

Difusión en sólidos



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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Difusión en sólidos

Refinación de Si por el proc. Czochralski

Tipología de procesos en sólidos (térmicamente activados)

Defectos vacantes, coeficiente de difusión

Teoría del Estado de Transición (TST)

Mecanismos de difusión (de átomos) en sólidos

“Leyes” de Fick

Aplicaciones industriales

Tratamientos superficiales en metales

Dopado de semiconductores

Muy importantes

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Difusión en sólidos

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Difusión en sólidos

...idad 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)

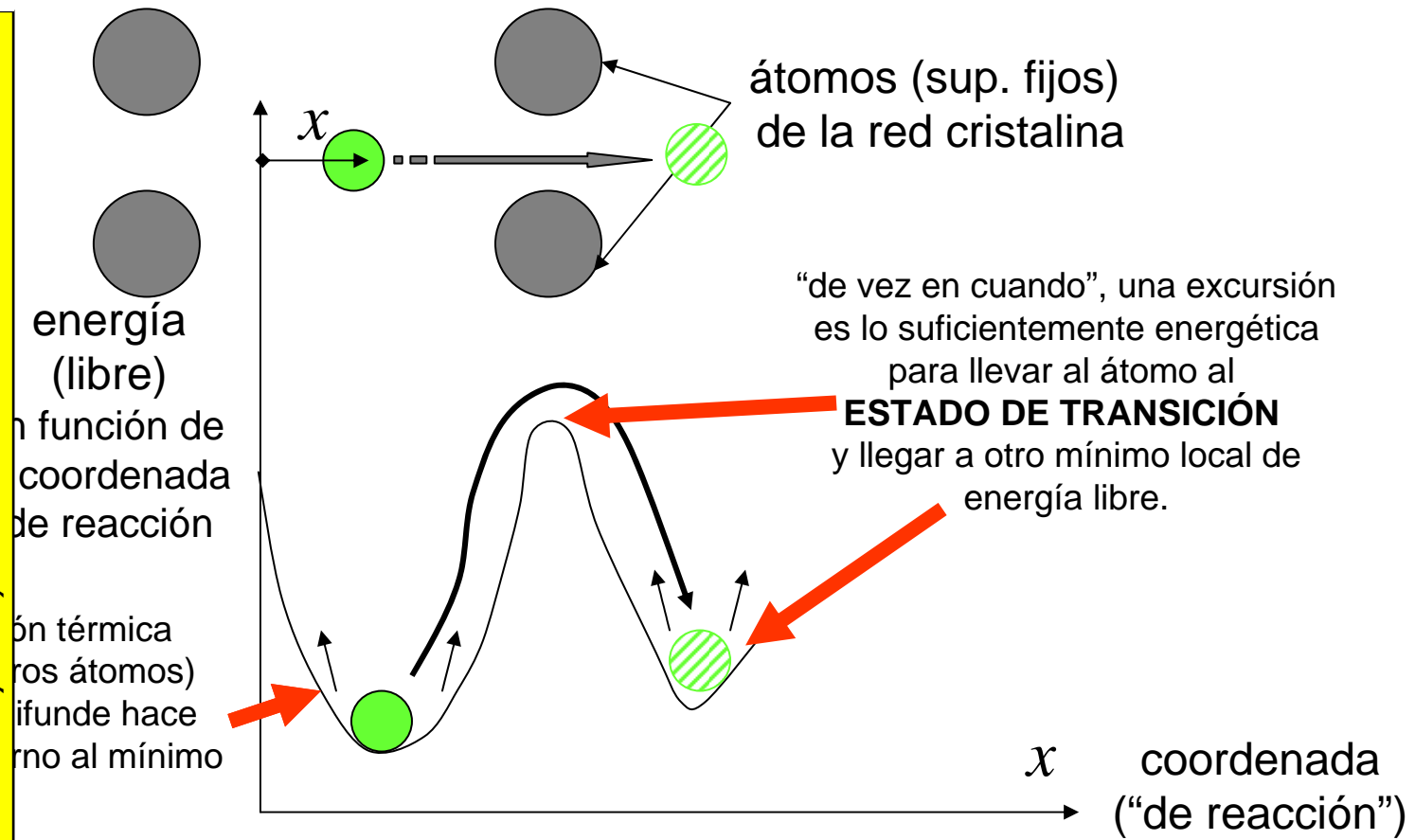


CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Difusión en sólidos

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Estado de transición

proceso se repite un número elevado de veces produciendo **difusión neta** de una especie a través del cristal

intervalo entre dos transiciones es impredecible (es un **proceso cástico**)

su función de distribución es perfectamente conocida

duce a que **la frecuencia de transición** (y por tanto la **transición**) **obezca a una ley de Arrhenius**.

comportamiento es **común a un gran número de situaciones** progresan por agitación térmica de un estado mínimo local a través de un estado activado o de transición.



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Estado de transición

ejemplos:

Formación de vacantes en cristales (cap. 4 del libro)

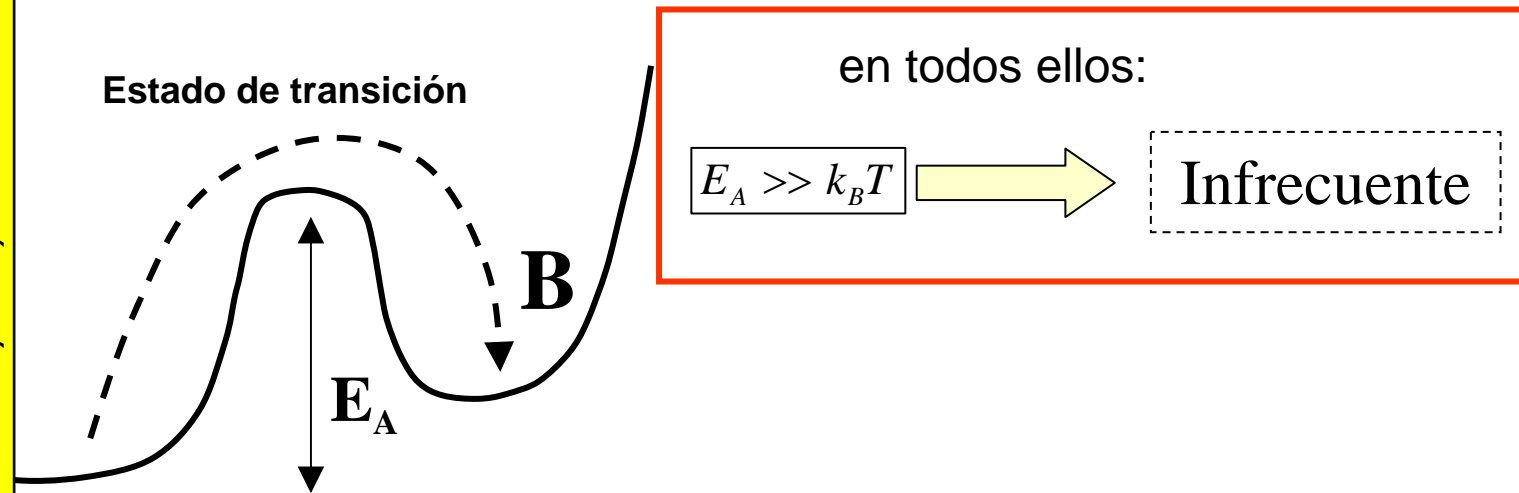
Difusión de defectos o átomos en cristales (cap. 4 del libro)

Reacción química (cap. 7 del libro)

Polimerización / cambio conformacional de macromoléculas (cap. 7 del libro)

Conducción intrínseca (cap. 13 del libro)

Viscosidad de vidrios (cap. 10 del libro)

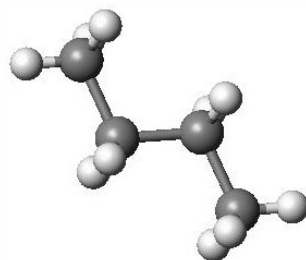


Estado de transición

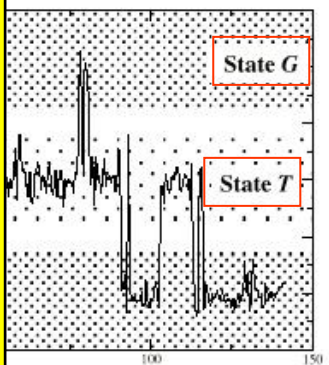
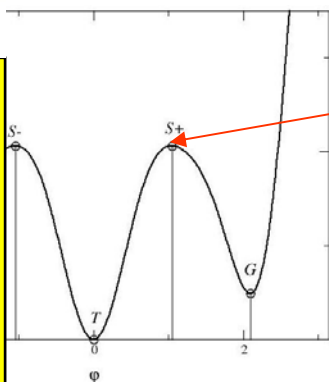
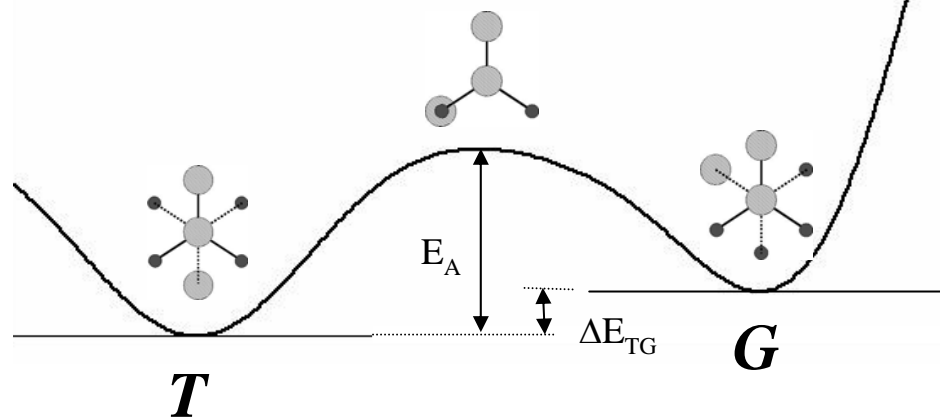
zación o transición *trans-gauche* en el butano:

barrera torsional $> kT$

Vista



n-butano



ν infrecuente

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99



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)

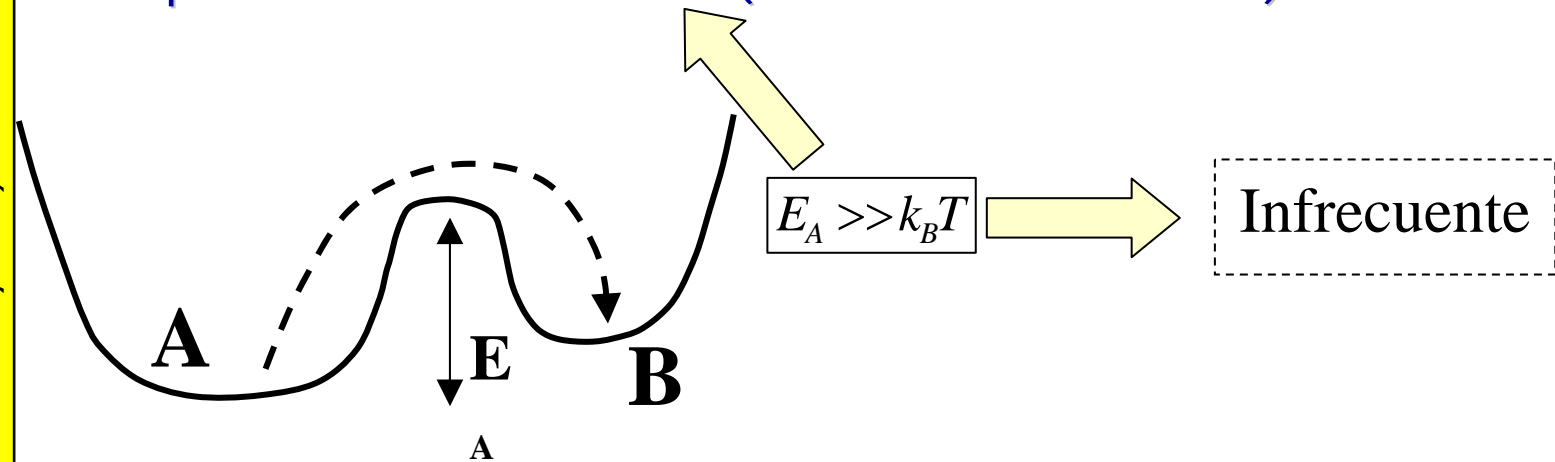
Reacción química (constante de velocidad de reacción)

Isomerización (constante de velocidad de isomerización)

Conducción intrínseca (conductividad)

Viscosidad de vidrios (volumen libre)

La temperatura \rightarrow **Arrhenius** (\leftarrow Maxwell-Boltzmann)



Cómo determinar los parámetros de la ec. de Arrhenius

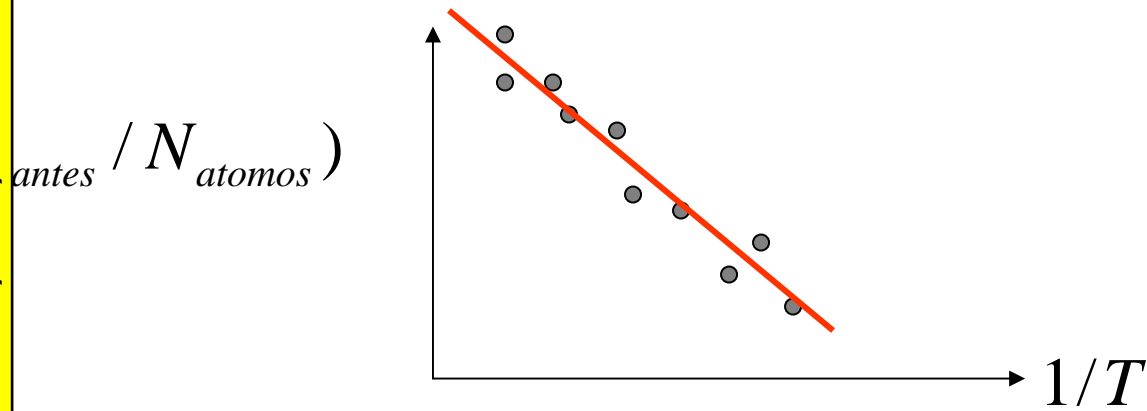
$$\frac{n_{\text{vacantes}}}{N_{\text{atomos}}} = A e^{-E_v/kT}$$

o bien

$$\frac{n_{\text{vacantes}}}{N_{\text{atomos}}} = A e^{-E/RT}$$

factor pre-exponencial (pointing to A in both equations)
energía de activación (pointing to E in both equations)

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

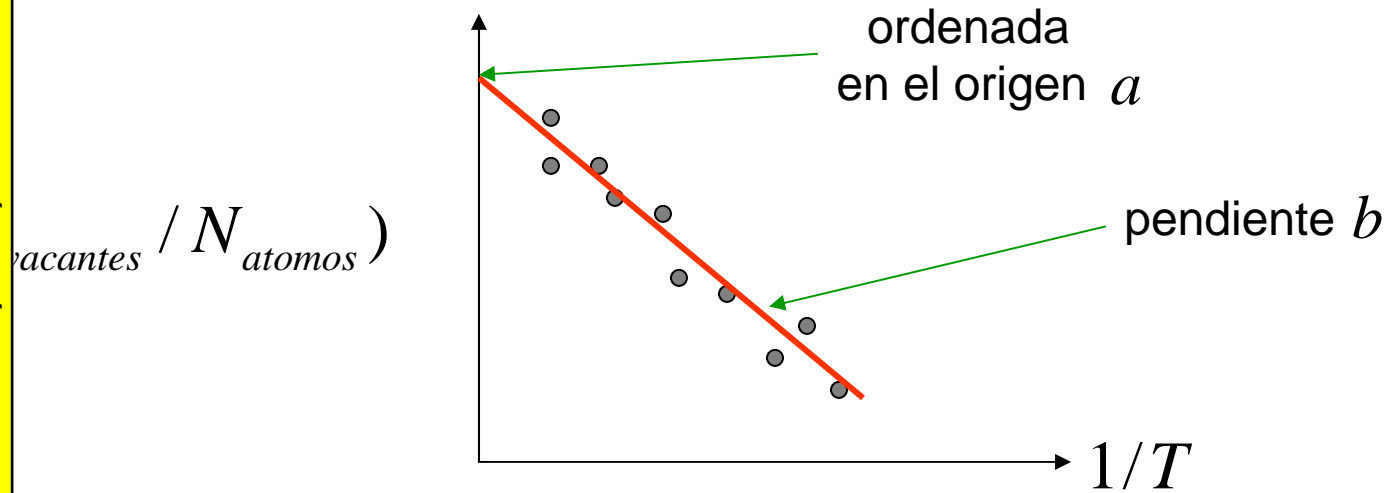
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Difusión en sólidos

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

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



Ley Constitutiva

ción (de átomos) en sólidos; “Leyes” de Fick

ifusión es un Fenómeno de Transporte

Generalizado = - coeficiente fenomenológico x gradiente

átomos/(m².s)

m²/s

átomos/(m³.m)

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

átomos de A atraviesan
unidad de superficie
perpendicular al eje x
por unidad de tiempo”

“constante de
proporcionalidad”

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Ley Constitutiva

Postulamos que

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**"

que es un principio universal

que se cumple siempre

pero es un **postulado** (invento de alguien, que suele dar el nombre "ley") y se aplica sólo a ciertos materiales o sistemas físicos.



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Ley Constitutiva

en varias

de Fick (difusión y autodifusión, transporte de una especie) (cap.4)

de Newton (viscosidad, transporte de cantidad de movimiento) (cap.7)

de Fourier (conducción de calor, transporte de energía) (cap.10)

de Ohm (conducción eléctrica, transporte de carga) (cap.13)

generalizado = - coeficiente x gradiente
fenomenológico

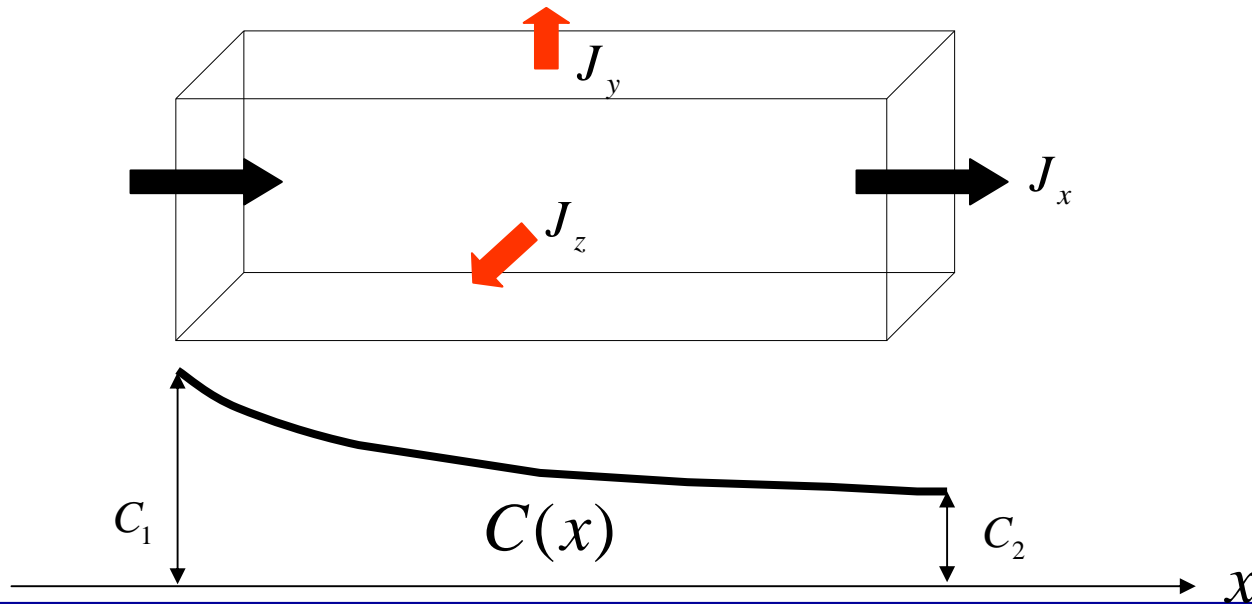
átomos/(m ² ·s)	D	m ² /s	dC / dx	(átomos/m ³)/m
kg/m ² , (kg·m/s)/m ² ·s	μ	kg/m·s	dv_y / dx	(m/s)/m
W/m ² , J/m ² ·s	k	W/m·K	dT / dx	K/m
C/m ² , C/m ² ·s	σ	S/m	dV / dx	V/m



Difusión anisótropa

numerosos materiales en diversas aplicaciones (sobre todo las más avanzadas y de mayor valor añadido) se comportan de modo aparentemente anómalo: a pesar de un gradiente de concentración de la especie A en la dirección x exclusivamente en la dirección x , también flujos máxicos en las direcciones y y z

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



Difusión anisótropa

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

Presencia de la anisotropía del material (bien a nivel atómico, mesoscópico o macroscópico).

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

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

flujo másico = difusividad x gradiente de concentración

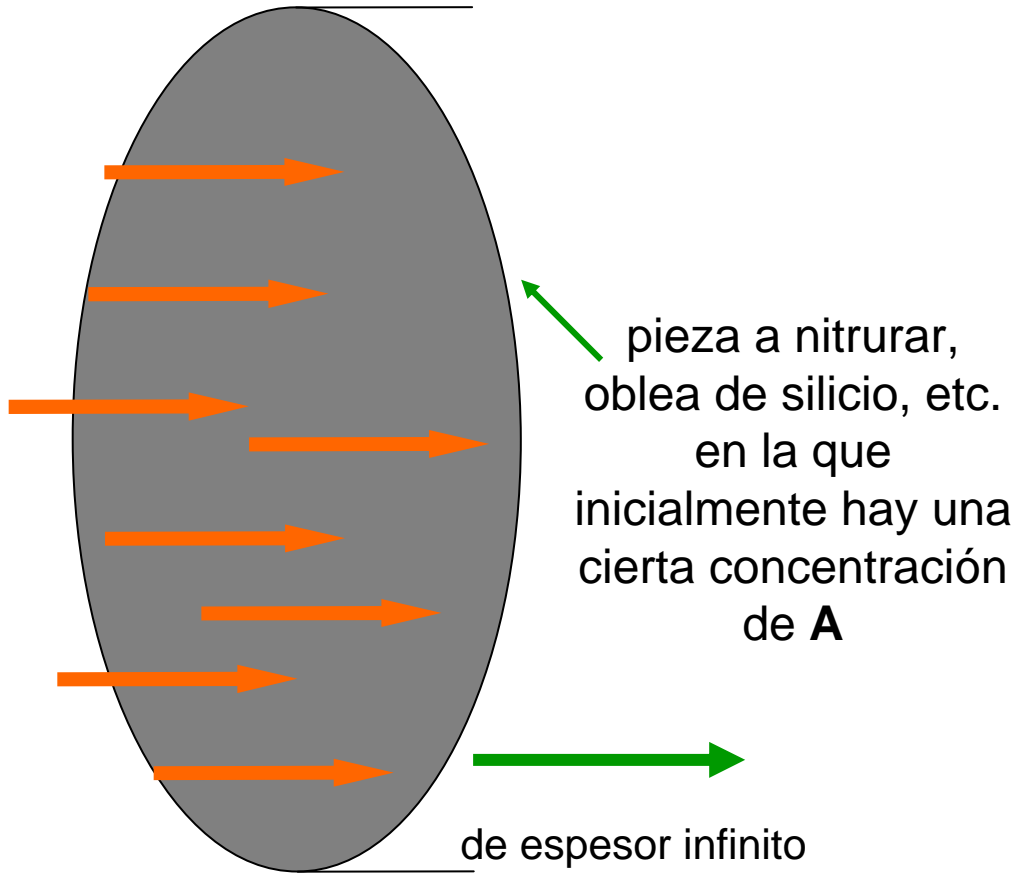
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Tratamiento / dopaje superficial

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



liquido o sólido)
dopante **A**
concentración fija de **A**

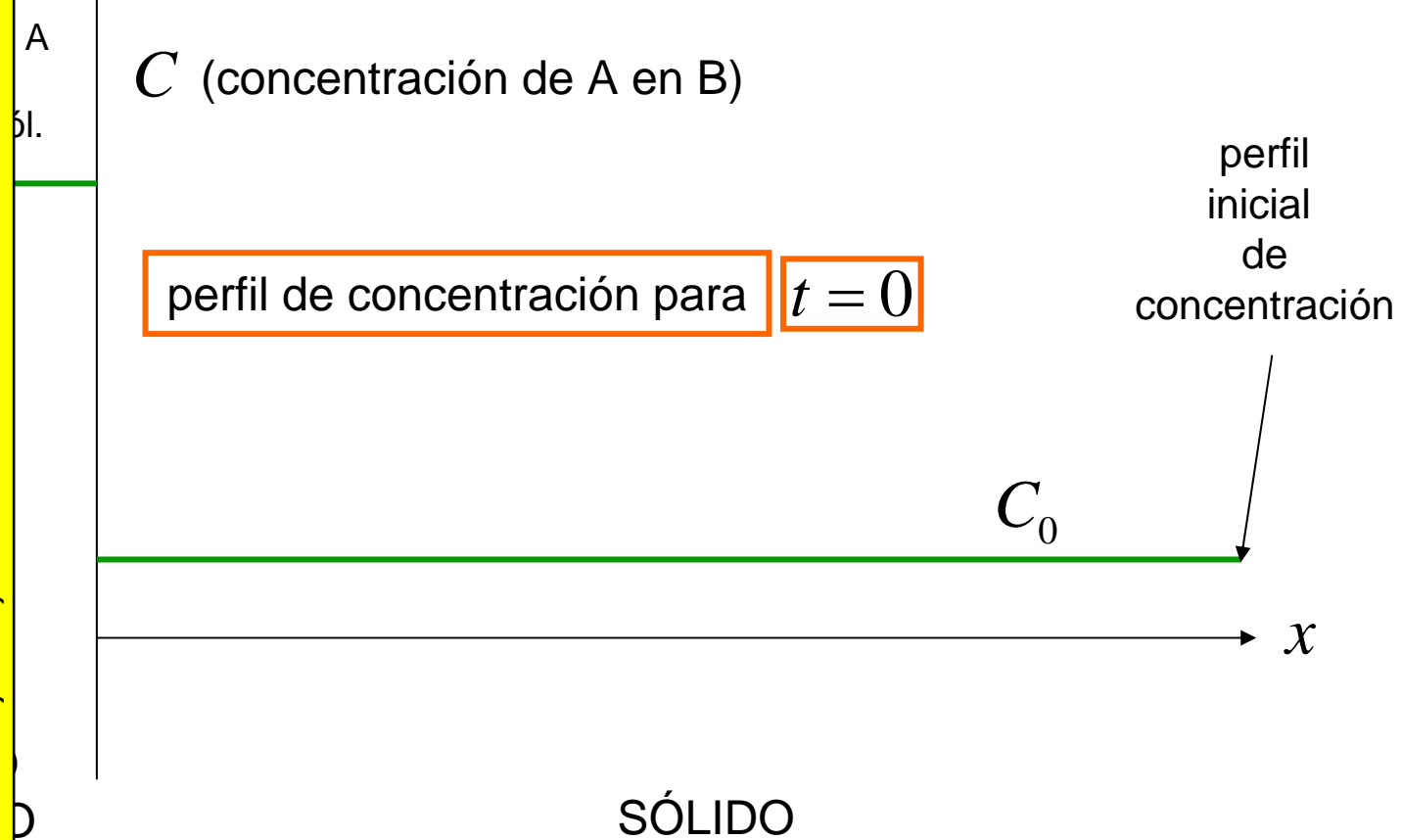
de espesor infinito



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

Escenario B

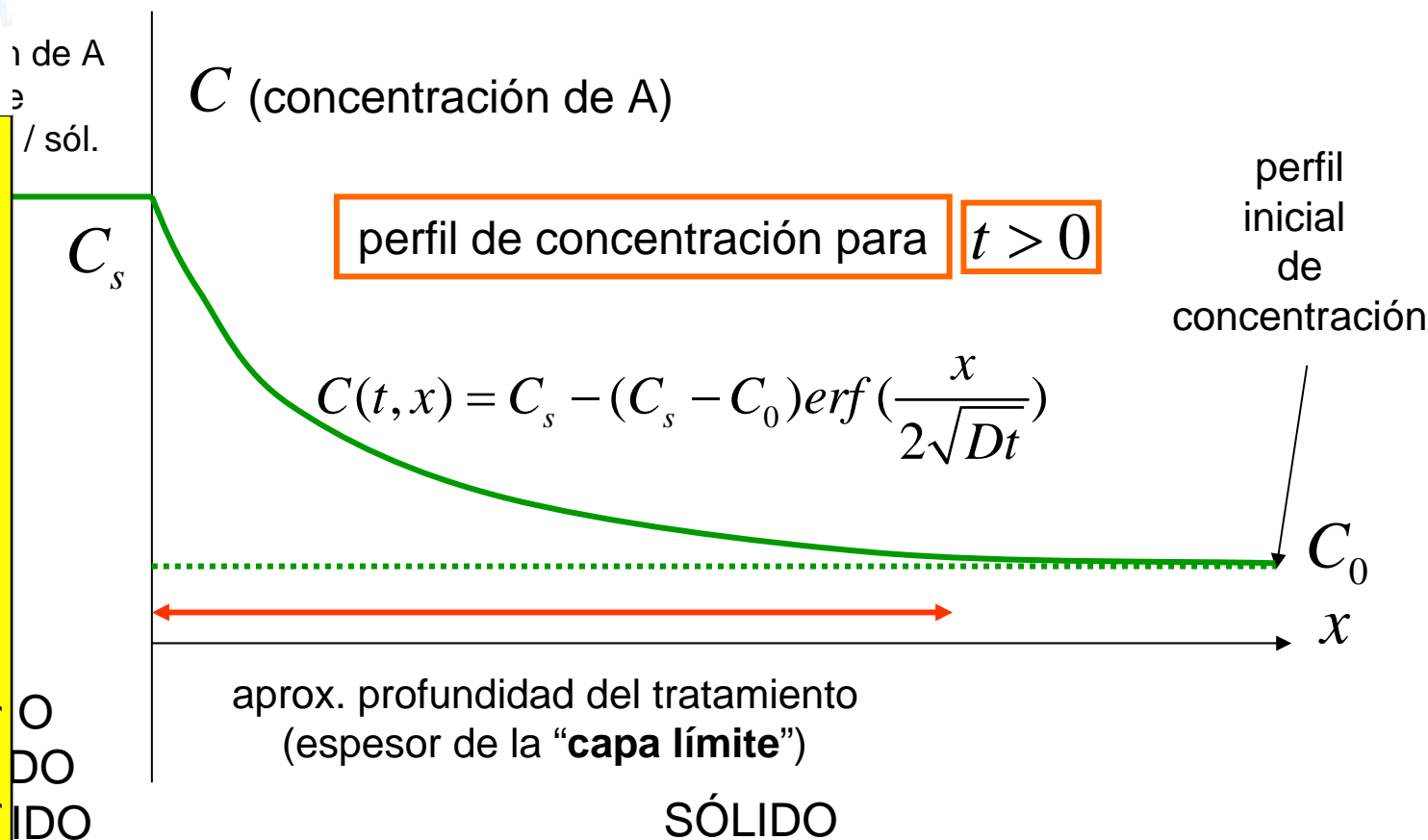


Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Tratamiento / dopaje superficial



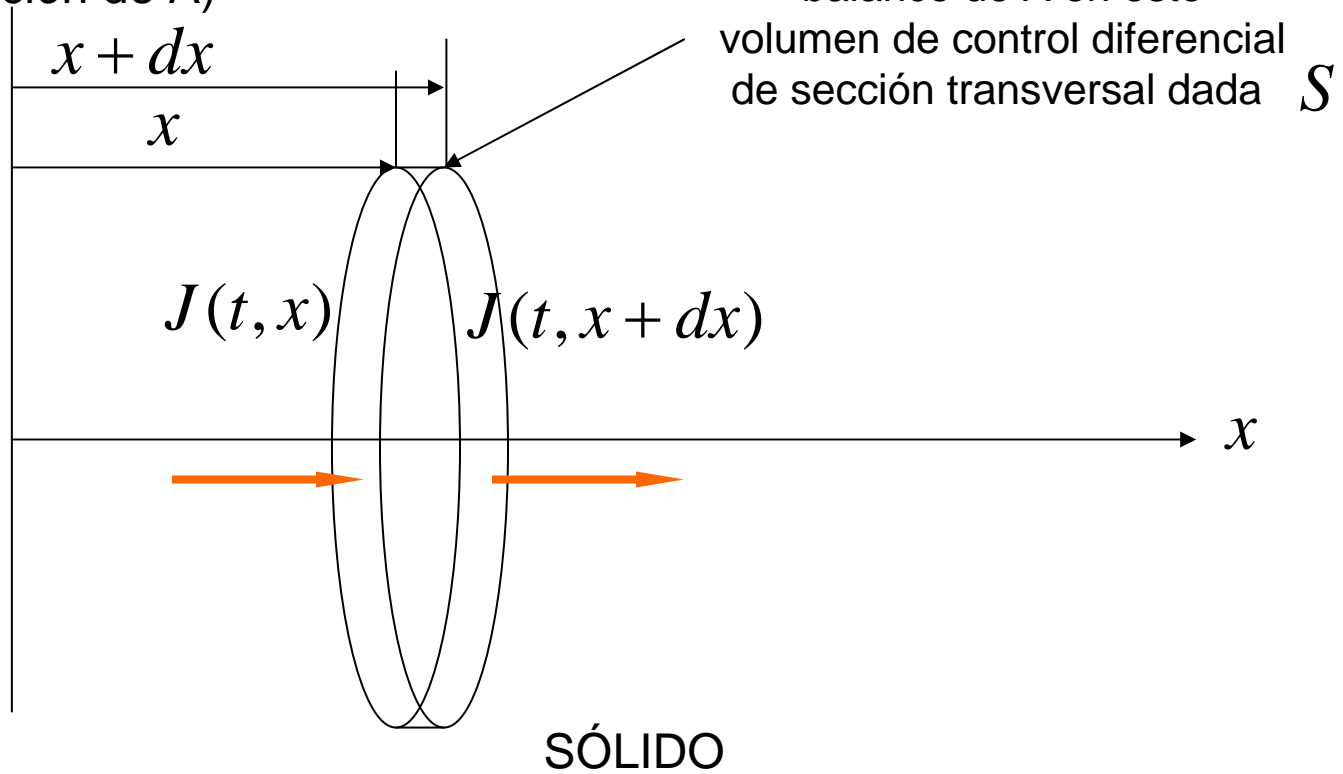
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Tratamiento / dopaje superficial

obtener la dependencia de la concentración con la
indidad empleamos una **ley de conservación** + una **ecuación**

titutiva

ntración de A)



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Tratamiento / dopaje superficial

Balance diferencial, dinámico:

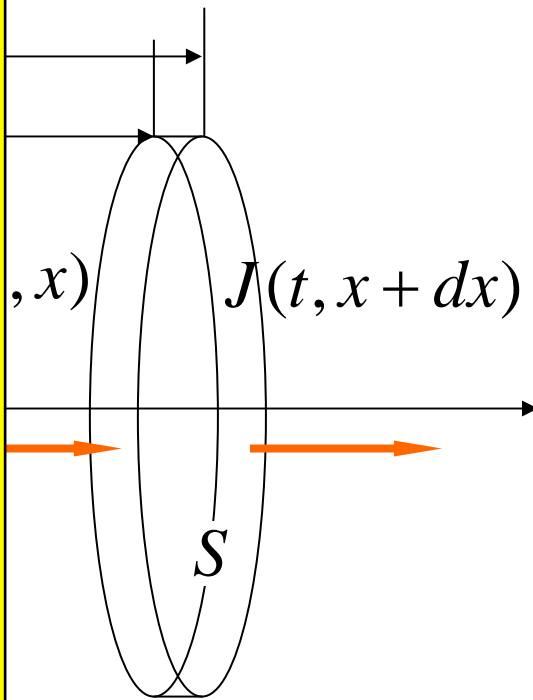
Lo que entra menos lo que sale es igual a lo que se acumula

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

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

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

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



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ...
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Tratamiento / dopaje superficial

istema Ec. De Conservación + Ec. Constitutiva sí es resoluble

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

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

primera
Ley de Fick

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

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

(una ecuación en una variable)

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

condición inicial

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

condición de contorno

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

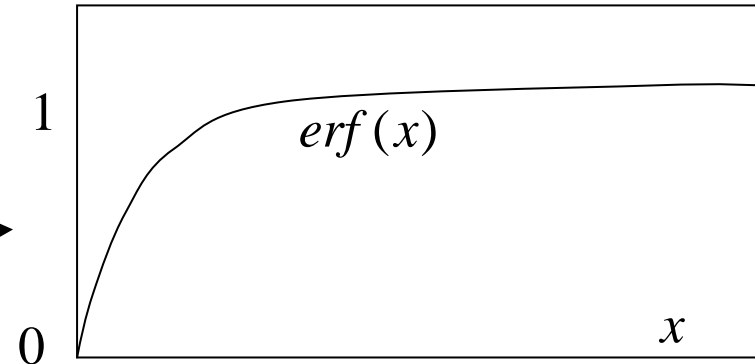


Tratamiento / dopaje superficial

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

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

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



Para otras geometrías, la misma ecuación tiene soluciones diferentes:

Placa de espesor finito: serie trigonométrica infinita x exponencial

Cilindro: serie de funciones de Bessel x exponencial

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99



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

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

En un determinado momento la capa límite se encuentra a una profundidad

que depende

del tiempo que transcurre desde el inicio del tratamiento

de acuerdo con la siguiente relación

$$x \propto \sqrt{t}$$

Índice: “Receta” para Regresión lineal

dos variables: una dependiente y otra independiente (las dos con incertidumbre)

Objetivo: determinar la línea recta que mejor representa un conjunto de N puntos experimentales x_i, y_i

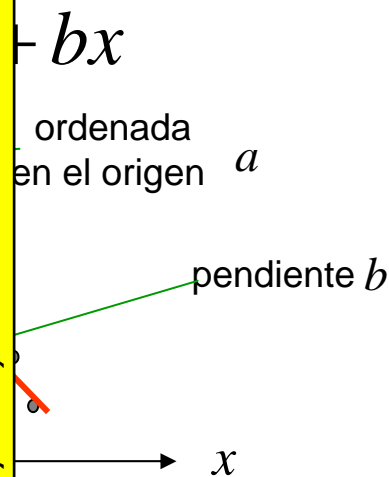
1. Calcular: $S_x \equiv \sum_{i=1}^N x_i$ $S_y \equiv \sum_{i=1}^N y_i$

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Índice: “Receta” para Regresión lineal

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:

$$a \pm \sigma_a$$

$$b \pm \sigma_b$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Ejemplo (ver 04_07_01.pdf)

$$\ln D_0 - \frac{Q}{R T}$$

$$y = a + bx$$

314 J/mol.K

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

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

$$b = -2.395 \times 10^4 \quad \sigma_b := \sqrt{\frac{1}{S_{tt}}} \quad \sigma_b = 1.44 \times 10^3$$

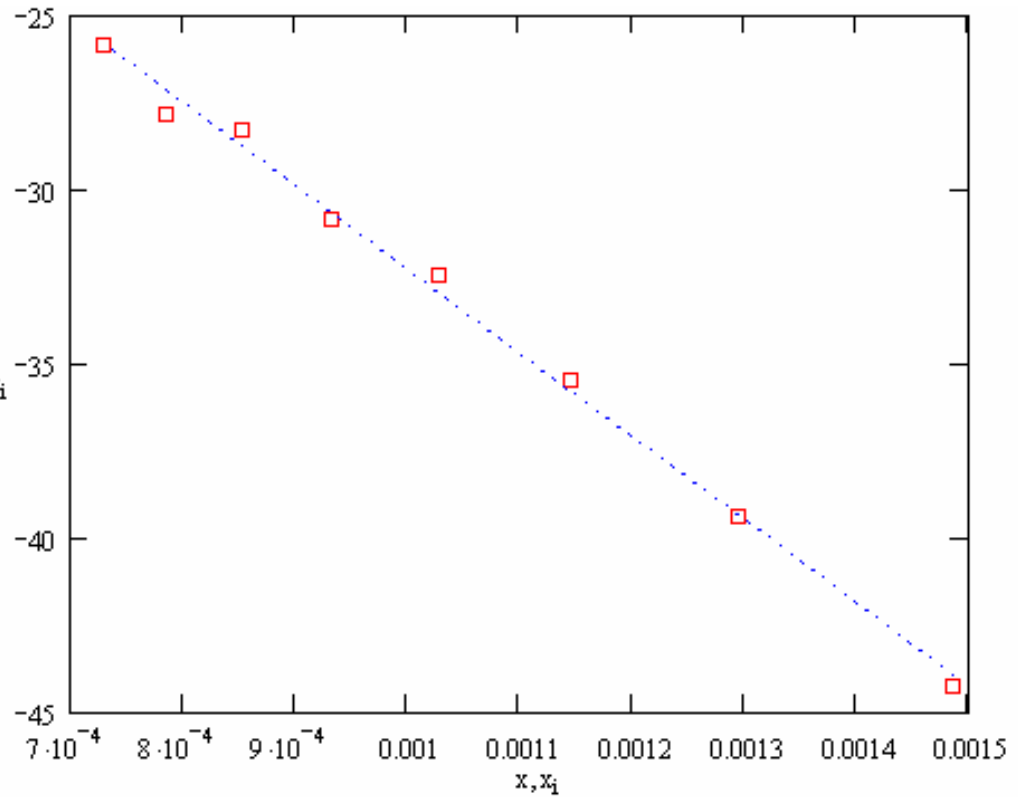
$$a = -8.354 \quad \sigma_a := \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right) \cdot \left[1 + \frac{(S_x)^2}{N \cdot S_{tt}}\right]} \quad \sigma_a = 1.526$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Ejemplo (04_07_01)

este caso, la regresión lineal se representa con la línea de
DS:



$$D_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T}$$

$$a + bx$$

Red arrows point from the terms in the second equation to the corresponding terms in the first equation: 'a' points to D₀, 'b' points to Q/R, and 'x' points to 1/T.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

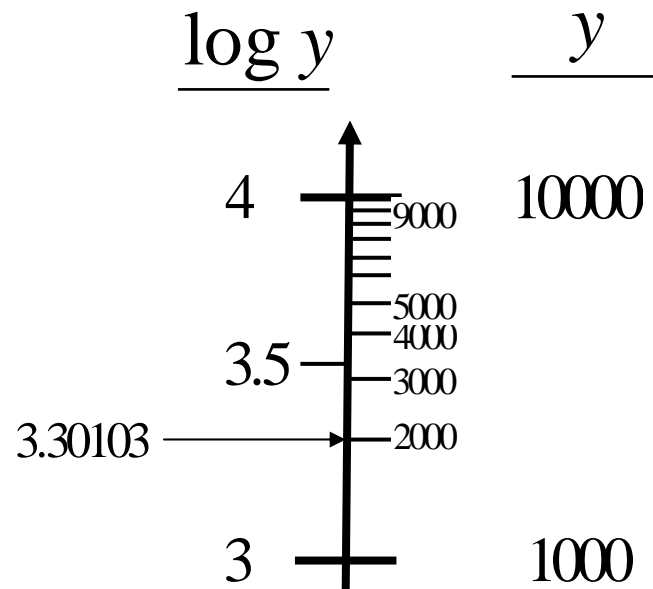
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Apéndice: eje logarítmico

Se trata de un eje que representa el logaritmo (p.ej. decimal) de la variable y y 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

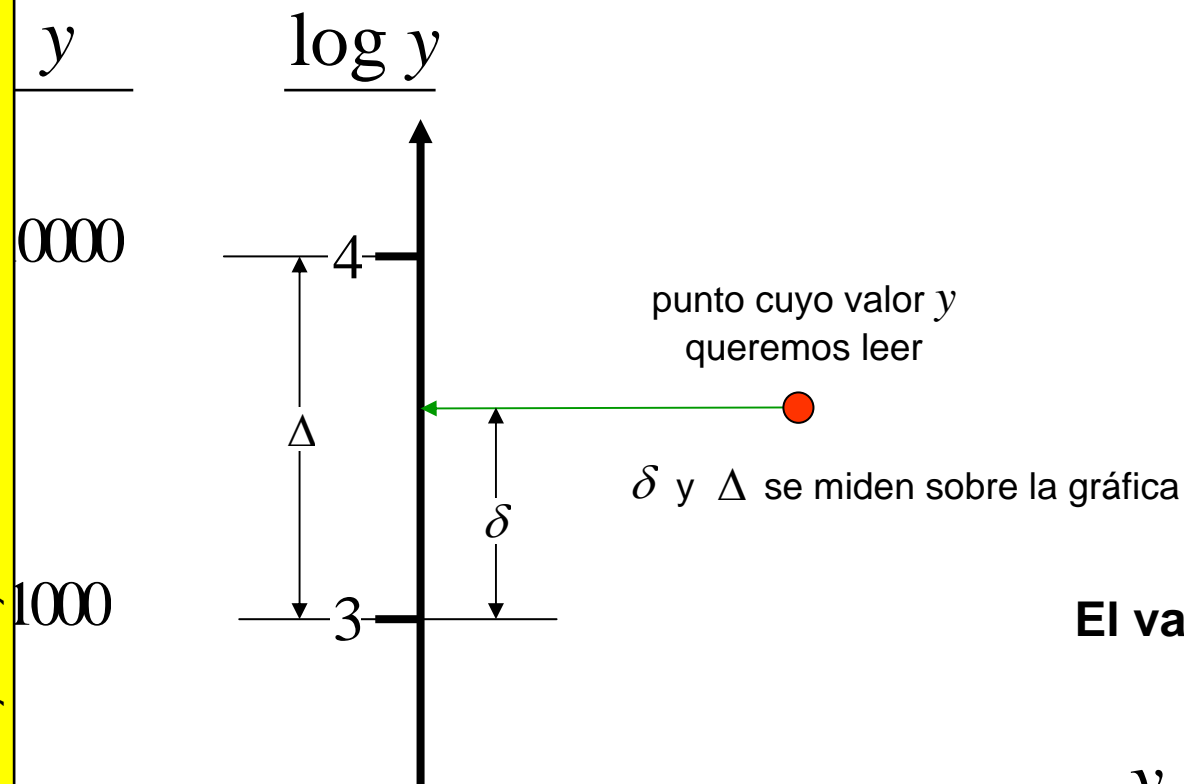


CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Apéndice: eje logarítmico

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



El valor de y es:

$$y = 10^{3 + \frac{\delta}{\Delta}}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
...
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

