

Difusión en sólidos

Difusión

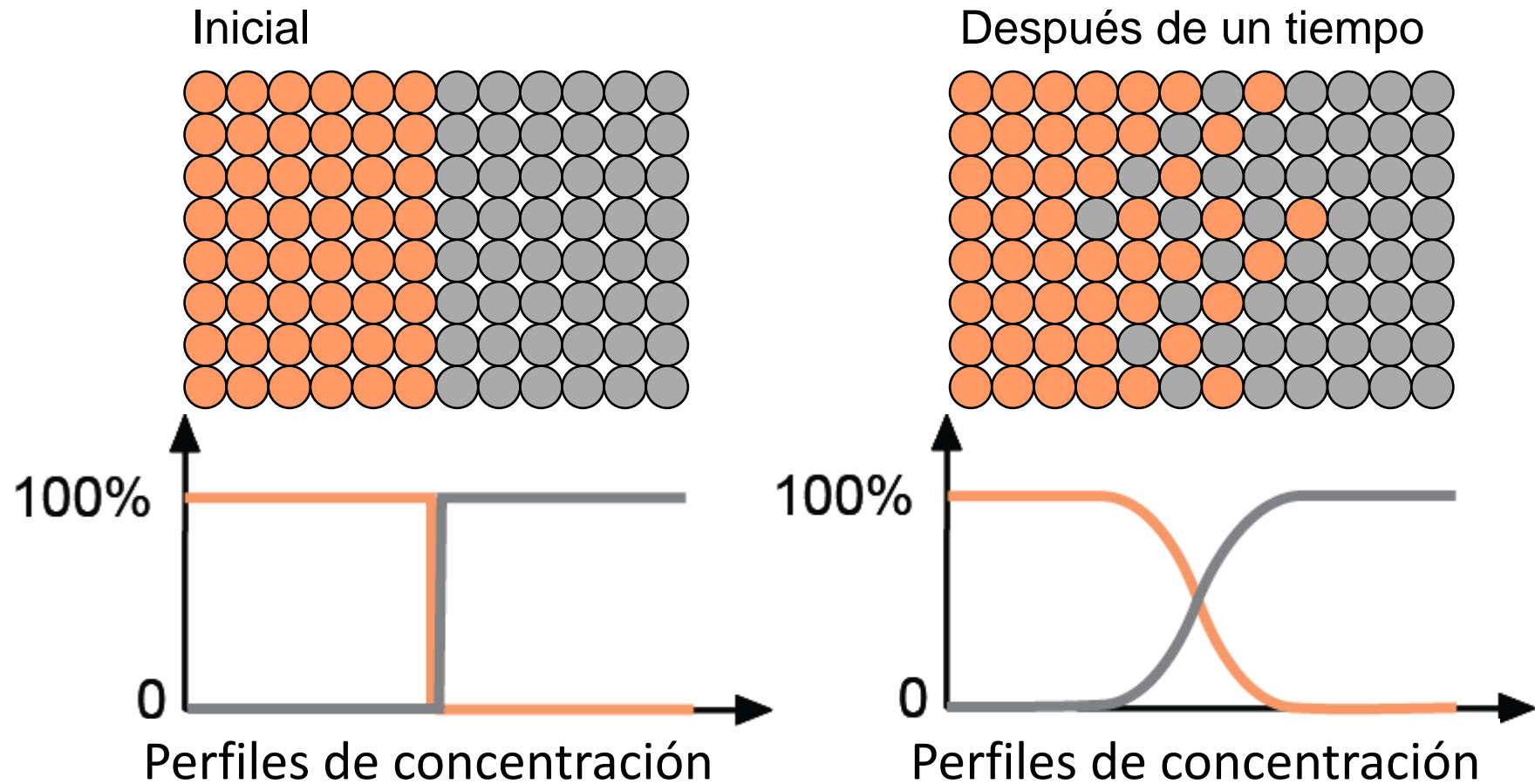
Difusión - Fenómeno de transporte de masa por movimiento atómico

Mecanismos

- Gases y Líquidos – movimiento aleatorio (Browniano)
- Sólidos – difusión por vacancias o difusión intersticial.

Difusión en sólidos

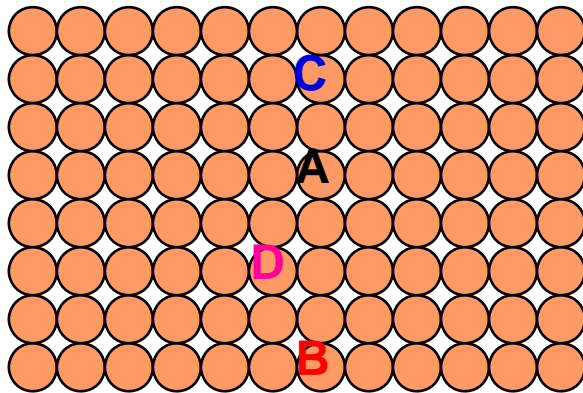
- **Interdifusión o difusión de impurezas:** Los átomos de un metal difunden en el otro. Los átomos migran de las regiones de alta concentración a la de baja concentración.



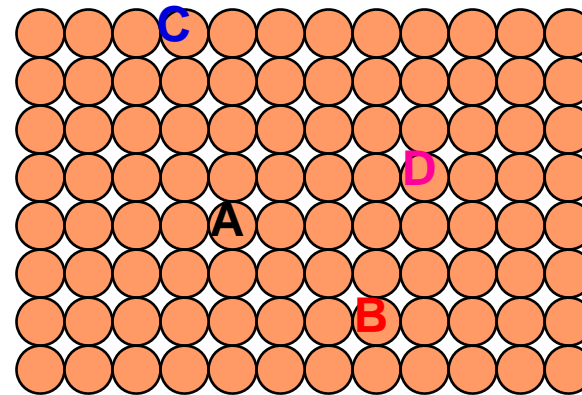
Autodifusión

- **Autodifusión:** En metales puros, los átomos del mismo tipo puede intercambiar Posiciones. No puede observarse por cambios de composición.

Átomos etiquetados



Después de un tiempo



A nivel atómico, la difusión consiste en la migración de los átomos de un sitio de la red a otro.

En los materiales sólidos, los átomos están en continuo movimiento.

La movilidad atómica requiere 2 condiciones:

- 1) un lugar vecino vacío
- 2) el átomo debe tener suficiente energía como para romper los enlaces con los átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento.

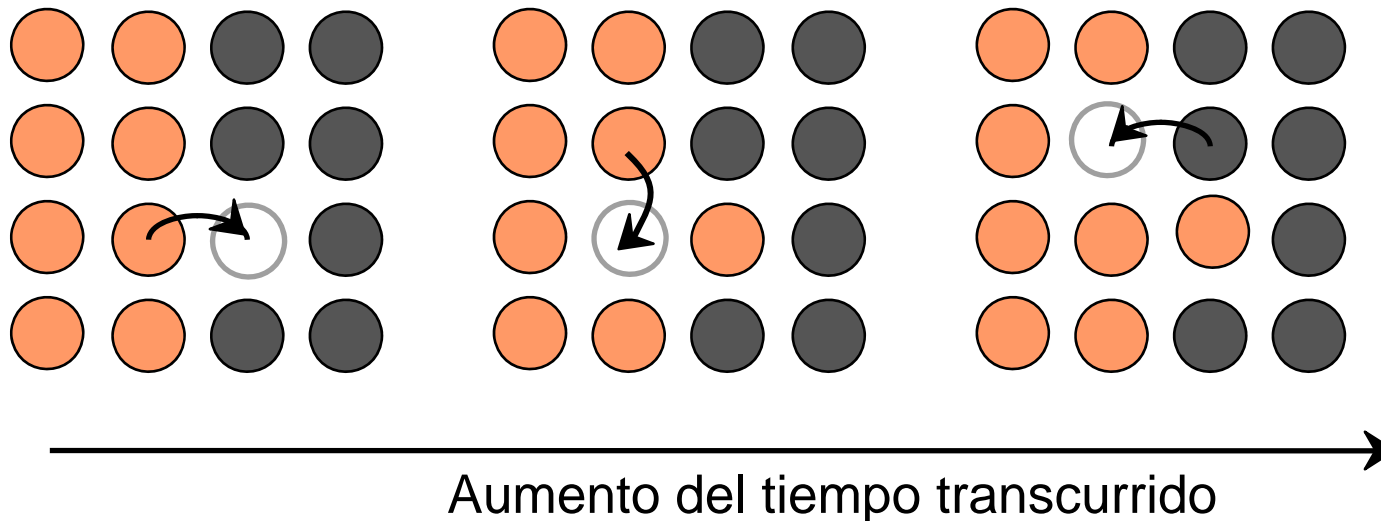
A una temperatura determinada una pequeña fracción del número total de átomos es capaz de difundir debido a la magnitud de su energía vibratoria.

Mecanismos de difusión

- Difusión por vacancias
- Difusión intersticial

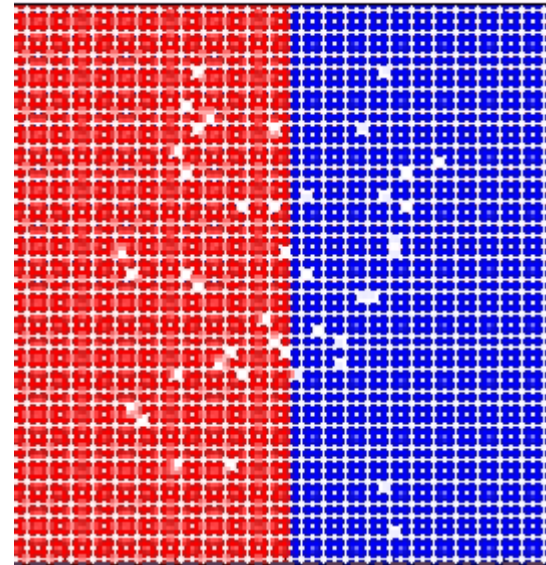
Difusión por vacancias

- intercambio de un átomo de una posición reticular normal a una vacancia o lugar reticular vecino vacío.
- applies to substitutional impurities atoms
- la tasa depende de:
 - número de vacancias
 - la energía de activación para el intercambio.



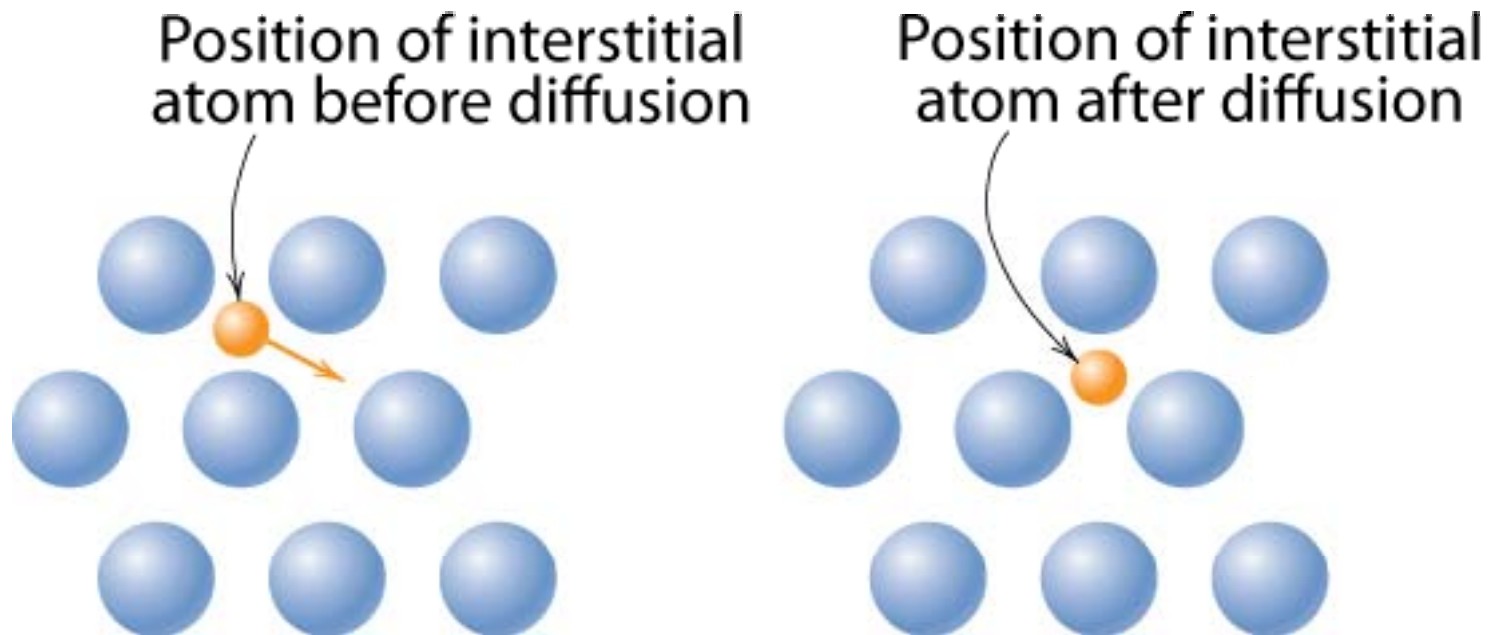
Simulación de la difusión

- Interdifusión a través
De una interfaz
- La tasa de difusión substitucional
depende de:
 - concentración de vacancias
 - frecuencia de saltos.



El movimiento de los átomos en la difusión va en sentido opuesto al de las vacancias.

- **Difusión intersticial** –átomos que van desde una posición intersticial a otra vecina desocupada.
- Tiene lugar por interdifusión de solutos que tiene átomos pequeños (como H, C, N, O) .



Es más rápida que la difusión por vacancias

Procesos que usan difusión

- **Endurecimiento:**
 - Átomos de carbono se difunden a la superficie
 - Ejemplo: engranes de acero

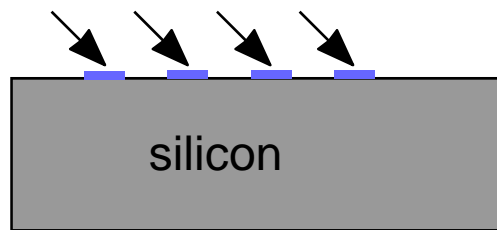


- Resultado: la presencia de átomos de C hacen que el hierro (acero) sea más duro.

Procesos que usan difusión

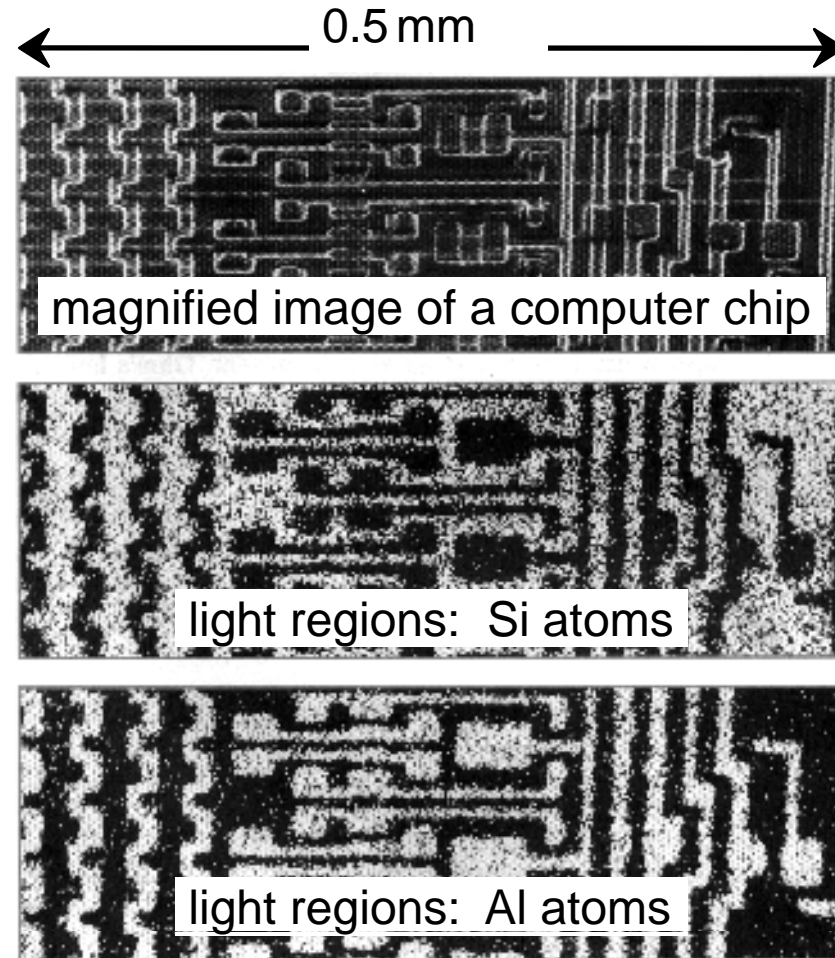
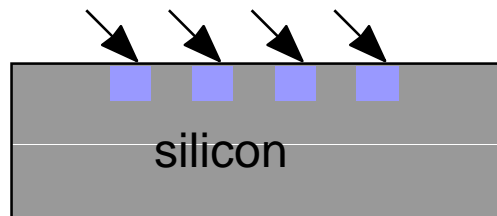
- **Dopar** silicio con fósforo para tener semiconductores tipo n

1. Se depositan capas ricas en **P** sobre la superficie.



2. Se calienta ↓

3. Resultado: Regiones del Semiconductor dopadas



Cuantificación

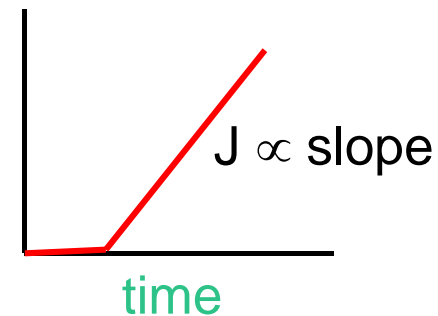
- Cómo cuantificamos la tasa de difusión?

$$J \equiv \text{Flux} \equiv \frac{\text{moles (or mass) diffusing}}{(\text{surface area})(\text{time})} = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}} \text{ or } \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}}$$

- Mediciones empíricas
 - Hacer una película delgada (membrana) con área superficial conocida
 - Imponer un gradiente de concentración
 - Medir qué tan rápido los átomos o moléculas se difunden a través de la membrana.

Flujo $J = \frac{M}{At} = \frac{l}{A} \frac{dM}{dt}$

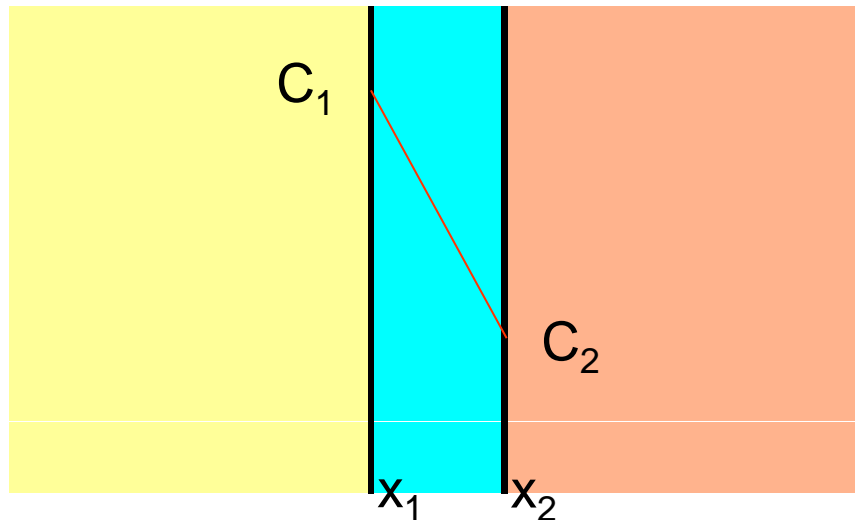
M =
mass
diffused



Difusión en estado estacionario

Condición de estado estacionario: el flujo de difusión no cambia con el tiempo

Flujo proporcional al gradiente de concentración = $\frac{dC}{dx}$



Primera ley de Fick:

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

$D \equiv$ coeficiente de difusión [m^2/s]

si es lineal $\frac{dC}{dx} \cong \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}$

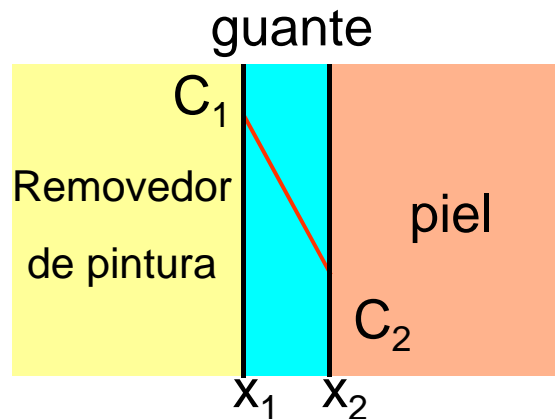
La dirección de difusión es contraria
Al gradiente de concentración:
Va de alta a baja concentración

Ejemplo: Guantes protectores contra químicos

- El cloruro de metileno es un ingrediente común para remover pintura. Además de ser irritante, puede absorberse por la piel. Cuando se utiliza este removedor de pintura se deben usar guantes protectores.
- Si se utilizan guantes de caucho butílico (0.04 cm de espesor), cuál es el flujo de difusión del cloruro de metileno a través del guante?
- Datos:
 - Coeficiente de difusión en caucho butílico:
 $D = 110 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
 - Concentraciones en superficies: $C_1 = 0.44 \text{ g/cm}^3$
 $C_2 = 0.02 \text{ g/cm}^3$

Ejemplo (cont).

- **Solución** – asumiendo un gradiente de concentración lineal



$$J = -D \frac{dC}{dx} \approx -D \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}$$

Datos: $D = 110 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

$$C_1 = 0.44 \text{ g/cm}^3$$

$$C_2 = 0.02 \text{ g/cm}^3$$

$$x_2 - x_1 = 0.04 \text{ cm}$$

$$J = - (110 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}) \frac{(0.02 \text{ g/cm}^3 - 0.44 \text{ g/cm}^3)}{(0.04 \text{ cm})} = 1.16 \times 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2\text{s}}$$

Difusión y temperatura

- El coeficiente de difusión aumenta con la temperatura.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

D = coeficiente de difusión [m²/s]

D₀ = pre-exponencial [m²/s]

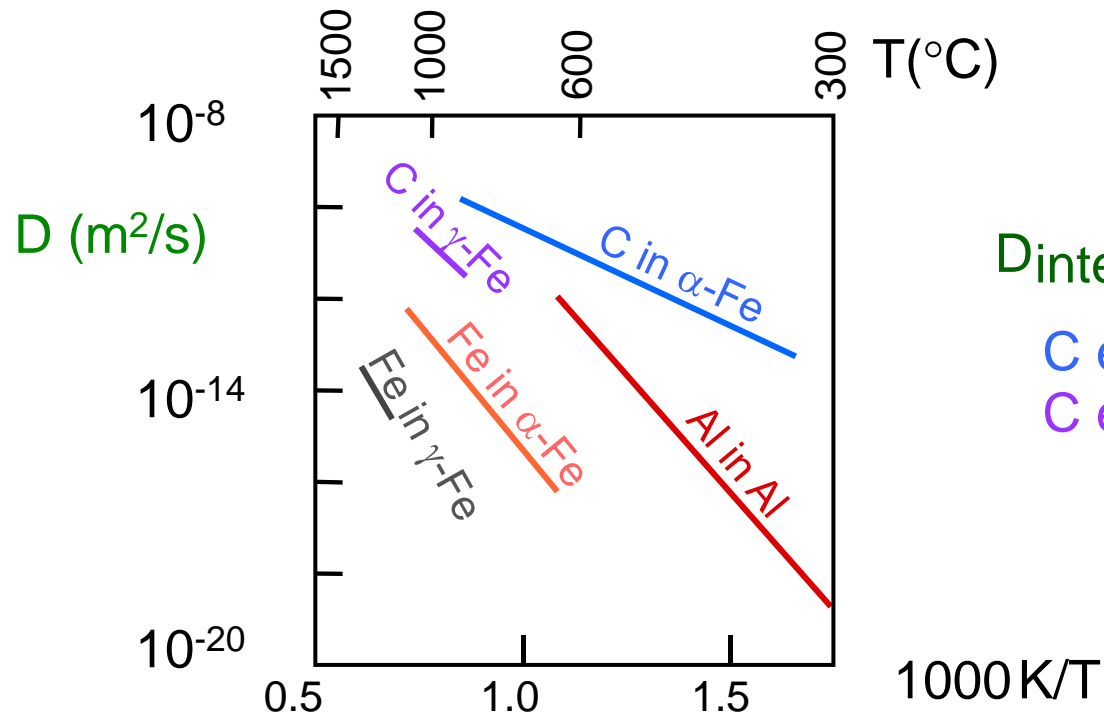
Q_d = energía de activación [J/mol or eV/atom]

R = constante de los gases [8.314 J/mol-K]

T = temperatura absoluta [K]

Difusión y temperatura

D depende exponencialmente de T



$D_{\text{intersticial}} \gg D_{\text{substitucional}}$

C en α -Fe
C en γ -Fe

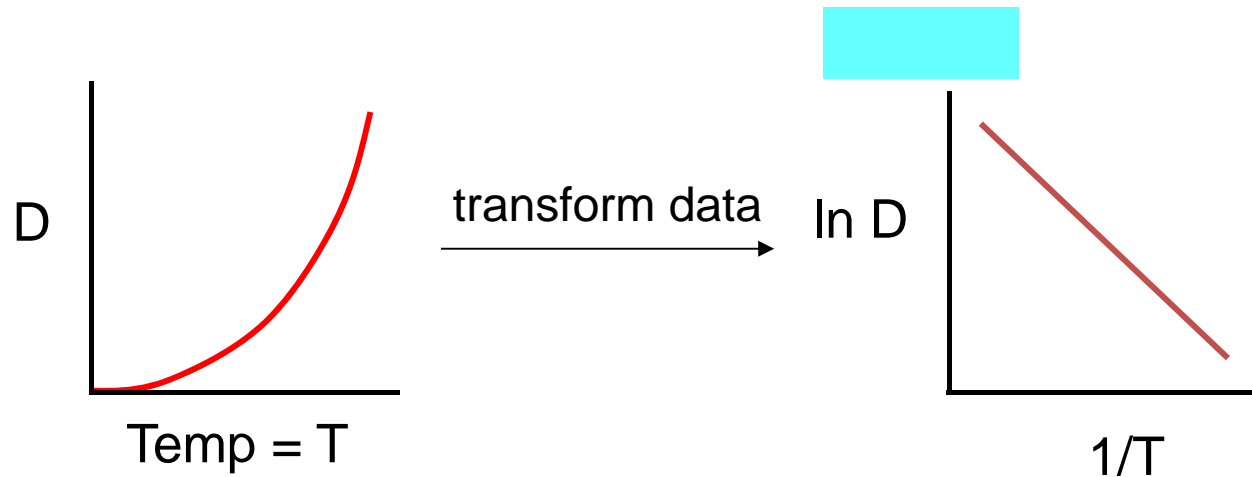
Al en Al
Fe en α -Fe
Fe en γ -Fe

Example: At 300°C the diffusion coefficient and activation energy for Cu in Si are

$$D(300^\circ\text{C}) = 7.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q_d = 41.5 \text{ kJ/mol}$$

What is the diffusion coefficient at 350°C?



$$\ln D_2 = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right) \quad \text{and} \quad \ln D_1 = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \ln D_2 - \ln D_1 = \ln \frac{D_2}{D_1} = -\frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Example (cont.)

$$D_2 = D_1 \exp \left[-\frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$T_1 = 273 + 300 = 573 \text{ K}$$

$$T_2 = 273 + 350 = 623 \text{ K}$$

$$D_2 = (7.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}) \exp \left[\frac{-41,500 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{623 \text{ K}} - \frac{1}{573 \text{ K}} \right) \right]$$

$$D_2 = 15.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

Difusión en estado no estacionario

- La concentración de las especies que se difunden es función tanto de la posición como del tiempo $C=C(x,t)$

En condiciones no estacionarias utilizamos la ecuación con derivadas parciales:

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

Si el coeficiente de difusión es independiente de la composición, la ec. anterior se simplifica a:

$$\boxed{\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}}$$

Segunda ley de Fick

Las soluciones a esta ecuación se consiguen especificando condiciones límites físicamente significativas.

Consideraciones para la solución

- En la práctica, una solución importante es la de un sólido semiinfinito cuya concentración superficial se mantiene constante.
- Frecuentemente la sustancia que difunde es un gas, cuya presión parcial se mantiene constante.
- Se plantean las siguientes hipótesis:
 1. Antes de la difusión, todos los átomos de soluto están uniformemente distribuidos en el sólido a concentración C_0 .
 2. El valor de x en la superficie es cero y aumenta con la distancia dentro del sólido.
 3. El tiempo se toma igual a cero en el instante inmediatamente antes de empezar la difusión.

Estas condiciones límite son:

Para $t=0$, $C = C_0$ a $0 \leq x \leq \infty$

para $t>0$, $C = C_s$ (la concentración superficial constante) $x=0$

$C = C_0$ a $x = \infty$

Aplicando las condiciones iniciales, se obtiene la solución:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

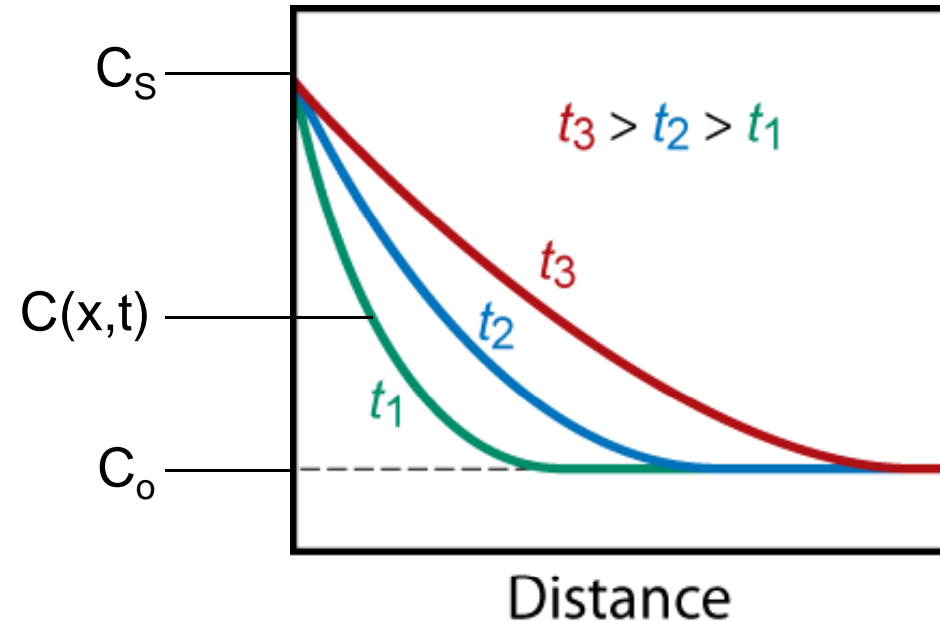
Solución:

$$\frac{C(x,t) - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

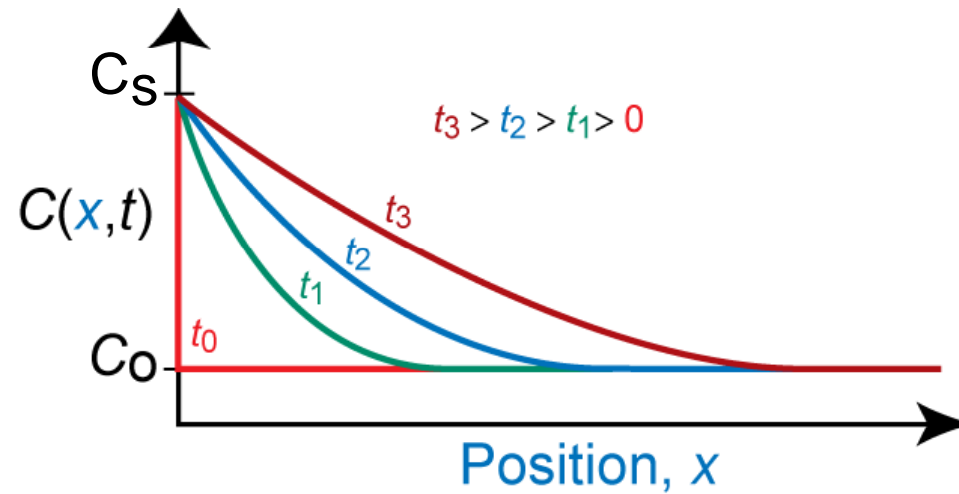
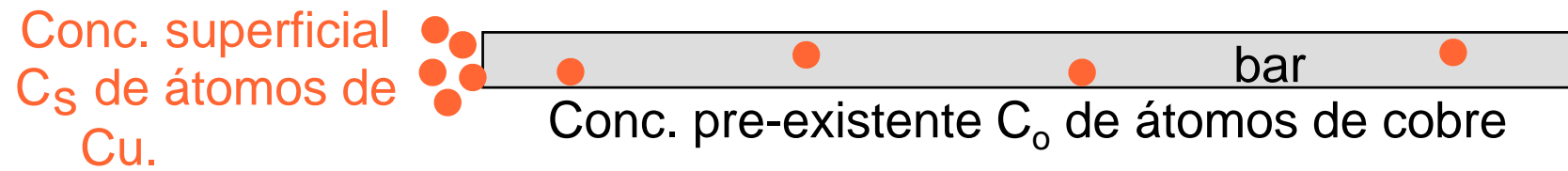
$C(x,t)$ = Conc. En el punto x al tiempo t

$\operatorname{erf}(z)$ = función error

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$



- Cobre difundándose hacia una barra de aluminio.



$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

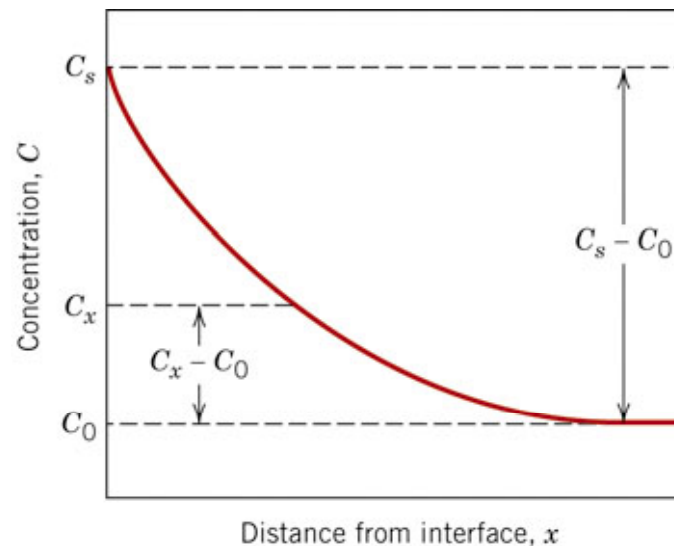
- Cuando se desea conseguir una concentración determinada de soluto C_1 , el primer miembro de la ec. se convierte en:

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{constante}$$

- En esta condición. el segundo miembro de la ec es una constante:

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constante} \quad \text{o} \quad \frac{x^2}{4Dt} = \text{constante}$$

Perfil de concentración
Para difusión en estado no
Estacionario.



Valores de la función error

z	$erf(z)$	z	$erf(z)$	z	$erf(z)$
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

Ejemplo

- Para algunas aplicaciones tecnológicas es más conveniente endurecer la superficie del acero que el interior. Un camino para conseguir este fin es incrementar la concentración de carbono de la superficie en un proceso llamado carburación. La muestra de acero se expone a elevada temperatura, en una atmósfera rica en un hidrocarburo gaseoso, tal como el metano (CH_4).
- Se trata a 450°C un aleación con una concentración inicial uniforme de 0.25% en peso de carbono. Si la concentración del carbono de la superficie se lleva y se mantiene a 1.2% , ¿cuánto tiempo se necesita para conseguir un contenido del 0.80% a 0.5 mm de profundidad? El coeficiente de difusión del carbono en el hierro a esta temperatura es de $1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Se supone que la muestra es semiinfinita.

Solución

- Problema de difusión en estado no estacionario.
- $C_0=0.25\% C$
- $C_s=1.2\% C$
- $C_x=0.80\%$
- $X=0.5 \text{ mm}= 5 \times 10^{-4} \text{ m}$
- $D=1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

• Así:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0,80 - 0,25}{1,20 - 0,25} = 1 - \text{ferr} \left[\frac{(5 \times 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}) (t)}} \right]$$
$$0,4210 = \text{ferr} \left(\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} \right)$$

Debemos encontrar el valor de z para el cual la función error es de 0.4210. Para ello hacemos una interpolación usando los datos de la tabla:

z	$\text{ferr}(z)$
0,35	0,3794
z	0,4210
0,40	0,4284

$$\frac{z - 0,35}{0,40 - 0,35} = \frac{0,4210 - 0,3794}{0,4284 - 0,3794}$$

$$z = 0,392$$

- Entonces

$$\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0,392$$

- Despejando t:

$$t = \left(\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{0,392} \right)^2 = 25\,400 \text{ s} = 7,1 \text{ h}$$

Ejemplo 2

- Los coeficientes de difusión del cobre y del aluminio a 500 y 600°C son 4.8×10^{-14} y $5.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Determine el tiempo aproximado necesario para conseguir a 500°C la misma difusión del Cu en Al en un punto determinado, que un tratamiento de 10 h a 600°C.

Usamos la ec. $\frac{x^2}{4Dt} = \text{constante}$

La composición de ambas difusiones es igual en la misma posición (x)
Entonces

$Dt = \text{constante}$ a ambas temperaturas

$$\Rightarrow (Dt)_{500} = (Dt)_{600}$$

$$t_{500} = \frac{D_{600}t_{600}}{D_{500}} = \frac{(5.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})(10 \text{ h})}{4.8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}} \\ = 110.4 \text{ h}$$

Ejemplo 3

- Los dispositivos como transistores se fabrican dopando semiconductores con diversos dopantes para generar regiones que tengan semiconductividad tipo p o tipo n. El coeficiente de difusión del fósforo (P) en el Si es $D=6.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 1100°C . Suponga que la fuente proporciona una concentración superficial de 10^{20} átomos $/\text{cm}^3$ y que el tiempo de difusión es una hora. Suponga que para empezar, la oblea de silicio no contiene P.
- A) Calcule la profundidad a la cual la concentración de P será 10^{18} átomos $/\text{cm}^3$.
- B) ¿Qué sucederá con el perfil de concentración al enfriar la oblea de Si con contenido de P?
- C) ¿Qué sucederá si ahora se debe recalentar la oblea para difundirle boro y crear una región tipo p?

Factores involucrados en la difusión

- Especies que se difunden
 - La magnitud del coef. De difusión D es indicativo de la tasa a la cual los átomos se difunden.
 - Las especies que se difunden al igual que el material base influyen el coef. De difusión.
- Temperatura
 - Influencia profunda en el coeficiente de difusión y la tasa de difusión (D puede aumentar 6 órdenes de magnitud al aumentar la T de 500 a 900°C en la difusión de Fe en α -Fe)

<i>Diffusing Species</i>	<i>Host Metal</i>	$D_0(m^2/s)$	<i>Activation Energy Q_d</i>		<i>Calculated Values</i>	
			<i>kJ/mol</i>	<i>eV/atom</i>	<i>T(°C)</i>	$D(m^2/s)$
Fe	α -Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ -Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α -Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ -Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	2.19	500	4.2×10^{-19}
Zn	Cu	2.4×10^{-5}	189	1.96	500	4.0×10^{-18}
Al	Al	2.3×10^{-4}	144	1.49	500	4.2×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	136	1.41	500	4.1×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	1.35	500	1.9×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	256	2.65	500	1.3×10^{-22}

Source: E. A. Brandes and G. B. Brook (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

Resumen

Difusión **MÁS RÁPIDA** para...

- estructuras cristalinas abiertas
- materiales con enlaces secundarios
- átomos pequeños
- materiales con baja densidad

Difusión **MÁS LENTA** para...

- estructuras con empaquetamiento compacto
- materiales con enlace covalente
- átomos grandes
- materiales con alta densidad