

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**INFLUÊNCIA DE BOLHAS DE HÉLIO E DA MICROESTRUTURA
SOBRE A EVOLUÇÃO TÉRMICA DE FILMES DE ALUMÍNIO
IMPLANTADOS COM COBRE¹**

Cristiano Sabóia Camacho

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Fernando C. Zawislak

Co-orientador:

Prof. Paulo F.P. Fichtner

Porto Alegre

2002

¹ Trabalho financiado pelas agências Capes, Finep (PRONEX).

Dedico a Elena, a Vó Jaci, meu Pai e
minha Mãe (In memoriam)

Agradecimentos

- Ao prof. Fernando Zawislak, pela oportunidade, apoio para realização deste trabalho e amizade;
- Ao Paulão, pela dedicação, paciência e mais ainda pela amizade;
- Ao Prof. Irineu (In memoriam) por trazer-me para a UFRGS;
- A coordenação do Laboratório de Implantação Iônica pelo apoio a realização deste trabalho;
- Ao prof. Sergio Teixeira (Durão), aos colegas Evgeni e França do I.F., aos Profs. Schelp e Sommer e ao colega Lucio da UFSM pelo auxílio na confecção dos filmes de Al;
- Ao pessoal do implantador, Agostinho, Miro, André e Borba, pela ajuda durante as análises;
- As gurias do microscópio, Mariele e Giovanna por compartilhar de bons momentos nas sessões de microscopia;
- Aos meus colegas Fabio e Mauro pela amizade e pelos bons bate-papos;
- Meus colegas de sala, Raul, Rogério e Zé, pela convivência e amizade.

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados de um estudo sistemático sobre as influências do tamanho de grão de filmes finos de Al e da implantação de íons de He sobre a evolução térmica de distribuições de átomos de Cu e formação de precipitados de Al-Cu.

Filmes finos de Al depositados sobre substrato de SiO₂/Si através de dois processos diferentes foram implantados com íons de Cu⁺ e He⁺ produzindo uma solução sólida supersaturada de Al-Cu (≈ 2,5 a 3,5 at. %) e nano-bolhas de He. Os valores de energia dos íons foram escolhidos de tal forma a produzirem uma camada rica em Cu e He na região a aproximadamente 100nm da superfície. Tais filmes foram tratados termicamente em alto-vácuo nas temperaturas de 200°C e 280°C por tempos de 0,5h e 2h.

Os filmes foram analisados por Retroespalhamento Rutherford, para determinação do perfil de concentração dos átomos de Cu, e por Microscopia Eletrônica de Transmissão, para determinação da microestrutura do Al e dos sistemas de nano-partículas Al-Cu e Al-He. Os resultados experimentais mostraram que a evolução térmica da distribuição dos átomos de Cu e a formação de precipitados de Al-Cu são significativamente afetadas pela configuração e tamanho de grão do filme de Al e pelas implantações de He.

O presente estudo mostrou que existe uma forte correlação entre o fluxo de vacâncias e a estabilidade da microestrutura de filmes finos de Al (Al/SiO₂/Si) implantados com íons de Cu⁺ e He⁺ e tratados termicamente. A possibilidade de controlar os fluxos de vacâncias através de configurações da microestrutura dos filmes de Al é, portanto, um tema de grande interesse tecnológico relacionado a durabilidade das interconexões metálicas de dispositivos microeletrônicos.

Abstract

This work presents results of studies about the influences of the grain size in Al films and the implantation of He ions on the thermal evolution of Cu atoms distributions and the formation of Al-Cu precipitates.

Al thin films deposited on SiO₂/Si through different processes have been implanted with Cu⁺ and He⁺ ions, producing an Al-Cu supersaturated solid solution ($\approx 2,5$ to 3,5 at. %) and He nano-bubbles. The energy values of both ions have been selected to produce superposed Cu and He layers, in a region of approximately 100nm from the surface. These implanted Al thin films have been treated thermally in high-vacuum, at temperatures between 200 and 280°C, in periods of time of 0.5 and 2h.

The samples have been analyzed by Rutherford Backscattering Spectrometry, in order to determine the concentration profile of the Cu atoms - and also by Transmission Electron Microscopy, to determine the microstructure of the Al films and of the Al-Cu and Al-He systems. The experimental results have shown that the thermal evolution of the Cu atoms distribution and the formation of Al-Cu precipitates are significantly affected by the configuration, grain size and microstructure of the Al thin films and by the He bubbles.

The present study has shown that there is a strong correlation between the vacancy flow mechanisms and the stability of the Al thin films (Al/SiO₂/Si) microstructure. The possibility of controlling the vacancy flows through microstructure configurations of Al films is, therefore, a theme of great technological interest related to the durability of the metallic interconnections in microelectronic devices.

Índice:

1 – Introdução	1
2 – Aspectos termodinâmicos dos precipitados de Al-Cu e Al-He	3
2.1 – Transformação de fase no estado sólido	4
2.2 – Precipitados de sistema A-B	4
2.2.1 – Nucleação de precipitados	4
2.2.2 – Crescimento dos precipitados	8
2.2.3 – Interface e morfologia de precipitados	10
2.3 – Precipitação em ligas de Al-Cu	12
2.3.1 – Estrutura cristalina e evolução de fase dos precipitados	12
2.3.2 – Zona livre de precipitados	14
2.3.3 – Solução sólida criada por implantação iônica de cobre	15
2.4 – Aspectos de Hélio em matrizes metálicas	16
2.4.2 – Nucleação e crescimento de bolhas de He	16
2.4.3 – Crescimento das bolhas durante recozimento	17
3 – Técnicas Experimentais de caracterização microestrutural	20
3.1 – Implantação Iônica	20
3.2 – Análise por espectrometria de retroespalhamento Rutherford	22
3.3 – Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)	27
3.3.1 – Preparação de amostras para TEM	27
3.3.2 – Obtenção de imagem	28
4 – Metodologia de preparação das amostras	31
4.1 – Oxidação do Silício	31
4.2 – Deposição dos filmes de alumínio	31
4.3 – Tratamento térmico prévio	34
4.4 – Implantação Iônica	34
4.5 – Tratamento térmico após a implantação	35
4.6 – Resumo das amostras obtidas	36

5 – Resultados experimentais	37
5.1 – Efeitos do pré-recozimento nos filmes tipo C	37
5.2 – Efeitos do pré-recozimentos filmes tipo M	38
5.3 – Efeitos da implantação de Hélio	40
5.4 – Efeitos dos tratamentos térmicos sobre o perfil de concentração de cobre	41
5.4.1 – Amostras tipo C implantadas com íons de Cu^+	42
5.4.2 – Amostras tipo C implantadas com íons de Cu^+ e He^+	44
5.4.3 – Formação de precipitados de Al-Cu nos filmes do tipo C	46
5.4.4 – Amostras do tipo M implantadas com íons Cu^+	47
5.4.5 - Amostras do tipo M implantadas com íons de Cu^+ e He^+	48
5.4.6 – Formação de precipitados de Al-Cu nos filmes do tipo M	50
6 – Discussões dos resultados	52
6.1 – Discussão dos resultados nos filmes de estrutura colunar (tipo C)	52
6.1.1 – Formação da estrutura colunar	52
6.1.2 – Redistribuição do cobre	55
6.1.3 – Efeitos da formação de bolhas de He	58
6.2 – Discussão dos resultados nos filmes de estrutura mosaico (tipo M)	62
6.2.1 – Formação da estrutura tipo mosaico	62
6.2.2 – Redistribuição de Cobre nos filmes tipo M sem recozimento prévio (mosaico)	64
6.2.3 – Redistribuição de Cu e formação de precipitados de Al-Cu nos filmes do tipo M com recozimento prévio	65
6.2.4 – Efeitos da formação das bolhas de He	66
7 – Conclusões e perspectivas	69
Referências	71

Capítulo 5.

Introdução

As linhas de interconexão entre elementos de dispositivos integrados são geralmente confeccionadas através de deposição de filmes de alumínio ou de cobre. A diminuição de tamanho dos dispositivos de última geração também acarreta a diminuição das dimensões dos contatos e interconexões metálicas. Esta situação tem acarretado um significativo aumento das densidades de corrente elétrica nas interconexões, com valores típicos da ordem de 10^6A/cm^2 . Como consequência, a transferência de momentum dos elétrons de condução a átomos da rede cristalina resulta na freqüente formação de defeitos pontuais, vacâncias e intersticiais. Considerando ainda que muitos dispositivos operam a temperaturas superiores a 100°C , mobilidades de defeitos pontuais suficientemente altas e direcionada preferencialmente na direção de movimento dos elétrons. Tais eventos de “eletromigração” favorecem a aglomeração de vacâncias, formando cavidades, as quais podem crescer e finalmente acarretar a ruptura dos contatos e interconexões.

A ruptura de contatos devido a eletromigração é um problema tecnológico importante, estando relacionado com as características da microestrutura dos materiais utilizados. O presente trabalho trata justamente de um estudo sistemático onde se caracteriza a estabilidade e as evoluções da microestrutura de filmes de alumínio depositados sobre SiO_2 , considerando diferentes características iniciais da microestrutura decorrentes de distintos tratamentos térmicos e condições de deposição. Além disso, o trabalho também trata da aplicação da técnica de implantação iônica para modificar a microestrutura dos filmes em dois aspectos: i) através da implantação de íons de Cu^+ , alcançando concentrações da ordem de 0,5 a 3 at. %. A presença de Cu nestes filmes, tanto em solução como formando uma dispersão fina de precipitados de Al-Cu da fase θ' é considerada nas referências [Marcus, 1997] e [Han, 1998] como fatores que proporcionam um significativo aumento da vida média dos contatos e interconexões. ii) através da implantação de íons de He^+ , que proporciona a formação de nano-bolhas distribuídas na matriz. A idéia de realizar implantações de He^+ se deve aos resultados obtidos recentemente por [Feldmann, 2001] mostrando que a presença de nano-bolhas de He afeta a nucleação e o crescimento de precipitados de Al-Cu em matriz de

Al proporcionando uma maior estabilidade térmica do sistema. Além disso, como as bolhas de He podem atuar como armadilhas de aprisionamento de vacâncias, é interessante averiguar se as mesmas podem evitar a formação de cavidades relacionadas com a ruptura das interconexões.

O presente trabalho consiste, portanto, na utilização da técnica de implantação iônica como ferramenta de “Engenharia de Defeitos” em materiais, proporcionando um maior controle da microestrutura no sentido de aumentar sua estabilidade térmica, e de técnicas de Retroespalhamento Rutherford e de Microscopia Eletrônica de Transmissão para caracterizar a evolução térmica de filmes de Al depositados sobre SiO₂. O substrato do sistema são lâminas de Si. Uma vez que os dispositivos operam em temperaturas relativamente elevadas, a compreensão dos fenômenos térmicos é considerada como o primeiro passo para se poder avaliar os efeitos de eletromigração em linhas de contato. Os estudos dos efeitos de eletromigração propriamente ditos, serão objeto da continuidade do trabalho.

Os principais resultados do presente estudo comprovam que a evolução térmica da microestrutura e a formação dos precipitados de Al-Cu são fortemente dependentes da configuração inicial da microestrutura. Trata-se de resultados originais onde se mostra que o sistema Al-Cu em filmes finos apresenta uma evolução térmica muito diferente do que é previsto em condição de equilíbrio termodinâmico apresentados nos diagramas de fase [Han, 1998].

Esta dissertação está distribuída da seguinte forma: no capítulo 2 revisão bibliográfica sobre ligas de Al-Cu e o comportamento de hélio em matriz de alumínio; no capítulo 3 as técnicas utilizadas para confecção e análise das amostras e no capítulo 4 a metodologia de confecção das amostras. O capítulo 5 contém os resultados das experiências e o capítulo 6 as análises destes resultados. Concluindo o trabalho, no capítulo 7 apresenta-se as conclusões e as perspectivas de continuidade deste trabalho e seus desdobramentos.

Capítulo 6.

Aspectos termodinâmicos dos sistemas Al-Cu e Al-He

A utilização de ligas de Al-Cu em aplicações industriais data de mais de um século. Podemos citar como exemplo o Duralumínio[®], que foi utilizado nas estruturas dos dirigíveis alemães do tipo Zepelin.

Mais recentemente a indústria de dispositivos microeletrônicos à base de silício, utiliza linhas de filmes de Al para contatos elétricos, com adição de Cu em taxas de 0,5 a 4 at. %. Estas linhas sofrem um fenômeno de difusão induzida de átomos da rede causada pela passagem dos elétrons de corrente, fenômeno este chamado de eletromigração. A figura 2.1. mostra o exemplo de uma rede cristalina de Al, os íons e as linhas de fluxo de corrente elétrica, onde alguns elétrons do fluxo de corrente chocam-se com um íon da rede transferindo-lhe energia, podendo arrancá-lo de sua posição, provocando o fenômeno de eletromigração.

Existem trabalhos na literatura informando que a adição de Cu pode elevar a vida útil dos dispositivos em até três vezes [Han, 1998]. Se o cobre estiver sob a forma de precipitados de Al-Cu, virtualmente podemos parar a eletromigração [Shaw, 1995]. Estes dispositivos microeletrônicos operam em faixas de temperaturas elevadas, acima de 100°C e estudos sobre a estabilidade térmica do cobre [Marcus, 1997], indicam que há uma migração deste para a interface nas faixas de temperatura usuais. Esta instabilidade do cobre é o motivo principal deste trabalho, com objetivos futuros de testes de eletromigração.

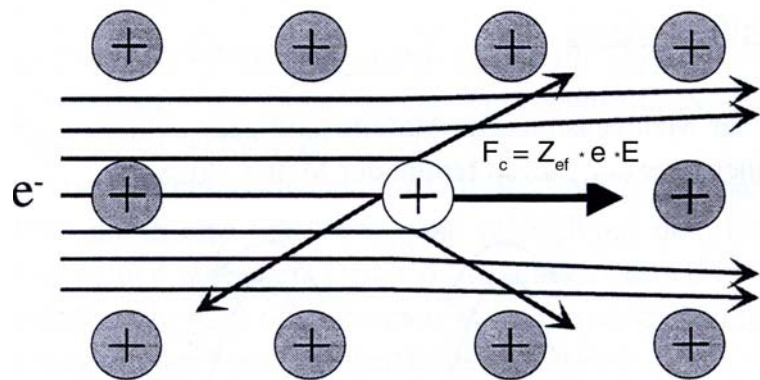


Figura. 2.1. Colisões entre os elétrons de corrente e os íons de rede. Onde os átomos da rede são representados pelos círculos, o fluxo de elétrons da corrente elétrica pelas linhas e a vacância formada pelo círculo vazio.

Na maioria dos trabalhos sobre eletromigração, o sistema Al-Cu é descrito com base em conhecimentos clássicos de estudos de metalurgia, como [Cahn, 1996] além dos livros texto [Porter, 1992] e [Haassen, 1996]. A síntese dos princípios conceituais será apresentada a seguir.

O sistema trabalhado é formado por uma matriz de alumínio (filme fino de alumínio) na qual se introduzem átomos de cobre pelo processo de implantação iônica com concentração acima do limite de solubilidade sólida da matriz. Neste capítulo são discutidos os aspectos termodinâmicos do sistema Al-Cu. O conhecimento do comportamento do sistema em condições de equilíbrio termodinâmico é importante para que se possa avaliar o comportamento do sistema estudado resultante da formação de filmes finos implantados.

3.1. Transformação de fase no estado sólido

As reações de precipitação são transformações de fase difusionais onde uma solução sólida supersaturada, α^1 , origina um sistema composto de duas fases; α e β :

$$\alpha^1 = \alpha + \beta , \quad (2.1)$$

onde β , rica em átomos do elemento B, é uma fase dispersa na matriz na forma de pequenos precipitados e, α , rica em átomos do elemento A, é uma solução sólida mais estável e com a mesma estrutura cristalina de α^1 . As reações de precipitação são caracterizadas pela existência de etapas de nucleação e crescimento dos precipitados.

3.2. *Precipitados de sistema A-B*

3. 2. 1. *Nucleação de Precipitados*

A nucleação de precipitados depende fortemente das características da matriz. Em um sólido perfeito, a nucleação ocorre em qualquer ponto da matriz com igual probabilidade, denominada de nucleação homogênea.

Um sólido real, independente do modo como foi confeccionado, possui um certo grau de imperfeições, que podem ser classificadas de acordo com a sua dimensão. Defeitos pontuais, associados a uma ou duas posições vizinhas da rede, como vacâncias, átomos intersticiais, átomos de impurezas, e defeitos estendidos, como discordâncias, fronteiras de grão e superfícies livres. No caso do sólido real, se a matriz do sólido conter uma densidade suficientemente baixa de defeitos puntiformes e/ou estendidos, predomina o processo de nucleação homogênea, e para altas densidades de defeitos, a nucleação ocorre preferencialmente associada a estes defeitos, sendo denominada de nucleação heterogênea.

A formação de um núcleo de uma segunda fase a partir de uma solução sólida supersaturada mantida a temperatura e pressão constantes tem como força motriz a redução da energia livre de Gibbs, referente ao volume transformado. Assim temos:

$$\Delta G_v = G_\beta - G_\alpha < 0. \quad (2.2)$$

Para que ocorra a nucleação da fase β , os átomos do elemento B devem deslocar-se através da matriz, formando um pequeno volume de fase β . Por causa desta aglomeração, surge uma interface precipitado-matriz e um aumento da energia livre. Diferenças entre as estruturas cristalinas de ambos os precipitados formam campos elásticos, que também aumentam a energia livre. Então podemos dizer que, por causa do surgimento deste pequeno volume, a variação da energia livre no processo de nucleação dos precipitados da fase β possui quatro termos de energia que contribuem de forma diferente, que são:

- Redução da energia livre, devido à formação de um núcleo de β com volume V , dada por $V \cdot \Delta G_v$;

- Aumento da energia livre, devido à criação de uma interface de área A , dado por $A\gamma$, onde γ é a energia livre por unidade de área da interface;
- Aumento devido às deformações elásticas causadas pelo desajuste de volume entre a estrutura da matriz e a do precipitado, dado por $V\Delta G_s$;
- Aumento da energia livre, devido a deformação elástica ou plástica por causa do desajuste da configuração atômica de interface.

A soma destas componentes resulta na variação de energia livre para a formação de um precipitado. Considerando, por simplicidade, apenas os três primeiros termos, temos:

$$\Delta G = -V\Delta G_V + A\gamma + V\Delta G_S . \quad (2.3)$$

Nas reações de estado sólido, os desajustes entre rede da matriz e os precipitados podem ser diferentes para diferentes tipos de interface, ocasionando diferentes contribuições de energia. Assim, o termo $A\gamma$ deve ser, de forma geral escrito como $\Sigma A_i\gamma_i$. Por simplicidade iremos ignorar este fato, e considerar os precipitados como núcleos esféricos de raio r . Deste modo a equação (2.3) pode ser escrita como:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_S \quad \text{ou}$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi}{3} (\Delta G_V - \Delta G_S) r^3 . \quad (2.4)$$

Assim, fica claro que a variação da energia livre na nucleação de um precipitado é determinada pelo balanço entre o termo de volume, que favorece a formação de um núcleo e o termo de superfície, que favorece a sua dissolução. A contribuição positiva da energia de superfície domina para pequenos valores de raio, enquanto que a o termo $(\Delta G_V - \Delta G_S)$ domina para grandes valores do raio. A figura 2.2 ilustra o comportamento para ΔG em função do aumento do raio da partícula.

Nota-se que existe um valor de raio para a qual ΔG é um máximo, chamado de raio crítico de nucleação, R_c . Se um núcleo formado possuir raio menor que o raio crítico, ele

tende a reduzir sua energia livre dissolvendo-se e se for maior, crescendo na matriz. Portanto, somente núcleos com raio maior que o raio crítico, são estáveis. Então temos que:

$$r = R_c, \Rightarrow \Delta G = \Delta G_c ; \quad (2.5)$$

onde ΔG_c é denominado de barreira de energia para nucleação.

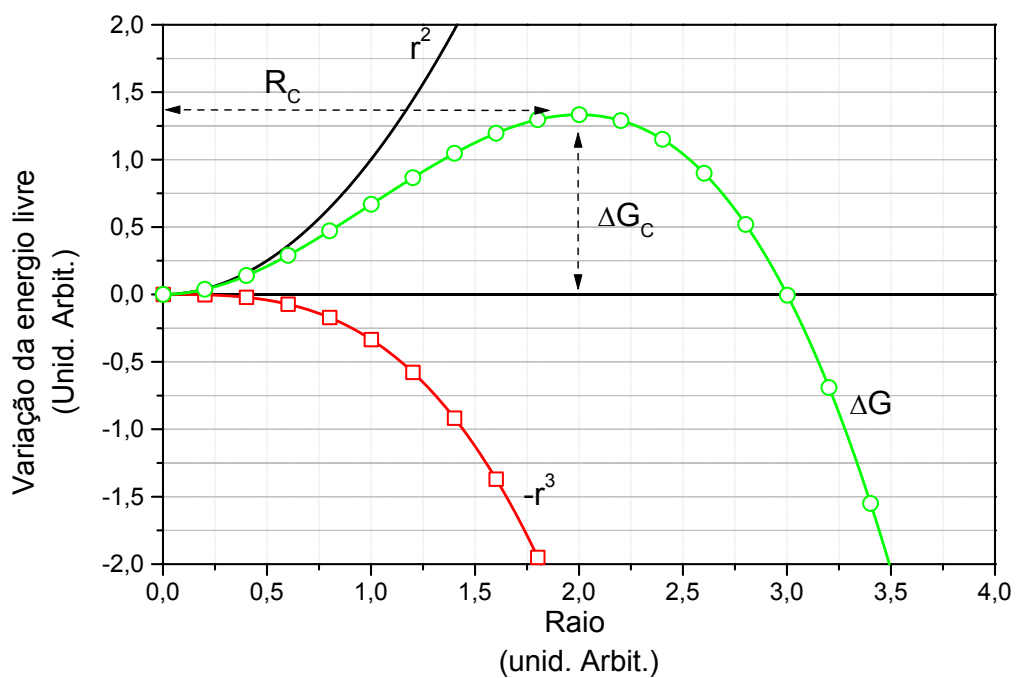


Figura 2.2. Variação de ΔG e de seus termos proporcionais a r^2 e r^3 .

No estágio inicial de nucleação o volume total dos núcleos da fase β é tão pequeno que a formação e crescimento dos núcleos quase não têm efeitos na saturação da matriz. Assim, o raio crítico para nucleação pode ser considerado constante. Cada núcleo forma-se a partir do soluto dissolvido na matriz e não é influenciado por outros núcleos próximos.

A maior parte das transformações de fase, no estado sólido, ocorre em matrizes com algum grau de densidade de defeitos, que atuam como sítios preferenciais de nucleação, o que resulta na nucleação heterogênea de precipitados. Uma idéia simples para explicar

porque a nucleação heterogênea predomina sobre a homogênea é a de que quando a formação de um núcleo está associada à destruição de um defeito, uma parte da energia livre deste defeito, ΔG_D , é absorvida pelo núcleo, reduzindo a barreira de energia para nucleação. A variação de energia livre neste processo é dada por:

$$\Delta G = -V\Delta G_V + A\gamma + V\Delta G_S - \Delta G_D. \quad (2.6)$$

Em geral o processo de nucleação tende a ocorrer preferencialmente nos sítios que proporcionam maior variação de energia livre, mas a concentração relativa de defeitos na matriz também é importante. Os diversos tipos de defeitos podem ser colocados em uma ordem decrescente de importância para a ocorrência de nucleação:

- superfícies livres;
- fronteiras de grão e interfaces;
- falhas de empilhamento;
- discordâncias;
- vacâncias.

3. 2. 2. Crescimento dos precipitados

Quando os primeiros precipitados começam a crescer, absorvendo mais átomos B dissolvidos na matriz, a saturação diminui e pode inibir a formação de novos núcleos. Contudo, os precipitados continuam crescendo sustentados pelo campo de soluto, sem influenciar outros núcleos. O contínuo crescimento dos núcleos de precipitados diminui ainda mais o campo de soluto. Assim os precipitados passam a competir pelo soluto, iniciando neste ponto o crescimento competitivo, ou “Ostwald Ripening” (OR). Este processo ocorre através de interações difusivas entre precipitados, que dependem fundamentalmente das características do campo de soluto dissolvido na matriz.

Considere-se dois precipitados esféricos de raio r_1 e r_2 , cujas interfaces, precipitado/matriz são permeáveis. O sistema tentará a evoluir para um estado de menor energia livre através da redução da energia de superfície, ou seja, pela redução da área total de

interface. Na ausência de campos elásticos, a evolução mais favorável será a do crescimento do precipitado maior às custas da dissolução do menor.

Assim, durante o processo competitivo, os precipitados maiores crescem pela absorção de soluto da matriz e precipitados menores dissolvendo-se e liberando soluto para a matriz. Caso a difusão dos átomos do soluto através da matriz seja mais lenta do que a troca de soluto na interface precipitado/matriz, o processo é controlado por difusão. Caso contrário, diz-se que o processo é controlado por reação da interface. A Figura. 2.3. caracteriza esquematicamente o perfil de concentração de soluto na matriz esperado para os dois processos. Para processos controlados por reação na interface a difusividade do soluto é suficientemente alta para que o campo de soluto seja considerado homogêneo em toda matriz, como mostrado pela curva (a) na Figura. 2.3. Para processos controlados por difusão, onde a taxa de troca na interface entre matriz/precipitado é alta, haverá um gradiente de concentração entre regiões mais próximas do precipitado e regiões mais afastadas. Nesta situação é possível considerar que a concentração de soluto próxima ao precipitado pode ser estimada diretamente da equação de Gibbs-Thomson [Voorhees, 1985; Yao, 1993]. Esta equação permite estimar a concentração de soluto em equilíbrio nas proximidades do precipitado em função do raio de curvatura da interface. A concentração de soluto em regiões mais afastadas do precipitado é dada por uma função de campo homogêneo (curva (b) fig. 2.3). A curva (c) na fig. 2.3, está relacionada ao caso em que a densidade de precipitados é suficientemente alta para que a distância entre eles seja muito pequena. Neste caso não se espera a formação de um campo homogêneo, mas apenas um gradiente de concentração dependente das características locais do sistema.

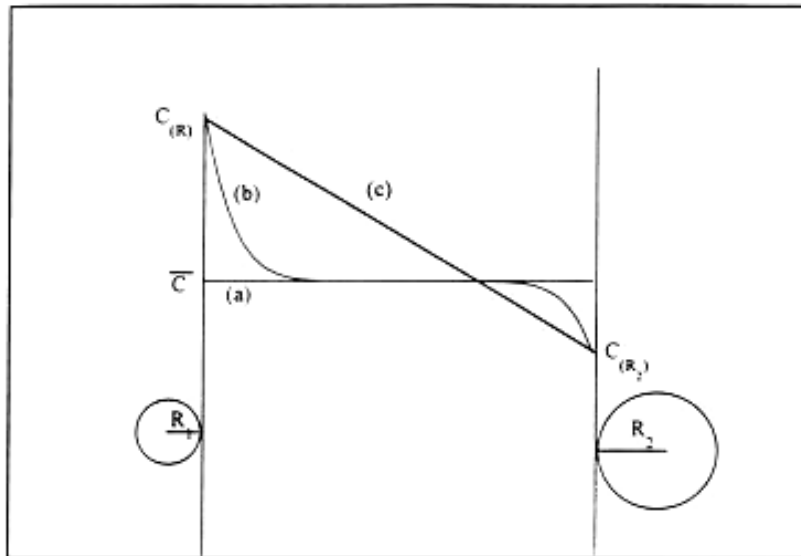


Figura 2.3 Perfil de concentração para processos controlados por difusão (a); por reação na interface (b) e sistema tem alta densidade de precipitados (c)..[Marcon, 1997]

A formação de campos homogêneos ocorre apenas em sistemas de precipitados bastante diluídos na matriz. Na maioria dos casos práticos, em que a fração de volume da fase precipitada é suficientemente alta, as interações difusivas ocorrerão predominantemente entre um precipitado e seus primeiros vizinhos. Neste caso pode-se definir um comprimento de blindagem, r_b , para a interação, que é da ordem de grandeza da separação entre precipitados.

3. 2. 3. Interface e morfologia de precipitados

A forma que um precipitado assume no processo de crescimento é aquela que minimiza a energia de interface. Esta forma depende também da razão de crescimento de suas interfaces. Interfaces coerentes e semicoerentes, possuem mobilidade muito pequena, crescendo pelo mecanismo de degraus. Por outro lado, interfaces incoerentes possuem mobilidade muito alta. Quando duas fases possuem estruturas cristalinas diferentes, por exemplo, estruturas semicoerente e incoerente, a razão entre o crescimento das interfaces semicoerentes (criação de degraus) e o crescimento das interfaces coerentes é suficientemente grande, fazendo com que o crescimento da interface semicoerente não acompanhe o

crescimento das interfaces incoerentes, o núcleo terá rapidamente a forma de um disco ou pastilha, com algum plano cristalino orientado com a matriz.

A figura 2.4 apresenta esquematicamente a vista lateral de um precipitado com a forma de pastilha.

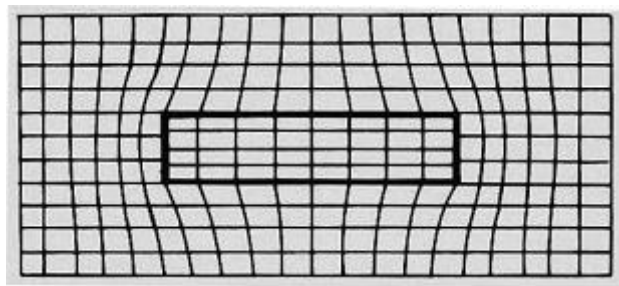


Figura. 2.4. Planos atômicos de precipitado, alinhados com a matriz nas interfaces coerentes e desalinhados nas interfaces incoerentes, [Porter, 1992].

Os planos atômicos da matriz e do precipitado são representados pelas linhas mais finas e as interfaces pelas linhas mais espessas. Percebe-se que nas interfaces superiores e inferiores os planos atômicos do precipitado são coincidentes com a matriz, o que define a interface como sendo coerente. Nas interfaces laterais os planos atômicos da matriz e do precipitado não são coincidentes. A forma do precipitado é resultado da diferença de velocidades de crescimento das interfaces, maior nas laterais do que nas bases.

Em muitos sistemas binários, A-B, o tipo de interface sofre modificações ao longo da evolução, levando inclusive a transições de fase. Observa-se na Figura 2.4. o deslocamento produzido nos planos atômicos da matriz nas proximidades das interfaces coerentes que resulta em tensões na matriz. À medida que o precipitado cresce, estas tensões também aumentam. A partir de um certo ponto, a tensão excede a resistência mecânica da matriz havendo emissão de uma discordância na interface. Esta discordância de desajuste (misfit) atravessa o precipitado de uma face à outra.

O crescimento posterior do precipitado leva a novos tensionamento da matriz e emissões de novas discordâncias de desajuste. Este processo repetitivo ocasiona o surgimento de um conjunto de discordâncias com separação constante. No entanto, para grandes desajustes a separação pode ser tão pequena, da ordem da distância de quatro planos atômicos [Porter, 1992] que as regiões de desajuste na interface passam a ser mais

significativas que as regiões coerentes. A partir deste estágio a interface não é mais considerada coerente.

A energia de interface é decisiva na evolução do sistema, determinando a seqüência das transformações de fase. Como exemplo, citamos o próprio sistema Al-Cu, cuja barreira de energia para nucleação (expressões 2.4 e 2.5) depende da terceira potência da energia de interface, enquanto que a energia livre de volume entra na equação dependente da segunda potência. Assim, as fases metaestáveis, podem possuir uma barreira de energia ΔG_s menor para a nucleação do que a fase de equilíbrio estável. Isto significa que as fases metaestáveis podem se formar nos estágios iniciais quando a contribuição do termo de superfície predomina sobre o de volume. Com o aumento do volume dos precipitados, no entanto, o termo de energia livre de volume passa a predominar e o sistema começa a formar a fase de equilíbrio.

3.3. Precipitação em ligas de Alumínio-Cobre (Al-Cu)

3.3.1. Estrutura cristalina e evolução de fase do precipitado

O processo de precipitação em uma solução sólida supersaturada α -Al-Cu se inicia pela formação de camadas monoatômicas de Cu com diâmetro médio da ordem de 10nm, chamada de zonas de Guinier-Preston (GP). Estas zonas podem ser detectadas através de raios-x ou difração de elétrons na qual apresentam um padrão de difração com linhas muito tênues, “streaks”, entre os “spots” da matriz. Nesta fase a estrutura cristalina é a mesma da matriz, mas ocorre uma redução local nas distâncias interatômicas, parâmetro de rede, devido à diferença de tamanho entre os átomos de Al, cujo raio é de 0,143nm e do cobre, cujo raio é de 0,128nm.

As zonas de GP evoluem para estruturas mais complexas, formadas por agrupamentos de camadas de Cu intercaladas com camadas de Al, mostradas na Figura. 2.5., chamadas de θ'' e θ' , juntamente com a estrutura cristalina da matriz α e da fase de equilíbrio θ . Na fase θ'' , a célula unitária é tetragonal, apresentando uma estrutura fcc distorcida na qual

os átomos de Al e Cu estão ordenados em planos (001). Os precipitados possuem a forma de pastilhas com faces largas e paralelas a $\{001\}_\alpha$ e todas as faces coerentes com a matriz. Alguns autores sustentam que ocorre uma evolução das zonas de GP uma transição direta para a fase θ' , o que justificaria a utilização da terminologia GI(II) em lugar de θ'' . No entanto, o modelo geralmente aceito, é apresentado na Figura. 2.5, ou seja, duas camadas de cobre separadas por três camadas de alumínio, caracterizando uma nova fase. A figura 2.6 mostra o diagrama de fase do sistema Al-Cu.

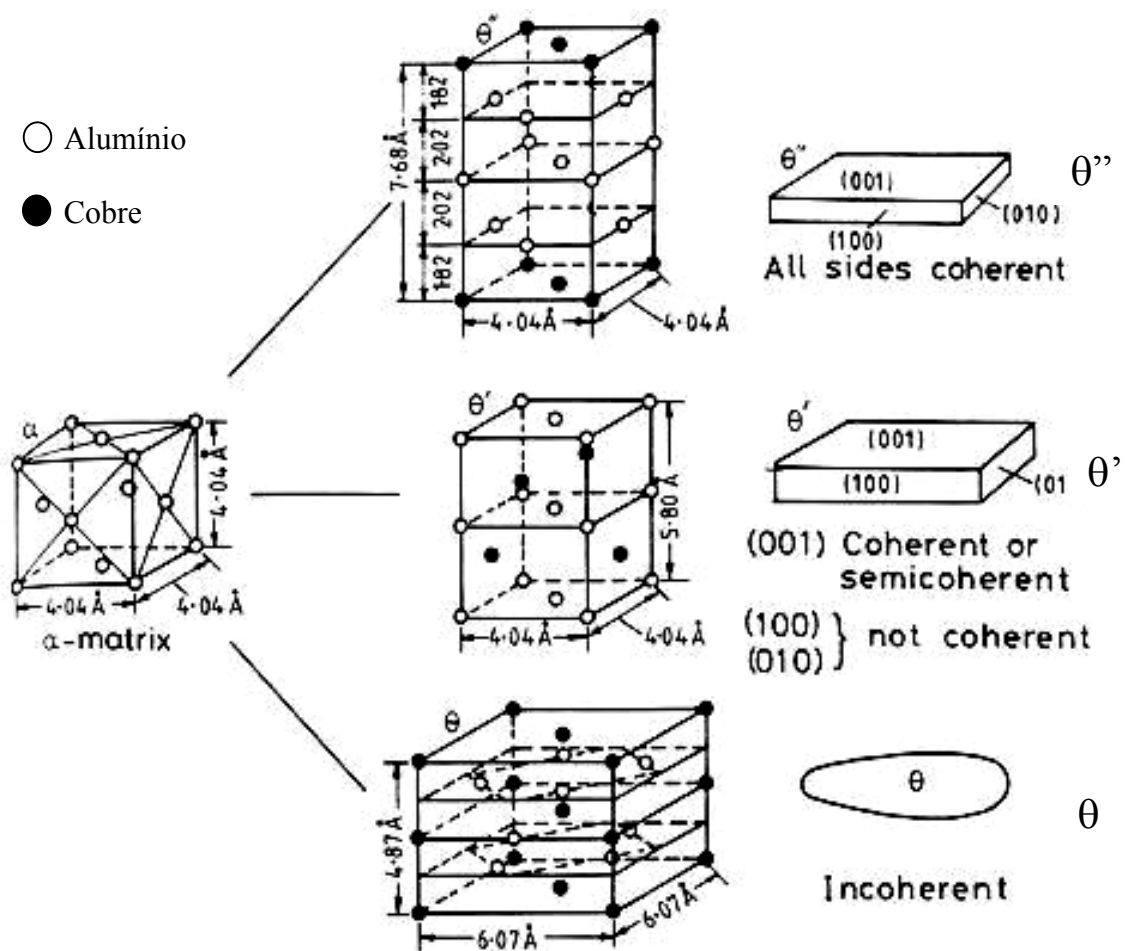


Figura. 2.5. Estrutura cristalina e morfologia dos precipitados das fases θ'' , θ' e θ [Porter, 1992].

A fase θ' apresenta estrutura tetragonal, com a composição aproximada Al_2Cu . Esta fase nucleia heterogeneamente em discordância e forma-se como pastilhas poligonais com extremidades incoerentes com a matriz. Os planos (001) são idênticos a $\{001\}_\alpha$, mas os

planos (100) e (010) possuem estrutura cristalina diferente da matriz, com um grande desajuste, misfit, na direção [001]. As faces largas das pastilhas são coerentes inicialmente, mas perdem a coerência à medida que os precipitados crescem.

A fase de equilíbrio θ possui uma estrutura complexa, com a mesma composição aproximada de θ' . Não há coerência com a matriz em nenhum dos planos, o que resulta em precipitados grandes e com formas diversas. A fase θ nucleia em fronteiras de grão ou na interface θ' -matriz.

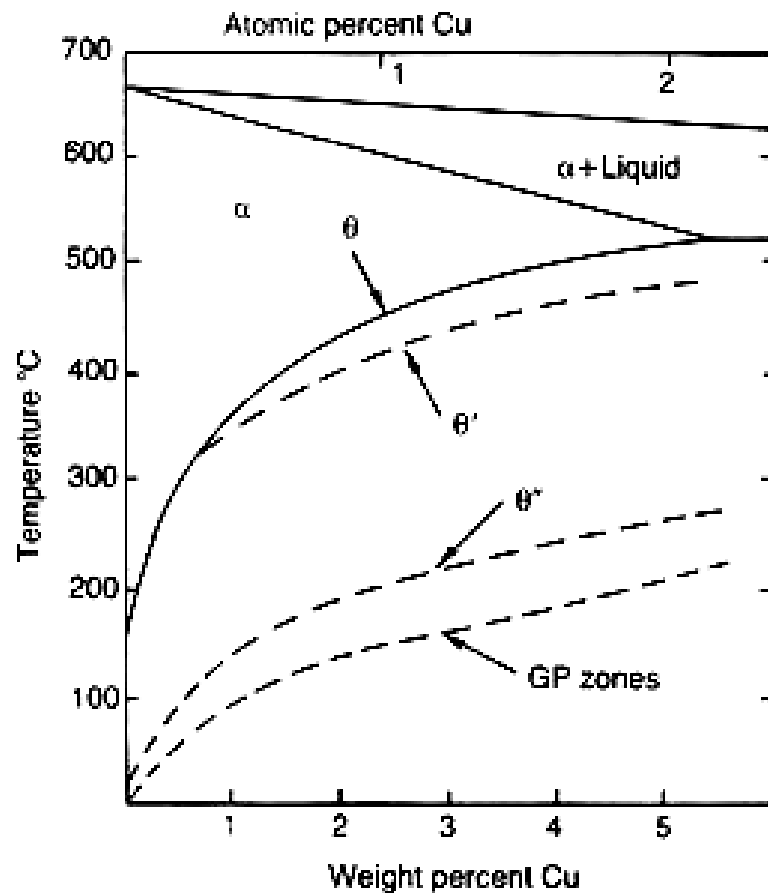


Figura 2.6. Diagrama de fase do α -Al-Cu com as fases de equilíbrio e fases metaestáveis [Porter, 1992].

A figura 2.6 mostra claramente a região de temperatura em função de concentração de átomos de Cu onde há formação dos precipitados das fases θ'' , θ' e θ . As implantações de Cu realizadas no presente trabalho apresentam concentrações de Cu de mesma ordem que as da referência [Feldmann, 2000]

3. 3. 2. Zona Livre de Precipitados

Um fenômeno importante observado nos estudos sobre a nucleação de precipitados é a formação de uma zona livre de precipitados (ZLP) nas proximidades de fronteira de grão. Um exemplo típico pode ser observado na Figura. 2.7-(a), onde se observa uma região sem precipitados nas proximidades da fronteira de grão marcada pela linha escura. Este fenômeno também está relacionado à concentração de vacâncias na matriz, pois as fronteiras de grão agem como absorvedores de vacâncias criando uma região próxima com baixa concentração de vacâncias (figura. 2.7-b) que reduz e até impede a nucleação os precipitados, mesmo sendo uma região saturada de soluto, indicando que a concentração de vacâncias influencia a evolução dos precipitados. A largura da ZLP depende da taxa de resfriamento aplicada a liga. Nas ligas metálicas, a ZLP é tida como causadoras de defeitos detrimenais às propriedades mecânicas.

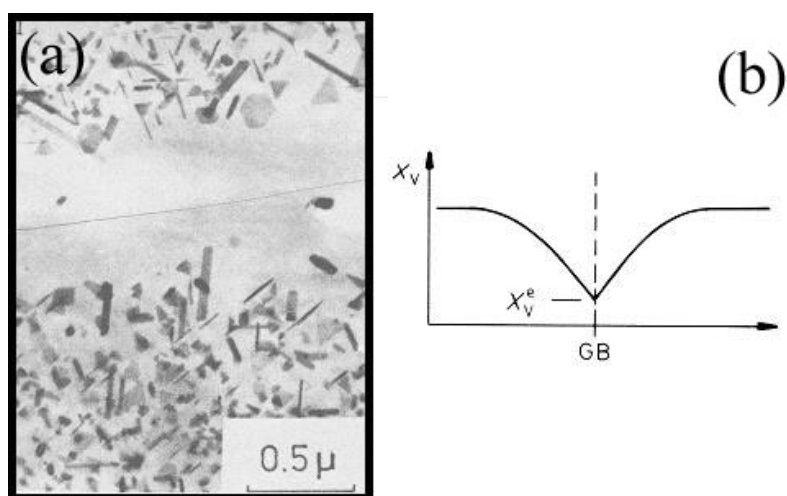


Figura 2.7 Zona Livre de precipitados (ZLP) em ligas de Al-Au [Porter, 1992].

3. 3. 3. Solução sólida criada por implantação iônica de cobre

Na literatura em geral encontramos trabalhos onde as amostras são preparadas por método metalúrgico formando uma solução sólida distribuída homoganeamente na matriz.

A técnica de implantação iônica produz uma camada de Cu com perfil de distribuição aproximadamente gaussiano. O Cu possui uma taxa de solubilidade sólida em matriz de Al não desprezível, mas como o filme de Al está depositado sobre uma camada de SiO₂ e, sendo esta uma barreira de difusão para átomos de Cu, o sistema Al-Cu é conservativo. Portanto, os resultados previstos pelas teorias utilizadas na descrição dos processos de nucleação onde há conservação de partículas, podem ser aplicados diretamente no presente trabalho. Dentro de certos limites pode-se levar em conta que uma distribuição de precipitados em profundidade pode ser tratada como um sistema homogêneo. Isto deve-se ao fato que as interações difusivas entre os precipitados são bem mais fortes entre primeiros vizinhos. Assim com uma alta densidade de precipitados, a distância entre precipitados é menor que à distância de blindagem para as interações difusivas.

3.4. Aspectos de Hélio em matrizes metálicas

O Hélio é um gás nobre e, como tal, apresenta alta mobilidade e baixíssima solubilidade em sólidos. Para ser introduzido em sólidos, o hélio tem que ser implantado ou ser um subproduto de uma reação nuclear no sólido. Os átomos de hélio introduzidos no sólido, precipitam formando aglomerados de átomos de He e vacâncias, podendo crescer resultando em bolhas de He no interior do sólido.

Devido a interesses em aplicações nucleares, nos últimos quarenta anos, ou mais, desenvolveram-se muitos estudos sobre os efeitos dos gases inertes em ligas de metais com enfoque nas propriedades mecânicas, em decorrência da nucleação de bolhas de hélio nas paredes dos vasos de fissão nuclear, causados pelas reações entre os nêutrons emitidos pela fissão do combustível e materiais constituintes dos vasos e que por exemplo causavam o inchaço do material, levando a fadiga ou a quebra, micro-fissuras na parede do reator, com possíveis escapes de radiação e diminuição na vida útil deste reator.

3. 4. 1. Nucleação e crescimento de bolhas de He

Existem dois tipos de evolução das bolhas dependentes das condições de implantação. Quando implantamos He a temperaturas altas, o que não será discutido neste trabalho, pois foge das condições utilizadas e a implantação a temperatura ambiente e posterior tratamento térmico, que é o caso deste trabalho.

Durante o processo de implantação, há um contínuo fornecimento de átomos de He, assim as bolhas podem crescer principalmente por absorção de defeitos pontuais, vacâncias, existentes na matriz ou através da emissão de átomos auto-intersticiais (AAI). Como a temperatura de implantação é a temperatura ambiente, considerada baixa, a concentração de vacâncias na matriz está próxima do equilíbrio termodinâmico, assim provavelmente a formação e crescimento das bolhas é através da emissão de AAI, processo não térmico.

Com base no modelo de Baskes, referenciado por [Chen, 1998], inicialmente uma vacância captura um átomo intersticial de He (AIH) formando um complexo átomo de He-vacância (He-V) que cresce pela captura de outros AIH's, resultando em complexos de He_n -V. A captura de um átomo de He por uma vacância também pode ser entendida considerando que, em função de sua baixa solubilidade, os átomos de He implantados tendem a procurar volumes livres na matriz. O complexo He_n -V pode ser aniquilado pela recombinação da vacância com um AAI, resultando na re-emissão do átomo de He. Este átomo de He re-emitido passa a ser um AIH na matriz. O complexo He-V torna-se estável quando atinge um número mínimo de átomos, crescendo pela captura de outros átomos de He, até que o número total de átomos de He na bolha, atinja um valor crítico, n_{crit} , característico da matriz. A partir deste ponto, cada novo átomo capturado pela bolha provoca a emissão de um AAI, aumentando o número de vacâncias contidas na bolha.

Quando a bolha atingir um certo tamanho, o crescimento passa a ocorrer pelo processo de emissão de grupos de AAI, cuja energia de ligação acompanha o agrupamento, pois o número de átomos de He para a emissão de um AAI diminui conforme cresce a bolha. A forma de arranjo do agrupamento de AAI mais favorável em relação à energia, é na forma de uma discordância.

3. 4. 2. Crescimento das bolhas durante recozimento

O crescimento dos complexos durante o recozimento posterior em temperaturas mais elevadas resulta na formação de núcleos de bolhas. Elas crescem principalmente por mecanismos de migração e coalescência (MC) ou por reabsorção térmicas de átomos de He ou vacâncias, processo “Ostwald Ripening” (OR). A evolução temporal pode ser caracterizada pela densidade de bolhas, C_B e pelo raio médio das bolhas, conforme a Figura 2.8. Nos instantes iniciais a densidade de bolhas aumenta, mas o raio médio da distribuição permanece praticamente constante, isto é, há nucleação de novas bolhas. Após nuclearem, estas primeiras bolhas começam a crescer, entretanto novas bolhas continuam a nuclear e mantendo o raio médio constante. Quando termina esta fase mútua de nucleação e crescimento, tem início a fase de crescimento competitivo por migração ou coalescência. Este crescimento competitivo faz diminuir densidade de bolhas e conseqüentemente aumentar o raio médio.

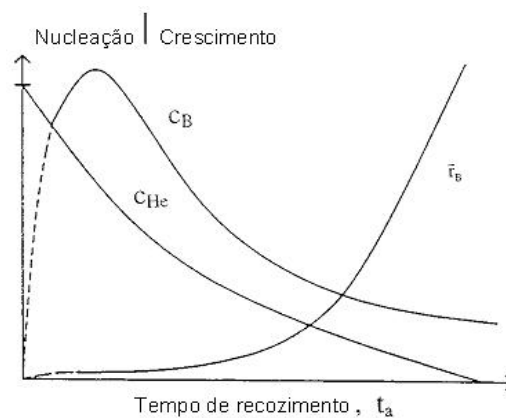


Figura. 2.8. Evolução temporal de um sistema de bolhas de He, caracterizado pela densidade de bolhas (C_B) e pelo raio médio da distribuição (\bar{r}_B). Onde C_{He} é a concentração de átomos de He [Chen, 1998].

A figura 2.9 mostra esquematicamente os dois tipos de crescimento.

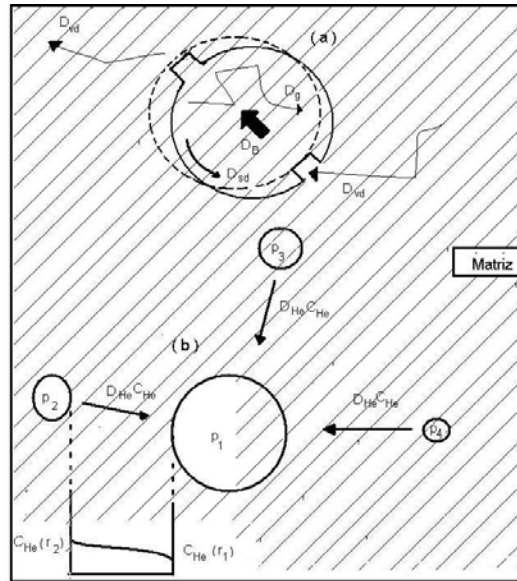


Figura. 2.9 Ilustração dos mecanismos de crescimento de bolhas. (a) Migração e Coalescência; (b) crescimento competitivo [Chen, 1998].

Na fig. 2.9-(a) mostramos a migração randômica da bolha, coeficiente de difusão D_B , causada pela mudança de posição de átomos na superfície da bolha, pela difusão de átomos da matriz ao longo da superfície da bolha, D_{sd} , difusão de volume, D_{vd} ou transporte de gás, D_g . A fig. 2.9-(b) ilustra como a diferença de pressão interna de equilíbrio entre bolhas maiores e menores produz um gradiente de concentração que provoca permeação de átomos de He de bolhas menores na direção de bolhas maiores, caracterizando o crescimento competitivo de bolhas. O mecanismo dominante depende da concentração de hélio implantado, C_{He} , temperatura, T , e tempo de recozimento, t_r . De modo geral, MC domina o crescimento no regime de alta concentração e/ou recozimento rápido, enquanto que OR domina a baixas temperaturas e/ou recozimento longos [Schroeder, 1991]. Independente do mecanismo, o crescimento, por razões termodinâmicas, resulta na absorção de vacâncias da matriz. Podemos estimar a pressão de gás no interior de uma bolha esférica e no equilíbrio termodinâmico por

$$p_{ef} = \frac{2\gamma}{r}, \quad (2.6)$$

onde p_{ef} é a pressão efetiva de gás dentro da bolha, γ é a energia livre por unidade de área da interface e r é o raio da bolha.

A pressão de gás pode ser caracterizada pelo número de átomos de hélio contidos na bolha por vacância necessária para uma bolha, e é menor para bolhas maiores, porque o número de vacâncias necessárias para uma bolha grande formada por coalescência de duas menores, atingir o equilíbrio termodinâmico é maior do que a soma das vacâncias contidas nas bolhas iniciais. Assim, para crescerem, as bolhas grandes, necessitam absorver vacâncias da matriz em maiores quantidades do que as vacâncias emitidas para a matriz por bolhas que estejam se dissolvendo. Concluí-se que uma distribuição de bolhas de He atua, sempre, com um absorvedor de vacâncias da matriz.

Pode-se salientar ainda que a pressão de gás nas bolhas de He pode atingir valores elevados, mesmo em condições de equilíbrio. Por exemplo, em uma bolha esférica de raio 1 nm numa matriz de Al, onde $\gamma=1\text{N/m}^3$, a pressão será de 2 GPa. Nesta condição não podemos usar a equação de gás ideal para descrever o sistema.

Capítulo 7.

Técnicas Experimentais de caracterização microestrutural

Este capítulo apresenta os principais conceitos referentes às técnicas de Implantação Iônica, Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

3.5. Implantação Iônica

A implantação de íons é um processo balístico onde a penetração de um íon está relacionada com eventos de colisão elástica do íon com átomos do alvo e colisões inelásticas com o sistema de elétrons.

Este processo pode acarretar a modificação do material alvo e depende da maneira como a energia dos íons é transferida para a matriz. Por exemplo, no caso de íons leves, como o He^+ (massa atômica 4), acelerados a uma energia de 20keV contra uma matriz de Al (massa atômica 27), a maior parte da energia é transferida para o sistema de elétrons (freamento eletrônico) e termina sendo dissipado como calor. Apenas quando a energia do íon atinge valores baixos (menos de 10% da energia inicial) é que aumenta a probabilidade de ocorrerem colisões íon-átomo alvo. Por outro lado, para íons pesados, como o Cu^+ , as colisões atômicas já são bastante prováveis mesmo a energias da ordem de 300keV. As colisões atômicas deslocam átomos da matriz que, por sua vez, podem colidir com outros átomos, formando uma cascata de colisões bastante densa.

De uma maneira geral, a distribuição em profundidade dos íons implantados pode ser prevista através de cálculos onde são necessários o conhecimento do potencial que descreve as colisões atômicas íon-átomo alvo e o processo de perda de energia para o sistema de elétrons. Atualmente cálculos baseados em programas de simulação tipo Monte Carlo, como o programa Srim2000 [Ziegler, 1999], reproduzem razoavelmente bem os dados experimentais.

Em decorrência dos processos estatísticos de colisões, o perfil de concentração de um íon implantado pode ser descrito, em primeira aproximação, com base em uma

distribuição gaussiana, parametrizada pelo alcance projetado R_p , e o desvio padrão ΔR_p , conforme a expressão

$$c(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \rho \Delta R_p} e^{-\left(\frac{x-R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p}\right)^2}. \quad (3.1)$$

Na equação 3.1, a grandeza Φ representa a fluência, ou quantidade de átomos implantados por unidade de área, ρ é a densidade atômica do material da matriz e x é a distância medida na direção de incidência do feixe. A concentração de pico pode ser estimada por

$$c_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Phi}{\rho \Delta R_p}. \quad (3.2)$$

A figura 3.1-(a) mostra um exemplo de cálculo da trajetória de cada íon penetrado em um ponto da superfície da amostra e a figura 3.1-(b) o perfil de concentração destes íons na matriz, ajustado por uma função gaussiana, com os parâmetros R_p e ΔR_p indicados.

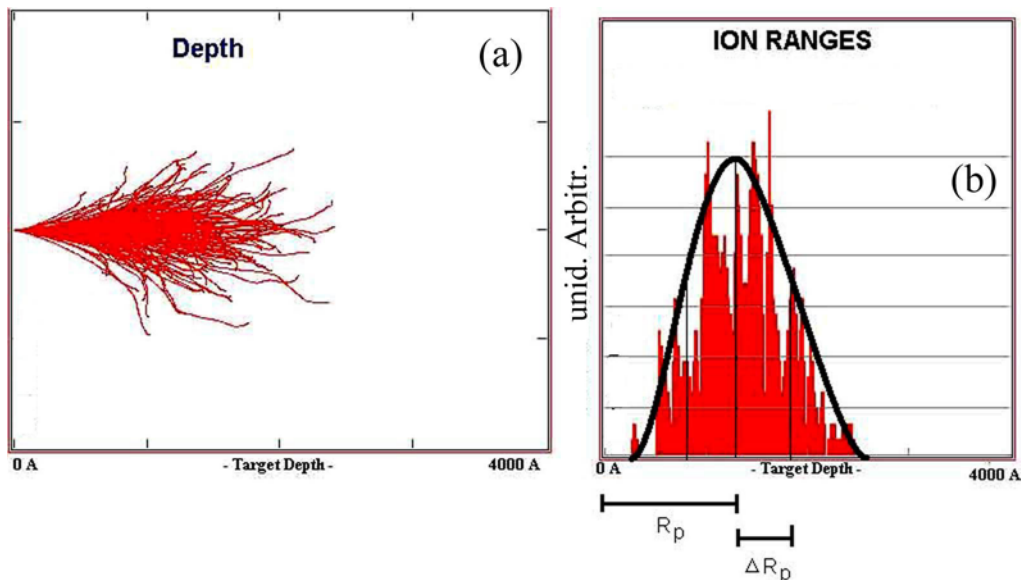


Figura. 3.1. Ilustração de simulação de implantação de íons em uma amostra e o perfil de distribuição em profundidade desta implantação. Em (a) trajetória das partículas e (b) o perfil de concentração. Exemplo de Cobre em Alumínio à 200keV com simulação de 200 átomos. Srim 2000 [Ziegler, 1999].

No processo de implantação, devido às colisões atômicas, pode ocorrer a formação de defeitos como pares de átomos auto-intersticial/vacância. Mas para uma matriz de Al, a mobilidade atômica é suficientemente alta de modo que a maioria dos defeitos produzidos durante a implantação seja aniquilada durante a própria implantação. Maiores detalhes sobre a técnica de implantação iônica podem ser obtidas na referência [Hirvonen, 1980].

As implantações realizadas neste trabalho foram feitas utilizando um acelerador de íons da High Voltage Enginnurim Europe BV, modelo HVEE500 instalado no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

3.6. *Análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford*

A espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS) é uma técnica de análise de superfícies não destrutiva que permite determinar a composição atômica de materiais em função da profundidade para regiões próximas à superfície (tipicamente para espessuras de até $1\mu\text{m}$).

O conceito desta técnica é simples. Imaginemos que um feixe de partículas (projétil) com energia E_0 , incidindo sobre uma amostra. Devido à reduzida dimensão dos núcleos atômicos, somente umas poucas partículas do feixe irão sofrer choque frontal com os caroços atômicos dos átomos da amostra, sendo retroespalhadas com energia E_1 e analisadas em energia por um detector localizado a um ângulo de 165° em relação ao feixe incidente. A figura 3.2 dá uma idéia deste processo.

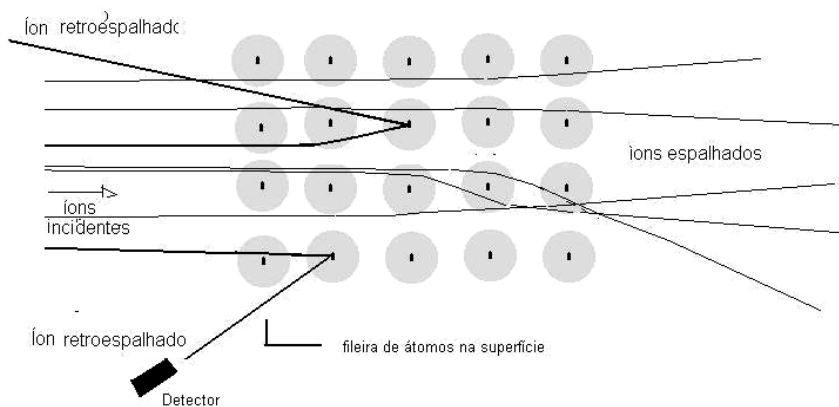


Figura. 3.2 Espalhamento do feixe de íons pelos átomos da rede.

Considerando colisões elásticas, a transferência de energia do íon incidente para o átomo alvo fica definida pelo fator cinemático

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (3.3)$$

Para duas partículas livres o fator cinemático é [Goldstain, 1950].

$$K(M_1, M_2, \theta) \cong \left\{ \frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \text{Sen}^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \text{Cos} \theta}{1 + (M_2/M_1)} \right\}^2, \quad (3.4)$$

onde M_1 e M_2 são as massas, respectivamente, do projétil e alvo e θ é o ângulo de espalhamento, isto é, o ângulo entre a direção da partícula espalhada e a incidente. Para alvos sólidos esta expressão é válida sempre que a energia de feixe (ordem de MeV) for muito superior a energia de ligação do átomo na matriz cristalina (tipicamente da ordem de eV).

A probabilidade de espalhamento pode ser calculada pela secção de choque σ , que para pequenos ângulos sólidos do detector (Ω), é aproximadamente a secção de choque diferencial. Considerando o potencial coulombiano, ela pode ser expressa da seguinte forma [Chu, 1978]:

$$\sigma(E) \cong \frac{1}{\Omega} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \cong \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{8\pi\epsilon_0 E \text{sen}^2(\theta/2)} \right)^2 \frac{[1 - x^2 \text{Sen}^2 \theta]^{1/2} + x \text{Cos} \theta}{(1 - x^2 \text{sen}^2 \theta)^{1/2}}, \quad (3.5)$$

onde E é a energia do íon incidente, Z_1 e Z_2 são, respectivamente, o número atômico do projétil e alvo, θ é o ângulo de espalhamento, e é a carga elementar e $x \equiv M_1/M_2 \leq 1$.

Com base nas expressões acima e no conhecimento da perda de energia (poder de freamento eletrônico) das partículas do feixe dentro do material, podemos calcular o perfil de concentração em função da profundidade de um certo elemento contido no alvo.

Este cálculo pode ser demonstrado, por exemplo considerando a situação da figura 3.3, envolvendo um íon incidente sendo retroespalhado por um átomo localizado na superfície

da amostra. Devido ao fator cinemático, a energia do íon retroespalhado é $E_1=K.E_0$. A figura também mostra um outro íon sendo retroespalhado por um átomo localizado a uma profundidade ΔX . A energia retroespalhada medida é E_4 . A diferença de energia que será detectada entre os dois íons retroespalhados é:

$$\Delta E = E_1 - E_4 \quad (3.6)$$

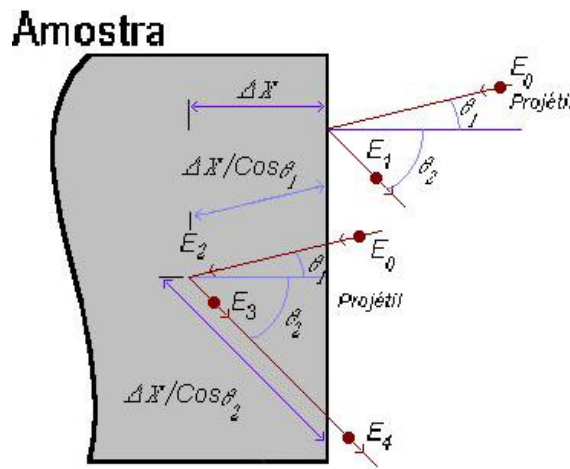


Figura. 3.3. Diagrama para dois projéteis de retroespalhados em pontos de profundidades diferentes para uma amostra simples.

A energia detectada E_4 é igual à energia E_3 ($E_3=K.E_2$) menos a perda de energia no percurso $\Delta x/\cos\theta_2$. Por sua vez E_2 é igual à energia E_0 menos a perda de energia durante o percurso de entrada $\Delta x/\cos\theta_1$. Então, pode-se escrever E_4 em termos da energia inicial do íon, das perdas em todo o percurso dentro da amostra e do fator cinemático. O equacionamento deste conceito fica bastante simplificado se considerarmos que a taxa de perda de energia durante o percurso de entrada e saída do íon possa ser aproximadamente constante e também que para regiões muito próximas à superfície, como o caso deste trabalho, a perda de energia ao longo da trajetória dentro do material é muito pequena, e portanto uma boa aproximação é considerar $(dE/dx)_{\text{Entrada}}$ avaliada a E_0 e $(dE/dx)_{\text{Saída}}$ avaliada à $K.E_0$ [Chu, 1978]. Assim, expressando a energia E_4 em função da energia E_0 , do fator cinemático e das perdas de energia nas trajetórias de entrada e saída, tem-se a expressão:

$$E_4 = K \left[E_0 - \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \right] - \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \quad (3.7)$$

Então se pode escrever a expressão (3.6) da forma:

$$\Delta E = KE_0 - KE_0 + K \frac{x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} ;$$

$$\Delta E = K \frac{x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} ;$$

$$\Delta E = x \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right] . \quad (3.8)$$

O termo entre colchetes é chamado de fator de perda de energia ou fator [S]:

$$[S_0] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} . \quad (3.9)$$

Assim convertendo a escala de energia em profundidade a partir da energia do íon incidente e das perdas deste íon no material analisado, ou seja:

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{[S_0]} . \quad (3.10)$$

A conversão de número de contagens em escala de concentração pode ser efetuada considerando que, o número de retroespalhamentos dos íons incidentes depende da secção de choque entre este material e o íon projétil (σ), do ângulo sólido de atuação do detector (Ω), da quantidade de íons projéteis incidentes na amostra (Q), da densidade atômica da substância na amostra (N) e do cosseno de θ_1 . Para dois materiais (A matriz e B substância contida nesta matriz), os números de retroespalhamentos de cada material, para uma profundidade (Δx), na aproximação de superfície são:

$$H_{A,0} = \sigma_A(E_0) \Omega Q N (\Delta x_A / \cos \theta_1) \quad \text{e}$$

$$H_B = \sigma_B(E_0) \Omega Q n N (\Delta x_B / \cos \theta_1) , \quad (3.11)$$

onde $H_{A,0}$ é o número de contagens relativas a superfície da matriz (aproximação de superfície para a concentração), H_B é o número de contagens relativas a retroespalhamentos devido aos

átomos da substância B e n a densidade relativa (em percentual) desta substância. Tomando a razão entre estas expressões e sabendo que para profundidades com mesmo valor de ΔE podemos escrever: $\Delta x_A = \Delta E / [S_0]_A$ e $\Delta x_B = \Delta E / [S_0]_B$ temos a expressão para conversão de contagem em concentração de uma substância em uma matriz, onde a substância da matriz é tomada como concentração de 100 at. %, dada por:

$$n = \frac{H_B}{H_{A,0}} \frac{\sigma_A(E_0) [S_0]_B}{\sigma_B(E_0) [S_0]_A} 100. \quad (3.12)$$

Em resumo, pelas expressões 3.10 e 3.12 convertemos as escalas de contagem x energia em escalas de concentração x profundidade.

Na figura 3.4 mostramos um espectro típico de RBS para Cu contido em uma matriz volumétrica de Al. Observamos em (a) as escalas em energia e contagem e em (b) após a conversão de energia para profundidade. Como a profundidade depende do material analisado, ela só é válida para a região onde se encontra este material e em (c) após a conversão de contagem para concentração.

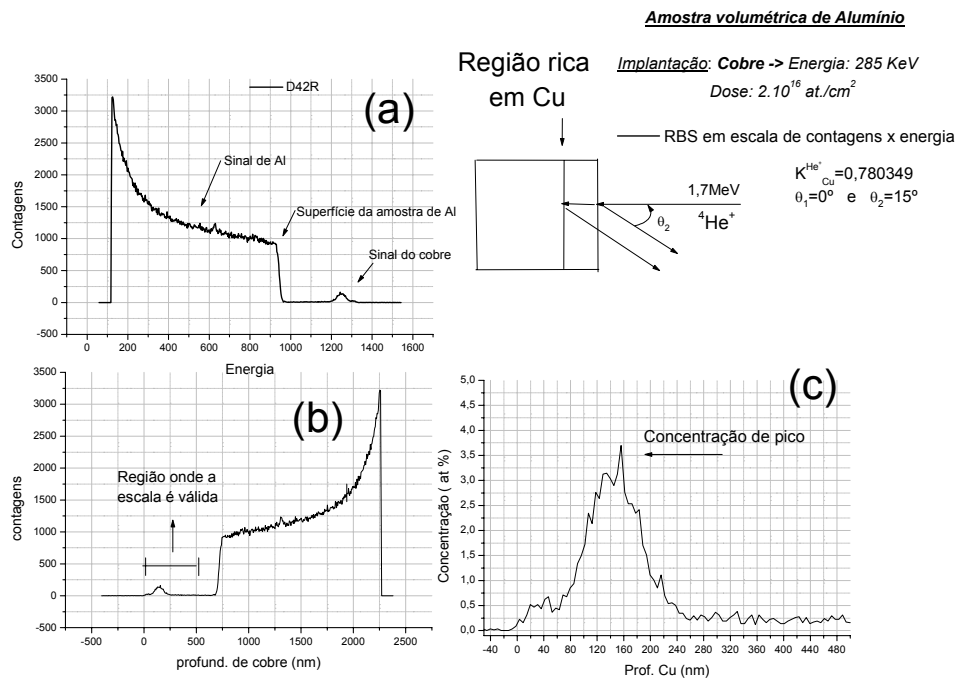


Figura 3.4. RBS com 1,7 MeV He⁺ de uma amostra de Al implantada com cobre. Em (a) o espectro de contagens por energia. Em (b) energia convertida para escala de profundidade. Em (c) espectro de concentração de com escala de concentração por profundidade.

3.7. Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

3. 7. 1. Preparação de amostras para MET

As amostras de Al-Cu foram preparadas com as mesmas técnicas usadas para amostras de silício: polimento mecânico até uma espessura de 20 μ m e após polimento iônico. Mesmo o Al sendo muito maleável, a espessura utilizada não é afetada pelo trabalho mecânico das ferramentas, desde que tomemos alguns cuidados, como não colocarmos cargas altas para pressionar as ferramentas contra o sanduíche de silício. Por exemplo, na politriz de precisão (Dimple) ou na serra circular de diamante devemos usar baixas cargas de contrapeso no braço da ferramenta e velocidade de rotação moderada.

A figura 3.5 mostra, em síntese, o processo de preparação de amostras de secção transversal para MET. Em (a) dois pedaços de silício com o filme de Al, em torno de 4mm x 6mm, são colados face a face e com outros pedaços de Si como enchimento externo, resultando em um sanduíche de silício. Este sanduíche é cortado com serra circular de diamante na direção transversal (b), de modo a se ter fatias. Estas fatias são cortadas em disco pela serra de ultra-som (c), com o mesmo diâmetro do porta amostras do microscópio (3mm). Estas fatias são lixadas em uma politriz mecânica com lixa de granulação mínima 1000. Granulações menores podem comprometer o filme. Lixa-se um dos lados e pole-se na politriz de precisão. Depois o outro lado do disco é lixado até se atingir espessuras de 100 a 120 μ m (d). Com a ferramenta de cobre com diamante, é feito um buraco cônico até em 20 μ m e polimos este lado (e). Após coloca-se o disco na politriz iônica (íon milling) (g), com feixe em ambos os lados, para acabarmos de furar o disco. Devemos usar, no máximo, 3keV de energias e 15 μ A de corrente para os feixes, caso contrário, se provoca uma pulverização muito rápida da superfície e provavelmente a inutilização da amostra para MET. No final

obtém-se amostras para microscopia com a aparência de um disco abaulado e com um furo no meio (h).

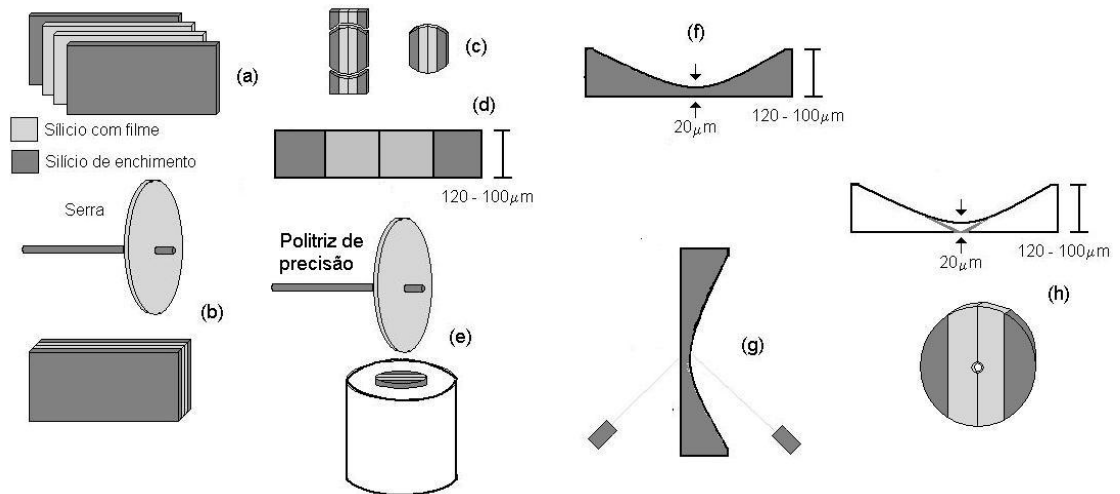


Figura 3.5 Sequência de preparação de amostras para a microscopia.

3. 7. 2. Obtenção de imagem

A figura 3.6 mostra uma microscopia obtida de uma amostra de Al implantada com íons de Cu^+ e He^+ e recozida a 280°C durante 5h. Nesta micrografia podemos identificar claramente um precipitado de Al-Cu e diversas bolhas de He. O objetivo desta subsecção é a discussão dos conceitos de formação das imagens de bolhas e de precipitados com as ilustrações abaixo. Detalhes da técnica de MET e dos conceitos de formação de imagem podem ser encontrados em livros especializados [Williams, 1966; Hirsch, 1977].

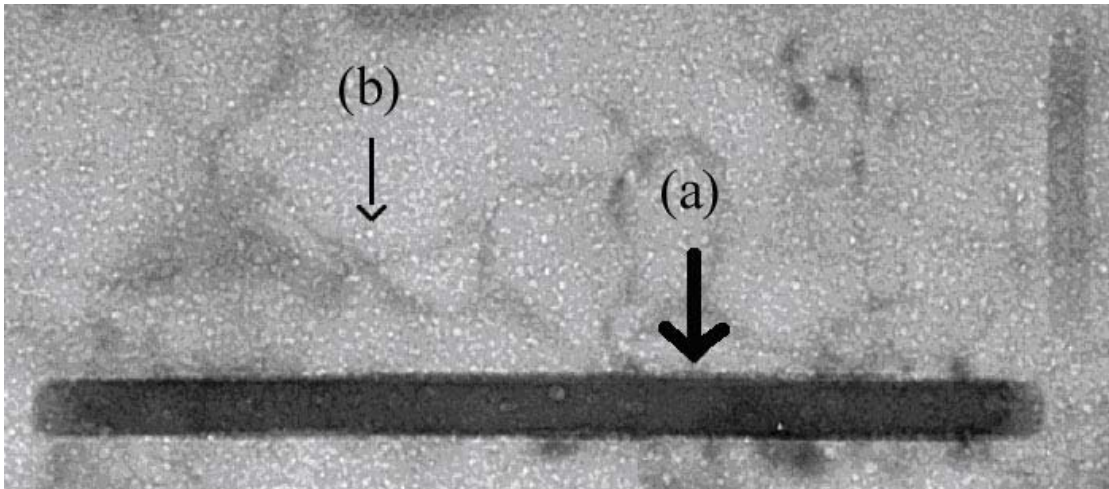


Figura 3.6 Micrografia de uma amostra de Al(Cu) recozida a 250°C por 5h, mostrando um precipitado de Al-Cu, indicado por (a) e bolhas de He, indicadas por (b) [Feldmann, 2002].

Em primeiro lugar, é ressaltado que elétrons acelerados com um potencial de 200kV possuem um comprimento de onda de De Broglie $\lambda = 0,0254\text{nm}$. Isto significa que tais partículas podem se comportar como onda, difratando em planos cristalinos segundo a lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad , \quad (3.12)$$

da mesma forma que a difração de raios-x. Na expressão 3.12, d é a distância entre os planos cristalinos hkl , λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo de difração.

Contudo a interação dos elétrons com os centros espalhadores do material (átomos) é varias ordens de grandeza mais forte do que a interação dos raios-x. Isto significa, no caso dos elétrons, que um pequeno conjunto de átomos pode produzir uma intensidade de feixe difratado comparável a intensidade do feixe incidente. Justamente devido a este fato é que se pode obter informações de alta resolução espacial. As imagens dos precipitados ilustrados na figura 3.6 são decorrentes dos efeitos de difração. A figura 3.7 mostra dois casos onde um feixe mono-energético incide sobre uma amostra suficientemente fina. Em (a) pela rede cristalina da matriz estar orientada de tal forma que o feixe incidente não encontra planos que satisfaçam a lei de Bragg, não ocorre a difração e conseqüentemente a maioria dos elétrons atravessa o material. Em (b), supondo que existam precipitados e que a orientação de

seus planos satisfaçam a lei de Bragg, haverá uma fração significativa de elétrons que ao atravessarem os precipitados terão sua trajetória modificada por um ângulo 2θ .

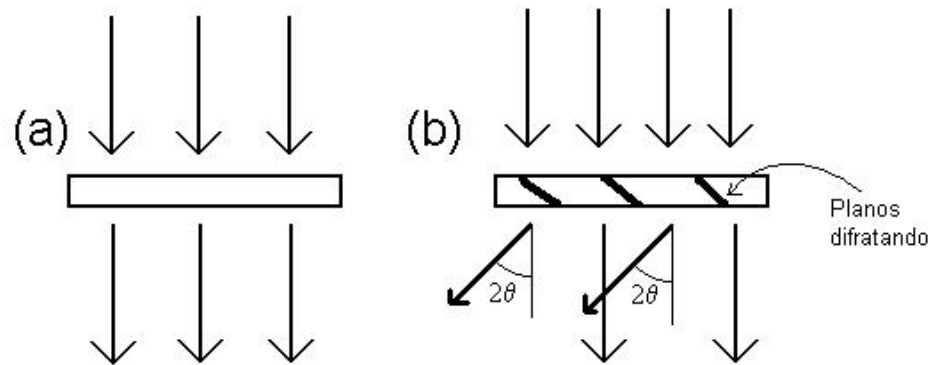


Figura.3.7. Diagrama esquemático do contraste de difração. Em (a) a intensidade do feixe transmitido é praticamente igual a do feixe incidente quando não há nenhum elemento difratando. Em (b) a intensidade do feixe transmitido diminui significativamente nas regiões onde os precipitados estão desviando os elétrons devido a difração.

A técnica de formação de imagens via contraste de difração utiliza os conceitos descritos acima. A idéia básica desta técnica é justamente registrar o número de elétrons que atravessam cada região da amostra. Assim, nas regiões onde não há precipitados, não há difração e conseqüentemente um grande número de elétrons atinge a tela do microscópio (imagem clara). Por outro lado, nas regiões onde o feixe atravessa um precipitado ocorre o desvio de trajetória de um grande número de elétrons que não irão atingir a tela (imagem escura). A resolução típica proporcionada pelo contraste de difração é da ordem de 1nm.

Além das imagens dos precipitados, a figura 3.6 mostra imagens de bolhas de He com poucos nanômetros de diâmetro. Tais imagens não são obtidas por contraste de difração, e sim por contraste de fase. A idéia básica da técnica de contraste de fase pode ser explicada com base na figura 3.8. Sendo o He um elemento muito leve, o feixe de elétrons “enxerga” uma bolha como uma cavidade, ou seja, volume vazio. Neste sentido a coluna da amostra contendo a bolha pode ser considerada como uma região de espessura menor do que as colunas adjacentes, onde não existem bolhas. Isto pode provocar uma diferença de fase entre as frentes de onda adjacentes. Assim, pode haver interferência construtiva ou destrutiva caso tais frentes de onda se sobreponham. A imagem das bolhas na forma de um disco claro circulado por um anel escuro, pode ser entendida como uma conseqüência dos efeitos de interferência obtidos quando se coloca a lente objetiva do microscópio em sobrefoque.

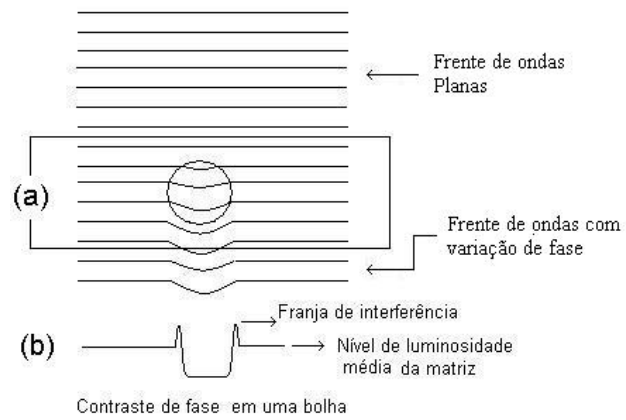


Figura.3.8. Esquema da formação da imagem de uma bolha por difração de fase. Em (a) diagrama da amostra atravessada pelas frentes de onda. Em (b) o diagrama de níveis de luminosidade da tela provocados por estas frentes de onda ao atravessarem a bolha (cavidade vazia).

As imagens dos precipitados de Al-Cu e dos grãos de Al na figura 3.6 conceitualmente são as mesmas, ou seja elas são produzidas pelo contraste de difração.

de preparação das amostras

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada na preparação das amostras. Descrevendo os métodos de limpeza, oxidação das lâminas de Si, a deposição dos filmes de Al, os parâmetros de implantação e de tratamentos térmicos.

3.8. Oxidação do Silício

As lâminas de Si são oxidadas para reproduzir as condições das trilhas de contatos nos dispositivos microeletrônicos. Contudo, devido a proximidade de valores das massas atômicas do Si (massa 28) e do Al (massa 27), a energia dos íons retroespalhados pelo Al seria muito próxima à energia dos íons retroespalhados pelo Si, ocasionando sobreposição dos espectros, assim a camada de SiO₂ também serve para diferenciar os espectros de RBS.

A lâmina de Si <100>, é mergulhada em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e água oxigenada (H₂O₂), na proporção de 4:1, aquecida a 70°C durante dez minutos. Após este banho, a lâmina é lavada em água destilada por cinco minutos. Mergulhada por alguns instantes numa solução de ácido fluorídrico (HF) e água oxigenada (H₂O₂) na proporção de 4:1. Lava-se novamente por dois minutos em água destilada e seca-se com fluxo de nitrogênio. Após este procedimento, a lâmina de Si está pronta para ser oxidada.

A oxidação da lâmina de Si é do tipo úmida, ou seja, usa-se vapor de água destilada e deionizada. Este vapor de água é propelido para a câmara de oxidação por nitrogênio gasoso. A temperatura da câmara de oxidação é determinada através de tabelas. Para o caso deste trabalho, a temperatura do forno foi de 1100°C. O tempo de oxidação foi definido para uma camada SiO₂ de 200nm de espessura.

3.9. Deposição dos Filmes de alumínio

Usamos duas técnicas de deposição de Al, de pureza é de 99,9%, para preparar os filmes finos. A primeira, realizada no Laboratório de Filmes finos (LFF) da UFRGS, que é

chamada de C, consistiu em depositar uma camada de Al sobre o substrato, com espessura de 200nm. A deposição foi realizada na evaporadora Balzer BAS 450PM, utilizando dois canhões Aja MDX500 no modo R.F., com inclinação de em ângulo de 30° com o central, como mostrada na figura 4.1. Usou-se argônio como elemento pulverizador do alvo de Al. O substrato de silício é exposto totalmente ao plasma de argônio durante a deposição, ficando estático nesta posição.

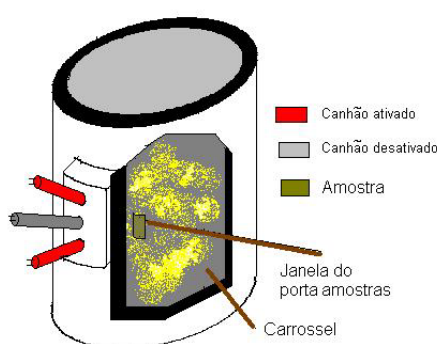


Figura 4.1. Geometria da câmara de deposição.

As condições de deposição do filme foram:

- pressão da câmara de deposição: 20 μ Pa;
- pressão de argônio: 800mPa;
- potência R.F.: 50W;
- Corrente: 509mA;
- tensão AC: 285V;
- tempo de deposição: 53,67’;
- taxa de deposição de Al: 10nm/s.

O segundo tipo, chamado de M, foi depositado no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) da Universidade Federal de Santa Maria, RS. Consistiu em depositar múltiplas camadas de Al até atingir-se a espessura desejada. Neste tipo o substrato está em movimento em relação ao plasma. Esta deposição foi realizada na evaporadora Balzers BAK 600, utilizando um canhão AJA International A300 MDX500 em ângulo reto com o substrato, como mostrada na figura 4.2 e com gás de argônio como elemento

pulverizador do alvo de Al. O substrato de Si é exposto ao plasma por uma janela, por onde se controla a área de ação do plasma sobre o substrato.

Inicialmente, posiciona-se o suporte de modo que a amostra não esteja na ação do plasma. Então a janela é aberta e o movimento retilíneo e uniforme do suporte é iniciado, fazendo com que a amostra passe pela área de ação do plasma de argônio, realizando a deposição do Al no substrato. Após a amostra sair do raio de ação do plasma, fecha-se a janela. Esta camada está terminada. Deposita-se quatro amostras em série, o início da próxima camada em cada uma das quatro amostras, será de três vezes o tempo de deposição de uma camada, ou seja, 298,5s. Controla-se a espessura do filme, controlando a velocidade de passagem da amostra pela janela de deposição. Repetindo este processo de deposição em camadas, forma-se um filme multicamadas. Para este trabalho, o filme foi projetado com 8 camadas de 25nm, totalizando a espessura de 200nm.

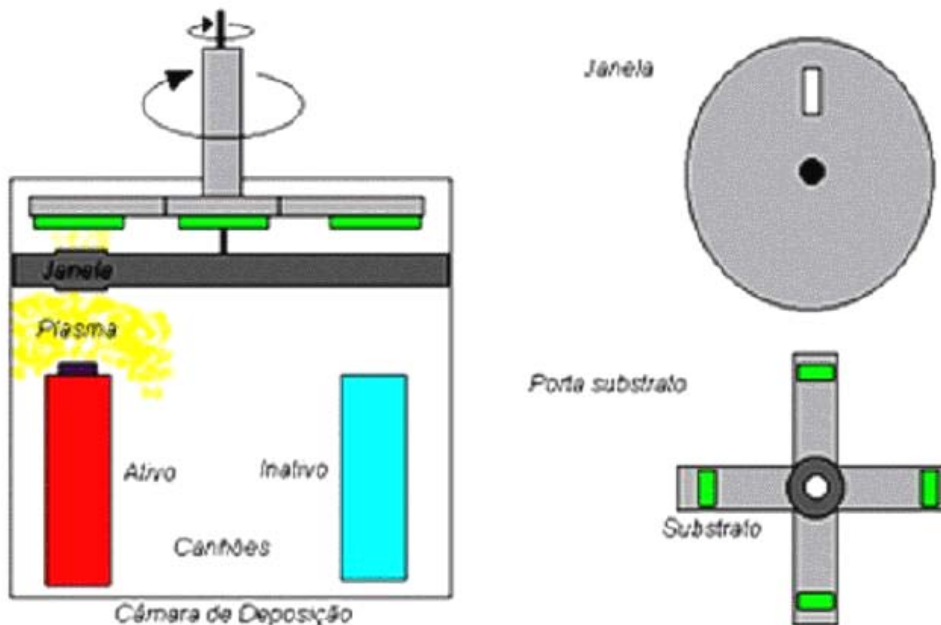


Figura 4.2. Desenho esquemático da câmara de deposição.

As condições de deposição do filme foram:

- pressão da câmara de deposição: $120\mu\text{Pa}$;
- pressão de argônio: 500mPa ;

- potência C.C.: Entre 13,9 e 14,5W;
- corrente: 50mA;
- tensão C.C.: Entre 278 e 290V;
- tempo de deposição por camada: 99,5s;
- taxa de deposição de Al: 0,2512nm/s.

A partir deste ponto, os dois conjuntos de filmes de Al, tipo **C** (colunar) e tipo **M** (mosaico) são tratados de maneira igual.

3.10. Tratamento Térmico Prévio

Realiza-se este tratamento térmico prévio nos dois tipos de filmes de Al para relaxar e crescer os grãos de alumínio da estrutura, diminuindo a densidade de fronteiras de grão. O tratamento prévio consiste em um recozimento de uma hora à temperatura de 500°C em vácuo inferior a 10 μ Pa. Com isto podemos dividir cada conjunto em dois, obtendo quatro grupos de filmes: i) do tipo colunar como depositado (**C**); ii) do tipo colunar com tratamento térmico prévio (**^PC**); iii) do tipo mosaico como depositado (**M**) e iv) do tipo mosaico com tratamento térmico prévio (**^PM**).

3.11. Implantação Iônica

Os parâmetros de implantação, energia e fluência, foram calculados com o auxílio do programa Srim 2000 [ZIEGLER, 1999] para produzir uma zona rica em Cobre situada a aproximadamente a 130nm da superfície com concentração de pico de \approx 3 at. % de Cobre.

Devido ao interesse em estudar também a influência de hélio no sistema Al-Cu, além de amostras implantadas com somente íons de Cu, tem-se grupos implantados com He. Ambos perfis de implantação (Cu e He), possuem picos de concentração aproximadamente coincidentes. A figura 4.3 mostra os perfis de distribuição em profundidade projetados pelo programa Srim para o cobre e hélio e acima de cada curva, os parâmetros de alcance e desvio padrão da distribuição.

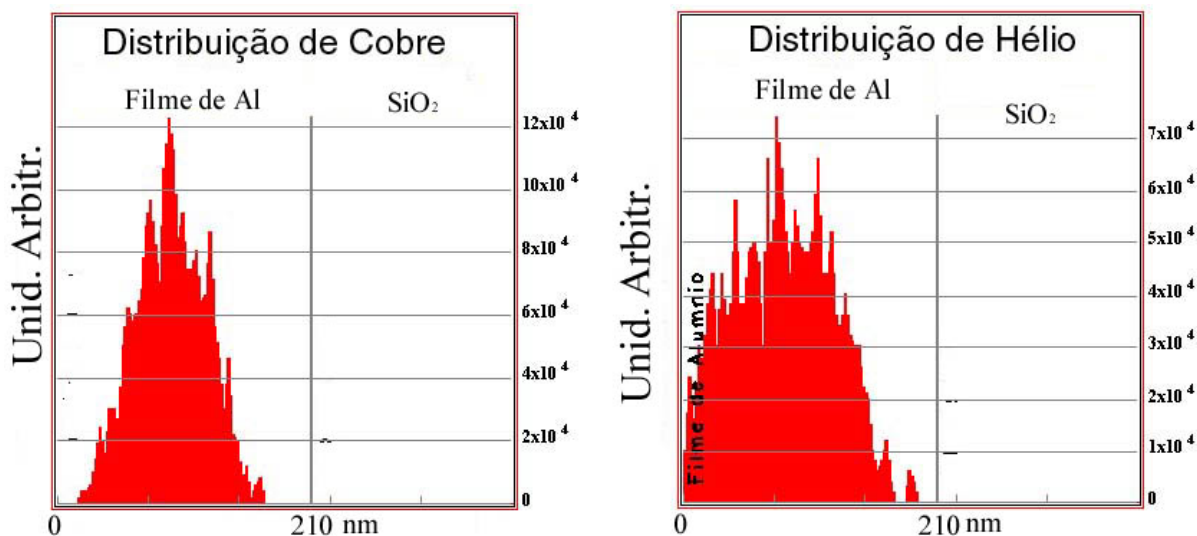


Figura. 4.3. Gráficos das distribuições em profundidade de Cu e He. Simulação realizada no programa Srim 2000 [Ziegler, 1999]. A esquerda a simulação para íons de Cu e a direita para os íons de He.

De acordo com as simulações da figura acima, os parâmetros de implantação são:

Tabela 4.1. Parâmetros de implantação utilizados.

Íon	Energia (keV)	Fluência (at/cm ²)
Cu ⁺	200	2.10 ¹⁶
He ⁺	15	1.10 ¹⁶
		2.10 ¹⁶

3.12. Tratamento térmico após a implantação

As amostras são colocadas em um tubo de quartzo em ambiente de alto-vácuo (pressão $\approx 10 \mu\text{Pa}$). O tubo é introduzido num forno previamente aquecido na temperatura de recozimento desejada. Após o tempo de tratamento, o tubo é retirado do forno e resfriado ao natural. Somente após atingir a temperatura ambiente é que se quebra o vácuo. As temperaturas de recozimento foram escolhidas segundo o diagrama de fase para o sistema Al/Cu. Considerando uma concentração ≈ 3 at. % de Cu, a formação de precipitados de Al-Cu da fase metaestável θ' ocorre entre as temperaturas de 200 a $\approx 400^\circ\text{C}$. No presente trabalho as

temperaturas escolhidas foram de 200, 250 e 280°C, e os tempos de recozimento foram de 0,5h ou 2h.

3.13. Resumo das amostras obtidas

Após os procedimentos de produção das amostras, temos o conjunto total mostrado na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Quadro resumo de amostras preparadas para análise através de RBS e MET.

Tipos de filmes												
Deposição	C (Colunar)						M (Mosaico)					
Tratamento térmico Prévio	Como depositado			Com Pré-recozimento (P) (500°C – 1h)			Como depositado			Com Pré-recozimento (P) (500°C – 1h)		
Implantação	Cu 2.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (1) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (2) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (1) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (2) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (1) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (2) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (1) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (2) 1.10 ¹⁶
Tratamento térmico	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R
	200°C 0,5h	200°C 0,5h	200°C 0,5h	200°C 0,5h	200°C 0,5h	200°C 0,5h	200°C 0,5h	200°C 0,5h	200°C 0,5h	200°C 0,5h	200°C 0,5h	200°C 0,5h
	250°C 0,5h	250°C 0,5h	250°C 0,5h	250°C 0,5h	250°C 0,5h	250°C 0,5h	250°C 0,5h	250°C 0,5h	250°C 0,5h	250°C 0,5h	250°C 0,5h	250°C 0,5h
	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h

S/R -> Amostra sem tratamento térmico após a implantação.

As amostras preparadas são nomeadas de acordo com a convenção da tabela abaixo:

Tabela 4.3. Quadro de convenção para nomeação das amostras.

Tipos				
C		M		
Implantação	Como Depositado	CP	Como Depositado	CP
Cu	C _{Cu} (X)	^P C _{Cu} (X)	M _{Cu} (X)	^P M _{Cu} (X)

Cu e He (1)	$C_{Cu-He(1)}(X)$	$^P C_{Cu-He(1)}(X)$	$M_{Cu-He(1)}(X)$	$^P M_{Cu-He(1)}(X)$
Cu e He (2)	$C_{Cu-He(2)}(X)$	$^P C_{Cu-He(2)}(X)$	$M_{Cu-He(2)}(X)$	$^P M_{Cu-He(2)}(X)$

He (1) -> Implantação de He com fluência de 1.10^{16} at./cm²

He (2) -> Implantação de He com fluência de 2.10^{16} at./cm²

Onde X é a referência aos parâmetros do tratamento térmico após a implantação.

Capítulo 9.

Resultados experimentais

No capítulo anterior foram apresentados os procedimentos de preparação dos filmes. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização dos filmes, utilizando as técnicas de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), discutidas no capítulo 3.

Os quatro tipos de amostras são: i) filme de estrutura colunar como preparado (tipo C); ii) filme do tipo C recozido à 500°C por 1h (^pC); iii) filme com estrutura mosaico como preparado (tipo M) e iv) filme do tipo M recozido à 500°C por 1h (^pM). Os grupos de amostras originadas destes quatro tipos foram implantados somente com Cu ou com Cu e He utilizando sempre as mesmas energias e fluências fixas, e tratadas termicamente com os mesmos parâmetros.

3.14. Efeitos do pré-recozimento nos filmes tipo C

A figura 5.1-(a) mostra a configuração de grãos dos filmes de Al do tipo C. Observa-se claramente uma estrutura de colunas alongadas a partir da interface Al/SiO₂ até a superfície. As principais características destas amostras podem ser descritas pelos seguintes parâmetros:

- espessura do óxido de silício: 180nm;
- espessura total do filme de Al: 210nm;
- largura média das colunas: 65nm.

A figura 5.1-(b) mostra a microestrutura típica de um filme submetido a tratamento térmico de 500°C por 1h (^pC). Observa-se que a estrutura tipo colunar inicial do filme sem pré-recozimento se conservou. As principais características desta amostra podem ser descritas pelos parâmetros abaixo:

- espessura do óxido de silício: 180nm;
- espessura total do filme de Al: 210nm;
- largura média das colunas: 68nm.

Isto mostrou que a microestrutura colunar de grãos não apresenta alterações significativas em decorrência do tratamento térmico à 500°C por 1h.

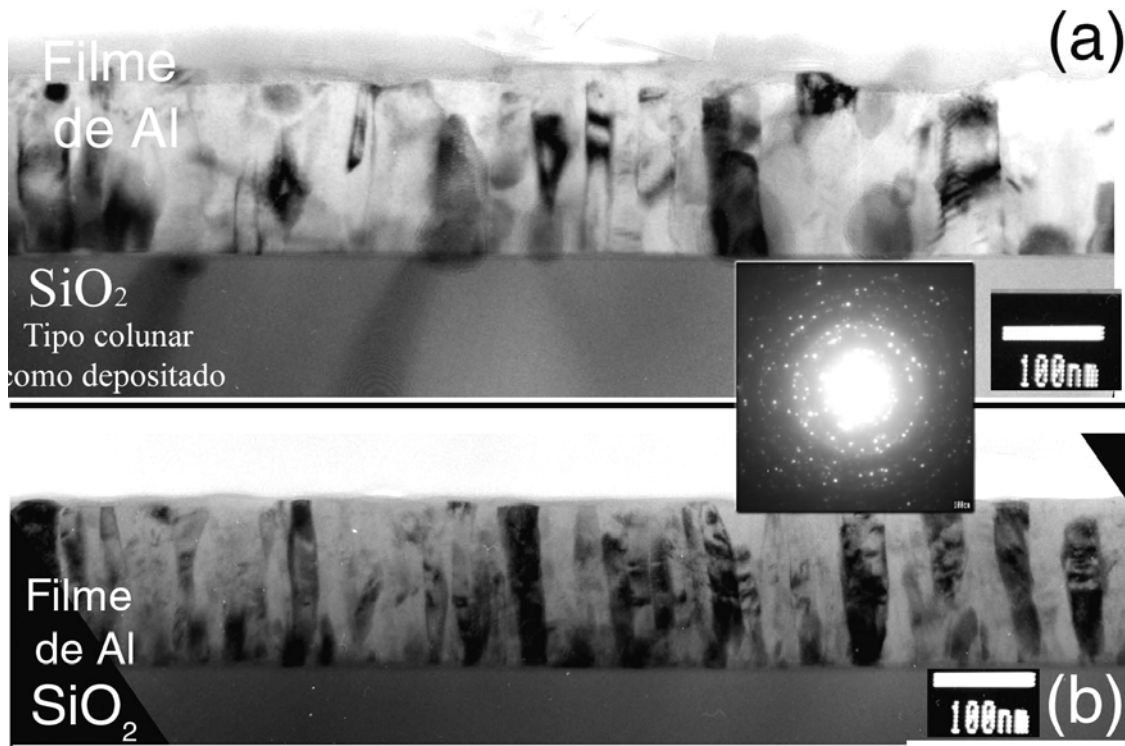


Figura 5.1.. Estrutura do filme tipo colunar. Em (a) como depositado (C) e (b) após tratamento térmico (P_C). No quadro em destaque difratograma da estrutura do filme mostrando o aspecto policristalino.

3.15. Efeitos do pré-recozimentos filmes tipo M

A figura 5.2-(a) está mostrando uma micrografia com a microestrutura característica do filme tipo M como depositado. Pode-se observar pequenos grãos de Al com comprimentos iguais à espessura da camada em que os grãos estão localizados. A figura mostra também um padrão de difração de área selecionada. Devido ao grande número de grãos orientados ao acaso, o padrão apresenta uma estrutura de anéis. Uma simulação de padrão de difração para Al puro está superposta sobre os dados experimentais. A coincidência dos anéis comprovou que se trata de uma estrutura de grãos de Al. A microestrutura das amostras pode ser caracterizada pelos parâmetros descritos abaixo:

- espessura óxido de silício: 190nm;

- espessura das camadas de Al: 30nm;
- espessura total do filme (8 camadas): 210nm;
- largura média dos grãos de Al: 25nm.

Por outro lado, um tratamento térmico à 500°C por 1h causa uma significativa modificação na estrutura tipo **M** (mosaico). A figura 5.2-(b) ilustra um resultado típico, onde se pode observar que ocorreu um significativo crescimento de grãos. As novas características destes filmes (^p**M**) podem ser resumidas como:

- espessura óxido de silício: 190nm;
- espessura do filme: 210nm;
- largura média dos grãos: 1300nm;

O tamanho médio dos grãos é da ordem de quatro a seis vezes maior que a espessura total do filme e de espessura igual a do próprio filme.

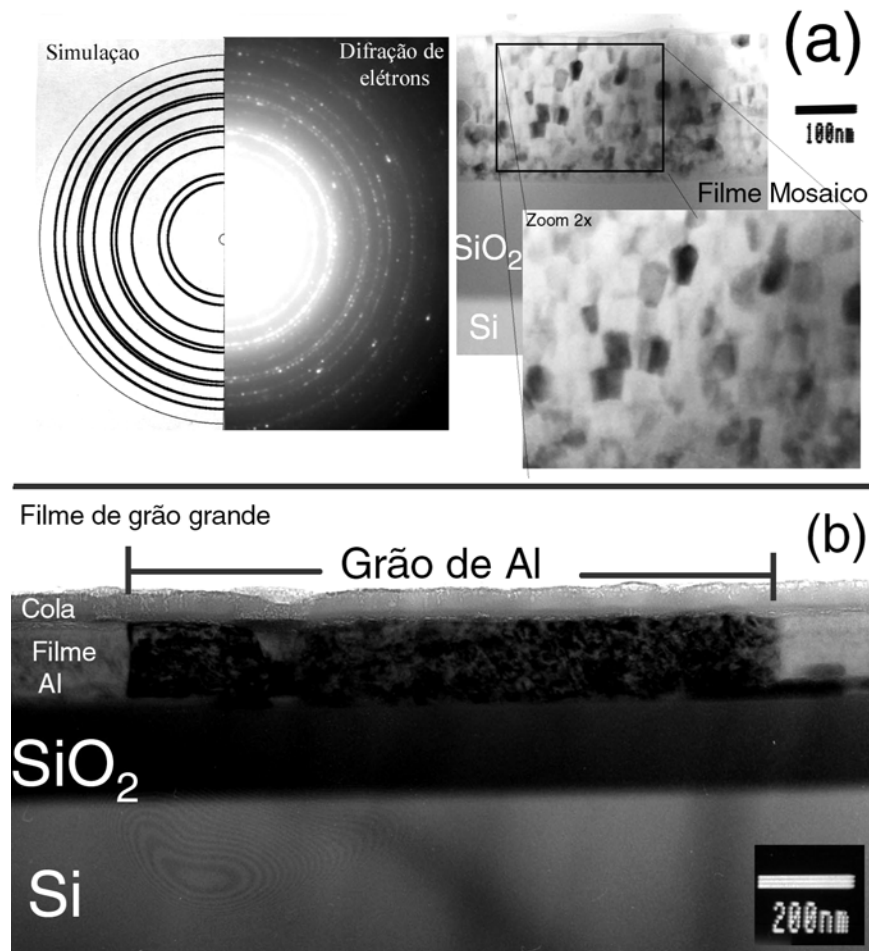


Figura 5.2. Estrutura do filme tipo **M**. Em (a) como depositado, estruturas de pequenos grãos e no destaque, micrografia da difração de elétrons de abertura reduzida e sobreposição de uma simulação de difração de elétrons para Al puro. Em (b) filme tipo M após tratamento térmico prévio, estrutura de grãos grandes (**PM**). A difrações com SAD=20 μ m e tempo de exposição de 2s.

3.16. Efeitos da implantação de Hélio

O hélio foi implantado com o objetivo de formar bolhas no interior do filme. Na referência [Feldmann, 2002] foi determinado por Análise de Recuo Elástico de íons pesados (ERDA) que o perfil de concentração de He implantado em Al é aproximadamente gaussiano, e que após o tratamento térmico, permanece inalterado.

As figuras 5.3-(a) e 5.3-(b) mostram micrografias com imagens das amostras $C_{Cu-He(2)}(280^{\circ}C/2h)$ e $M_{Cu-He(2)}(280^{\circ}C/2h)$, respectivamente, com a região de formação de bolhas de He em destaque. Nos quadros em destaque as formações circulares claras são bolhas de He

e estão indicadas pelas setas. Observa-se perfeitamente que o tipo de microestrutura das amostras não influencia na formação das bolhas de He, ou seja, as micrografias mostram que as bolhas estão distribuídas de maneira uniforme, formando um mar de bolhas.

Também se pode aferir pelas micrografias que a região de distribuição das bolhas de He encontra-se próxima ao centro do filme e possui uma largura média de 100nm. A tabela 5.1 resume as características do sistema de bolhas em termos dos valores de diâmetro médio e desvio padrão:

Tabela 5.1 Diâmetro médio e desvio padrão das bolhas nucleadas nas amostras implantadas com fluência de $2 \cdot 10^{16}$ íons de He/cm².

Amostra	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)
$C_{Cu-He(2)}$	2,4	0,7
$^P C_{Cu-He(2)}$	2,5	0,7
$M_{Cu-He(2)}$	2,5	0,7
$^P M_{Cu-He(2)}$	2,4	0,7

As observações por MET também revelaram que as bolhas de He já estão presentes nas amostras como implantada, ou seja, as bolhas de He estão sendo formadas durante a implantação. Amostras recozidas à 280°C por 2h não apresentaram alterações perceptíveis nos diâmetros médios das bolhas.

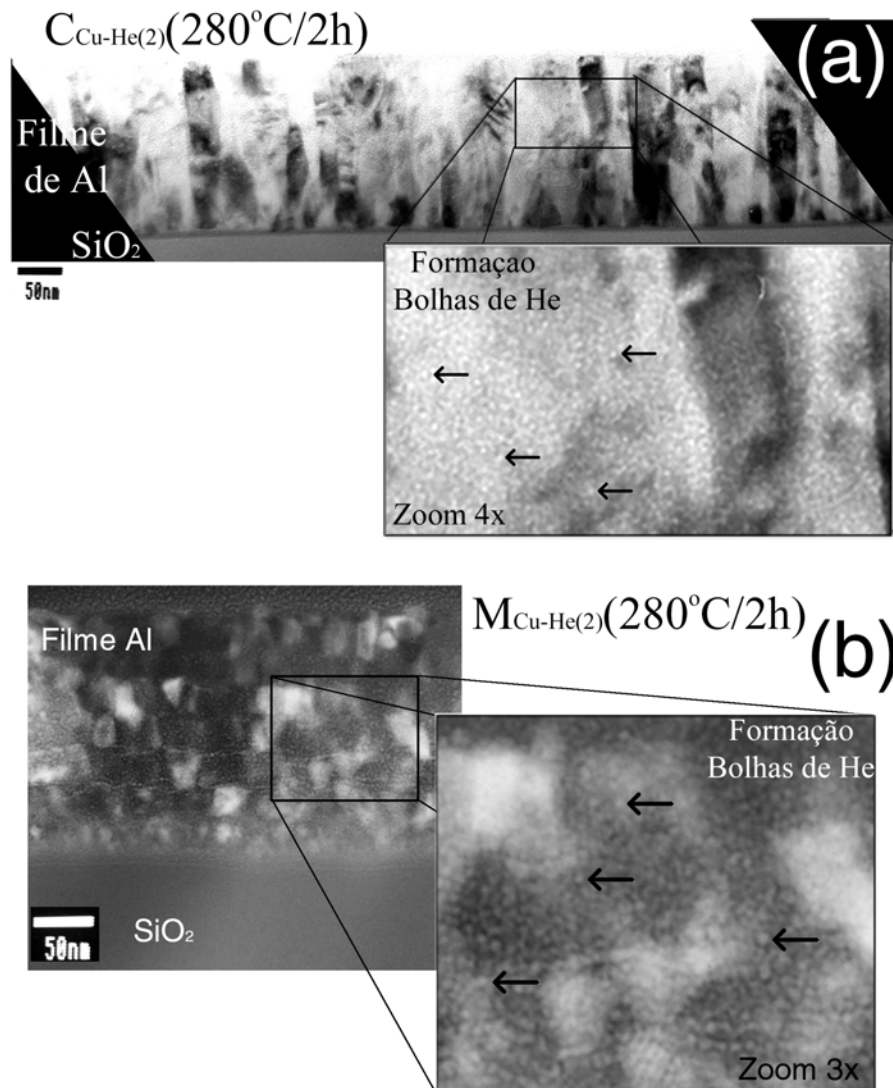


Fig. 5.3 Micrografias das amostras (a) $C_{Cu-He(2)}(280^{\circ}C/2h)$ e (b) $M_{Cu-He(2)}(280^{\circ}C/2h)$ mostrando a formação das bolhas de He. Nos quadros em destaque ampliação da região demarcada com detalhes das bolhas.

3.17. Efeitos dos tratamentos térmicos sobre o perfil de concentração de cobre

Nesta subsecção serão mostrados resultados obtidos sobre a evolução térmica do perfil de concentração de cobre em função de profundidade. Além disso também serão discutidos os resultados referentes à formação dos precipitados Al-Cu e sobre o efeito das bolhas na formação de precipitados de Al-Cu. As amostras foram caracterizadas através das técnicas de RBS e MET, abordadas no capítulo três.

Na tabela 5.2 resume a amostras cujos resultados serão apresentados neste capítulo.

Tabela 5.2. Tabela mostrando as amostras cujos valores serão analisados.

Tipos de filmes										
Deposição	C (Colunar)						M (Mosaico)			
	Como depositado			Com Pré-recozimento (P) (500°C – 1h)			Como depositado		Com Pré-recozimento (P) (500°C – 1h)	
Tratamento térmico Prévio	Cu 2.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (1) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (2) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (1) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (2) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (2) 1.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶	Cu 2.10 ¹⁶ He (2) 1.10 ¹⁶
Implantação	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R	S/R
Tratamento térmico	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h	280°C 2h

S/R -> amostra sem tratamento térmico após a implantação

He (1) -> amostras implantadas com íons de He com fluência de 1.10¹⁶at./cm²

He (2) -> amostras implantadas com íons de He com fluência de 2.10¹⁶at./cm²

3. 17. 1. Amostras tipo C implantadas com íons de Cu⁺

As figuras 5.4, 5.5 e 5.6 mostram os perfis de concentração de Cu nas amostras tipo C. Os perfis das amostras que não receberam tratamento térmico estão representados pela linha mais escura e amostra que receberam tratamento térmico à temperatura de 280°C por 2 h, pela linha mais clara.

A figura 5.4-(a) corresponde ao caso das amostras C_{Cu} e C_{Cu}(280°C/2h). Observa-se claramente que ocorre uma redistribuição do conteúdo de cobre (em torno de 30%) entre a área hachuriada à esquerda e a área hachuriada à direita. Esta redistribuição é gradual com o aumento da temperatura e do tempo. As curvas correspondentes aos casos de tratamento a temperaturas de 200°C e 280°C por 30 min não são mostrados para melhor clareza do gráfico, mas apresentam mesmas características.

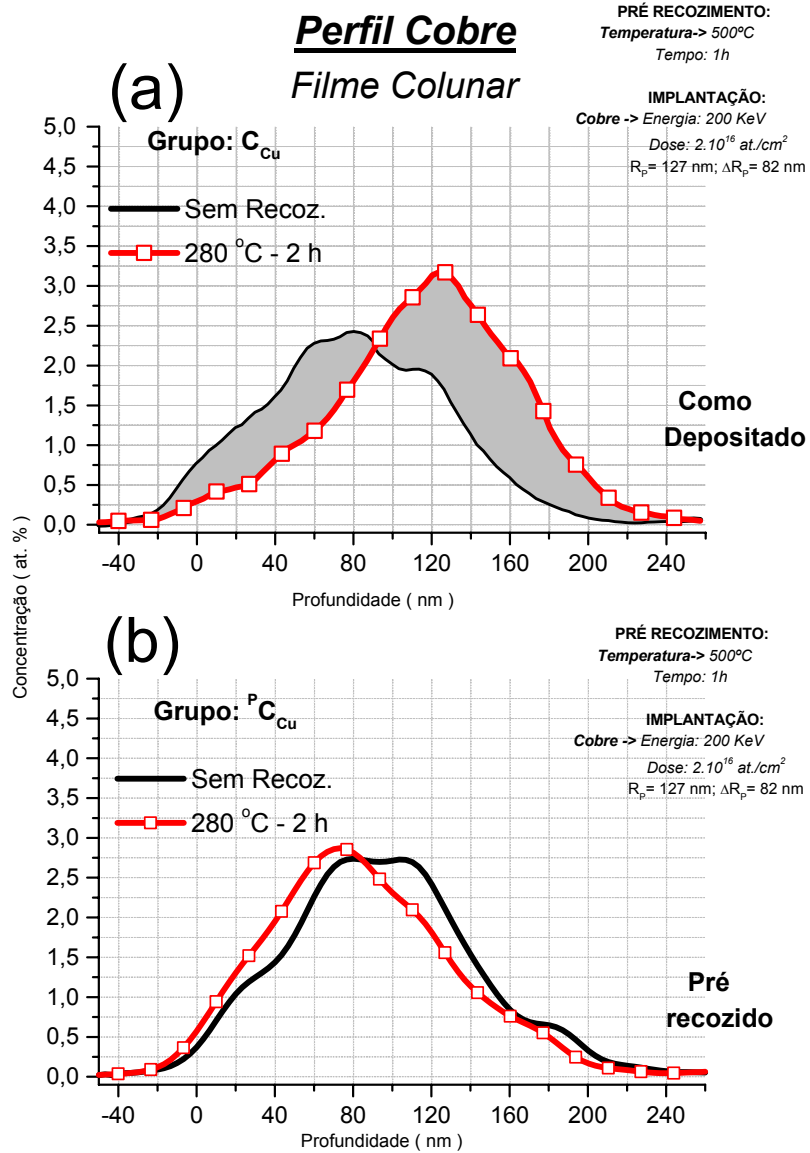


Figura 5.4. Espectros de RBS das amostras implantadas com cobre. Em (a) C_{Cu} e $C_{Cu}(280^\circ C/2h)$, com áreas em destaque mostrando a quantidade de Cu que foi redistribuída. Em (b) $^P C_{Cu}$ e $^P C_{Cu}(280^\circ C/2h)$ mostrando que não houve redistribuição.

Por outro lado, na figura 5.4-(b) apresenta os resultados das amostras $^P C_{Cu}$ e $^P C_{Cu}$ ($280^\circ C/2h$). Nestas amostras a redistribuição dos átomos de Cu não é tão acentuada como no caso anterior.

3. 17. 2. Amostras tipo C implantadas com íons de Cu^+ e He^+

A figura 5.5-(a) apresenta os perfis de concentração de Cu das amostras do tipo C como depositado, implantadas com íons de Cu e He ($\text{C}_{\text{Cu-He}(1)}$). Observa-se uma acentuada redistribuição dos átomos de Cu (da ordem de 40%), entre a área hachuriada à esquerda e a área hachuriada à direita após tratamento térmico.

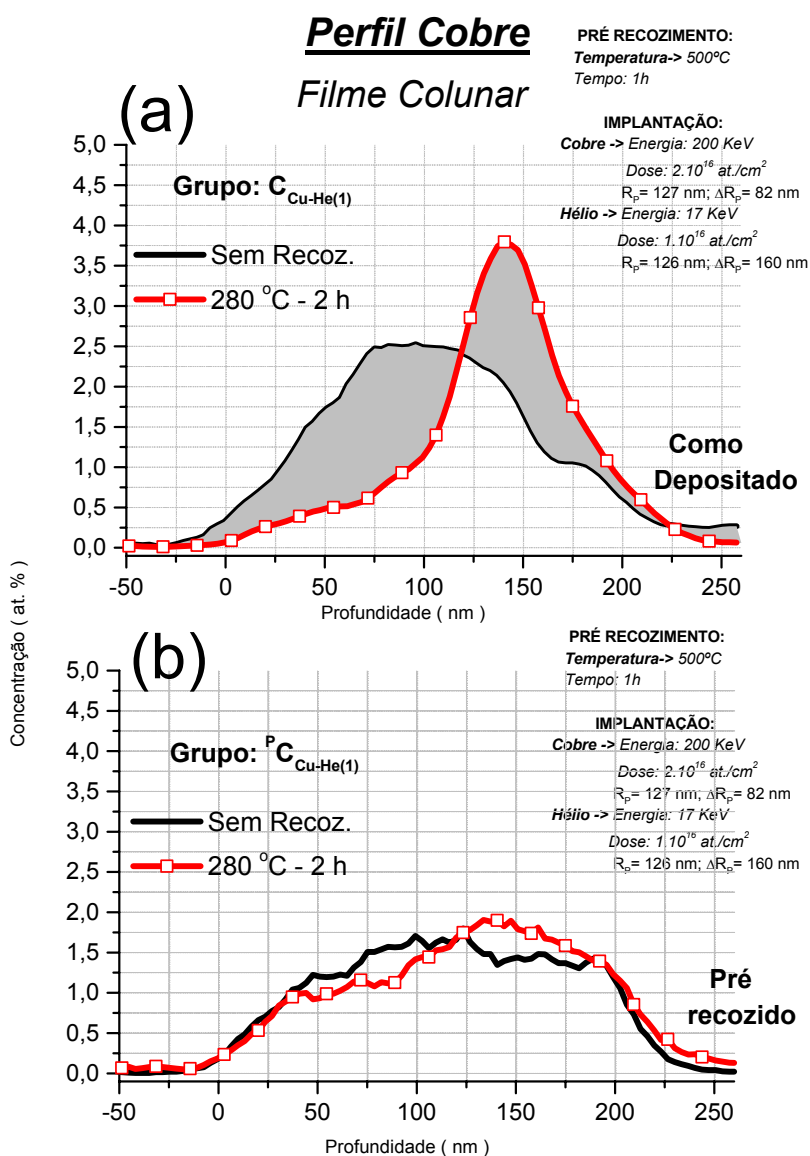


Figura 5.5. Espectros de RBS das amostras implantadas com cobre e uma dose de hélio. Em (a) $\text{C}_{\text{Cu-He}(1)}$ e $\text{C}_{\text{Cu-He}(1)}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$, mostrando a forte redistribuição de Cu através das áreas hachuriadas. Em (b) amostras $\text{P}_{\text{Cu-He}(1)}$ e $\text{P}_{\text{Cu-He}(1)}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$, evidenciando que não houve grande redistribuição.

Além disso, observa-se uma diferença entre a forma dos perfis de concentração de Cu entre a amostra ${}^P C_{Cu}$ e ${}^P C_{Cu-He(1)}$, respectivamente fig. 5.4-(b) e fig. 5.5-(b). Isto significa que a implantação de íons de He afeta a distribuição dos átomos de Cu nas amostras pré-recozidas à 500°C por 1h.

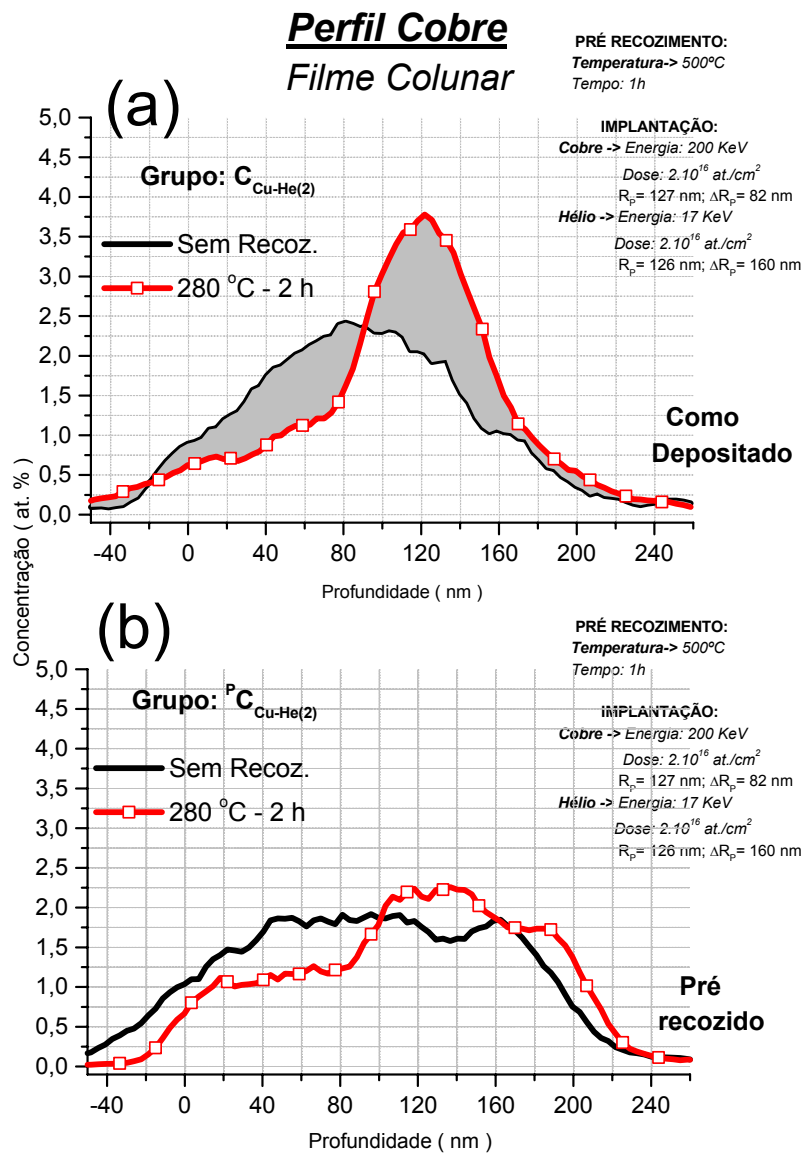


Figura 5.6 Espectros de RBS das amostras do tipo C (colunar). Em (a) o perfil de concentração de Cu para as amostras ${}^C C_{Cu-He(2)}$ e ${}^C C_{Cu-He(2)}(280^\circ C/2h)$, sem pré-recozimento e com a movimentação de cobre evidenciada pelas áreas preenchidas. Em (b) perfil de concentração de Cu para as amostras ${}^P C_{Cu-He(2)}$ e ${}^P C_{Cu-He(2)}(280^\circ C/2h)$, com pré-Recozimento. Evidenciando que há baixa movimentação de cobre.

Uma comparação entre as fig. 5.5 e 5.6 mostra que os efeitos da implantação de íons de He com fluência de $2 \cdot 10^{16}$ íons/cm² sobre a redistribuição dos átomos de Cu são semelhantes ao caso de implantação de íons de He com fluência de $1 \cdot 10^{16}$ íons/cm².

3. 17. 3. Formação de precipitados de Al-Cu nos filmes do tipo C

Nas amostras do grupo C_{Cu} não foi detectada formação de precipitados de Al-Cu. Por outro lado, a figura 5.7 mostra a micrografia de uma amostra $C_{Cu-He(2)}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$. Pode-se ver formações escuras junto à interface Al/SiO₂ destacadas por flechas. Estas formações foram analisadas por uma sonda eletrônica de 5nm de diâmetro. Medindo-se os raios-X característicos pela técnica EDS foi detectada uma concentração de átomos de Cu bastante superior ao sinal da região vizinha. Isto indica a formação de precipitados de Al-Cu.

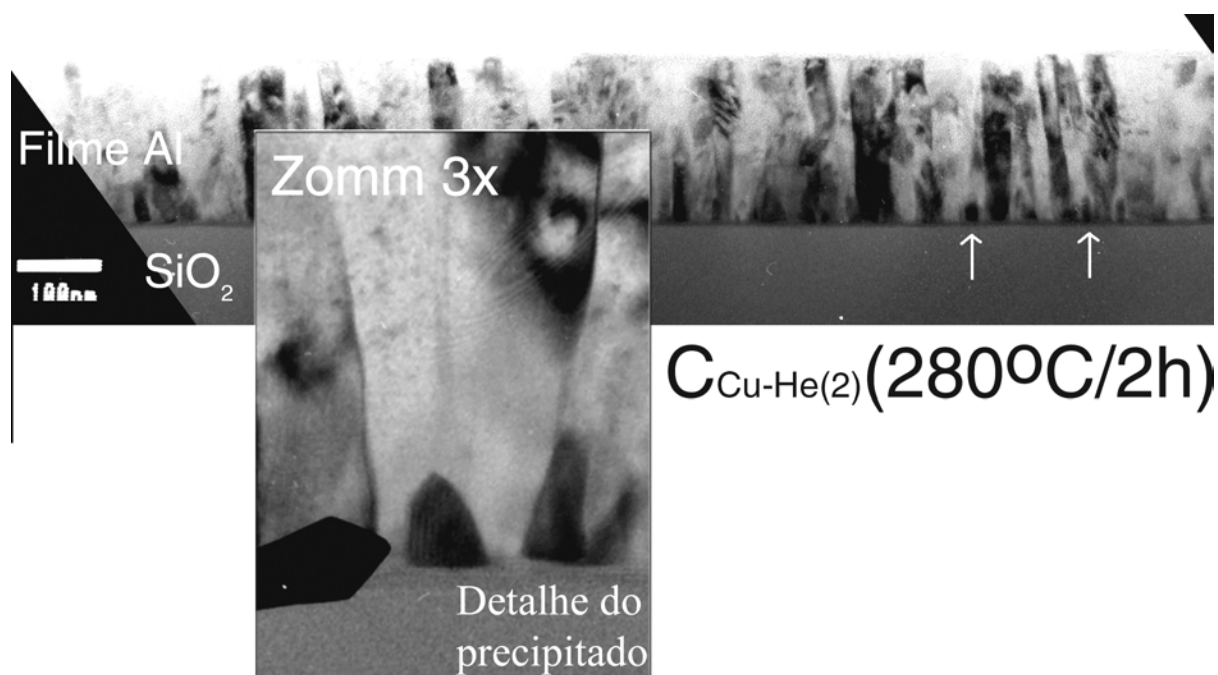


Figura 5.7 Microestrutura da amostra $C_{Cu+He(2)}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$. Indicado com setas as formações de precipitados Al-Cu da fase θ , Comprovados por EDS. No quadro detalhe de um precipitado de Al-Cu da fase θ (Zoom de 3x) indicado, pelo apontador do microscópio eletrônico.

3. 17. 4. Amostras do tipo M implantadas com íons Cu^+

Nesta subsecção serão apresentados os resultados de RBS e MET das amostras dos filmes tipo M (mosaico) implantadas com íons de Cu^+ .

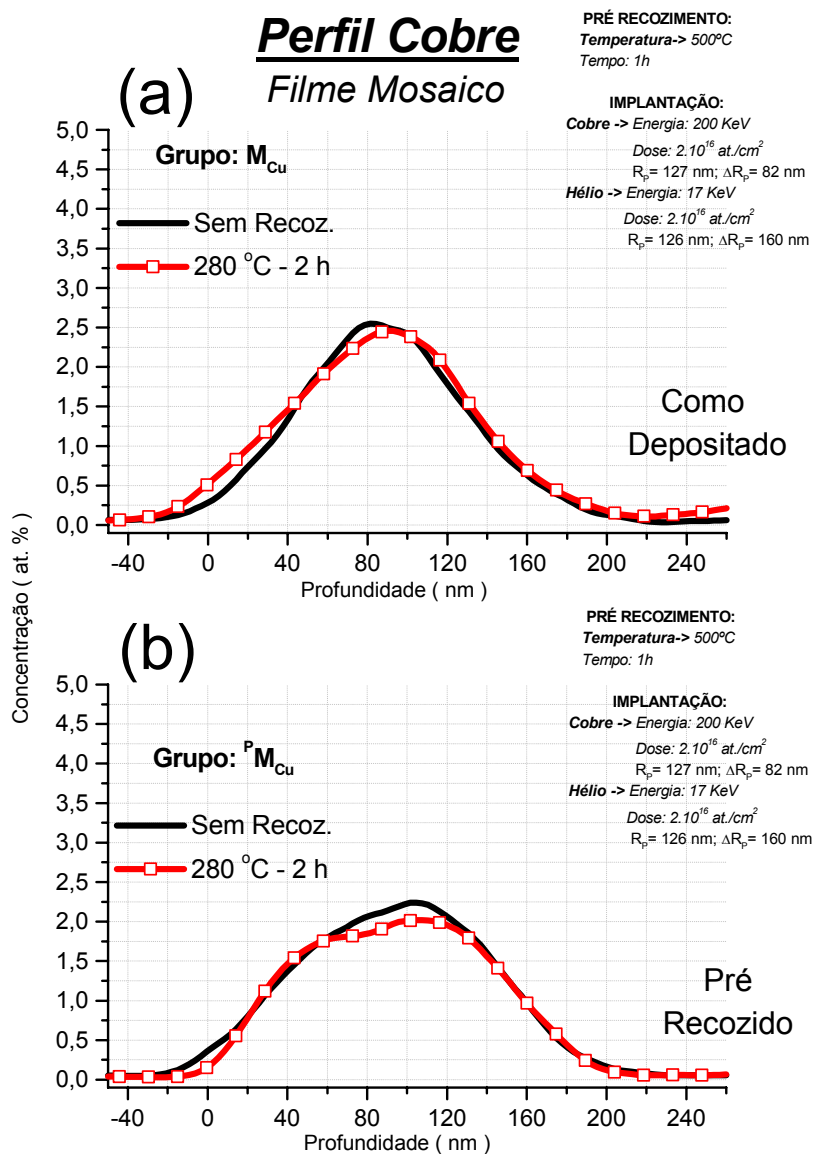


Figura 5.8 Espectros de RBS das amostras do tipo M (mosaico). Em (a) o perfil de concentração de Cu para as amostras M_{Cu} e $\text{P}_{\text{M}_{\text{Cu}}}$ ($280^\circ\text{C}/0,5\text{h}$) como depositadas e; em (b) perfil de concentração de Cu para as amostras $\text{P}_{\text{M}_{\text{Cu}}}$, e M_{Cu} ($280^\circ\text{C}/2\text{h}$), pré-recozidas.

A figura 5.8-(a) mostra os perfis de concentração de Cu das amostras \mathbf{M}_{Cu} e ${}^p\mathbf{M}_{Cu}$ (280°C/2h). Observa-se claramente que não ocorre uma significativa redistribuição de átomos de Cu. A figura 5.8-(b) apresenta os perfis de concentração de Cu das amostras ${}^p\mathbf{M}_{Cu}$ e ${}^p\mathbf{M}_{Cu}$ (280°C/2h), onde fica claro que também não há uma significativa redistribuição de átomos de Cu.

3. 17. 5. Amostras do tipo M implantadas com íons de Cu^+ e He^+

A fig. 5.9-(a) mostra os perfil de concentração de Cu nas amostras $\mathbf{M}_{Cu-He(2)}$ e $\mathbf{M}_{Cu-He(2)}$ (280°C/2h). Percebe-se que o perfil de concentração de cobre se redistribuí um pouco na amostra com tratamento térmico em relação ao perfil de átomos de Cu na amostra como implantada.

A figura 5.9-(b), mostra os perfis de concentração de Cu das amostras ${}^p\mathbf{M}_{Cu-He(2)}$ e ${}^p\mathbf{M}_{Cu-He(2)}$ (280°C/2h). Pode-se perceber que o perfil de concentração de átomos de Cu da amostra tratada termicamente difere pouco do perfil de concentração de átomos de Cu da amostra como implantada.

As amostras implantadas com íons de He^+ , com fluência de 1.10^{16} íons/cm², apresentaram resultados semelhantes aos resultados obtidos nas amostras implantadas com fluência de 2.10^{16} íons/cm².

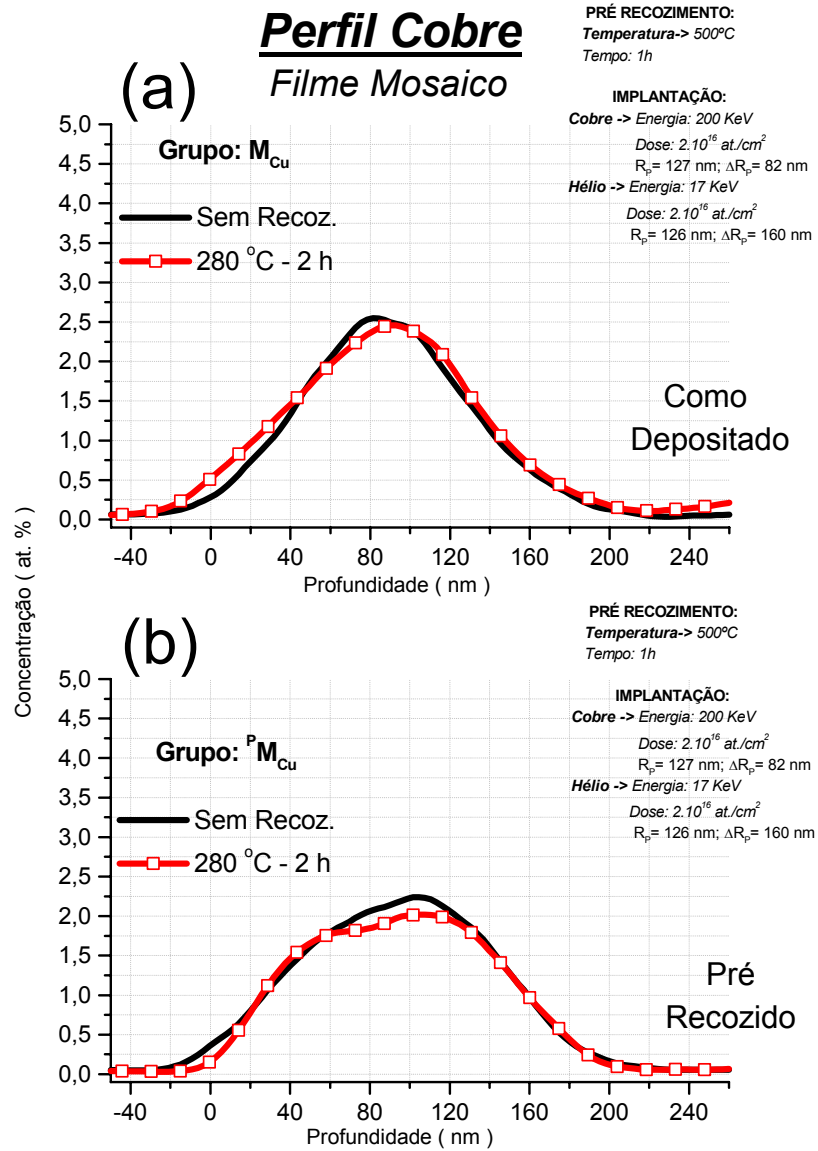


Figura 5.9. Espectros de RBS das amostras do tipo M (mosaico). Em (a) o perfil de concentração de Cu para as amostras $M_{Cu-He(2)}$ e $M_{Cu-He(2)}(280\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h})$, como depositadas e; em (b) perfil de concentração de Cu para as amostras $P_{M_{Cu-He(2)}}$ e $P_{M_{Cu-He(2)}}(280\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h})$, pré-recozidas.

3. 17. 6. Formação de precipitados de Al-Cu nos filmes do tipo M

Através da análise das observações obtidas por MET, constata-se que as implantações de íons de Cu e He não afetam a microestrutura dos filmes do tipo M. Isto é, não causam alterações morfológicas nas interfaces entre as camadas de Al depositadas.

Observa-se nas imagens das amostras $M_{Cu}(280^{\circ}C/2h)$, obtidas por MET, que não há formações de estruturas típicas de precipitados de Al-Cu.

A figura 5.10 mostra micrografias das amostras ${}^P M_{Cu}(280^{\circ}C/2h)$ e ${}^P M_{Cu-He(2)}(280^{\circ}C/2h)$.

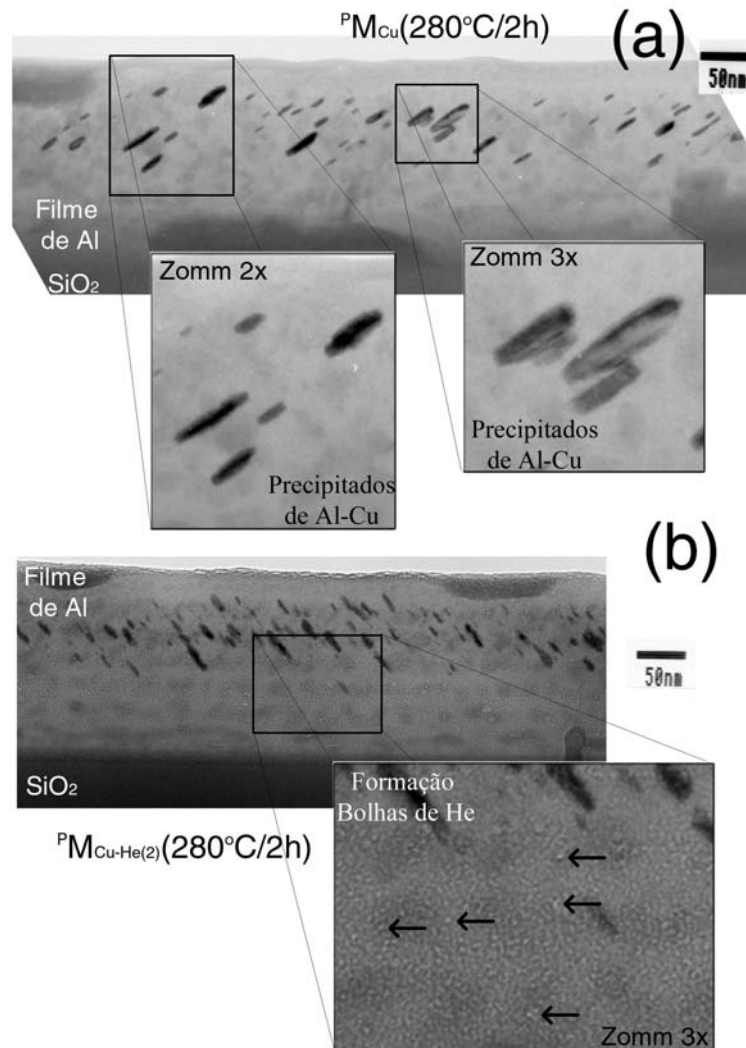


Figura 5.10 Amostras $^P\mathbf{M}$. Em (a) amostra $^P\mathbf{M}_{Cu}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$, mostrando formação de precipitados da fase θ' . Em detalhe a forma do precipitado formado (Zoom 2x). Em (b) amostra $^P\mathbf{M}_{Cu-He(2)}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$, mostrando a formação de precipitados da fase θ' . Em detalhe a forma dos precipitados e a nucleação das bolhas em sub e super foco (zoom 2x).

Observa-se em ambos casos, $^P\mathbf{M}_{Cu}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$ e $^P\mathbf{M}_{Cu-He(2)}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$, estruturas escuras correspondentes a precipitados de Al-Cu. Devido aos limites de inclinação angular da amostra no microscópio utilizado, não foi possível obter padrões de difração que permitissem determinar realmente a fase destes precipitados. Contudo os resultados apresentados por [Feldmann, 2002] mostram que se trata de precipitados de Al-Cu da fase metaestável θ' .

No caso da amostra que não contém átomos de He, figura 5.10-(a), os precipitados de Al-Cu se formam numa região mais central. Na figura 5.10-(b) vê-se que os precipitados de Al-Cu se formam numa região mais próxima da superfície, onde a densidade de bolhas de He é menor. No quadro em destaque vê-se as bolhas de He com ampliação de 3x.

A morfologia dos precipitados de Al-Cu da fase metaestável θ' é a de pastilhas poligonais, como ilustrado na figura 5.11. Medidas de diâmetro característico destas pastilhas estão relacionadas na tabela 5.3.

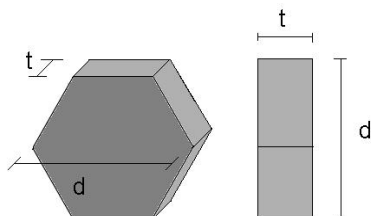


Figura 5.11 Ilustração morfológica típica dos precipitados da fase θ' , com a definição das dimensões características, diâmetro e espessura.

Tab. 5.3 Medidas dos diâmetros característicos dos precipitados de Al-Cu da fase metaestável θ' :

Amostra	Nº de precipitados contados	Diâmetro (nm)	Desvio Padrão
$^P\mathbf{M}_{Cu}(200^\circ\text{C}/0,5\text{h})$	50	7,2	1,5
$^P\mathbf{M}_{Cu-He(2)}(200^\circ\text{C}/0,5\text{h})$	30	11,4	2,6
$^P\mathbf{M}_{Cu}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$	32	21,8	4,4
$^P\mathbf{M}_{Cu-He(2)}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$	48	18,7	2,3

O objetivo deste capítulo foi de expor os dados mais relevantes levantados sobre os dois tipos de estruturas de grãos de Al e os efeitos produzidos pelas implantações iônicas e

tratamentos térmicos. Uma discussão mais aprofundada sobre estes resultados será realizada no próximo capítulo.

Capítulo 10.

Discussão dos resultados

Os dados apresentados no capítulo cinco mostraram que, procedendo com uma deposição de alumínio de forma contínua sobre substratos de SiO₂, se obtém um filme com uma configuração colunar de grãos (Fig. 5.1-(a)). Por outro lado, a deposição do filme em etapas determina uma configuração de grãos com uma estrutura tipo mosaico (Fig. 5.2-(a)). Estes dois tipos de microestrutura evoluem de forma bastante distinta durante os tratamentos térmicos e também influenciam diferentemente tanto a redistribuição dos átomos de Cu como a formação de precipitados de Al-Cu. Este capítulo inicia com uma discussão sobre a formação dos filmes durante o processo de deposição e sua evolução térmica durante os recozimento à temperatura de 500°C por 1h. Depois as características de cada tipo de microestrutura serão relacionadas com os efeitos sobre a redistribuição dos átomos de Cu, com a formação dos precipitados de Al-Cu e finalmente os efeitos relacionados com a formação de bolhas de He serão discutidos.

3.18. Discussão dos resultados nos filmes de estrutura colunar (tipo C)

3. 18. 1. Formação da estrutura colunar

A Fig. 5.1-(a) mostra claramente que o processo de deposição contínua pelo método de “sputtering” acarreta a formação de uma configuração de grãos na forma de colunas alongadas a partir do substrato de SiO₂ até a superfície. A largura média aparente das colunas, nos filmes como depositados, é de 65nm, que corresponde a uma fração de 33% da espessura do filme.

A formação deste tipo de microestrutura de grãos pode ser entendida com base em conceitos da minimização de densidade de energia de interface γ e nos efeitos de equilíbrio

entre as tensões superficiais das interfaces comuns a uma mesma fronteira de grão. Tais conceitos são bem estabelecidos na literatura [Porter, 1992].

Considerando que a energia de interface $\gamma_{\text{Al/SiO}_2}$ é relativamente alta e que, à temperatura ambiente, os átomos de Al são suficientemente móveis sobre a superfície livre do SiO₂, espera-se que durante o processo de deposição ocorra inicialmente a formação de ilhas de Al sobre o substrato de SiO₂. Em outras palavras, o Al não “molha” o substrato de SiO₂ e tende a se aglutinar em gotas. Isto corresponde a um comportamento de formação de filmes tipo Volmer-Weber [Chopra, 1983; Pauleau; 2002.]. O processo de nucleação satura rapidamente. A partir daí não ocorre a formação de novas ilhas, mas sim o crescimento das ilhas já existentes, até que as mesmas percolem, seguindo o crescimento de filme na direção vertical. Estas ilhas são as sementes de cada grão colunar. Entre cada um destes grãos ocorre a formação de interfaces intergranulares denominadas fronteiras ou contornos de grão. As fronteiras de grão são regiões com características bastante distintas da estrutura cristalina do interior de cada grão. Em geral as fronteiras de grão podem ser classificadas como fronteiras de baixo ângulo, caracterizadas pela formação de uma rede de discordâncias, ou fronteiras de alto ângulo, caracterizadas por apresentar uma estrutura incoerente [Porter, 1992].

Certamente parâmetros físicos do processo de deposição, como a temperatura de substrato, a tensão de ionização do plasma e a pressão de gás, influenciam a nucleação e crescimento das ilhas e, portanto, a largura aparente das estruturas colonares. Neste trabalho não foi realizado um estudo sistemático variando os parâmetros de deposição para otimizar a largura aparente das colunas.

Entretanto, foi realizada uma comparação entre a microestrutura de grãos de um filme como depositado com a de um filme submetido a um tratamento térmico de 500°C por 1 hora. O tratamento térmico não proporciona uma modificação significativa na estrutura colunar de grãos. Foi observado que a estrutura colunar permanece intacta, ocorrendo apenas um crescimento da ordem de 3% da largura das colunas (ver Fig. 5.1-(b)). O crescimento dos grãos é um processo que tem como força motriz a diminuição da energia livre relacionada à área de interface. O resultado surpreendente observado neste trabalho é que o processo não se desenvolve de forma mais efetiva acarretando na formação de grãos muito maiores. De forma

especulativa, a estabilização do tamanho dos grãos pode ser atribuída à formação de interfaces com tensões superficiais equilibradas. A figura 6.1-(a) apresenta um diagrama deste tipo de interface. As tensões superficiais de cada fronteira de grão podem ser interpretadas como uma força por unidade de comprimento atuando na linha de intersecção das fronteiras de grão. O módulo da força corresponde ao valor da densidade de energia de interface γ . A direção da força está contida no plano da fronteira de grão e sua orientação no sentido perpendicular à linha de junção das fronteiras. Assim, pode ocorrer um equilíbrio entre as tensões superficiais de acordo com o diagrama vetorial representado na figura 6.1-(b). É conhecido na literatura que este tipo de equilíbrio de tensão superficial introduz uma estabilidade da interface frente a movimentos, dificultando assim o crescimento dos grãos [Porter, 1992]. Deste modo a formação de interfaces apresentando equilíbrio de tensões superficiais pode explicar porque não se observou variação significativa na largura média dos grãos. Uma comprovação deste conceito poderia ser obtida através de uma observação direta da estrutura de fronteira de grão numa vista planar da superfície dos filmes. Contudo, as tentativas de observar a estrutura de grão através de microscopia eletrônica de varredura não foram bem sucedidas devido à falta de contraste nas imagens. Provavelmente seria necessário realizar ataques químicos para revelar as fronteiras de grão, mas se trata de um procedimento que, para filmes finos, ainda não está dominado a nível local.

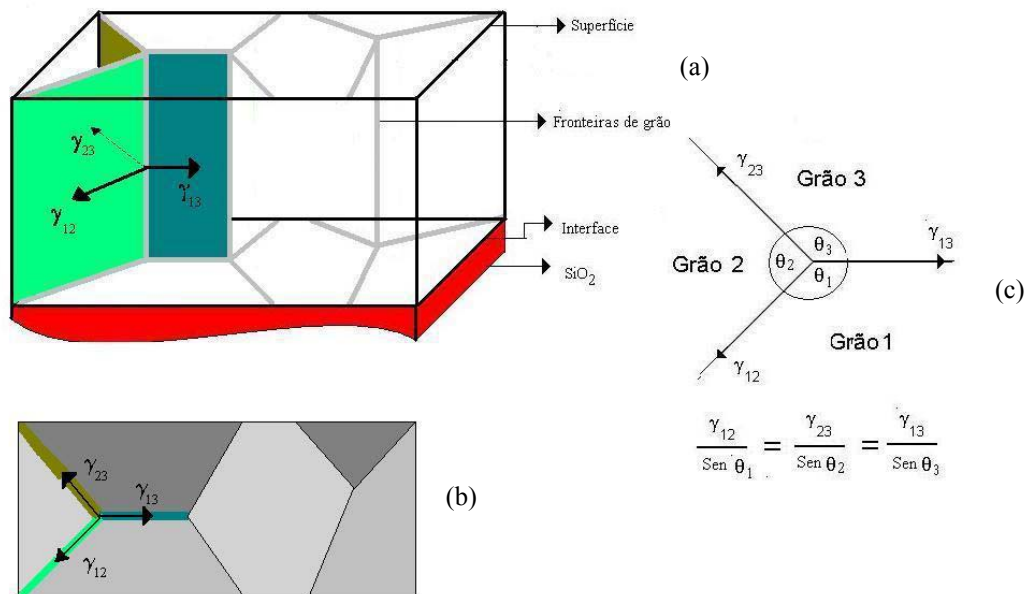


Figura 6.1. Diagrama das fronteiras de grão na estrutura colunar. Em (a) temos a visão tridimensional e em (b) a visão superior com três fronteiras pertencentes a uma mesma junção em destaque. Em (c) o diagrama das forças em equilíbrio decorrentes das tensões superficiais das fronteiras de grão destacadas em cores e a relação entre as forças e os ângulos formados.

3. 18. 2. Redistribuição do cobre

A difusão dos átomos de Cu numa matriz de Al ocorre pelo mecanismo de vacâncias. Em um estudo recente abrangendo a implantação de Cu em chapas de Al com 100µm de espessura [Feldmann, 2002] foi observado que cerca de 50% dos átomos implantados se redistribuem tanto para a superfície como para o interior da lâmina. O restante do Cu ficou retido na forma de precipitados. A redistribuição observada por Feldmann pode ser atribuída basicamente a difusão do Cu pelo mecanismo de vacâncias através da estrutura cristalina, pois os grãos da amostra apresentam dimensões superiores a 80 µm. No presente trabalho, a largura média das colunas é da ordem de 65 nm. Isto significa que existe uma densidade muito grande de fronteiras de grão por onde a mobilidade dos átomos é significativamente superior a de um cristal. A densidade de fluxo atômico decorrente da combinação da difusão pela rede cristalina e pelas fronteiras de grão, pode ser escrita como [Porter, 1992]

$$j = \frac{(j_{FG}\delta + j_{RC}d)}{d} \quad , \quad (6.1)$$

onde j_{FG} e j_{RC} representam, respectivamente, o fluxo através das fronteiras de grão (FG) e rede cristalina (RC), δ é a espessura da fronteira de grão e d é a distância média entre fronteiras de grão. Os fluxos j_{FG} e j_{RC} são definidos de acordo com a primeira lei de Fick como:

$$j_{FG} = D_{FG} \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{e} \quad j_{RC} = D_{RC} \frac{\partial C}{\partial x} \quad , \quad (6.2)$$

onde D representa os correspondentes coeficientes de difusão e $\partial C/\partial x$ o gradiente de concentração de átomos de Cu. Assim, a expressão 6.1 pode ser escrita como:

$$j = \left(\frac{\delta}{d} D_{FG} + D_{RC} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \quad . \quad (6.3)$$

A expressão entre parenteses corresponde a uma difusividade efetiva (D_{ef}), que pode ser escrita na forma de equação do tipo Arrhenius:

$$D_{ef} = D_{0_{RC}} e^{\frac{E_{ARC}}{kT}} + \frac{\delta}{d} D_{0_{FG}} e^{\frac{E_{AFG}}{kT}} \quad , \quad (6.5)$$

onde D_0 corresponde aos parâmetros pré-exponenciais da difusividade e E representa respectivas energias de ativação.

As referências [Howard, 1978] e [Peterson, 1970] apresentam os valores para os coeficientes de difusão de átomos de Cu em matriz de Al relacionados na tabela abaixo.

Tabela 6.1 Valores de D_0 e E_A apresentados na literatura para difusão de átomos de Cu em matriz de Al.

Meio difusivo	D_0 (cm ² /s)	E_A (eV)
Rede cristalina (RC)	0,647	1,4
Fronteiras de grão (FG)	14,7	0,81

Considerando valores típicos de $\delta \approx 1\text{nm}$ e a largura média dos grãos colunares de 65nm, podemos estimar a difusividade efetiva como:

$$D_{ef} = 0,647e^{\frac{1,4eV}{kT}} + \frac{1}{65}14,7e^{\frac{0,81eV}{kT}} \left(\text{cm}^2/\text{s} \right) . \quad (6.6)$$

A expressão 6.6 está representada graficamente na Fig. 6.2. O coeficiente de difusão na rede cristalina é dado pela curva com quadrados cheios; o coeficiente de difusão nas fronteiras de grão é representado pela curva com círculos abertos e o coeficiente efetivo pelos triângulos.

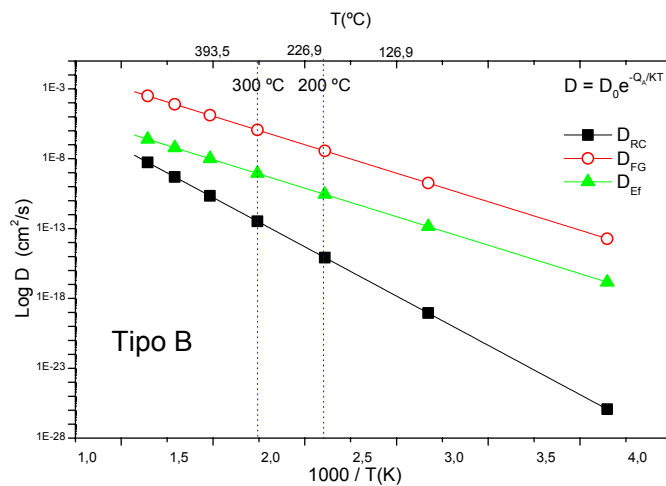


Figura 6.2. Curvas das contribuições das parcelas que compõe a difusividade efetiva de átomos de Cu em matriz de Al. Em destaque a faixa de temperatura utilizada nos tratamentos térmicos.

Assim, na faixa de tratamento térmico utilizado neste trabalho, fica evidente que a difusão do Cu apresenta um valor efetivo que é bastante influenciado pelas fronteiras de grão. Contudo, outras considerações ainda devem ser feitas. Em geral, devido as fronteiras de grão serem sumidouros de vacâncias, espera-se que a concentração de vacâncias seja menor do que a existente nas regiões longe das fronteiras. Para o caso de ligas de Al existe um exemplo bem claro deste comportamento. Está bem estabelecido na literatura de que vacâncias são centros heterogêneos de nucleação de precipitados. A figura 6.3 mostra uma zona livre de precipitados (ZLP) obtida para uma amostra de Al preparada por implantação iônica de Cu e He, [Feldmann, 2002] justamente nas mesmas condições que as utilizadas neste trabalho. É de fundamental importância para as discussões realizadas no decorrer deste capítulo a visão da morfologia da ZLP. Como se observa, a largura da zona livre de precipitados é de 100nm. Este é um valor maior do que os 65nm de largura média dos grãos colunares. Supondo,

portanto, que este tipo de fenômeno também aconteça nos filmes de estrutura colunar, parece plausível considerar que a concentração de vacâncias no interior dos grãos colunares seja bem menor do que o esperado para um grão de grande volume. Isto significa que, como o Cu difunde pelo mecanismo de vacâncias, a difusividade do Cu pela rede cristalina deve ser menor do que o previsto para condições normais.

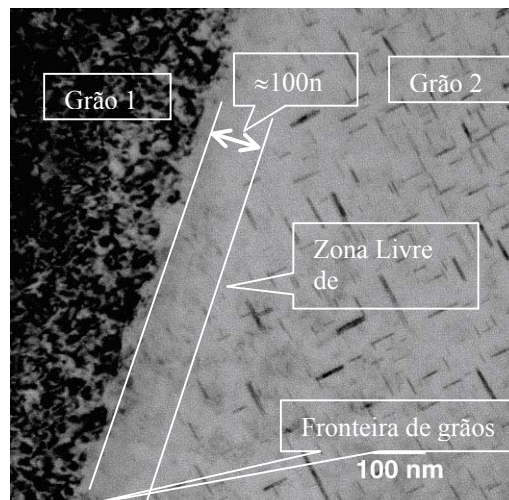


Fig 6.3. Zona Livre de Precipitados próxima à fronteira de grão de uma para uma Lâmina implantada com cobre e He e recozida a 250°C por 5h [Feldmann, 2002]. Micrografia obtida com abertura da objetiva de 20 μ m, modo de campo claro, lente objetiva em foco.

Os perfis de concentração de Cu dos filmes de estrutura colunar, com recozimento prévio (P_{Cu}), apresentados pela figura 5.4-(b), mostram que há uma pequena difusão de material para a interface Al/SiO₂. Neste trabalho não foi possível realizar uma análise detalhada sobre os mecanismos dominantes da difusão do Cu. Contudo, com base nas idéias discutidas acima, é possível apresentar uma interpretação especulativa para explicar os resultados observados. Possivelmente a falta de vacâncias afeta a difusão. Como a implantação é um processo balístico fora do equilíbrio termodinâmico os átomos de Cu distribuem-se uniformemente dentro de uma camada paralela à superfície da amostra. Embora a difusão nas fronteiras de grãos seja rápida, os átomos de Cu localizados no interior dos grãos têm que se deslocar do interior do grão até a fronteira. Não havendo uma concentração de vacâncias suficientemente alta para proporcionar um deslocamento efetivo de átomos na rede cristalina, o cobre não se redistribui a ponto de chegar nas fronteiras de grão. A quantidade de Cu que já está próxima das fronteiras pode difundir para a interface pela

fronteira e possivelmente seja este o deslocamento que foi detectado no RBS. Os filmes do grupo C_{Cu} , com estrutura colunar sem recozimento prévio, apresentam uma redistribuição de Cobre um pouco maior. Possivelmente estes filmes não estavam suficientemente relaxados, contendo uma maior concentração de vacâncias na rede cristalina e assim incrementando a difusão de átomos de Cu através da rede.

Cabe ressaltar que os presentes resultados não podem ser comparados diretamente com resultados prévios da literatura. Os estudos existentes na literatura tratam basicamente de filmes finos onde o Cu foi depositado conjuntamente com o Al. Por exemplo pode-se citar a referência [Marcus, 1997] que submeteu os filmes finos a tratamentos térmicos com temperaturas entre 200°C por um tempo de 48h. Os resultados experimentais obtidos a partir de RBS mostraram uma redistribuição de Cu com um aumento significativo da concentração de átomos de Cu na região de interface do filme com o substrato após o tratamento térmico.

3. 18. 3. *Efeitos da formação de bolhas de He*

A figura 6.4. mostra dois diagramas esquemáticos da evolução do perfil de concentração de Cu do grupo de amostra implantados com íons de Cu e He (${}^P C_{Cu-He(2)}$). Nos dois diagramas, as fronteiras de grão (FG) estão representadas pelas linhas verticais, partindo da interface Al/SiO₂ até a superfície. A região onde houve formação de bolhas de He está representada pelo conjunto de círculos cheios. A linha contínua na fig. 6.4-(a) representa o perfil de concentração de Cu (${}^P C_{Cu}$) determinado antes da implantação de He. A linha pontilhada representa o perfil de concentração de Cu após a implantação de He (${}^P C_{Cu-He(2)}$). A fig. 6.4-(b) ilustra o efeito do tratamento térmico de 280°C por 2h na redistribuição do Cu. O perfil de concentração de Cu na amostra (${}^P C_{Cu-He(2)}$), após a implantação dos íons de He mas antes do tratamento térmico está novamente representada pela linha pontilhada. O perfil de concentração de Cu após o tratamento térmico, amostra ${}^P C_{Cu-He(2)}(280^\circ C/2h)$, está representado pela linha contínua.

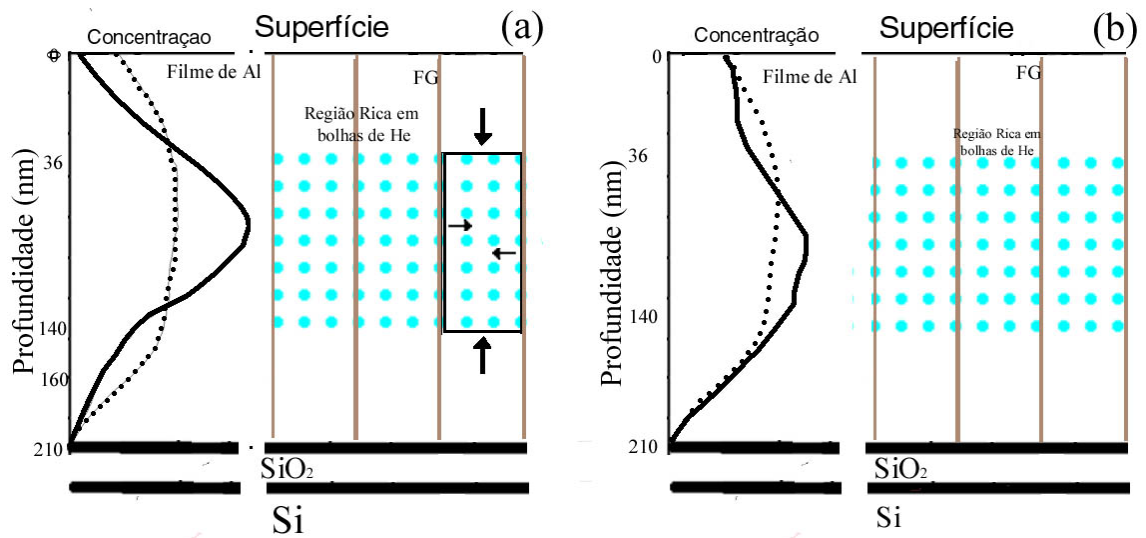


Fig. 6.4. Diagramas esquemáticos da microestrutura da amostra $P_{Cu-He(2)}$ com representação das FG (linhas verticais) e a região que as bolhas (círculos cheios). Em (a) os perfis esquemáticos de concentração de Cu das amostras P_{Cu} (linha contínua) e $P_{Cu-He(2)}$ (linha tracejada). Em (b) os perfis esquemáticos das amostras $P_{Cu-He(2)}$ (linha tracejada) e $P_{Cu-He(2)9280^{\circ}C/2h}$ (linha contínua).

O diagrama da fig. 6.4-(b) mostra que, após o tratamento térmico ocorreu uma pequena redistribuição de Cu semelhante ao caso da amostra P_{Cu} . Como se trata de uma amostra com recozimento prévio, este comportamento pode ser explicado de forma análoga ao caso da amostra implantada apenas com Cu. Em outras palavras, o pequeno efeito de redistribuição pode ser atribuído a um abaixamento na concentração de vacâncias decorrente da proximidade das fronteiras de grão (FG) e da formação das bolhas de He.

Por outro lado, o esquema da fig. 6.4-(a) mostra que a implantação de He provocou uma redistribuição de átomos de Cu bem mais acentuada. Este tipo de comportamento é bastante surpreendente. Do ponto de vista fenomenológico, uma redistribuição dos átomos de Cu que resulta no alargamento do perfil de concentração de Cu só pode ser atribuída a um fluxo de vacâncias no sentido inverso. Este comportamento é consistente com o conceito de formação de bolhas. Como a formação de bolhas implica na absorção de vacâncias, parece plausível considerar a hipótese que tenha ocorrido um fluxo de vacâncias preferencialmente mais intenso das extremidades para o centro do filme. Como representado pelas setas na fig. 6.4-(a).

A figura 6.5 mostra os diagramas esquemáticos da evolução do perfil de concentração de Cu do grupo de amostra $C_{Cu-He(2)}$. Nos dois diagramas, as fronteiras de grão

(FG) estão representadas pelas linhas verticais e a região onde houve formação de bolhas de He está representada pelos círculos cheios. A linha contínua da fig. 6.5-(a) ilustra o perfil de concentração de Cu antes da implantação de He (amostra C_{Cu}). A linha tracejada está representado o perfil de concentração de Cu após a implantação de He ($C_{Cu-He(2)}$). A figura 6.5-(b) ilustra o efeito do tratamento térmico a 280°C por 2h. O perfil de concentração de Cu da amostra $C_{Cu-He(2)}$ está representado pela linha pontilhada e o perfil de concentração de Cu após o tratamento térmico pela linha contínua, ($C_{Cu-He(2)}(280^{\circ}\text{C}/2\text{h})$). O diagrama da fig 6.5-(b) também mostra figuras escuras na região junto à interface Al/SiO₂, representando os precipitados de Al-Cu observados por MET (fig.5.7).

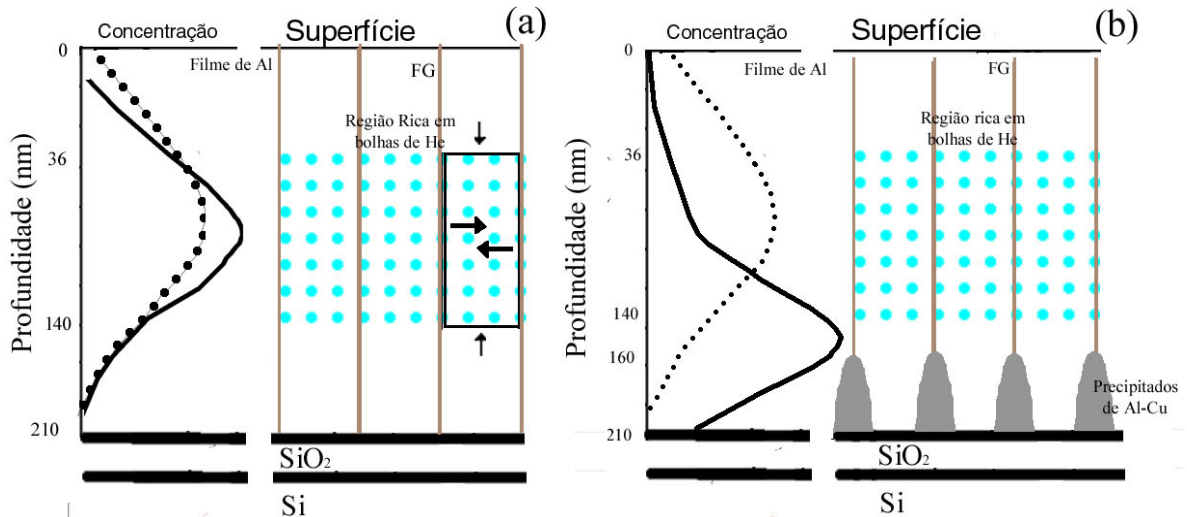


Fig. 6.5. Diagramas esquemáticos da microestrutura da amostra $C_{Cu-He(2)}$ com as FG representadas pelas linhas verticais a região que as bolhas se formaram em círculos cheios. Em (a) a representação dos perfis esquemáticos de concentração de Cu das amostras C_{Cu} (linha contínua) e $C_{Cu-He(2)}$ (linha tracejada). Em (b) a representação dos perfis de concentração das amostras $C_{Cu-He(2)}$ (linha tracejada) e $C_{Cu-He(2)}(280^{\circ}\text{C}/2\text{h})$ (linha contínua).

Ao contrário do caso anterior, a amostra $C_{Cu-He(2)}(280^{\circ}\text{C}/2\text{h})$, apresenta uma redistribuição de átomos de Cu bastante acentuada em relação a amostra $C_{Cu-He(2)}$ (fig. 6.5-(b)). A figura 5.7-(a) mostra observações realizadas por MET (visão transversal), que revelaram a formação de pequenas regiões junto à interface de Al/SiO₂ apresentando um contraste de difração mais intenso. Uma análise de fluorescência de raios-X gerados quando o feixe de elétrons é focalizado sobre tais estruturas (técnica EDS) comprova de que se trata de estruturas ricas em Cu. Isto significa que ocorreu a formação de precipitados Al-Cu junto à interface Al/SiO₂. A morfologia dos precipitados sugere que sejam de fase θ com composição

Al₂Cu. Possivelmente a redistribuição dos átomos de Cu medida por RBS ($C_{Cu-He(2)}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$) se deva a formação destes precipitados na interface Al/SiO₂.

Para explicar o efeito do tratamento térmico na redistribuição do Cu e a formação dos precipitados de Al-Cu pode-se fazer as seguintes considerações: i) trata-se de filmes sem recozimento prévio de 500°C por 1h. Portanto, as fronteiras de grão (FG) não estão relaxadas. ii) a formação de bolhas decorrente da implantação do He causa um fluxo de vacâncias. Como as FG não estão relaxadas é plausível que a componente principal de fluxo seja na direção perpendicular às FG, como ilustrado pelas setas na fig. 6.5-(a). iii) em decorrência do fluxo de vacâncias uma fração significativa dos átomos de Cu migra para a região de FG. Isto pode explicar porque, em decorrência da implantação de He, não se observa uma redistribuição de Cu na direção longitudinal à FG como no caso anterior. iv) as regiões de FG são caminhos de difusão bastante rápida e pode, explicar a redistribuição dos átomos de Cu. v) a região de FG tríplice é uma região preferencial para nucleação de precipitados. vi) a formação de precipitados causa a aglomeração do Cu na região de interface e não na região de superfície.

Assim, pode-se concluir que a implantação de He e a conseqüente formação de bolhas causaram fluxo de vacâncias de modo a induzir fluxo de átomos de Cu no interior do filme de Al. A direção preferencial deste fluxo de vacâncias ou de átomos de Cu depende do estado de relaxação das fronteiras de grão. Nas estruturas não relaxadas, a direção preferencial do fluxo de vacâncias é a transversal. Nas estruturas relaxadas, a direção majoritária do fluxo de vacâncias é a longitudinal.

3.19. Discussão dos resultados nos filmes de estrutura mosaico (tipo M)

3. 19. 1. Formação da estrutura tipo mosaico

A Fig. 5.2-(a) mostra que o processo de deposição em camadas pelo método de “pulverização de superfícies” acarreta a formação de uma configuração de grãos na forma de

mosaico. Cada camada possui grãos de 25nm de largura média e 30nm de comprimento médio.

A formação desta estrutura tipo mosaico pode ser entendida considerando inicialmente formação da primeira camada que está em contato com o SiO_2 . Esta primeira camada depositada, possui estrutura semelhante à estrutura dos filmes tipo C, isto é, estrutura colunar. Assim esta camada não difere do tipo C já discutido, somente possui espessura menor. Como comentado no capítulo 4, a deposição das camadas subsequentes é feita após um intervalo de aproximadamente 6 minutos do término da camada anterior. Assim, após cada etapa de deposição, a superfície livre da do filme pode estar sujeita a oxidação.

O tempo de formação de uma monocamada de óxido de alumínio depende da pressão de base utilizada antes da introdução do Ar para estabelecimento do plasma. Isto está ilustrado na figura 6.5, obtida da referência [Chopra, 1983].

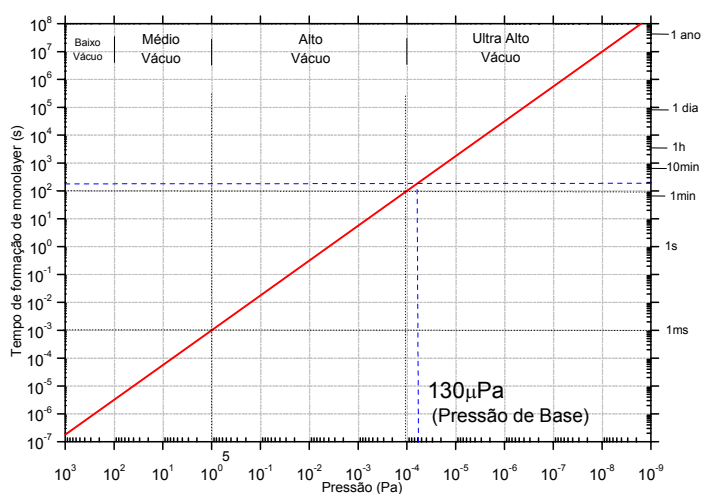


Figura 6.5 Curva de tempo de formação de monocamadas em função de pressão. A partir dos resultados de Chopra.

Neste trabalho os filmes foram preparados com uma pressão de base de $130\mu\text{Pa}$. Isto significa que o tempo de formação de uma monocamada de óxido de alumínio é da ordem de 2 a 3 minutos. Portanto, é plenamente plausível supor que após 6 minutos tenha ocorrido a formação de uma pequena camada de óxido de alumínio na superfície livre dos filmes entre

cada etapa de deposição. Além disso, a presença de oxigênio no argônio pode contribuir para a formação desta camada.

Tais camadas de óxido são tipicamente amorfas. Assim a próxima camada de Al depositada não manterá uma relação epitaxial com a anterior. Ou seja, a segunda deposição pode apresentar as mesmas características de nucleação e crescimento de grão que a primeira, explicando a forma de mosaico apresentada pelos grãos de Al.

Amostras de filme recozidas a uma temperatura de 500°C por 1h mostraram um crescimento de grãos bastante significativo (fig. 5.2-(b)). Uma interpretação fenomenológica do processo de crescimento de grão está ilustrada na fig. 6.6. A configuração inicial de estrutura mosaico é mostrada na fig. 6.6-(a) e etapas intermediárias na fig. 6.6-(b) e (c). Os grãos em crescimento certamente devem possuir tensões de interface desequilibradas de modo a crescer tanto na direção vertical até a superfície, como também lateralmente. A fig. 6.6-(d) está representa esquematicamente os grãos após a finalização do crescimento. Esta formação é observada por MET na figura 5.3-(b).

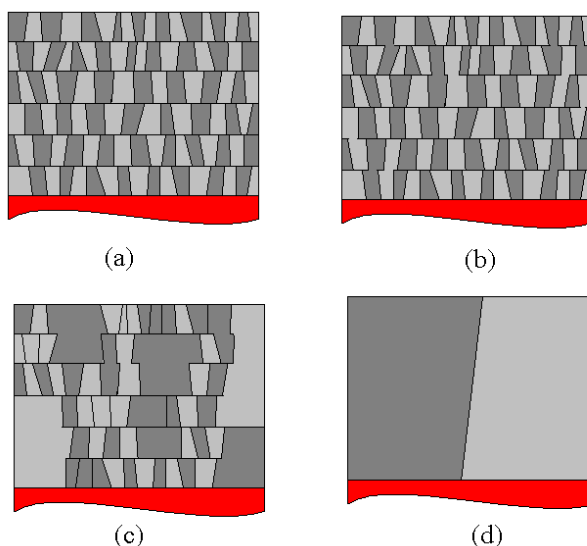


Fig. 6.6 Ilustração do crescimento de grão no filme tipo M. Em (a) como depositado, grãos formados dentro das camadas. Em (b) a formação local de grãos maiores por deslocamento ou fusão de grãos. Em (c) a absorção de grãos menores pelos grãos maiores e ainda a formação de pequenos grãos locais. Em (d) a fusão dos aglomerados locais de forma a formar um grão grande global equilibrado com seus vizinhos.

Assim, o tratamento térmico a 500°C por 1h faz com que um filme de estrutura mosaico (M) como depositado evolua para uma estrutura de grãos grandes. Não foram encontrados na literatura trabalhos, até o momento, sobre produção de filmes de Al que

resultem no tipo mosaico e nem filmes que após tratamento térmico tenham atingido crescimentos de grãos semelhantes ao verificados para o tipo mosaico deste trabalho.

3. 19. 2. Redistribuição de Cobre nos filmes tipo M sem recozimento prévio (mosaico)

Nesta subsecção serão discutidos os resultados das amostras do tipo M sem recozimento prévio. A figura 5.8-(a) mostra claramente que o perfil de concentração de cobre da amostra $M_{Cu}(280^{\circ}C, 0,5h)$, não apresentou modificação significativa no perfil de distribuição de cobre em relação ao perfil medida na amostra como implantada (M_{Cu}). A discussão sobre a difusão de cobre discutida na secção anterior tem um caráter suficientemente geral e também é válida, para o presente caso. Assim, também se espera contribuições das fronteiras (FG) de grão e da rede cristalina (RC) para a difusão efetiva de cobre.

Como no presente caso as dimensões dos grãos são ainda menores do que a largura da ZLP, a concentração de vacâncias no interior do grão deve ser menor do que o previsto para condições de equilíbrio termodinâmico. Espera-se, portanto, uma contribuição ainda menor da RC para a difusão efetiva do Cu. Assim, supõe-se que a baixa concentração de vacâncias no interior dos grãos afeta a difusão de Cu pela RC dos grãos e conseqüentemente não há deslocamento de átomos de Cu no interior do grão a ponto de chegarem às fronteiras de grão. Até este ponto, os argumentos para explicação dos fenômenos são semelhantes aos argumentos utilizados para se explicar os fenômenos dos filmes do tipo C.

Nos filmes tipo M sem recozimento prévio, existe a formação da camada de óxido de Al entre as camadas de Al e, segundo os dados da referência [Copel, 1996], camadas de óxido de Al também podem agir como uma barreira para a difusão de Cu. Assim, além da baixa concentração de vacâncias devido ao tamanho pequeno dos grãos, ainda existe a possibilidade das interfaces entre as camadas atuarem como uma barreira para a difusão do cobre. Tais efeitos podem explicar porque não se observa tanto uma redistribuição de Cu no filme, como a não formação de precipitados de Al-Cu.

3. 19. 3. Redistribuição de Cu e formação de precipitados de Al-Cu nos filmes do tipo M com recozimento prévio

Nesta subsecção serão discutidos os resultados das amostras com microestrutura tipo mosaico (M) tratadas termicamente antes da implantação de íons de Cu⁺.

A figura 5.9-(a) mostra o perfil de concentração de cobre de uma amostra ^pM_{Cu} (280°C/2h). A figura 5.9-(a) mostra também formação de precipitados Al-Cu.

Nestas amostras a influência das fronteiras de grão deve ser muito menor devido à maior largura dos grãos (d≈1500nm). Portanto a concentração de vacâncias do interior do grão e conseqüentemente a contribuição da difusão de Cu pela RC devem satisfazer a previsão da termodinâmica de equilíbrio. Assim o Cu está apto a se redistribuir no filme de Al.

A fig. 6.7 está ilustrando esquematicamente os perfis de concentração de Cu de amostras do tipo M com recozimento prévio e o limite de solubilidade sólida para o sistema Al-Cu (linha tracejada). O perfil de concentração de Cu da amostra ^pM_{Cu} está mostrado na fig 6.7-(a) e o perfil de concentração de Cu da amostra ^pM_{Cu}(280°C/2h) está mostrado na fig 6.7-(b). Percebe-se que uma certa quantidade de átomos de Cu se redistribuiu filme de Al, devido ao tratamento térmico. Esta redistribuição ocorreu da área implantada para áreas com valores de concentração de Cu abaixo do limite de solubilidade (≈0,2 at. %), até estas regiões ficarem saturadas de átomos de Cu. Como a quantidade de Cu redistribuída não foi suficientemente grande, o valor de concentração na região implantada permaneceu acima do limite saturação. Assim é razoável que ocorra a formação de precipitados de Al-Cu como forma do sistema reduzir sua energia livre.

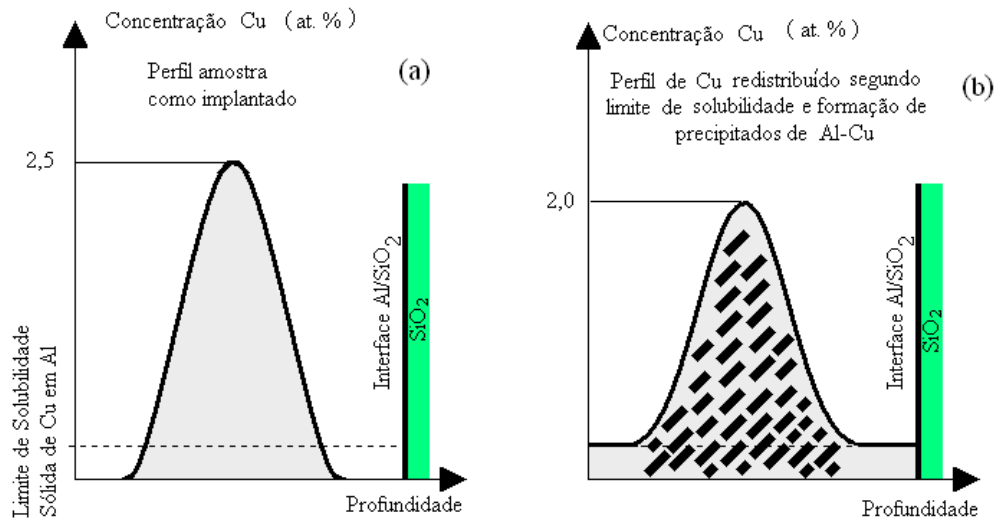


Fig. 6.7 Diagrama esquemático dos perfis de Cu. Em (a) perfil de Cu como implantado, em (b) perfil de concentração de Cu após redistribuição de átomos de Cu para regiões onde inicialmente a concentração estava abaixo do limite de solubilidade e a representação das formações de precipitados na região supersaturada.

Neste grupo de amostras, filmes finos tipo mosaico com recozimento prévio (${}^pM_{Cu}$), foram reproduzidos em filmes finos, os resultados obtidos para amostras volumétricas, ou seja reproduziu-se a formação de precipitados Al-Cu da fase θ' . Também se ressalta que até o momento, não foram encontrados registros literários sobre a formação de precipitados de θ' Al-Cu em filmes finos.

3. 19. 4. Efeitos da formação das bolhas de He

A figura 6.8. mostra dois diagramas esquemáticos da evolução do perfil de concentração de Cu do grupo de amostra implantados com íons de Cu e He (${}^pM_{Cu-He(2)}$). A região onde houve formação de bolhas de He está representada pelos círculos cheios. Na fig. 6.4-(a) o perfil de concentração de Cu antes da implantação de He (${}^pM_{Cu}$) está representado pela linha contínua e após implantação de He (${}^pM_{Cu-He(2)}$) está representado pela linha pontilhada. Na fig. 6.4-(b) novamente o perfil de concentração de Cu após a implantação de (${}^pM_{Cu-He(2)}$) está representado pela linha tracejada e o perfil de concentração de Cu após o tratamento térmico da amostra ${}^pM_{Cu-He(2)}(280^\circ C/2h)$ está representado pela linha contínua.

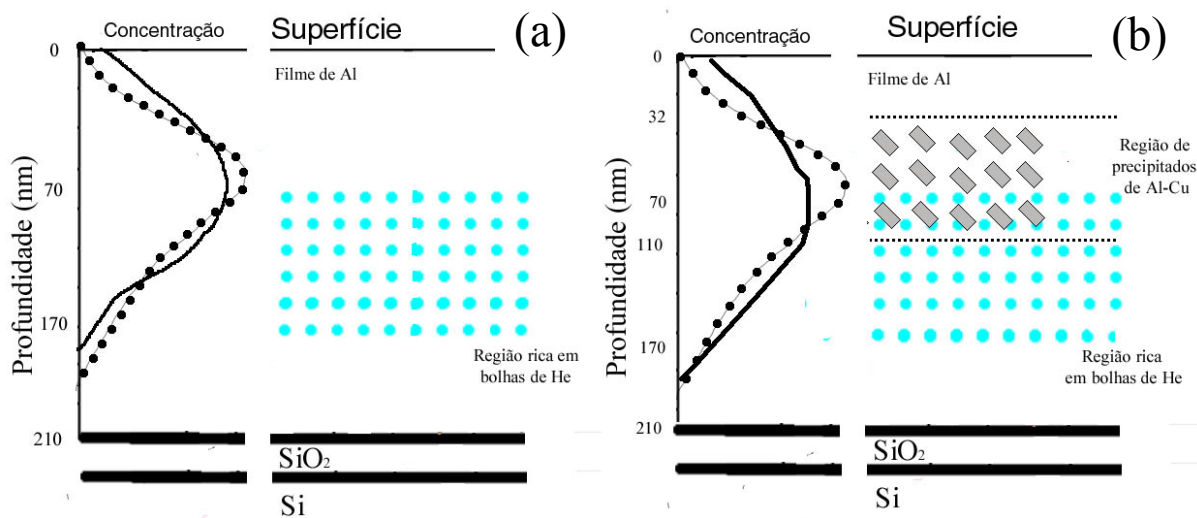


Fig. 6.8. Diagramas esquemáticos da microestrutura da amostra ${}^P\text{M}_{\text{Cu-He}(2)}$ com a representação da região rica em bolhas (círculos cheios). Em (a) os perfis esquemáticos de concentração de Cu das amostras ${}^P\text{M}_{\text{Cu}}$ (linha contínua) e ${}^P\text{M}_{\text{Cu-He}(2)}$ (linha tracejada). Em (b) os perfis esquemáticos das amostras ${}^P\text{M}_{\text{Cu-He}(2)}$ (linha tracejada) e ${}^P\text{M}_{\text{Cu-He}(2)}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$ (linha contínua) e a formação de precipitados de Al-Cu (retângulos cinzas).

A fig. 6.8-(a) mostra que o perfil de distribuição dos átomos de Cu (${}^P\text{M}_{\text{Cu}}$) não se modificou muito após a implantação dos íons de He (${}^P\text{M}_{\text{Cu-He}(2)}$). Assim, o sistema Al-Cu/Al-He da amostra ${}^P\text{M}_{\text{Cu-He}(2)}$, a princípio, evolui de maneira semelhante ao sistema Al-Cu da amostra ${}^P\text{M}_{\text{Cu}}$.

A fig. 6.8-(b) mostra claramente que o perfil concentração de Cu da amostra ${}^P\text{M}_{\text{Cu-He}(2)}(280^\circ\text{C}/2\text{h})$ não se modificou substancialmente em relação ao perfil de concentração de Cu da amostra ${}^P\text{M}_{\text{Cu-He}(2)}$, surgindo somente uma pequena redistribuição de átomos de Cu em direção à superfície. A formação de precipitados de Al-Cu em decorrência do tratamento térmico é razoavelmente provável de acontecer, devido a maior concentração de átomos de Cu na região destacada na figura 6.8-(b).

O fato de não ter havido redistribuição dos átomos de Cu após a implantação de He, pode ser atribuído ao tamanho de grão deste grupo de amostras. O fluxo de vacâncias, provocado pela formação das bolhas, deve ser restrito a região de formação delas, não envolvendo regiões externas. Estes resultados reproduzem satisfatoriamente os resultados em amostras volumétricas de lâminas de Al [Feldmann, 2000-2001-2002], ou seja, a implantação de He não produziu efeito na distribuição inicial de átomos de Cu, mas somente afetou o crescimento dos precipitados. Na tabela 5.11 estão os valores dos diâmetros característicos

dos precipitados de Al-Cu da fase θ' . Comparando o tamanho médio dos precipitados nas amostras sem He e com He podemos fazer as seguintes constatações: i) no caso de recozimento a 200°C por 0,5h se observa precipitados maiores nas amostras implantadas com He; ii) no caso de recozimento a 280°C por 2h se observa precipitados maiores nas amostras implantadas apenas com Cu. Este é exatamente o comportamento observado por [Feldmann, 2002] para o caso de implantação em lâminas volumétricas de Al. Este comportamento foi interpretado como um efeito da presença de nano-bolhas de He que afeta a nucleação dos precipitados de Al-Cu (caso dos recozimentos a 200°C por 0,5h) e no crescimento destes (caso dos recozimentos a 280°C por 2h) de maneira oposta. Assim, podemos concluir que nas situações onde os tamanhos de grão dos filmes de Al são relativamente grandes a formação dos precipitados apresenta a comportamento muito semelhante ao caso de lâminas volumétricas de Al.

Por outro lado, nas amostras do grupo de filmes do tipo mosaico sem tratamento térmico prévio (**M**), a implantação de He e formação de bolhas, não provocou nenhum efeito aparente. Provavelmente este comportamento seja decorrente do fato dos grãos serem muito pequenos e da existência das camadas de óxido de Al, decorrente do tipo de formação o filme fino. Em outras palavras as amostras que receberam implantação de íons de Cu e He (**M_{Cu-He(2)}**) evoluíram semelhantemente as amostras que receberam somente Cu (**M_{Cu}**).

Capítulo 11.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho estudou-se a influência da microestrutura dos filmes finos de Al e da formação de bolhas de hélio sobre a redistribuição de átomos de Cu no interior do filme e formação de precipitados de Al-Cu.

Os filmes finos de Al foram confeccionados através de dois processos de deposição que produziram filmes com morfologias distintas, caracterizadas como estrutura do tipo colunar e estrutura do tipo mosaico. Estes filmes foram tratados termicamente em alto vácuo à temperatura de 500°C por 1h com o objetivo de relaxar suas estruturas.

A solução sólida de Al-Cu, foi produzida através de implantação de íons de Cu^+ , com pico de concentração em torno de 3 at. %, valor este bem superior ao limite de solubilidade sólida de átomos de Cu em matriz de Al ($\approx 0,2$ at. %). Através de implantação de íons de He^+ foram produzidas nano-bolhas de He na mesma região rica em átomos de Cu. Os filmes implantados foram tratados termicamente em alto-vácuo a temperaturas de 200 e 280°C por 0,5 ou 2h.

Os principais resultados deste trabalho mostraram que a redistribuição de átomos de Cu e a formação de precipitados de Al-Cu dependem das características da microestrutura do filme de Al, de seu estado de relaxação e da presença de bolhas de He. Estes fenômenos são discutidos com base em conceitos de fluxos de vacâncias, determinados pela proximidade das fronteiras de grão e pela formação das bolhas de He. Os principais resultados obtidos foram:

- filmes de estrutura mosaico (**M**), não apresentaram redistribuição de átomos de Cu e o tratamento térmico pré-implantação (**^PM**) resultou na formação de microestrutura de grãos de Al grandes. Esta microestrutura de grãos grandes propiciou a formação de precipitados de Al-Cu da fase metaestável θ' ;
- implantação de íons de He provocou efeitos sobre os precipitado da fase metaestável θ' ; filmes implantados com He e tratados 200°C apresentaram precipitados de Al-Cu maiores do que os filmes sem He (efeito na

nucleação dos preparados); filmes implantados com He e tratados a 280°C apresentaram precipitados menores do que os filmes sem He (efeito no crescimento dos precipitados);

- filmes de estrutura colunar não relaxada (C) apresentaram uma maior redistribuição de átomos de Cu, comparativamente aos filmes relaxados. A presença de nano-bolhas de He também afeta a redistribuição.

Na atualidade os dispositivos microeletrônicos, em decorrência da diminuição das dimensões, operam com densidades de correntes muito altas ($j=1.10^6 \text{ A/cm}^2$). Além disso tais dispositivos operam a temperaturas superiores a 100°C. Esta elevada temperatura de operação e as altas densidades de corrente acarretam a formação e a aglomeração de vacâncias nas interconexões metálicas. A aglomeração de vacâncias pode resultar na formação de cavidades suficientemente grandes a ponto de romper as interconexões. Contudo, testes de interconexões submetidas a densidades elevadas de correntes elétricas [Han, 1998] mostraram que a adição de átomos de Cu (concentração entre 0,5 e 3,5 at. %) e a formação de precipitados de Al-Cu nos filmes (microestrutura colunar) aumentam o tempo médio entre falhas do dispositivo em até 3 vezes. Mas os átomos de Cu nestes filmes, também sofrem efeitos de eletromigração. Neste sentido, a contribuição mais expressiva do presente estudo mostra que a estabilidade térmica dos filmes de Al está fortemente correlacionada com suas características microestruturais. Este trabalho mostra que em filmes de microestrutura relaxada do tipo mosaico (P_M) obteve-se formação de precipitados de Al-Cu termicamente mais estáveis. Assim, a fabricação de interconexões a partir de deposição de filme de Al com estrutura relaxada tipo mosaico, pode ser uma importante alternativa para se obter um aumento do tempo médio de vida dos dispositivos microeletrônicos.

A principal perspectiva de continuidade do presente trabalho é justamente a de realizar medidas de resistividade elétrica em interconexões de filmes de Al implantados com íons de Cu^+ e He^+ . A sistemática de estudos deve focalizar o uso de fluências, energias e tratamentos térmicos que otimizem a vida média das interconexões.

Referências

CAHN, R. W.; HAASEN, P. (Eds.). *Physical metallurgy*. 4. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1996.

CHEN, J. *Microstructure and fracture of helium implanted pure SiC and SiC/C composite*. 1998. 115 p. Doktorarbeit (Doctor Rerum Naturabilium) – Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1998.

CHOPRA, K. L.; KAUR, I. *Thin film device applications*. New York: Plenum, 1983.

CHU, W.-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.

COPEL, M.; RODBELL, K. P.; TROMP, R. M. Cu segregation at the Al(cu)/Al₂O₃ interface. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 68, n. 12, p. 1625-1627, Mar. 1996.

FELDMANN, G.; FICHTNER, P. F. P.; ZAWISLAK, F. C. The effects of He implantation on the thermal stability of Cu-Al precipitates in aluminum. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 161/163, p. 1075-1079, Mar. 2000.

FELDMANN, G.; FICHTNER, P. F. P.; ZAWISLAK, F. C. Nucleation and growth behaviour of Cu-Al precipitates in He implanted and annealed aluminium. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 175/177, p. 432-436, Apr. 2001.

FELDMANN, G. *Estudo da influência de bolhas de He sobre a nucleação, crescimento e estabilização térmica de nanoprecipitados de Al-Cu em Al implantado com Cu e He*. 2002. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

HAASEN, P. *Physical metallurgy*. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

HAN, J. H.; SHIN, M. C.; KANG, S. H.; MORRIS Jr., J. W. Effects of precipitate distribution on electromigration in Al-Cu thin-films interconnects. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 73, n. 6, p. 762-764, Aug. 1998.

HIRSCH, P.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R. B.; PASHLEY, D. W.; WHELAN, M. *J. Electron microscopy of thin crystals*. Huntington: REK Pub., 1977.

HIRVONEN, J. K. *Treatise on materials science and technology*. New York: Academic Press, 1980. v. 18.

HOWARD, J. K.; WHITE, J. F.; HO, P. S. Intermetallic compounds of Al and transition metals: effect of electromigration in 1-2 μ m wide lines. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 49, n. 7, p. 4083-4093, July 1978.

MARCON, E. L. *Análise por simulação numérica da dinâmica de crescimento competitivo de precipitados em matrizes sólidas*. 1997. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997. cap. 2, p. 3-38.

MARCUS, M. A.; BOWER, J. E. Precipitation of Al₂Cu in blanket Al-Cu films. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 82, n. 8, p. 3821-3827, Oct. 1997.

PAULEAU, Y. Residual stresses in physically vapor-deposited thin films. In: NALWA, H. S. (Ed.). *Handbook of thin film materials*. San Diego: Academic Press, 2002. v. 1, cap. 9, p. 455-522.

PETERSON, N. L.; ROTHMAN, S. J. Impurity diffusion in aluminum. *Phys. Rev. B*, New York, v. 1, n. 8, p. 3264-3273, Apr. 1970.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. *Phase transformations in metals and alloys*. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1992.

SCHROEDER, H.; FICHTNER, P. F. P.; TRINKAUS, H. Inert gas bubble coarsening mechanisms. In: DONNELLY, S. E.; EVANS, J. H. (Eds.). *Fundamentals aspects of inert gases in solids*. New York: Plenum, 1991. p. 289-297.

SHAW, T. M.; HU, C-K.; LEE, K. Y.; ROSENBERG, R. The microstructural stability of Al(Cu) lines during electromigration. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 67, n. 16, p. 2296-2298, Oct. 1995.

VOORHEES, P. W. The theory of Ostwald ripening. *J. Stat. Phys.*, New York, v. 38, n. 1/2, p. 231-252, Jan. 1985.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission electron microscopy: a text book for materials science*. New York: Plenum, 1966.

YAO, J. H.; ELDER, K. R.; GUO, H.; GRANT, M. Theory and simulation of Ostwald ripening. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 47, n. 21, p. 14110-14125, June 1993.

ZIEGLER, J. F.; BIRSACH, J. P. *Programa Srim 2000*. IBM, 1999. Disponível em: <<http://www.srim.org>>. Acesso em: 15 ago. 2001.