

Difusão em sólidos

Introdução e História da Difusão

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

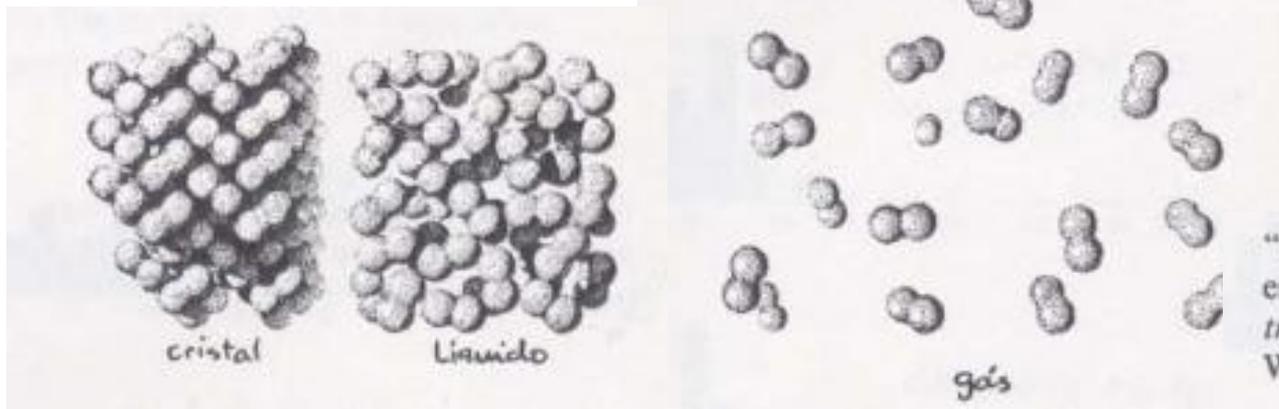
Definição

- **Difusão** é o transporte de matéria de um ponto a outro por “movimento térmico” (ativado termicamente) de átomos ou moléculas

“rápida” em gases -> interação “fraca”

“lenta” em líquidos -> interação “intermediária”

“muito lenta” em sólidos -> interação “forte”



“Modelo” muito simplificado dos três estados da matéria. (*General Chemistry*, segunda edição, por Linus Pauling; W. H. Freeman and Company, 1953).

Processos onde a difusão é importante

- Mistura de gases e líquidos
- Membranas (átomos ou moléculas, ex: purificação)
- Evaporação de líquidos (secagem de madeira)
- Dopagem de silício (eletrônica)
- Transporte de nêutrons em usinas nucleares
- Difusão pode limitar processos (ex: reações)
- Tratamento de materiais de engenharia (tratamentos térmicos, termoquímicos, etc)

Final do século 19

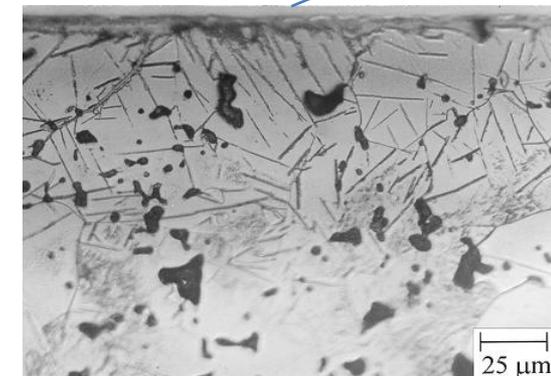
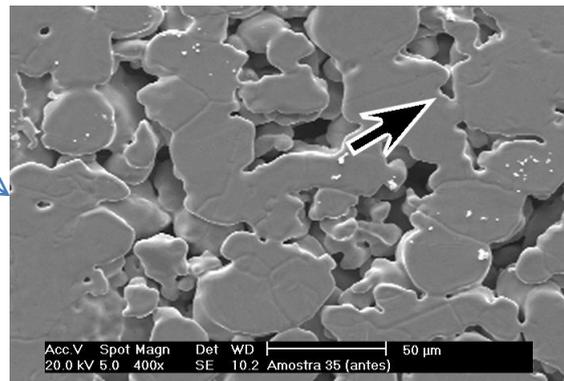
- “Corpora non agunt nisi fluida” (substratos não reagem se não fluidos)
 - Paradigma quebrado
 - Princípio da cementação já era empregado sem conhecimento da difusão
- Difusão em sólidos tem importância relevante em diversas áreas:
 - Física do Estado Sólido
 - Físico-química
 - Metalurgia Física
 - Ciência dos Materiais

Importância na área de materiais

- Cinética de transformação microestrutural:
 - Na preparação
 - No processamento
 - Tratamentos térmicos e termoquímicos
 - Nucleação de novas fases
 - Transformação de fase
 - Precipitação
 - Diluição de segunda fase
 - Homogeneização
 - Recristalização
 - Fluência
 - Oxidação

Algumas aplicações tecnológicas

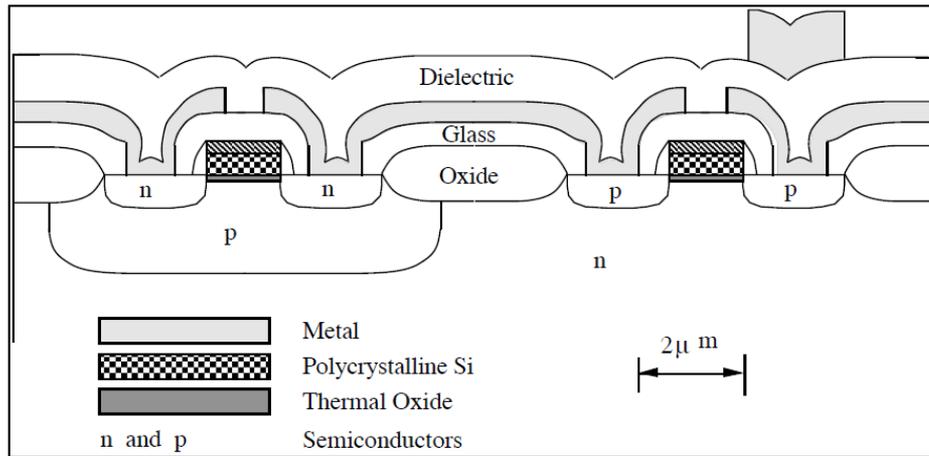
- Dopagem de silício (microeletrônica)
- Eletrólitos sólidos em baterias e pilhas a combustível
- Tratamentos de superfície (cementação e nitretação)
- Soldagem por difusão
- Sinterização
- Enriquecimento de Urânio



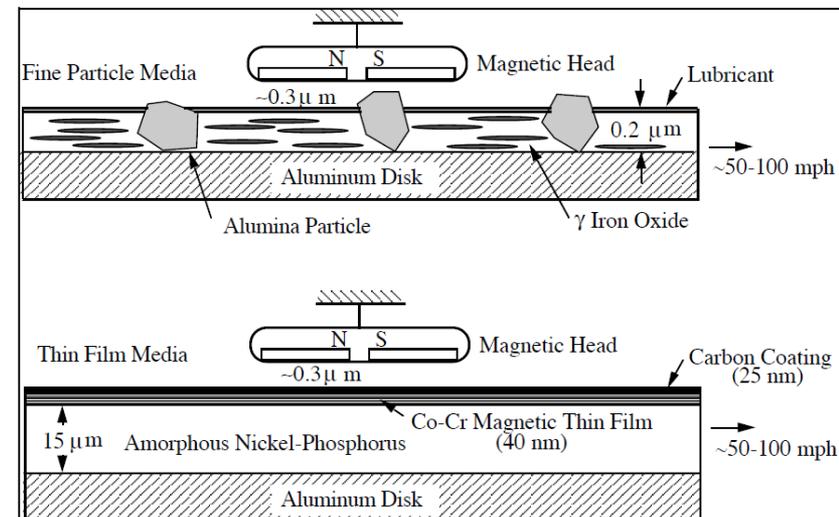
Quando a difusão é importante

- Normalmente a temperaturas elevadas
 - O que é temperatura elevada? (sólido, líquido e gasoso)
- Em alguns casos à temperatura ambiente
 - Fluência
 - Corrosão
 - Fragilização de soldas
 - Equipamentos de dimensão nanométrica (pequena distância para difusão - microeletrônica)
 - > difusão pode alterar a composição dos semicondutores dopados

Complimentary Metal-Oxide-Semiconductor Transistor



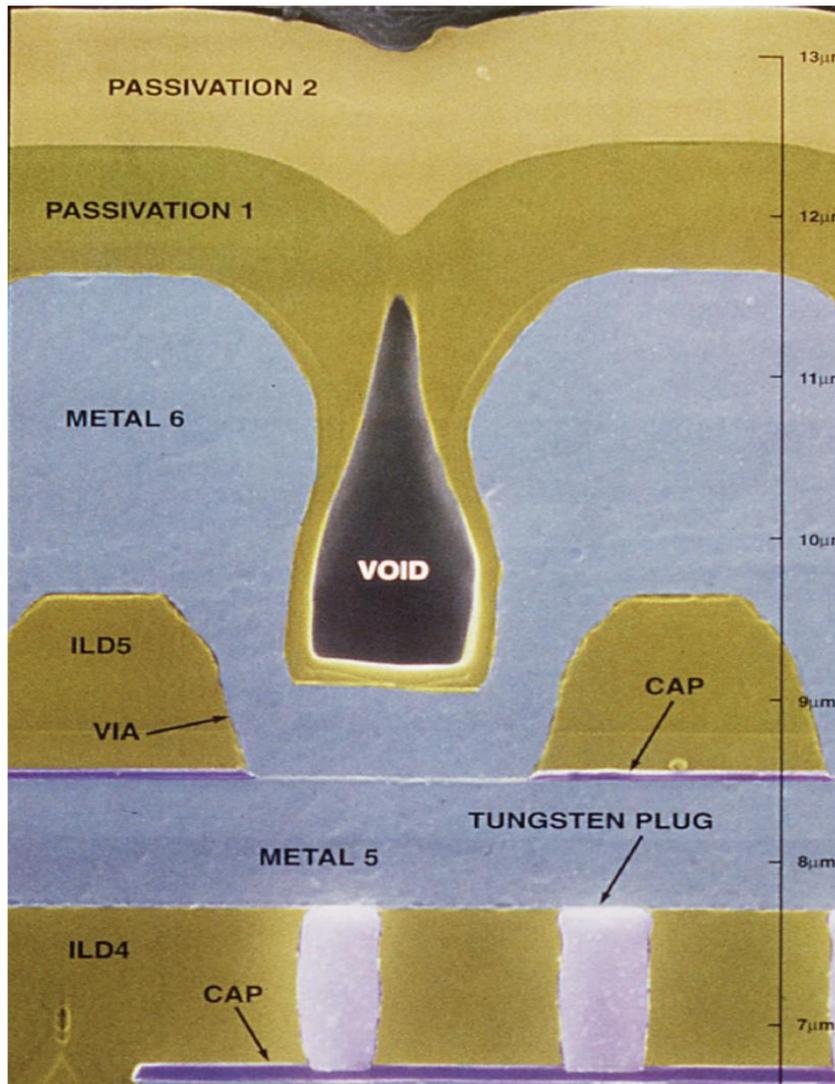
Magnetic Head-Disk Interactions



Final dos anos 90

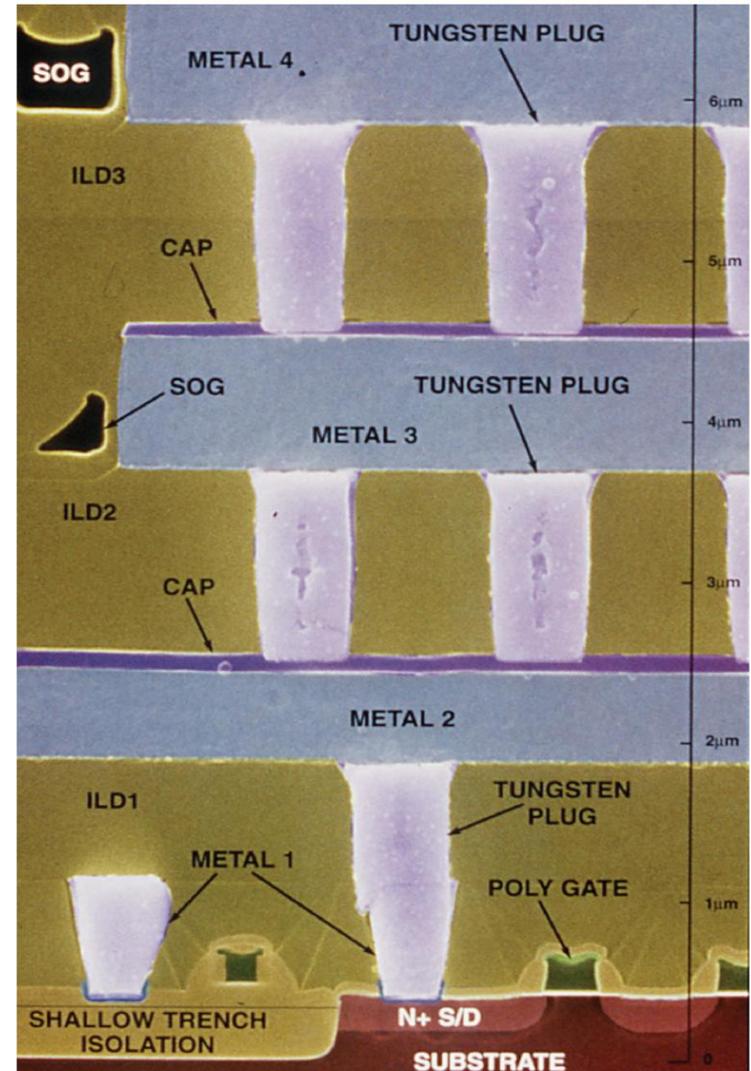
Thin Films in a Modern Microprocessor

AMD K6 Microprocessor (top section)

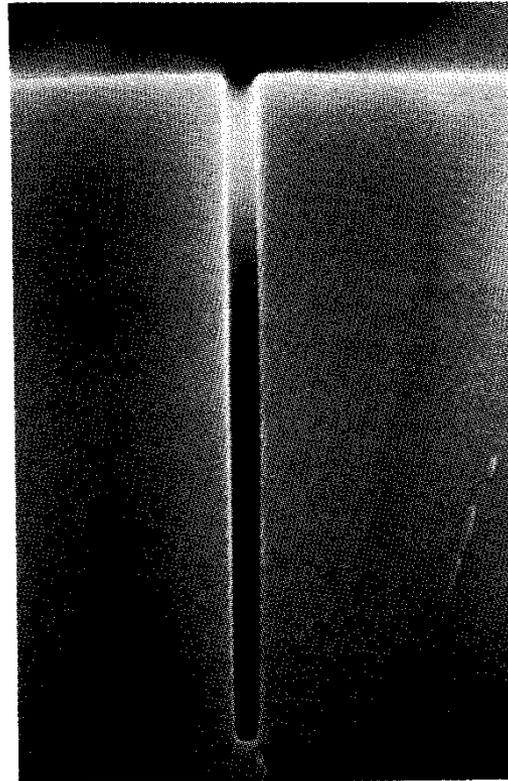


Thin Films in a Modern Microprocessor

AMD K6 Microprocessor (bottom section)



Processadores



Livro de 1994

FIGURE 1.1. Trench etch ($0.2\ \mu\text{m}$ wide by $4\ \mu\text{m}$ deep) in single-crystal silicon, showing the extraordinary capabilities of plasma processing; such trenches are used for device isolation and charge storage capacitors in integrated circuits.

HOJE

Intel® 22 nm Technology

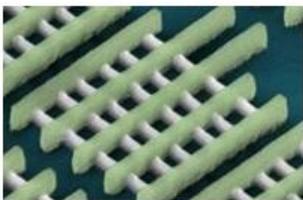
Introducing the world's first 3D transistor ready for high-volume manufacturing

3D, 22 nm: New Technology Delivers An Unprecedented Combination of Performance and Power Efficiency

Intel has deployed a fundamentally different technology for future microprocessor families: 3D transistors manufactured at 22 nm. These new transistors enable Intel to continue to relentlessly pursue [Moore's Law](#) and to ensure that the pace of technology advancement consumers expect, can continue for years to come.

Previously, transistors, the core of microprocessors, were 2D (planar) devices. Intel's 3D Tri-Gate transistor, and the ability to manufacture it in high volume, mark a dramatic change in the fundamental structure of the computer chip. Learn more about the [history of transistors](#).

This also means Intel can continue to lead in powering products, from the world's fastest supercomputers to very small mobile handhelds.



Smaller is Better

Transistor size and structure are at the very center of delivering the benefits of [Moore's Law](#) to the end user. The smaller and more power efficient the transistor, the better. Intel continues to predictably shrink its manufacturing technology in a series of "world firsts": 45 nm with high-k/metal gate in 2007; 32 nm in 2009; and now 22 nm with the world's first 3D transistor in a high

volume logic process beginning in 2011.

With a smaller, 3D transistor, Intel can design even more powerful processors with incredible power efficiency. The new technology enables innovative microarchitectures, System on Chip (SoC) designs, and new products—from servers and PCs to smart phones, and innovative consumer products.

[Vídeo 01](#)

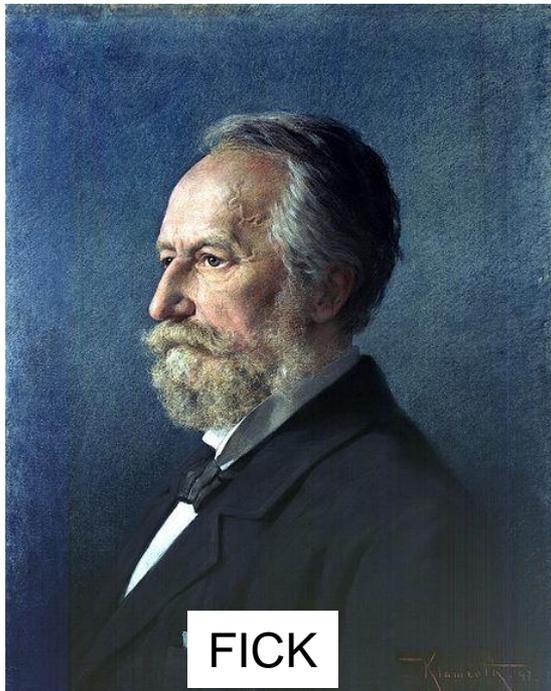
[Vídeo 02](#)

História

- Movimento BROWNIano
- Ordem de grandeza da taxa de difusão
 - Gases \rightarrow cm/s
 - Líquido \rightarrow 0,1 mm/s
 - Sólidos
 - Próximo à fusão \rightarrow $\mu\text{m/s}$
 - $0,5 T_f \rightarrow$ nm/s
- Estudo da difusão em sólidos teve início do século 19 (princípios já eram utilizados antes)



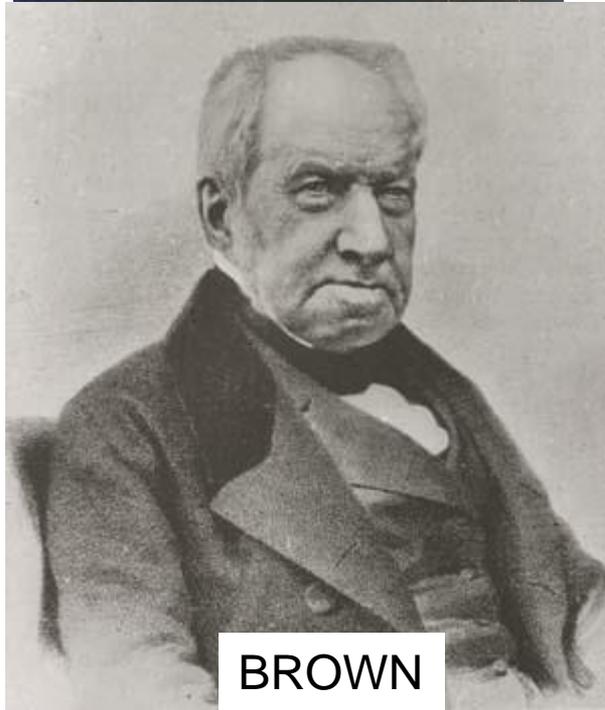
História



FICK

Três bases mais importantes para o estudo:

- **Teoria do contínuo** (Adolf FICK, cientista alemão) -> inspirado em Thomas Graham (gases e líquidos)
- **Movimento BROWNIano** (Robert BROWN (botânico), escocês – interpretado por Albert EINSTEIN) – Random Walk. Bases para o **Enfoque Estatístico** -> ligação entre mecânica e termodinâmica.



BROWN

História

Três bases mais importantes para o estudo:

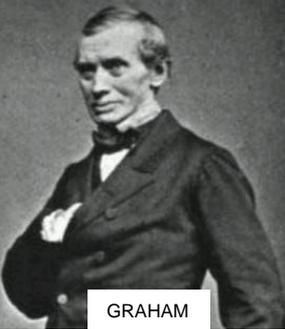
- **Enfoque Atomísticos** -> chegaram mais tarde com a física do estado sólido (alguns cientista: Jakov FRENKEL e Walter SCHOTTKY)



FRENKEL



SCHOTTKY

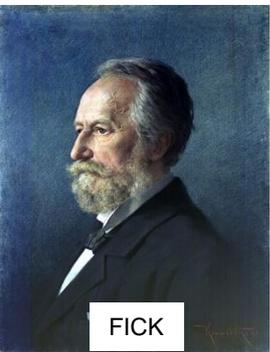


GRAHAM

Marcos da difusão

- **Estabelecimento das Lei de difusão**

- Thomas GRAHAM (1805-1869), professor de química, escocês -> possivelmente o primeiro a realizar experimento de difusão, descobriu a diálise realizando experimentos de difusão em gases e sal em água.
- Adolf Eugen FICK (1829-1901), alemão, Médico fisiologista (tese de doutorado: Erros de visão devido ao astigmatismo) -> estimulado nos trabalhos de Graham, sal em água, desenvolveu a base matemática usando a analogia com a lei de Fourier (Condução de calor), também definiu e mediu o coeficiente de difusão.



FICK

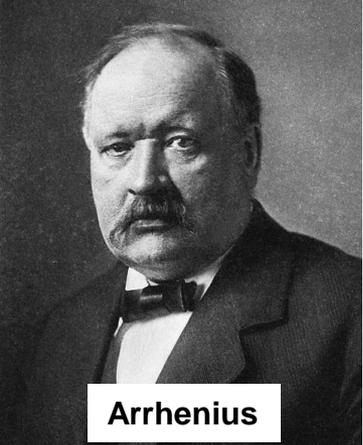


Austen

Marcos da difusão

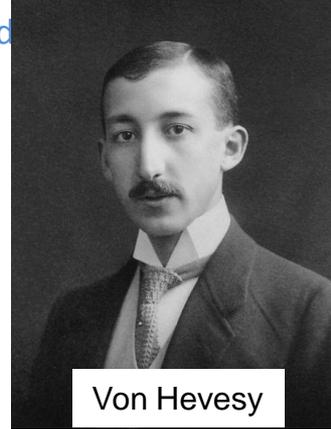
- **Descobrimiento da difusão em sólidos**

- William Chandler Robert-Austen (1843-1902) (Metalurgia, assistente de Graham o que o estimulou a estudar difusão em sólidos) -> estudou o efeito de impurezas em metais puros (tornou-se referencia), estudou a difusão de diversos metais, normalmente de baixo ponto de fusão (AUSTENita, em sua homenagem)



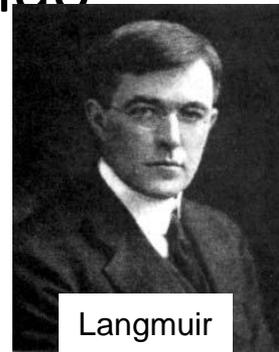
Arrhenius

Marcos da difusão



Von Hevesy

- **Lei de Arrhenius(1859-1927)** -> Austen nunca falou da dependência do coeficiente de difusão com a temperatura. A hipótese da validade da lei de Arrhenius para difusão em sólidos foi sugerida em 1922 por Dushman e Langmuir.
- **Primeiras Medidas de autodifusão em sólidos:**
Von Hevesy (1885-1966), líquidos e chumbo sólido (isótopos radioativos)



Langmuir



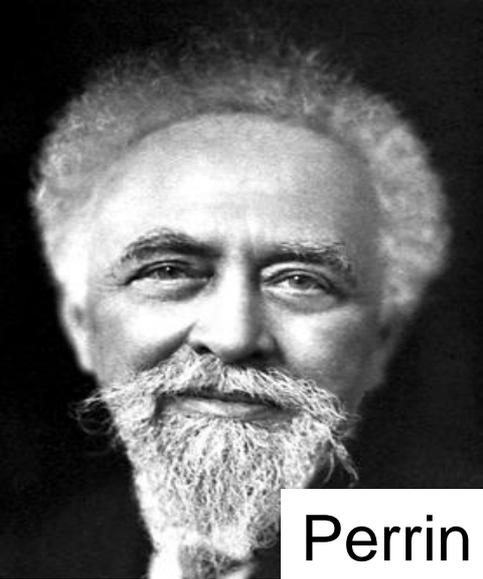
Smoluchowski

Marcos da difusão



EINSTEIN

- **Descrito por Robert BROWN (1827)**, botânico em observações do movimento de granulados de pólen em água.
- **Teoria do Movimento Browniano (70 anos mais tarde)** (Einstein (1879-1955) e Smoluchowski (1872-1917)) – deslocamento quadrático médio relacionado ao coeficiente de difusão



Perrin

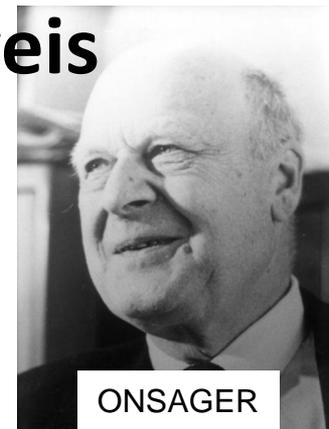
Marcos da difusão

- **Realidade atômica** (Perrin(1870-1942)- Francês) – provou as teorias anteriores (Einstein e Smoluchowski) por experimentos (suspensão monodispersa)



Marcos da difusão

- **Sólidos cristalinos e defeitos** – difração de Raios-X (idéia de cristal perfeito) -> defeitos necessários para difusão (Frenkel e Schottky)
- **Efeito KIRKENDALL (Ernest Kirkendall (1914-2005))** -> 1940 -> Para Latão-Cobre -> Zinco difunde mais rápido -> Difusão por vacâncias
- **Termodinâmica dos processos irreversíveis (ONSAGER (1903-1976))** -> simetria dos coeficientes fenomenológicos



Marcos da difusão

- Depois da 2ª Guerra Mundial
 - Reatores nucleares-> fonte de isótopos radioativos
 - Auto difusão + dependência em T (confirmando Arrhenius)
 - Melhora da precisão e maior faixa de medidas
 - Surgimento de muitas técnicas de análise
 - Crescimento exponencial dos estudos
- Difusão em contorno de grão (1950) -> radiomicrografia -> importante em nanomateriais (atualmente muito estudados)

Finalizando

- Chegamos nos dias de hoje -> ler o livro sobre os pesquisadores recentes
- Ler com cuidado a bibliografia sugerida em difusão em estado sólido (pode ser importante para o trabalho de vocês)