



DIFETTI PUNTUALI INTRINSECI

- Calcolo della concentrazione di difetti di equilibrio con la termodinamica statistica:
 - La creazione di un difetto richiede energia (ΔH_f) ma comporta un grande aumento degli stati termodinamicamente possibili (aumento disordine);
 - Le leggi della termodinamica statistica consentono di calcolare il numero di stati possibili;
 - La legge di Boltzmann collega gli stati termodinamicamente possibili alla variazione di entropia (disordine);
 - L'energia libera G del sistema per modesti valori di concentrazione dei difetti diminuisce sensibilmente;
 - La concentrazione di equilibrio dei difetti è quella che determina, ad una certa temperatura, il minimo di G .

$$\Delta G = G_{dif} - G_{perf} = (H_{dif} - H_{perf}) - T(S_{dif} - S_{perf})$$

ΔH_f = energia di formazione di un difetto

$$\Delta H_f = H_{dif} - H_{perf}$$

$$\Delta S = S_{dif} - S_{perf} = \Delta S_{vib} + \Delta S_{conf}$$

Si trascura ΔS_{vib} e si valuta ΔS_{conf}

$S = k \ln W$ Formula di Boltzmann

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

$$\Delta S = k \ln W - k \ln 1 = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$\Delta S = k[N \ln N - N - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) - n \ln n + n]$$

$$\Delta S = k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]$$

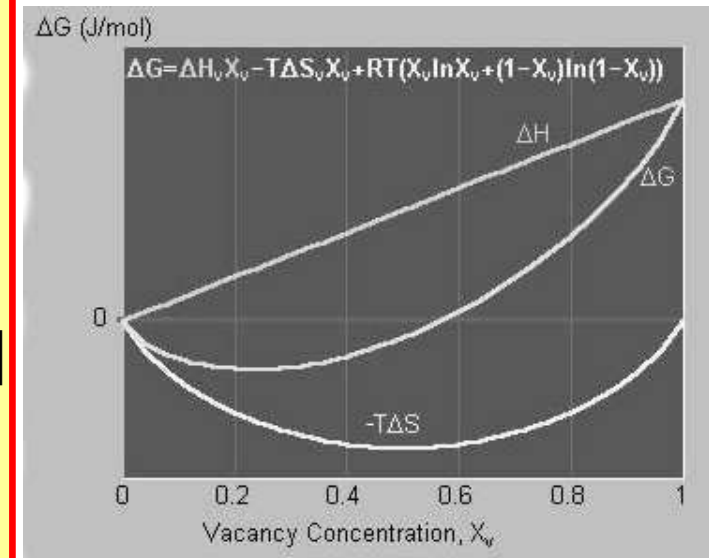
$$\Delta G = n\Delta H_f - kT[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]$$

$$\frac{d\Delta G}{dn} = 0 \Rightarrow \Delta H_f - kT[\ln(N-n) + 1 - \ln n - 1] = 0$$

$$\ln \frac{N-n}{n} = \frac{\Delta H_f}{kT}; N \gg n \Rightarrow n = N \exp\left[-\frac{\Delta H_f}{kT}\right]$$



DIFETTI PUNTUALI INTRINSECI





DIFETTI PUNTUALI INTRINSECI

- Concentrazione di equilibrio.

$$N_v = N \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{kT}\right) \text{ --- } N_i = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2kT}\right) \text{ metalli}$$
$$N_s = N \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2kT}\right) \text{ solidi ionici}$$

- N_v concentrazione di vacanze, N concentrazione dei siti nel reticolo perfetto, N_s concentrazione di difetti Schottky (formula analoga per quella dei difetti Frenkel).
- ΔH_f energia di formazione di 1 difetto (J oppure eV).
- k è la costante di Boltzmann = $R/N_A = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K.



DIFETTI PUNTUALI ESTRINSECI

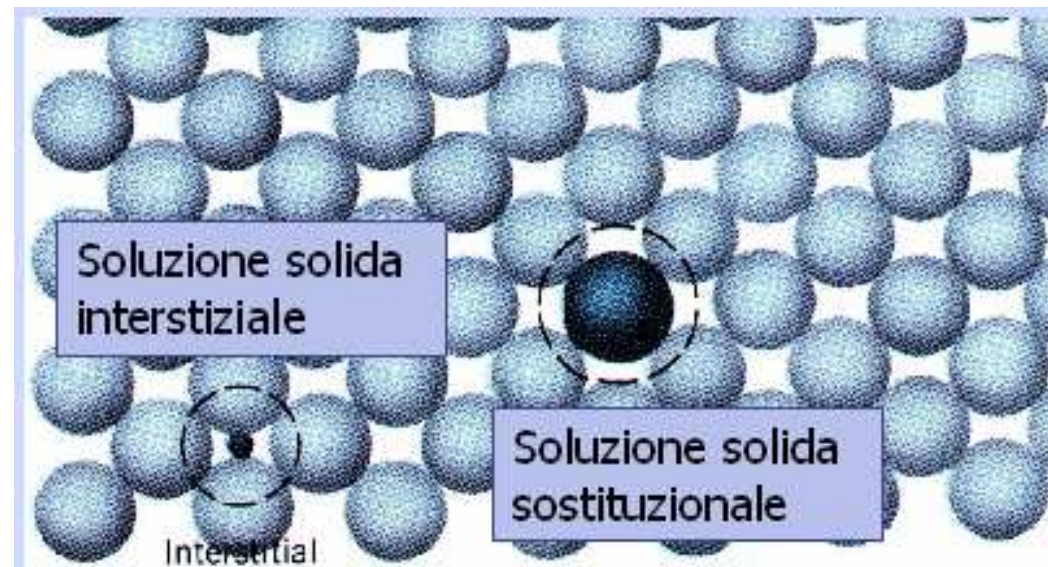
- Energie di formazione dei difetti in alcuni solidi ionici

	<i>Compound</i>	$\Delta H(10^{-19} \text{ J})$	$\Delta H(\text{eV})^*$
Schottky defects	MgO	10.57	6.60
	CaO	9.77	6.10
	LiF	3.75	2.34
	LiCl	3.40	2.12
	LiBr	2.88	1.80
	LiI	2.08	1.30
	NaCl	3.69	2.30
	KCl	3.62	2.26
Frenkel defects	UO ₂	5.45	3.40
	ZrO ₂	6.57	4.10
	CaF ₂	4.49	2.80
	SrF ₂	1.12	0.70
	AgCl	2.56	1.60
	AgBr	1.92	1.20
	β -AgI	1.12	0.70



DIFETTI PUNTUALI ESTRINSECI

- Presenza nel reticolo di atomi estranei: aggiunte intenzionali (drogaggio) presenza indesiderata (impurezze).
- Atomi sostituzionali e atomi interstiziali.





DIFETTI PUNTUALI ESTRINSECI

- Soluzioni sostituzionali:
 - Difetto presente frequentemente; l'entità della soluzione solida variabile: normalmente limite di solubilità (eventuale eccesso forma una fase secondaria)
 - Casi eccezionali di solubilità completa:
 - Fattore di dimensione dell'atomo (ione): max 15 %;
 - Fattore di valenza;
 - Affinità chimica;
 - Struttura cristallina



DIFETTI PUNTUALI ESTRINSECI

- Soluzioni interstiziali:
 - Possibile con atomi piccoli (H, C, B, N)
 - Non può mai essere troppo elevata;
 - Fattori che influenzano la solubilità:
 - Fattore di dimensione dell'atomo (ione);
 - Struttura cristallina ospitante;
 - Affinità chimica.



COMPOSTI NON STECIOMETRICI



- Sostanze (ossidi soprattutto) che non hanno un rapporto stechiometrico esatto tra anioni e cationi.
- Esempi: Fe_{1-x}O , TiO_{2-x} , Zn_{1+x}O
- Dal punto di vista elettrico si comportano spesso come semiconduttori
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ è il più importante superconduttore di alta T_c



COMPOSTI NON STECIOMETRICI



- Composizione indicativa per alcuni composti non stechiometrici

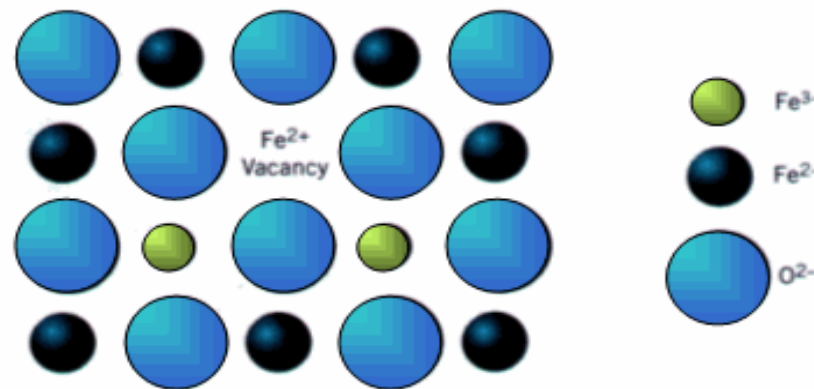
<i>Compound</i>		<i>Composition range*</i>
TiO _x	[$\approx$ TiO]	$0.65 < x < 1.25$
	[$\approx$ TiO ₂]	$1.998 < x < 2.000$
VO _x	[$\approx$ VO]	$0.79 < x < 1.29$
Mn _x O	[$\approx$ MnO]	$0.848 < x < 1.000$
Fe _x O	[$\approx$ FeO]	$0.833 < x < 0.957$
Co _x O	[$\approx$ CoO]	$0.988 < x < 1.000$
Ni _x O	[$\approx$ NiO]	$0.999 < x < 1.000$
CeO _x	[$\approx$ Ce ₂ O ₃]	$1.50 < x < 1.52$
ZrO _x	[$\approx$ ZrO ₂]	$1.700 < x < 2.004$
UO _x	[$\approx$ UO ₂]	$1.65 < x < 2.25$



COMPOSTI NON STECIOMETRICI



- Eccesso anionico per vacanze cationiche: Fe_{1-x}O .
- Vacanze di Fe^{2+} compensate da due ioni Fe^{3+} che sostituiscono due Fe^{2+} (lacune elettroniche nella BV: semiconduttore di tipo-p)





COMPOSTI NON STECIOMETRICI



- Eccesso cationico per vacanze anioniche: TiO_{2-x} .
- Vacanze di O^{2-} compensate da due ioni Ti^{+3} che sostituiscono ioni Ti^{+4} (sono elettroni nella BC: semiconduttore di tipo-n)
- Eccesso cationico per cationi interstiziali: Zn_{1+x}O .
- Cationi Zn^{+} interstiziali compensati da uno ione Zn^{+} che sostituisce Zn^{+2} (sono elettroni nella BC: semiconduttore di tipo-n)



IMPERFEZIONI PUNTUALI

- Anche se presenti in piccole quantità influenzano:
 - Mobilità atomica allo stato solido (diffusione);
 - Conducibilità ionica.



DIFFUSIONE ALLO STATO SOLIDO

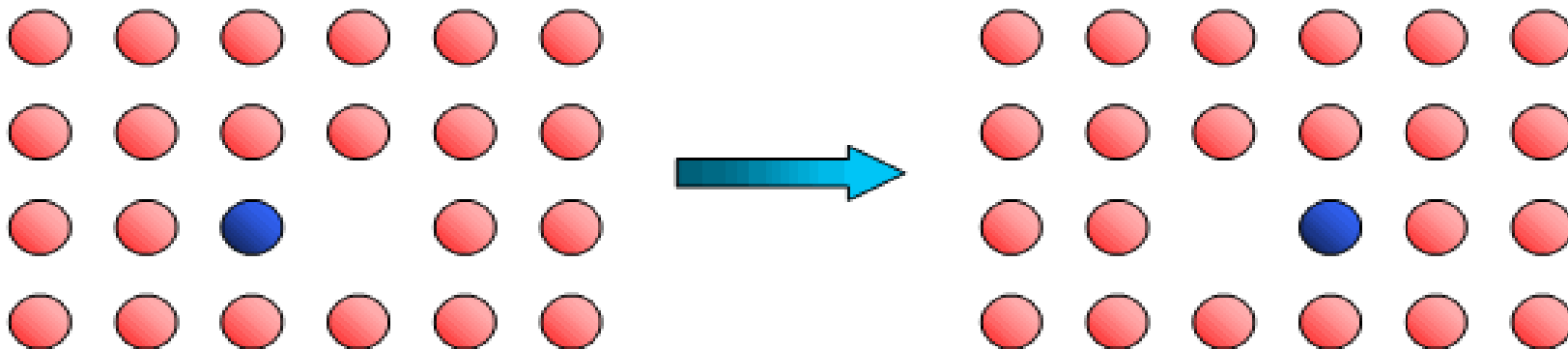


- Diffusione: redistribuzione di massa in fase solida a causa di un gradiente di concentrazione (forza spingente – driving force).
- Ad ogni temperatura gli atomi vibrano 10^{12} s^{-1}
- Nei solidi cristallini la diffusione avviene con:
 - Meccanismo per vacanze;
 - Meccanismo interstiziale.



MECCANISMI DI DIFFUSIONE

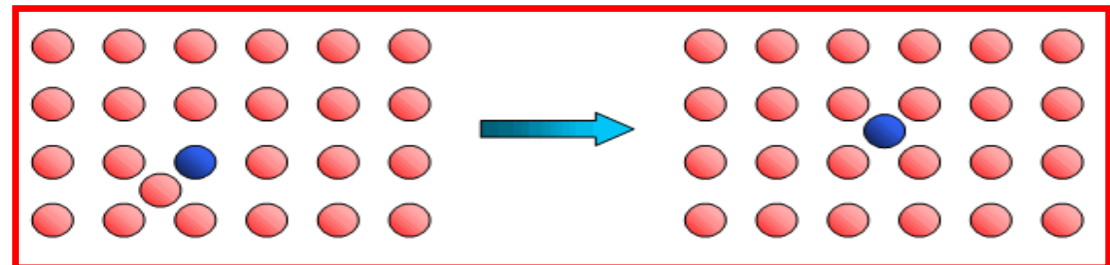
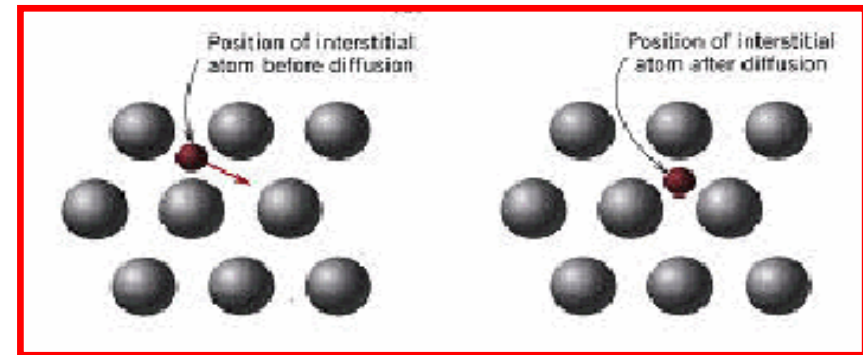
- Diffusione per vacanze: un atomo lascia la sua posizione di reticolo per saltare in una vacanza limitrofa.





MECCANISMI DI DIFFUSIONE

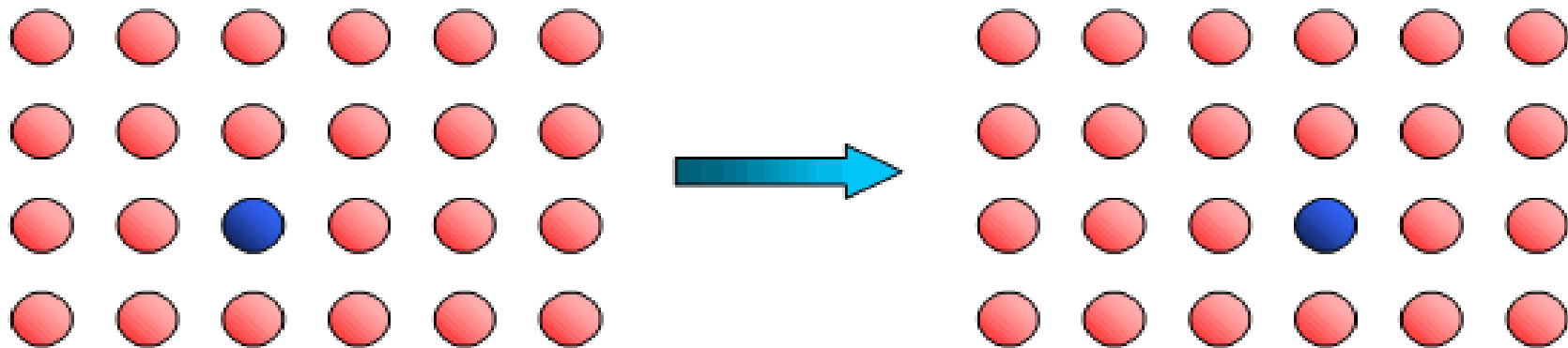
- Diffusione interstiziale: un atomo in posizione interstiziale si muove nel reticolo saltando in una nuova posizione interstiziale (possibile per atomi piccoli) oppure scalza un atomo dalla posizione corretta in una interstiziale.





MECCANISMI DI DIFFUSIONE

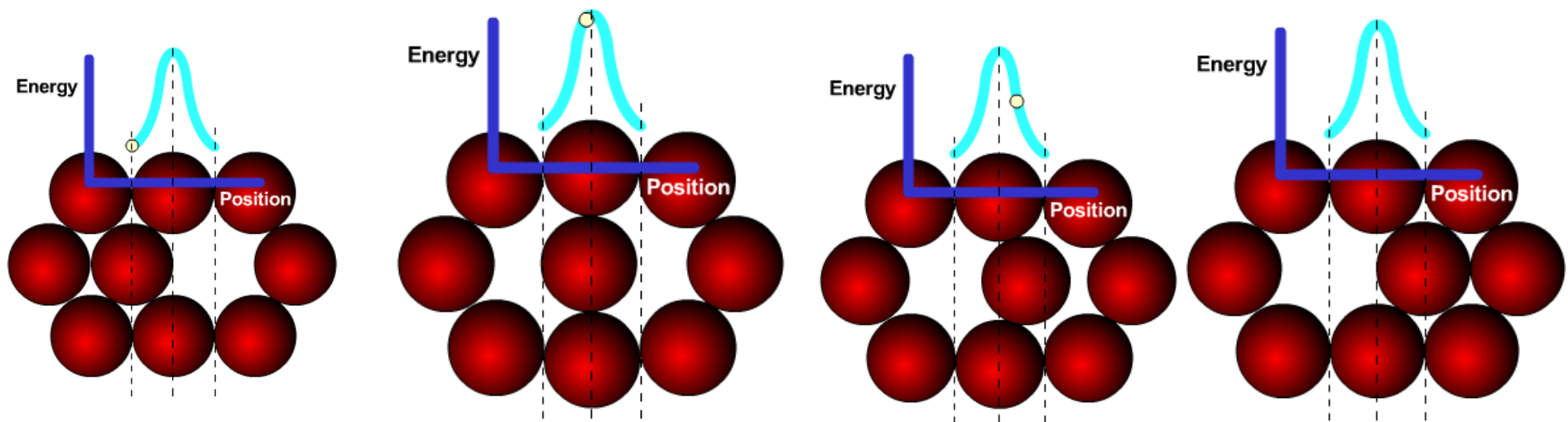
- Scambio diretto di posizioni non è probabile richiedendo molta energia.





MECCANISMI DI DIFFUSIONE

- Fenomeno attivato termicamente favorito dalla presenza di vacanze.



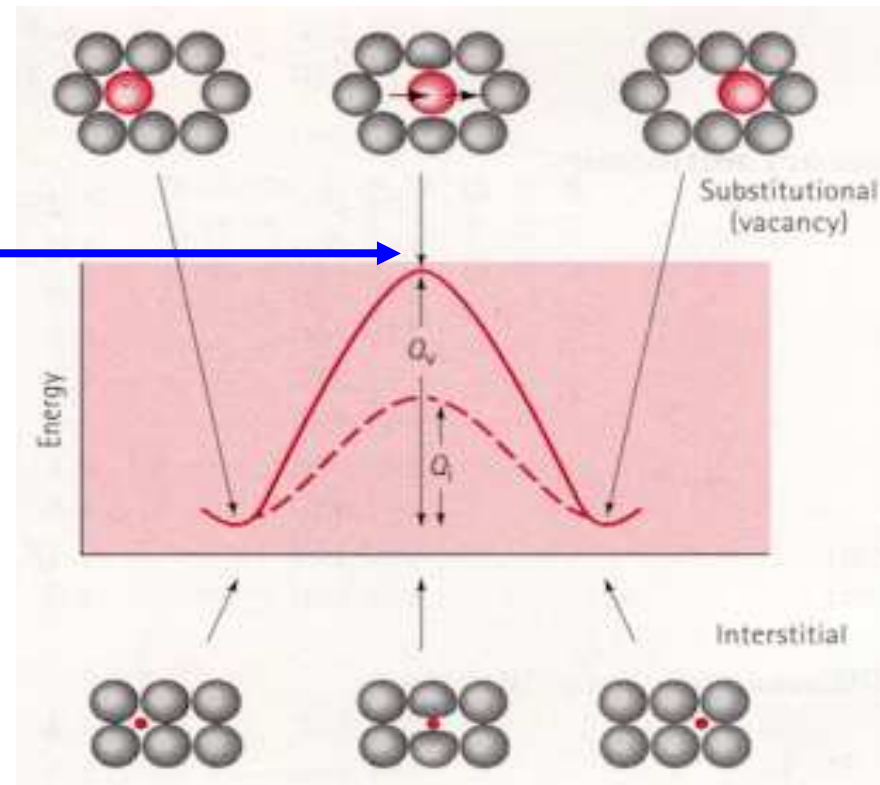


DIFFUSIONE ALLO STATO SOLIDO



- Schema della diffusione per vacanze e interstiziale

Barriera energetica da superare; la diffusione è un fenomeno attivato termicamente.





DIFFUSIONE ALLO STATO SOLIDO



- Descrizione quantitativa del fenomeno attraverso le leggi di Fick;
- Grandezze da definire:
 - **Forza spingente** (causa): gradiente di concentrazione della specie che diffonde (differenza per unità di lunghezza).
 - **Flusso di massa** J (effetto): massa che attraversa un superficie unitaria nel tempo unitario ($\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
- Diffusione stazionaria (fenomeni costanti nel tempo): I^a legge di Fick



DIFFUSIONE ALLO STATO SOLIDO



- 1ª legge di Fick: relazione più semplice tra causa ed effetto.
- L'effetto è proporzionale alla causa che lo ha generato; matematicamente:

$$J = -D \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

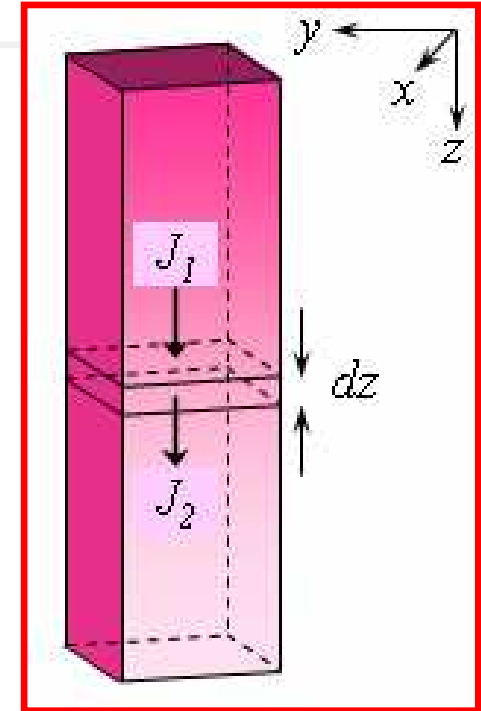
- La costante di proporzionalità D è detta diffusività o coefficiente di diffusione; contiene la dipendenza dalla temperatura del fenomeno
- Il fenomeno è assunto monodimensionale (z)
- Il segno " - " per avere $J > 0$



DIFFUSIONE NON STAZIONARIA



- II^a legge di Fick: descrizione quantitativa dei fenomeni non stazionari (variabili nel tempo).
- Bilancio di massa sull' elemento di volume:
IN – OUT + GEN = ACC
- $IN = J_1 S$ $OUT = J_2 S$ $GEN = 0$
- $ACC = d(C_A V)/dt$



$$J(z)S - J(z + dz)S = \frac{d(VC_A)}{dt}; V = Sdz \text{ e quindi:}$$
$$-\frac{J(z + dz) - J(z)}{dz} = \frac{dC_A}{dt} \Rightarrow -\frac{\partial J}{\partial z} = \frac{dC_A}{dt}$$



DIFFUSIONE NON STAZIONARIA

$$J = -D \frac{\partial C_A}{\partial z} \Rightarrow -\frac{\partial}{\partial z} \left(-D \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

- Per D indipendente da C (e quindi da z) si ha:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}$$

- Equazione differenziale alle derivate parziali
- Condizioni iniziali e al contorno per la risoluzione (sorgente infinita):
- $x = 0, \forall t \geq 0 \Rightarrow C_A(x, t) = C_s$
- $t = 0, \forall x > 0 \Rightarrow C_A(x, t) = C_0$



DIFFUSIONE NON STAZIONARIA

- Per risolvere è utile il cambio di variabile:

$$w = \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \quad \sqrt{Dt} = \text{lunghezza caratteristica di diffusione}$$

- La soluzione è la seguente (piastra semi-infinita):

$$\frac{C_A(z, t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}(w)$$

- $\operatorname{erf}(w)$ è una funzione tabellata (funzione degli errori), crescente a valori tra 0 e 1.

$$\operatorname{erf}(w) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^w e^{-t^2} dt$$

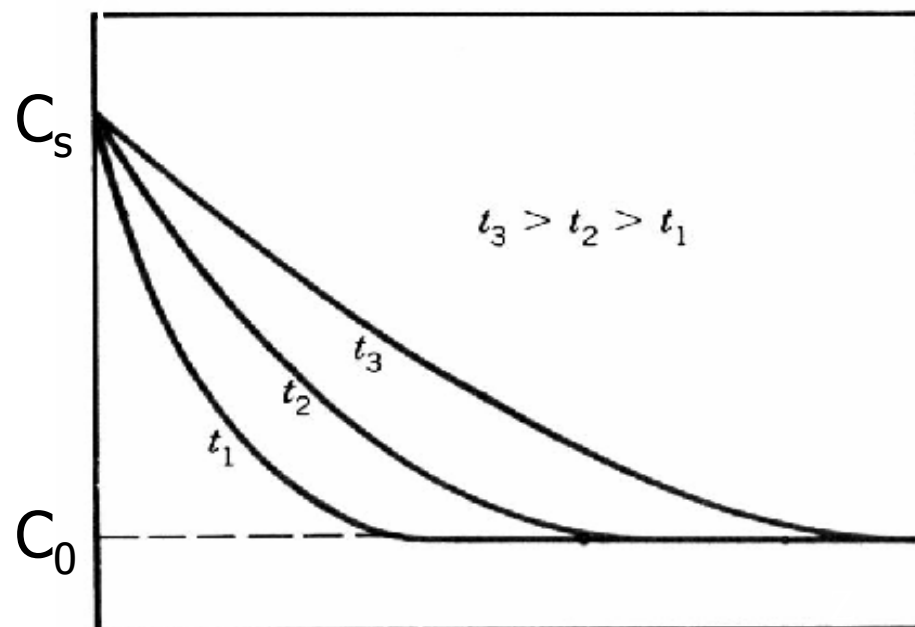


TABELLA di erf(w)

TABLE 4.1 THE ERROR FUNCTION

z	erf (z)	z	erf (z)
0.00	0.0000	0.70	0.6778
0.01	0.0113	0.75	0.7112
0.02	0.0226	0.80	0.7421
0.03	0.0338	0.85	0.7707
0.04	0.0451	0.90	0.7969
0.05	0.0564	0.95	0.8209
0.10	0.1125	1.00	0.8427
0.15	0.1680	1.10	0.8802
0.20	0.2227	1.20	0.9103
0.25	0.2763	1.30	0.9340
0.30	0.3286	1.40	0.9523
0.35	0.3794	1.50	0.9661
0.40	0.4284	1.60	0.9763
0.45	0.4755	1.70	0.9838
0.50	0.5205	1.80	0.9891
0.55	0.5633	1.90	0.9928
0.60	0.6039	2.00	0.9953
0.65	0.6420		

**Profili di concentrazione
a tempi variabili**





EFFETTO DELLA TEMPERATURA SULLA DIFFUSIONE



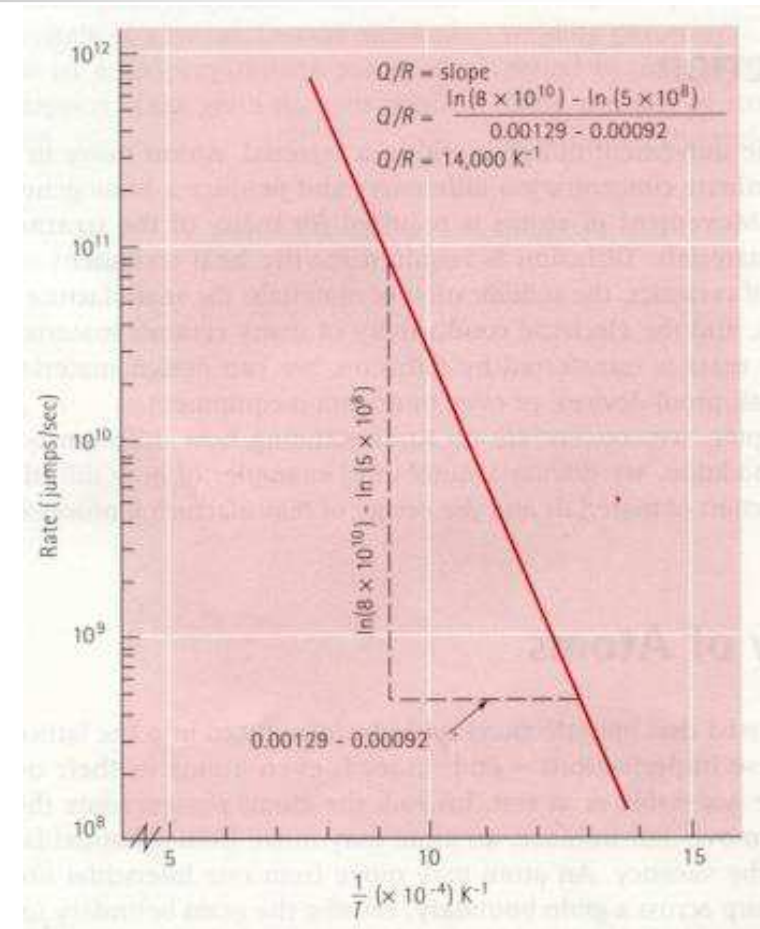
- Dipendenza di D con la temperatura: relazione di tipo Arrhenius

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

- Linearizzazione del modello:

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

- Modello a due parametri D_0 , Q





COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE PER DIVERSI SISTEMI



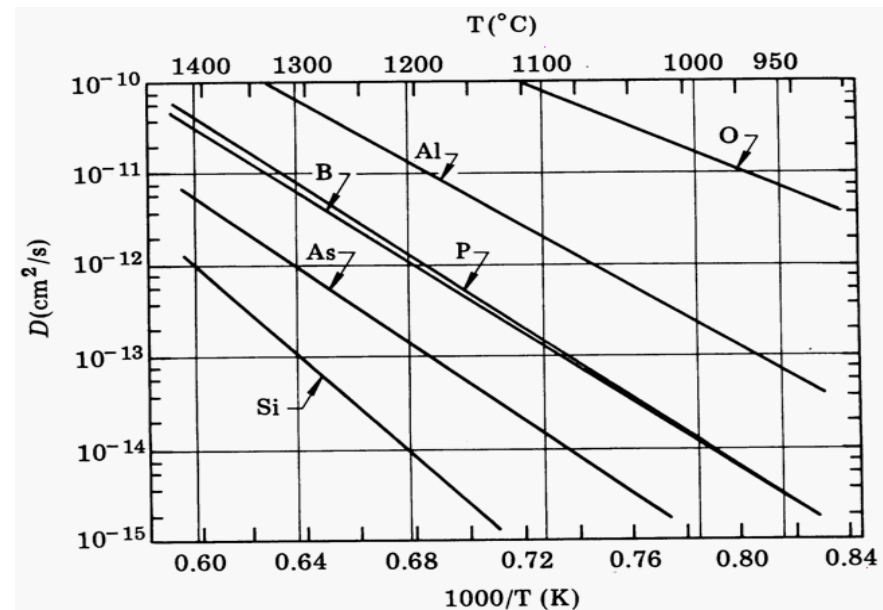
D in funzione di T per vari droganti
nel silicio

diffusion data† for representative materials

Diffusing species	Matrix material	D_0 $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	Q eV	Typical value‡	
				Temp., °C	D , m^2/s
Metals					
Iron	α -iron	16.7	2.66	900	6.6×10^{-16}
Iron	γ -iron	1.8	2.80	927	3.1×10^{-17}
Carbon	α -iron	0.20	0.87	900	3.7×10^{-10}
Carbon	γ -iron	2.7	1.50	927	1.4×10^{-11}
Copper	Copper	7.8	2.19	827	7.2×10^{-13}
Zinc	Copper	2.1	1.77	827	1.6×10^{-13}
Copper	Aluminum	0.84	1.41	527	1.1×10^{-14}
Semiconductors					
Silicon	Silicon	3.2×10^2	4.25	1100	8.0×10^{-19}
Phosphorus	Silicon	3.9	3.12	1050	5.1×10^{-17}
Boron	Silicon	1.4×10^2	3.69	1100	4.0×10^{-17}
Ceramics					
Oxygen	SiO_2 (cryst.)	3.7×10^{-3}	2.39	1200	2.5×10^{-21}
Oxygen	SiO_2 (glass)	2.9×10^{-4}	2.43	1200	1.4×10^{-17}
Phosphorus	SiO_2 (glass)	1.0×10^{-7}	1.75	1200	1.0×10^{-15}
Boron	SiO_2 (glass)	3.0×10^{-5}	3.50	1200	1.1×10^{-22}
Aluminum	Al_2O_3 (poly-	2.8×10^2	4.95	1700	6.3×10^{-16}
Oxygen	crystalline	2.0×10^1	4.76	1700	1.4×10^{-16}

† The variation of a diffusion coefficient with temperature over an appropriate range of temperature can usually be approximated by the relation $D = D_0 \exp(-Q/kT)$, where D_0 and Q (activation energy) are constants.

‡ To convert from m^2/s to cm^2/s , multiply by 10^4 .





ALCUNE APPLICAZIONI DELLA DIFFUSIONE



- Drogaggio dei semiconduttori: operazione fondamentale nella produzione dei dispositivi elettronici, volta ad ottenere semiconduttori estrinseci:
 - Diffusione con sorgente infinita;
 - Diffusione con sorgente finita
- Cementazione degli acciai.