

INTERDIFUSÃO EM FILMES FINOS DE Au-Ag

C.E. Allevalo e N.G. Dhère

Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia e Ciência dos Materiais, Rio de Janeiro, RJ.

W.H.P. Losch e R.G. Pereira

Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE-Metalurgia, Rio de Janeiro, RJ.

B.K. Patnaik

Pontifícia Universidade Católica, Laboratório de Van der Graaff, Rio de Janeiro, RJ.

Realizou-se estudo de difusão de Au-Ag na forma de filmes finos, depositados a alto vácuo,  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Torr, sobre substratos de vidro. Os perfis de concentração foram obtidos através da técnica de Espectroscopia de Elétrons Auger. Utilizou-se o método de Suzuoka para a determinação dos coeficientes de difusão. Fez-se comparação e estudo de convolução na obtenção do perfil de concentração através da técnica de Retroespalhamento de Íons Rutherford.

Os coeficientes de difusão pelo contorno de grão obtidos, no intervalo de temperatura de  $150^{\circ}$ - $250^{\circ}$ C, variaram de  $9,2 \times 10^{-15}$  a  $2,6 \times 10^{-14}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , enquanto que o coeficiente de difusão através da rede de  $3,3 \times 10^{-17}$  a  $1,8 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Foram obtidas as energias de ativação relacionadas à difusão pelo contorno e pela rede, respectivamente de 0.21 eV e 0.40 eV.

Difusão, Au-Ag, Filmes Finos

## I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos houve grande interesse no estudo de difusão dos filmes finos a baixas temperaturas devido à demanda de multi-camadas para aplicação no campo da micro-eletrônica ou nas células fotovoltaicas. A difusão devida ao contorno de grão é frequentemente o mecanismo dominante nos materiais policristalinos para baixas temperaturas.

Devido aos diversos mecanismos de difusão proporcionados pela estrutura dos filmes finos, a complexidade do problema não permite determinar de maneira direta o coeficiente de difusão. Por razões de ordem prática, faz-se apelo a um modelo de contorno de grão simplificado, onde a difusão se processa num meio semi-infinito, sendo o contorno representado por uma fina faixa perpendicular à superfície livre, Figura 1. Supõem-se ainda que o coeficiente de difusão seja independente da concentração. Este modelo foi resolvido analiticamente para o caso de concentração mantida constante na superfície, isto é, fonte constante, por Fisher<sup>1</sup> e Whipple<sup>2</sup> e por Suzuoka<sup>3,4</sup>, considerando que a quantidade total de material permaneça constante, ou seja, fonte instantânea.

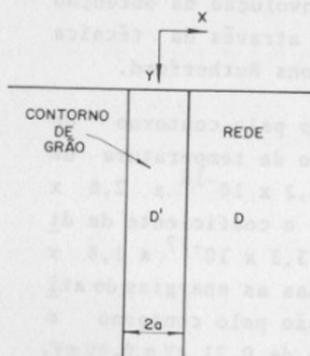


Fig. 1: Modelo de contorno de grão simplificado.

Uma análise de ordem fenomenológica da difusão através de contorno de grão não foi feita até o estudo de Fisher em 1951, que apresentou uma solução aproximada. Enquanto Whipple e Suzuoka obtiveram a solução exata, no entanto, bastante complexa, pois apresenta-se na forma de integrais. Segundo Le Claire<sup>5</sup> as soluções de Whipple e Suzuoka são bem próximas evidenciando a independência da condição matemática da superfí

cie, ao se aplicar o método de seccionamento na medida de concentração, para determinação do coeficiente de difusão. Este método satisfaz as técnicas de análise utilizadas na medida de concentração, isto é, Espectroscopia de Eletrons Auger (AES) e Retroespalhamento de Íons Rutherford (RBS). Utiliza-se a solução de Suzuoka, para determinação do coeficiente de difusão, pois este apresenta um método auto-consistente, isto é, obtém o coeficiente de difusão pelo contorno de grão e através da rede simultaneamente, utilizando a equação 1, enquanto Whipple e Fisher determinam a difusão pelo contorno sabendo-se a difusão pela rede.

$$\delta D' = \left[ \frac{\partial \ln C}{\partial y^{6/5}} \right]^{-5/3} \left( \frac{4D}{t} \right)^{1/2} 0.578 \beta^{0.013} \quad (1)$$

onde:  $\beta = (\Delta - 1) \frac{\delta}{2 \sqrt{Dt}}$  ;  $\Delta = \frac{D'}{D}$

O parâmetro  $\beta$  é muito importante no estudo de difusão. Le Claire mostrou que as curvas de isoconcentração são mais agudas quanto maior for  $\beta$ . De fato, este parâmetro expressa a razão da difusão pelo contorno em relação a difusão pela rede.

## II. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A deposição dos filmes foi realizada na câmara de um sistema de alto vácuo Edwards E 19A3. Utilizou-se substratos de vidro e na deposição procedeu-se segundo a técnica de evaporação sucessiva, baseado no efeito Joule. As deposições se iniciaram sob condições de vácuo de  $(2-4) \times 10^{-6}$  Torr, e durante a evaporação a pressão total ficou na faixa de  $(4-8) \times 10^{-6}$  Torr. As espessuras dos filmes foram medidas por um controlador de cristal de quartzo.

Os tratamentos térmicos dos filmes foram feitos dentro da câmara de vácuo, após a preparação das amostras,

por meio de um aquecedor constituído de fitas de Kantal enroladas em Mica. Este aquecedor suporta uma máscara fixa e outra móvel, de maneira que, uma parte das amostras foi aquecida e a outra deslocada para outra região da câmara.

O perfil dos íons retroespalhados foi obtido através do acelerador de partículas Van der Graaff com feixe de íons de  $\text{He}^+$  com 2 MeV de energia. O vácuo durante o ensaio foi da ordem de  $3 \times 10^{-5}$  com uma corrente de feixe de aproximadamente 50 nA.

O equipamento Auger utilizado foi o modelo 981-2459 (Varian). As análises foram realizadas em condição de ultra-alto-vácuo ( $\sim 10^{-9}$  Torr), permitindo estudos isentos de interferência das moléculas do ambiente.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta um espectro de íons retroespalhados de uma amostra de Au puro com espessura de 1466 Å e curvas calculadas por convolução através de computador, su-

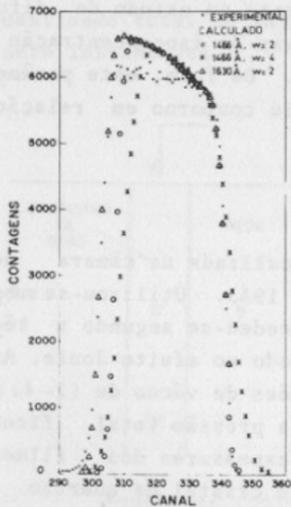


Fig. 2: Espectro de Retroespalhamento Experimental e Cálculo Simulado.

pondo que o efeito do detector varia segundo uma função Gaussiana. Através deste procedimento determinou-se o desvio padrão,  $W = Z$ . Pois, este valor apresenta uma curva calculada de mesma inclinação que a experimental.

Pode-se observar nas Figuras 3 e 4 perfis de retroespalhamento de uma amostra de Au/Ag (176/1626 Å) sem tratamento e com tratamento de  $250^{\circ}\text{C}$ . Nestas figuras o pico intermediário aos de ouro e prata representa a presença de prata na superfície. A altura do pico característico de ouro diminuiu e sua

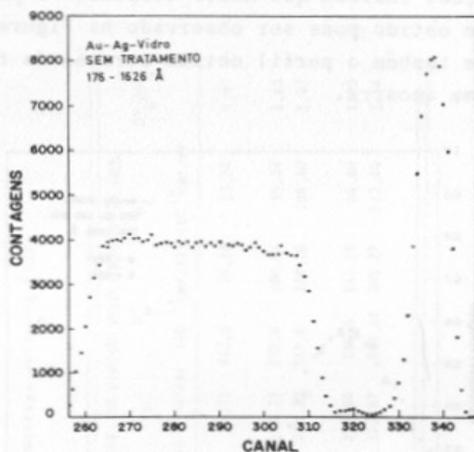


Fig. 3: Espectro de Retroespalhamento de Au-Ag-Vidro, sem tratamento.

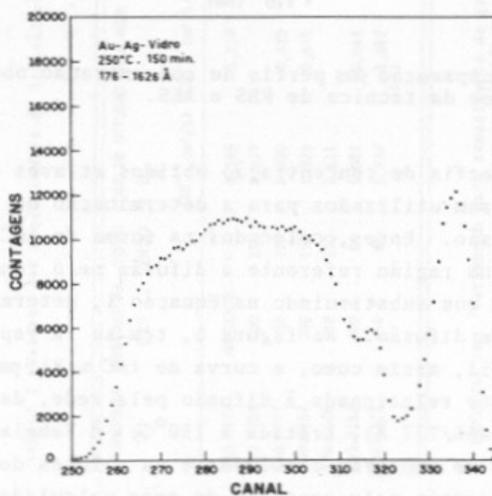


Fig. 4: Espectro de Retroespalhamento de Au-Ag-Vidro, 250°C.

largura aumentou. O pico da prata também se modificou. Estas variações indicam que houve difusão. O perfil de concentração obtido pode ser observado na Figura 5, onde apresenta-se também o perfil obtido através da técnica de AES, da mesma amostra.

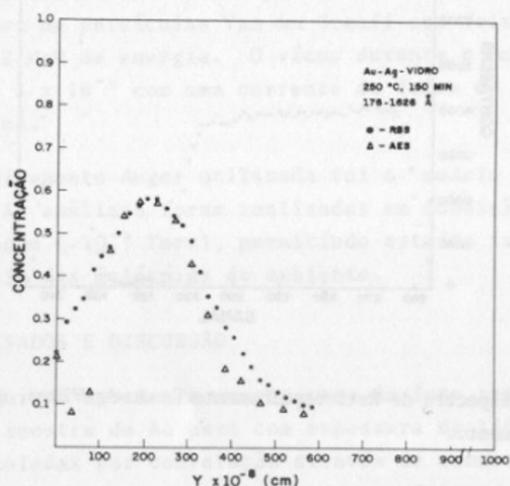


Fig. 5: Comparação dos perfis de concentração obtidos através da técnica de RBS e AES.

Os perfis de concentração obtidos através da técnica de AES, foram utilizados para a determinação do coeficiente de difusão. Estes, colocados na forma de  $\ln C \times Y^{6/5}$ , apresentam na região referente à difusão pelo contorno, uma inclinação que substituindo na Equação 1, determina o coeficiente de difusão. Na figura 6, tem-se a representação deste perfil, assim como, a curva de  $\ln C \times Y^2$ , para se obter a componente relacionada à difusão pela rede, da amostra de Au/Ag (466/777 Å), tratada a 150°C. A Tabela I, mostra o conjunto de amostras estudadas e os valores dos coeficientes de difusão pelo contorno de grão calculados pelos métodos de Fisher, Whipple e Suzuoka. A relação  $D_s/D_f$  é aproximadamente 2, o que está de acordo com o tratamento técnico

TABELA 1: Valores dos coeficientes de difusão obtidos para as amostras de Au-Ag-Vidro.

| ESPESSURA<br>(Å) | TEMPERATURA<br>(°C) | TEMPO<br>(MIN) | COEF. DE DIFUSÃO PELA REDE                |       | COEF. DE DIFUSÃO PELO CONTOURNO DE GRAO |  |  |  |             |      |
|------------------|---------------------|----------------|---|-------|---|--|--|--|-------------|------|
|                  |                     |                | $D_p$<br>( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /s) | A     | $\beta$                                 | $D'_s$<br>( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /s) | $D'_w$<br>( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /s) | $D'_f$<br>( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /s) | $D'_s/D'_f$ |      |
| 286-879          | AMBIENTE            |                | 0,169                                     | 0,110 | 20,2                                    | 26,71                                      | 242,4                                      | 29,18                                      | 13,56       | 1,97 |
| 109-306          | 100                 | 150            | 0,177                                     |       |   |  |  |  |             |      |
| 466-777          | 150                 | 150            | 0,400                                     | 0,329 | 12,8                                    | 91,73                                      | 278,8                                      | 100,04                                     | 56,24       | 1,63 |
| 200-1852         | 200                 | 150            | 1,225                                     | 0,670 | 10,7                                    | 210,20                                     | 313,8                                      | 248,20                                     | 106,40      | 1,97 |
| 176-1626         | 250                 | 150            | 1,111                                     |       |   |  |  |  |             |      |
| 583-3181         | 200 *               | 65             | 1,083                                     | 0,613 | 10,3                                    | 126,59                                     | 206,5                                      | 167,10                                     | 66,80       | 1,89 |
| 1334-1425        | 250 *               | 65             | 1,724                                     | 1,842 | 8,2                                     | 263,67                                     | 143,14                                     | 261,27                                     | 112,40      | 2,34 |

\* Amostras com tratamento para crescimento de grão.

apresentado por Suzuoka. De acordo com o estudo de Le Claire as soluções de Whipple e Suzuoka são próximas, de mostrando a independência da condição de superfície. Os valores de  $\beta > 10$  apresentam uma maior distinção entre as regiões do perfil de contribuição referente a difusão pela rede e pelo contorno.

Através das inclinações do gráfico apresentado na figura 7, foram obtidos os valores da energia de ativação da difusão pela rede e pelo contorno, sendo respectivamente, 0,40 eV e 0,21 eV.

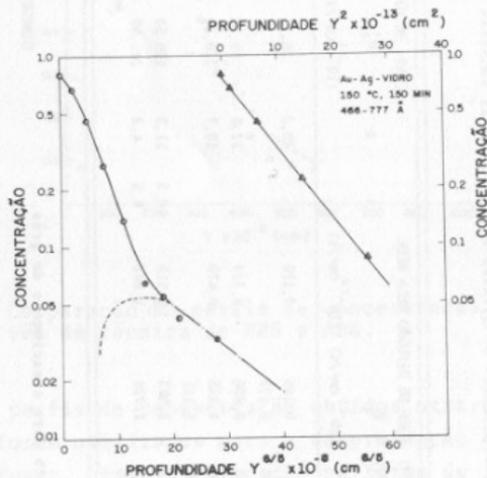


Fig. 6:  $\ln C \times Y^{6/5}$  e  $\ln C \times Y^2$ , Au-Ag-Vidro, 150°C.

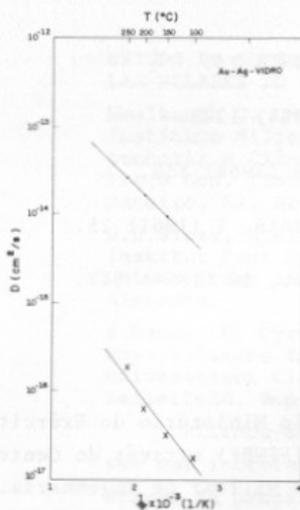


Fig. 7:  $\ln D \times 1/T$ ,  
Au-Ag-Vidro

#### IV. CONCLUSÕES

Obteve-se os valores de difusão pelo contorno de grão e pela rede, respectivamente, nas faixas de  $9.2 \times 10^{-15}$  a  $2.6 \times 10^{-14}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  e  $3.3 \times 10^{-17}$  a  $1.8 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , no intervalo de temperatura de  $150^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$ . A energia de ativação obtida pelo contorno de grão foi de  $0,21$  eV e pela rede de  $0,40$  eV.

As soluções de Suzuoka e Whipple se apresentaram bem próximas, evidenciando a independência da condição matemática da superfície, quando se aplica o método de seccionamento.

Constatou-se a tendência da prata de ir para a superfície devido a sua menor energia de superfície.

## REFERÊNCIAS:

1. C.J. Fisher, J. Appl. Phys, 22 (1951) 74.
2. R.T.P. Whipple, Phil. Mag., 45 (1954) 1225.
3. T. Suzuoka, J. Phys. Soc. Jap., 19 (1964) 839.
4. T. Suzuoka, Trans. Japan Inst. Metals, 2 (1961) 25.
5. A. D. Le Claire, Br. J. Appl. Phys., 14 (1974) 347.

## AGRADECIMENTOS:

Este trabalho foi patrocinado pelo Ministério do Exército e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) através do Centro de Pesquisas de Materiais do Instituto Militar de Engenharia. Um dos autores agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Programa de Recursos Humanos para o Setor Nuclear (PRONUCLEAR) pela bolsa de estudos.