
- Objetivo: determinar la línea recta que mejor representa un conjunto de N puntos experimentales x_i, y_i

$$y = a + bx$$



1. Calcular: $S_x \equiv \sum_{i=1}^N x_i$ $S_y \equiv \sum_{i=1}^N y_i$

2. Calcular: $t_i \equiv x_i - S_x / N$ $i = 1, \dots, N$

3. Calcular: $S_{tt} \equiv \sum_{i=1}^N t_i^2$

4. Calcular: $b = \frac{1}{S_{TT}} \sum_{i=1}^N t_i y_i$

5. Calcular: $a = \frac{1}{N} (S_y - bS_x)$



Apéndice: “Receta” para Regresión lineal

- Los parámetros de la recta que se obtienen así están sujetos a incertidumbre (desviación típica):

6. Calcular:
$$\sigma_a = \sqrt{\frac{1}{N} \left(1 + \frac{S_x^2}{NS_{tt}} \right)}$$

7. Calcular:
$$\sigma_b = \sqrt{\frac{1}{S_{tt}}}$$

- Los parámetros con sus desviaciones típicas son:

$$a \pm \sigma_a$$

$$b \pm \sigma_b$$



Ejemplo (ver 04_07_01.pdf)

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T}$$

$$y = a + bx$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol.K}$$

$$S_x := \sum_i x_i \quad S_x = 8.251 \times 10^{-3} \quad S_y := \sum_i y_i \quad S_y = -264.409$$

$$t_i := x_i - \frac{S_x}{N} \quad S_{tt} := \sum_i (t_i)^2 \quad S_{tt} = 4.825 \times 10^{-7}$$

$$b := \frac{1}{S_{tt}} \left(\sum_i t_i y_i \right) \quad b = -2.395 \times 10^4 \quad \sigma_b := \sqrt{\frac{1}{S_{tt}}} \quad \sigma_b = 1.44 \times 10^3$$

$$a := \frac{1}{N} (S_y - b \cdot S_x) \quad a = -8.354 \quad \sigma_a := \sqrt{\left(\frac{1}{N} \right) \cdot \left[1 + \frac{(S_x)^2}{N \cdot S_{tt}} \right]} \quad \sigma_a = 1.526$$

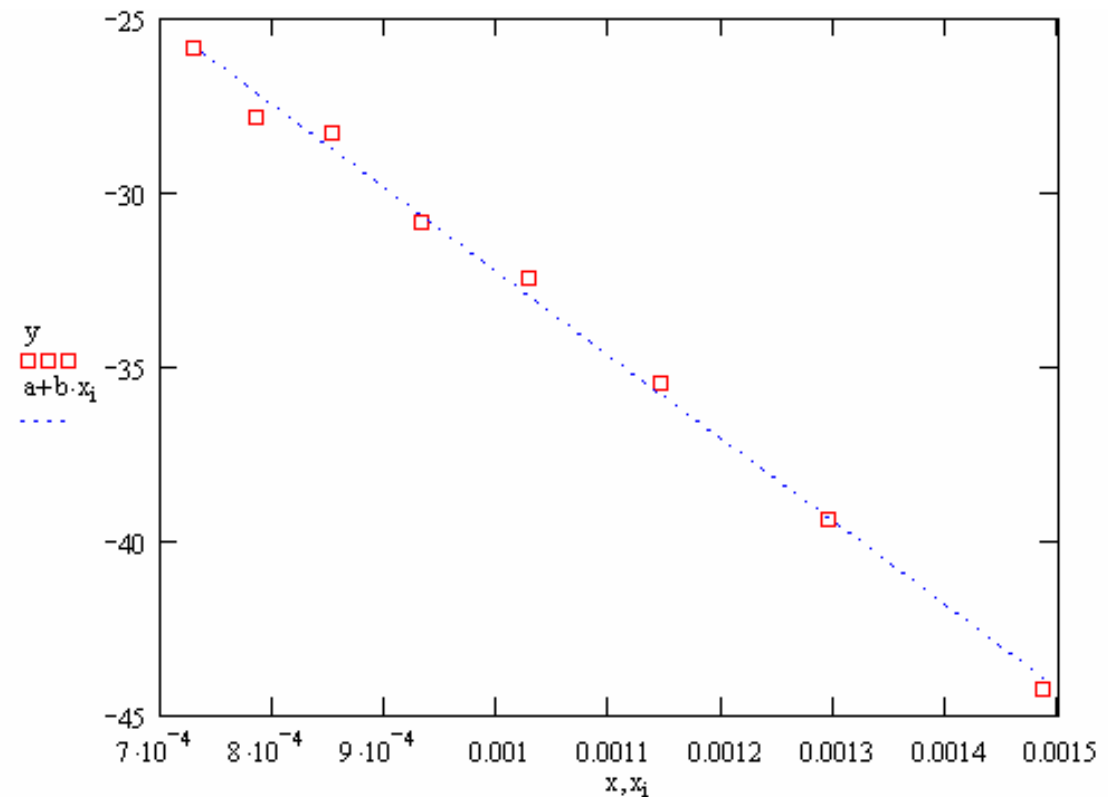


Ejemplo (04_07_01)

- Para este caso, la regresión lineal se representa con la línea de puntos:

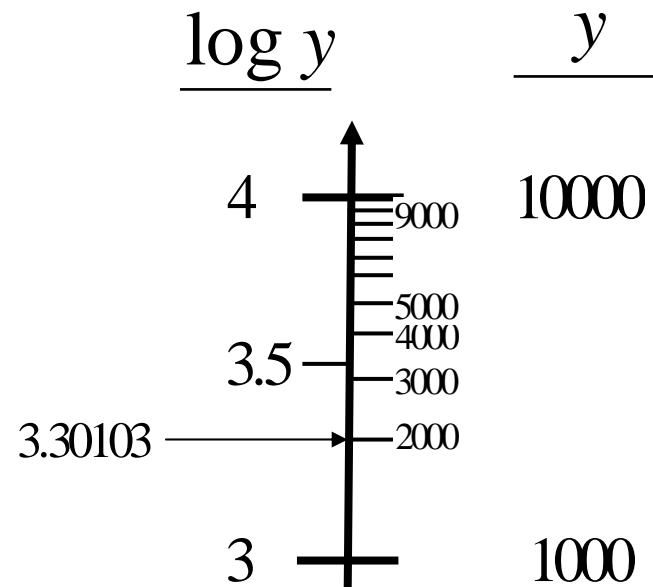
$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T}$$
$$y = a + bx$$

Arrows in the original image point from the terms in the second equation to the corresponding terms in the first equation: y to $\ln D$, a to $\ln D_0$, b to $-\frac{Q}{R}$, and x to $\frac{1}{T}$.



Apéndice: eje logarítmico

- Sobre un eje que representa el logaritmo (p.ej. decimal) de la variable y sólo se pueden representar valores de y estrictamente mayores que 0.
- Las marcas de décimas o centésimas están igualmente espaciadas para $\log y$ pero no para el valor de y



Apéndice: eje logarítmico

- Ejemplo de lectura de un valor en un eje logarítmico: el eje representa el logaritmo (p.ej. decimal) de la variable y :

