

INTERDIFUSÃO E REAÇÃO EM BICAMADAS
DE FILMES FINOS DE Fe-Al SUBMETIDAS A
TRATAMENTO EM ALTO VACUO*

Sergio Ribeiro Teixeira

Tese realizada sob orientação do
Dr. Israel J. R. Baumvol e apresentada
ao Instituto de Física da UFRGS em
preenchimento parcial dos requisitos
para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

* Trabalho parcialmente financiado pela Financiadora de
Estudos e Projetos (FINEP) e pelo Conselho Nacional de
Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Porto Alegre

1989

RESUMO

Apresenta-se aqui o estudo da interdifusão e reação no estado sólido em bicamadas de filmes finos de Fe-Al quando submetidas a tratamento térmico em alto vácuo. Três tipos de tratamento foram utilizados, isocrônico, isotérmico e sequencial. Utilizou-se quatro técnicas de análise, Retroespalhamento Rutherford de Partículas Alfa, Medidas de Resistência de Folha, Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão e Difração de Raios-X.

Este trabalho é composto de quatro partes. A primeira corresponde ao estudo, por Retroespalhamento Rutherford de Partículas Alfa, da interdifusão entre o Fe e o Al. A segunda compreende o monitoramento, por medidas de resistência de folha, das transformações metalúrgicas que ocorreram na bicamada de Fe-Al. Na terceira parte apresenta-se a caracterização por Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão e Difração de Raios-X das fases que se formaram. A quarta e última parte é dividida em duas. Uma correspondendo a um estudo de difusão do Al no Fe, o qual tem por objetivo complementar os resultados obtidos na primeira parte deste trabalho, e a outra descreve o estudo detalhado da estabilidade térmica das fases obtidas.

ABSTRACT

This work presents the study of the interdiffusion and solid phase reaction in thin films Fe-Al bilayered systems when subjected to thermal treatment in a high vacuum furnace. Three different thermal treatments were performed, isochronous, isothermal and step annealings. The present study was accomplished using four analytical technics, Rutherford Backscattering Spectrometry, Sheet Resistance Measurements, Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy, and X-Rays Diffraction.

The work is divided in four parts. The first one deals with the study of the interdiffusion between the Fe and Al films by means of Rutherford Backscattering Spectrometry. The second part presents the monitoring of the metallurgical transformations occurring in the thin film bilayered system using sheet resistance measurements. The third part is concerned with the characterization of the phases formed after thermal treatments as identified by Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction. The last part studies the thermal stability of the phases obtained by thermal treatments.

TABELA DE CONTEUDOS

APRESENTAÇÃO.....	6
I-INTERDIFUSÃO E REAÇÃO EM FILMES FINOS.....	10
I.1-Formação de um Filme Fino.....	10
I.1a-Nucleação e Crescimento.....	11
I.1b-Modos de Crescimento.....	13
I.1c-Microestrutura.....	15
I.2-Difusão em Filmes Finos.....	16
I.2a-Difusão na Rede Cristalina.....	18
I.2b-Difusão por Contornos de Grão.....	24
I.2c-Interpretação dos Perfis de Difusão.....	38
I.3-Formação de Fases.....	42
II-INTERDIFUSÃO NA BICAMADA DE FILMES FINOS DE Fe-Al.....	58
II.1-Detalhes Experimentais.....	58
II.1a-Preparação das amostras e Recozimento em Alto Vácuo..	59
II.2-Espectroscopia por Retroespalhamento de Partículas Alfa.....	61
II.2a-Obtenção dos perfis de Concentração versus profundidade.....	65
II.2b-Obtenção dos Coeficientes de Difusão.....	70
II.3-Interdiffusion and Reaction in the Fe-Al Bilayer: I : Rutherford Backscattering Analysis of Furnace-annealed Samples (artigo 1).....	71

III-REAÇÃO NA BICAMADA DE Fe-Al MEDIDAS DE RESISTENCIA DE FOLHA.....	82
III.1-Introdução.....	82
III.2-Resistência de Folha.....	85
III.3-Interdiffusion and Reaction in the Fe-Al Bilayer: II: Sheet Resistivity of Furnace-annealed Samples (artigo 2).....	90
IV-REAÇÃO NA BICAMADA DE Fe-Al IDENTIFICAÇÃO DAS FASES.....	95
IV.1-Introdução.....	95
IV.2-Sistema Fe-Al.....	95
IV.3-CEMS.....	98
IV.4-Raios-X.....	106
IV.5-Interdiffusion and Reaction in the Fe-Al Bilayer: III: Phase Characterization of Furnace-annealed Samples (artigo 3).....	109
V-ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS FASES NA BICAMADA DE Fe-Al...	118
V.1-Motivação.....	118
V.2-Interdiffusion, Reaction, and Stability in a Thin Film Iron-Aluminium Bilayered System (artigo 4).....	122
VI-DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	130
APENDICE I-MISTURA POR BOMBARDEAMENTO IONICO NA BICAMADA Fe-Al.....	143
AI.1-Introdução.....	143
AI.2-Resultado de IM para a Bicamada Fe-Al.....	146
BIBLIOGRAFIA.....	155

APRESENTAÇÃO

Filmes finos são estruturas dominantes na tecnologia moderna, aparecendo como elementos importantes desde a conversão de energia em células solares até como contatos e interconexões em circuitos integrados. Um dos critérios essenciais para a utilização de filmes finos nestas aplicações, além de apresentarem as propriedades que se deseja explorar, é que eles mantenham sua integridade estrutural nas condições de fabricação e uso.

Todo elemento de volume num filme fino está próximo a uma superfície ou interface de algum tipo. Esta característica, que pode ser usada como definição de filme fino, faz com que estas estruturas apresentem propriedades físicas diferentes daquelas dos sólidos quando em grandes volumes ("bulk"). Por exemplo: em filmes finos, ao contrário do que ocorre em materiais em "bulk", as forças que atuam sobre as partículas que constituem o filme são fortemente influenciadas pela proximidade das superfícies e interfaces.

Na indústria eletrônica e microeletrônica, filmes finos metálicos são largamente utilizados na fabricação de componentes. Porém, em alguns casos, efeitos de corrosão e formação de óxidos limitam a vida útil destes componentes. Ligas metálicas de filmes finos têm surgido como materiais

alternativos para a solução destes problemas, e vem daí a importância de se entender as transformações metalúrgicas que ocorrem nestas estruturas.

Este trabalho consiste no estudo da interdifusão, reação no estado sólido e estabilidade das fases e compostos intermetálicos obtidos através de tratamento térmico em alto vácuo de bicamadas de Fe-Al.

Quatro técnicas de análise foram utilizadas: Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS, a qual permite a obtenção dos perfis de concentração em função da profundidade dos elementos que compõem a bicamada; medidas de resistência de folha (Sheet Resistivity), R_s , que permite acompanhar as transformações metalúrgicas que ocorrem no sistema em questão; Espectroscopia Mössbauer por Elétrons de Conversão (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy), CEMS, e Difração de Raios-X, utilizadas para obter informação a respeito das fases que se formam a partir da reação na fase sólida entre o Fe e Al.

Existem inúmeras razões para a escolha da bicamada de filmes finos de Fe-Al, dentre as quais destacam-se as seguintes: a) filmes finos de alumínio são muito empregados na produção de componentes eletro-eletrônicos. Em particular, este metal é largamente empregado na fabricação de capacitores de filmes finos.

b) Ligas de Fe são importantes devido ao seu bom comportamento contra irradiação, resistência a altas

temperaturas e resistência à fadiga. Em particular as ligas de Fe-Al podem melhorar a resistência à corrosão, oxidação e abrasão tanto do Fe como do Al [1].

c) O diagrama de fase de equilíbrio do sistema Fe-Al é bastante conhecido. O Fe possui baixa solubilidade sólida no Al e forma muitos compostos intermetálicos. As várias fases e compostos intermetálicos deste sistema foram caracterizadas tanto por difração de raios-X como por espectroscopia Mössbauer, o que torna interessante a comparação dos resultados obtidos a partir da bicamada de filmes finos de Fe-Al com aqueles encontrados na literatura obtidos de amostras em "bulk".

d) A possibilidade de obtenção de fases metaestáveis ou quase-cristalinas, as quais podem apresentar características peculiares quanto às propriedades elétricas, dureza e resistência à corrosão.

O primeiro capítulo compreende uma visão resumida das características intrínsecas de filmes finos tais como formação e crescimento, difusão e formação de fases.

O segundo, terceiro, quarto e quinto capítulos estão baseados em quatro artigos: "Interdiffusion and Reaction in the Fe-Al Bilayer: I : Rutherford Backscattering Analysis of Furnace Annealed Samples", por S.R.Teixeira et al. [2]; "Interdiffusion and Reaction in the Fe-Al Bilayer: II : Sheet Resistivity of Furnace Annealed Samples", por S.R.Teixeira et al. [3]; "Interdiffusion and Reaction in the Fe-Al Bilayer: III : Phase Characterization of Furnace

Annealed Samples", por S.R.Teixeira et al. [4];
"Interdiffusion, Reaction and Stability in a Thin Film Iron-Aluminium Bilayered System", por S.R.Teixeira et al. [5].

No capítulo VI apresentam-se as conclusões finais, mais abrangentes do que as apresentadas nos artigos, incluindo as possíveis respostas a algumas questões que ficaram em aberto.

Os resultados obtidos por tratamento térmico permitiram ainda que se fizesse uma comparação com os resultados obtidos através de mistura por bombardeamento iônico da bicamada Fe-Al, cuja discussão e conclusões são também apresentadas no capítulo VI. Uma visão resumida do processo de mistura por bombardeamento iônico, bem como os resultados mais importantes obtidos por este processo são apresentados no apêndice I.

CAPITULO I

INTERDIFUSÃO E REAÇÃO EM FILMES FINOS

I.1 - Formação de um Filme Fino

Filmes finos podem ser produzidos por uma grande variedade de processos. Em qualquer um deles há duas etapas básicas de formação, a saber, nucleação e crescimento. A evaporação em vácuo, por exemplo, envolve o aquecimento do material a ser depositado como filme fino a uma temperatura tal que sua pressão de vapor atinja valores suficientemente elevados que permitam a chegada de átomos ou moléculas ao substrato numa taxa aceitável. Na superfície do substrato os átomos ou moléculas podem ser desorvidos antes ou depois de se difundirem sobre a superfície. Se os átomos se difundirem e pararem em algum ponto, eles poderão contribuir para a nucleação e crescimento do filme.

Imperfeições na superfície do substrato, tais como pontos emergentes de deslocações, são sitios preferenciais para a nucleação, uma vez que os átomos podem ficar aí aprisionados formando embriões que, na continuidade do processo, se transformarão em núcleos.

I.1a - Nucleação e Crescimento

O primeiro estudo sistemático sobre nucleação e crescimento de filmes finos foi elaborado por Pashley et al.[6]. Observando por microscopia eletrônica a evaporação de Ag e Au sobre MoS_2 , estes autores conseguiram determinar os estágios iniciais da formação dos filmes. A Fig.I.1 mostra uma sequência destas observações para um filme de Au sobre MoS_2 a 673 K. No primeiro estágio, que corresponde ao início da deposição, a nucleação ocorre repentinamente em pontos preferenciais da superfície (Fig.I.1a).

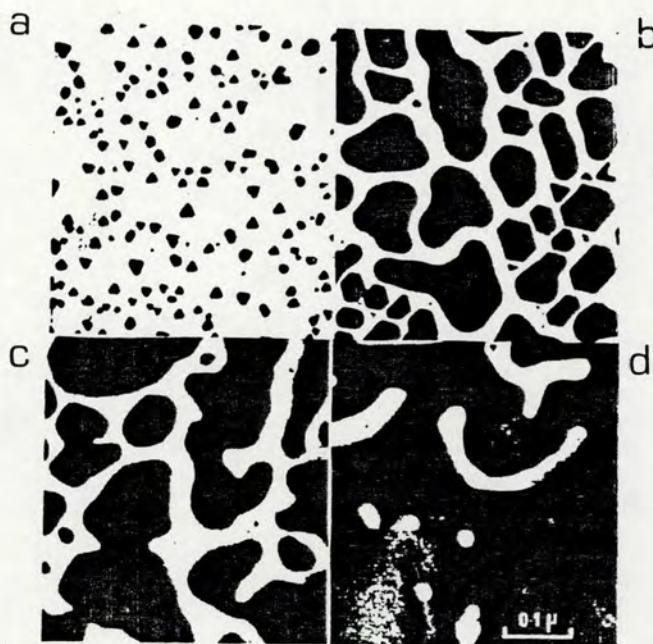


Fig.I.1-Sequência de micrografias ilustrando os vários estágios de crescimento de um filme de Au depositado sobre MoS_2 a 673 K [6].

A nucleação satura rapidamente e a partir daí os núcleos crescem de tamanho, cessando qualquer nova nucleação. No segundo estágio, ocorre crescimento e coalescência destes núcleos de maneira muito rápida e similar à coalescência de

gotas líquidas. Este comportamento líquido é evidenciado pela forma arredondada que tomam os núcleos durante o evento (Fig.I.1b). As ilhas formadas retomam a forma cristalina se num tempo longo não interagirem com as ilhas vizinhas. O terceiro estágio corresponde a formação de canais (Fig.I.1c). A coalescência das ilhas leva a uma estrutura recortada por canais finos e irregulares. Com a continuação da deposição ocorre renucleação nestes canais. Os novos núcleos são incorporados às ilhas levando ao fechamento dos canais, revelando novamente um caracter quase líquido. O quarto e último estágio é a formação de um filme contínuo (Fig.I.1d). Neste estágio muitos canais são eliminados, mas o filme ainda contém pequenos buracos irregulares. Novamente ocorre renucleação e o fechamento destes buracos.

Os estágios iniciais de formação de um filme fino são muito influenciados pelo tipo de substrato, devido ao desajuste natural entre as redes cristalinas do filme e substrato. Este desajuste gera deformações que são acomodadas pelo surgimento de um grande número de defeitos estendidos, (deslocações e contornos de grão) os quais se propagam através do filme. A densidade de deslocações num filme fino pode chegar a 10^{12} cm^{-2} , muitas vezes maior do que a de um monocristal "livre" de defeitos onde este valor é da ordem de 10^4 cm^{-2} .

I.1b - Modos de Crescimento

Existem três modos de crescimento de filmes, os quais são ilustrados na Fig. I.2 abaixo.

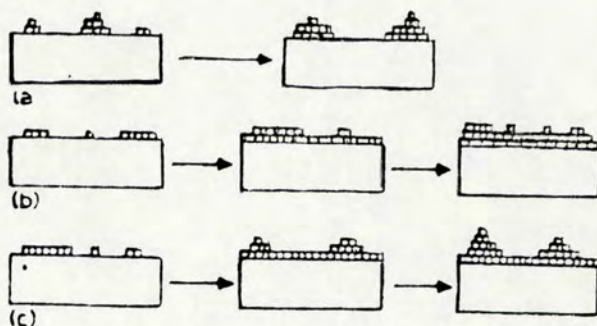


Fig. I.2-Modos de crescimento de um filme fino, a) Ilha, b) Plano, c) Stranski-Krastanov.

O modo de crescimento representado na Fig. I.2a é chamado ilha ou modo de Volmer-Weber. O da Fig. I.2b é o chamado de modo de camada ou de Frank e Van der Merwe e o mostrado na Fig. I.2c é conhecido como modo de Stranski-Krastanov. O modo de crescimento de um filme é determinado pelo modo de nucleação, pela supersaturação [7,8] (definida como a razão entre o número de átomos que chega no substrato e número de átomos reemitidos), pela difusão na superfície do substrato e por efeitos de energia de superfície no substrato [9].

O tratamento teórico mais simples do problema de nucleação consiste em considerar o núcleo no substrato como uma capa esférica tendo um ângulo de contato θ , tal como mostra a Fig. I.3.

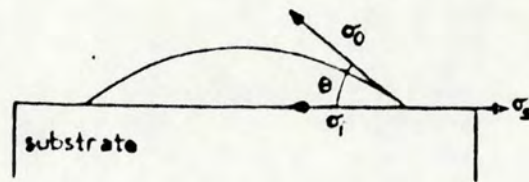


Fig. I.3—Modelo de núcleo de capa esférica.

Na figura os σ 's são forças que satisfazem a equação de Young.

$$\sigma_s = \sigma_i + \sigma_o \cos \theta \quad (I.1)$$

Os subscritos s, i e o referem-se ao substrato, interface substrato-núcleo e interface núcleo-vapor, respectivamente.

Se o ângulo de contato $\theta > 0$ e se $\sigma_s < \sigma_o + \sigma_i$ o crescimento será do tipo ilha. Se θ for igual a zero e a energia de deformação for pequena em relação a energia de superfície do núcleo o crescimento será em planos ou tipo Frank e Van der Merwe. Se, ainda, θ for igual a zero mas a energia de deformação for grande comparada com a energia de superfície o tipo de crescimento será Stranski-Krastanov.

O modo de crescimento possui uma grande influência na formação dos defeitos estruturais que aparecem nos filmes. Os detalhes microestruturais e topológicos de um filme fino de um dado material dependem da cinética de crescimento e,

consequentemente, da temperatura do substrato, da temperatura da fonte emissora, da natureza química, da topografia do substrato e dos gases presentes na evaporação.

I.1c - Microestrutura

O tamanho de um grão no filme cresce com o decréscimo da supersaturação e com o aumento da mobilidade das espécies adsorvidas. Depósitos com grãos grandes e bem definidos são formados a temperaturas do substrato e fonte emissora muito elevadas, o que leva a uma alta mobilidade na superfície. O efeito da energia cinética dos átomos incidentes na determinação do tamanho de grão é mais pronunciado a temperaturas altas do substrato, enquanto que o efeito da temperatura do substrato no tamanho de grão é mais pronunciado para filmes relativamente espessos.

O tamanho de grão pode também ser modificado pelo tratamento térmico durante ou após a deposição (veja Fig. I.4a e b). Quanto maior a temperatura de recozimento tanto maior o tamanho do grão obtido. Deve-se salientar que o crescimento dos grãos obtido por tratamento térmico após a deposição é menor que o obtido pelo mesmo processo durante a deposição, devido a alta energia de ativação necessária para a difusão térmica no primeiro caso quando comparado com a energia de ativação para difusão térmica durante o processo de condensação das espécies no último caso.

Para uma dada combinação material depositado-substrato, e sob um dado conjunto de condições de evaporação, o tamanho de grão do filme cresce quando sua espessura cresce. Entretanto, ao redor de uma certa espessura o crescimento cessa, pois o crescimento coerente não se dá indefinidamente. Assim, novos grãos devem nuclear sobre os antigos. A Fig. I.4 resume qualitativamente alguns aspectos do efeito de vários parâmetros de deposição no tamanho de grão de um filme.

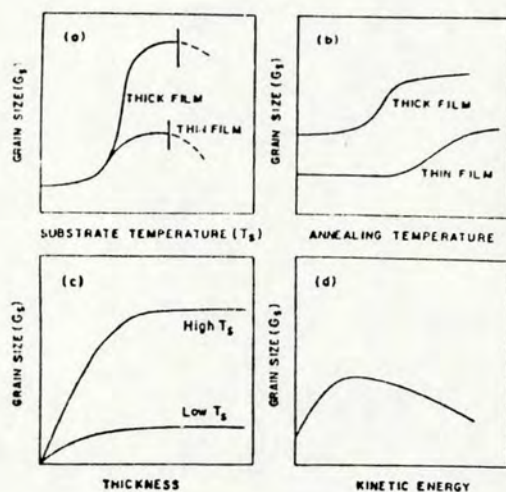


Fig. I.4-Varição do tamanho de grão de um filme em relação a vários parâmetros de deposição.

I.2 - Difusão em filmes finos

A difusão em filmes finos possui características muito especiais. Invariavelmente ocorre a temperaturas mais baixas do que ocorreria em amostras em "bulk", devido à alta densidade de defeitos existentes nestas estruturas, os quais auxiliam a interdifusão e reação, pois constituem-se em

caminhos muito rápidos para o transporte de matéria. Frequentemente a difusão dá-se em distâncias muito pequenas (da ordem de centenas de Angstrons) e sob a influência de gradientes de concentração ou de potencial eletroquímico.

Deve-se considerar a difusão em filmes finos examinando dois parâmetros que descrevem o transporte de massa: a difusividade e a força motriz para este transporte. Para filmes finos estes fatores não só são propriedades do material, como dependem da microestrutura do filme. A dependência destes parâmetros com a microestrutura é que distingue a natureza da cinética das reações em filmes finos daquela de materiais em "bulk". A força motriz vem do gradiente de energia livre total, o qual pode se originar a partir de efeitos térmicos, químicos, elétricos, mecânicos e outros potenciais. Os principais defeitos estruturais são deslocamentos, fronteiras de grãos, superfícies e interfaces. As numerosas combinações dos efeitos de gradientes de potencial e defeitos estruturais tornam complexo o tratamento da difusão em filmes finos. Para simplificar, costuma-se individualizar as situações.

Nossa discussão limitar-se-á a dois tipos de considerações: i) difusão na rede cristalina, isto é, difusão dentro dos grãos; ii) aspectos ditos estruturais da difusão com ênfase na difusão por contornos de grão.

I.2a - Difusão na Rede Cristalina

Tanto os processos de difusão como os métodos experimentais que podem ser utilizados dependem da natureza química e estrutural dos sistemas metálicos envolvidos. Em ligas binárias, por exemplo, o caso mais simples é representado por um sistema tal como Ag-Au onde os metais são completamente miscíveis em todas as proporções. Em tal sistema, com uma interface planar, a concentração versus profundidade teria inicialmente uma descontinuidade na interface como é ilustrado na Fig.I.5a para $t=0$. Depois de decorrido um certo tempo, $t=t'$, com o sistema mantido a uma dada temperatura, seria de se esperar uma variação contínua da concentração. Para um tempo muito grande, $t=\infty$, e com metais em iguais proporções, a concentração seria uniforme, $C=0,5$, como é representado pela linha $t=\infty$, caso os coeficientes de difusão D_A e D_B , para os metais A e B respectivamente, fossem iguais. No entanto, esta é uma situação muito rara e, em geral D_A é diferente de D_B , por esta razão o perfil de concentração contra profundidade toma a forma apresentada na Fig.I.5b, onde quantidades diferentes de matéria difundem-se de um lado e de outro da interface. Existe um deslocamento efetivo da interface original, Fig.I.5b, tornando-a menos definida. Os resultados podem ser expressos em termos de um coeficiente de interdifusão único se os deslocamentos forem medidos em relação a interface de Matano definida como um plano através do qual o fluxo líquido é zero, isto é, os fluxos em direções opostas são iguais.

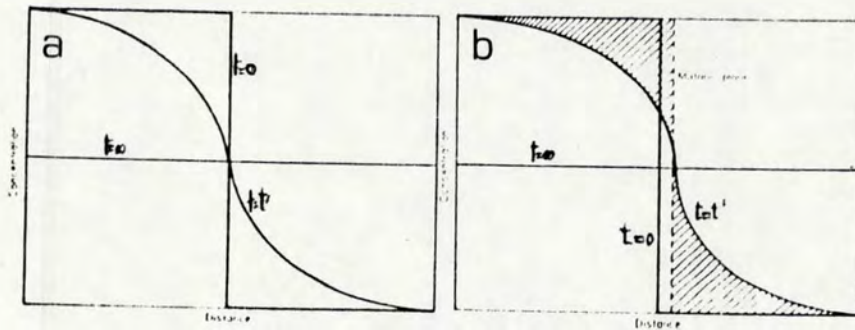


Fig.1.5-Perfis de concentração em função da profundidade de um par metálico para vários tempos, $t=0$, $t=t$ e $t=\infty$. a) quando $D_1=D_2$ e b) quando $D_1 \neq D_2$.

Quando D_A for diferente de D_B e ambos forem dependentes da concentração a equação de Fick deve ser escrita na forma

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) \quad (1.2)$$

Boltzmann [10] mostrou que a solução desta equação é possível se as variáveis independentes y e t forem trocadas por uma variável $\lambda = y/t^{1/2}$. Esta é a base do método de Matano Boltzmann[11]. O coeficiente de interdifusão obtido é então

$$\tilde{D} = N_A D_A + N_B D_B \quad (1.3)$$

onde N_A e N_B são as concentrações atômicas correspondentes. Este caso simples de metais perfeitamente miscíveis é tratado

exaustivamente na literatura [12-16].

Em sistemas parcialmente miscíveis, mesmo quando não há formação de compostos intermetálicos, a solubilidade de cada metal no outro é limitada. Um exemplo típico desta situação é mostrado na Fig. I.6a.

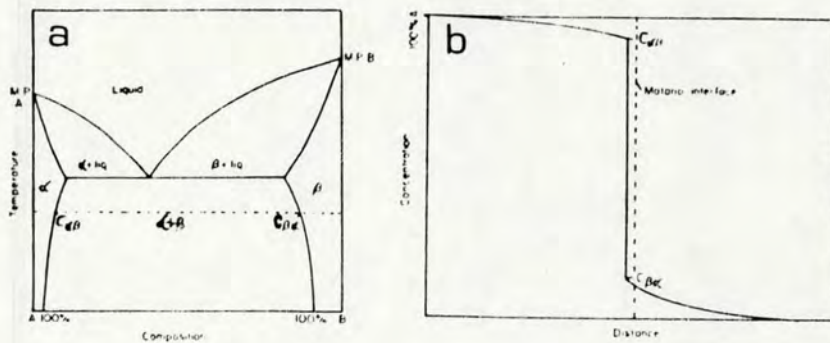


Fig. I.6-a) Diagrama de fase de um sistema eutético simples. b) Perfil de concentração versus profundidade de um par metálico correspondendo ao diagrama de fase da parte a.

Se o sistema é formado com os dois metais puros existirá sempre uma descontinuidade na curva de concentração versus profundidade como mostra a Fig. I.6b. O sistema tenderá para soluções sólidas saturadas correspondendo as duas fases terminais conforme o diagrama de equilíbrio da Fig. I.6a, com uma interface entre as duas soluções sólidas que pode ser deslocada da posição original. Este sistema pode ainda ser tratado pelo método de Matano-Boltzman onde o deslocamento da interface mostra uma dependência parabólica com o tempo, sendo que a direção de movimento dependerá das magnitudes relativas dos coeficientes de difusão nas fases terminais.

O caso mais comum aparece quando dois metais formam um ou mais compostos intermetálicos. A Fig.I.7a ilustra um caso típico onde um único composto intermetálico existe num intervalo de composição limitado junto com soluções sólidas terminais limitadas de cada metal no outro. Se os dois metais interdifundirem-se, uma camada de composto intermetálico formar-se-á na interface e o gráfico da concentração versus profundidade terá a forma da Fig.I.7b, com descontinuidades no gradiente de concentração nas interfaces entre o composto e as fases terminais.

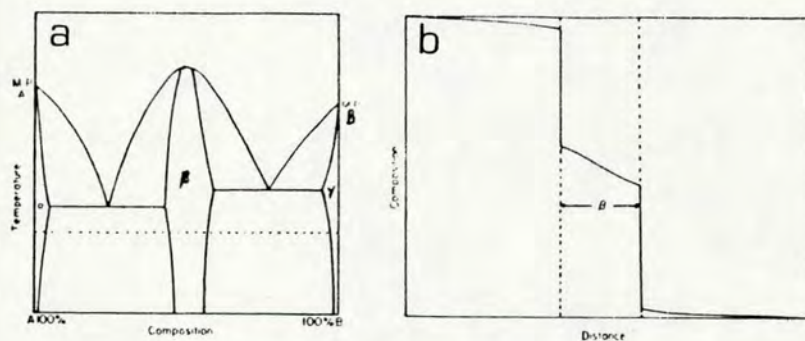


Fig.I.7-a)Diagrama de fase de um sistema com uma fase intermediária e soluções sólidas terminais. b)concentração versus profundidade para o diagrama da parte a.

A largura da camada da fase β pode seguir uma lei parabólica de crescimento em relação ao tempo e, neste caso, uma solução do tipo de Matano-Boltzman é possível mas em geral muito complexa, pois envolve coeficientes de difusão nas fases terminais bem como na fase β .

Se o sistema contém mais do que um composto intermetálico então, de acordo com a presente descrição, cada

composto deve formar uma camada separada na região da interface original e estas camadas devem aparecer em ordem de acordo com a composição do intermetálico, com cada camada obedecendo uma lei parabólica de crescimento.

Para se ter uma descrição completa do processo de difusão é necessário conhecer os coeficientes de difusão D_A e D_B dos elementos A e B e as respectivas energias de ativação, Q_A e Q_B . Estas quantidades geralmente são bem definidas e especificam completamente a cinética de difusão. Cabem aqui duas perguntas: que fatores influenciam estas quantidades e como determiná-las? Imaginemos por exemplo, uma bicamada metálica composta de dois metais monocristalinos A e B em contato a uma dada temperatura T. Em alguns casos, D e Q podem depender da orientação, da energia de superfície, energia química e tensão no filme. A difusão por vacâncias é mais provável de ocorrer em sistemas que formam soluções sólidas substitucionais. Neste caso, o movimento aleatório de um grande número de vacâncias dentro da rede hospedeira causará relocação abundante de átomos levando à diminuição dos gradientes de concentração iniciais na região da interface. A difusão por intersticiais, que pode ser descrita pelas mesmas equações usadas na descrição da difusão por vacâncias, pode ocorrer em alguns casos, mas é relativamente rara.

A difusividade pela rede cristalina de A em B, D_A , pode ser obtida em função dos fatores que governam a

probabilidade de ocorrência de saltos atômicos responsáveis pelo fluxo líquido de vacâncias na direção normal à interface. No caso especial de autodifusão (A e B idênticos) temos

$$D = \alpha R \Lambda^2 \Gamma n_v \quad (I.4)$$

onde α é proporcional a probabilidade de saltos atômicos na direção y na rede hospedeira, R é um fator de correlação (0.8 para autodifusão em redes bcc e fcc), Λ é a separação entre planos atômicos na direção y , Γ é a frequência de saltos e n_v é a fração de sítios vacantes. A frequência de saltos é dada por

$$\Gamma = \nu \exp(-E^*/kT) \quad (I.5)$$

onde ν é a frequência de vibração dos átomos na rede e E^* é a energia de ativação para o movimento de uma vacância. A fração n_v de sítios vacantes em equilíbrio a temperatura T é dada por

$$n_v = \exp(S_{fv}/k) \exp(-E_{fv}/kT) \quad (I.6)$$

onde S_{fv} é o aumento de entropia pela formação de uma nova vacância e E_{fv} é a energia necessária para criar uma vacância no monocristal. A substituição das eqs. I.4 e I.6 na eq. I.5 permite expressar a difusividade na forma de Arrhenius

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (1.7)$$

onde $D_0 = \alpha \nu R \Lambda^2 \exp(S_{fv}/k)$ e Q , a energia de ativação para o processo, é $Q = E_{fv} + E^*$.

Evidentemente, as quantidades α , R e Λ podem ser dependentes da geometria da rede hospedeira, e o valor de D_0 pode ser dependente da orientação do monocristal relativa a direção de difusão, como em metais com estrutura hcp [16]. Em redes fcc e bcc, D_0 para autodifusão, não é dependente da orientação.

Os valores de Q e D_0 podem ser alterados por tensões intrínsecas no filme, por efeitos de energia de superfície na interface, ou ainda, por grandes mudanças no potencial químico devido à formação de ligas. Efeitos de tensão geralmente são pequenos para difusão na rede, ao contrário do que acontece para difusão por contorno de grão que ocorre muitas vezes em filmes policristalinos [17]. Pode acontecer que a difusão por contornos de grão, a formação de novas fases e mudanças na morfologia do filme obscureçam os efeitos de difusão na rede cristalina.

1.2b - Difusão por Contornos de Grão

Como vimos anteriormente o coeficiente de difusão em função da temperatura é descrito pela equação de Arrhenius, eq.1.7. Em materiais reais, superfícies, contornos de grão e deslocações sempre estão presentes e são conhecidos

como caminhos rápidos para difusão, a qual é ordens de magnitude mais rápida ao longo destes caminhos do que na rede.

Gupta e Ho [18], discutem a difusão ao longo dos vários caminhos, correlacionando as energias de ativação com a temperatura de fusão do material. Como consequência a razão T/T_f , onde T é a temperatura do material em Kelvin e T_f a temperatura de fusão, é uma medida conveniente para discussão dos parâmetros de difusão ao longo dos vários caminhos possíveis em metais policristalinos e em ligas de filmes finos. Foi estabelecida empiricamente por estes autores uma hierarquia das taxas de difusão ao longo destes caminhos, sendo o mais rápido ao longo de superfícies e o mais lento através da rede cristalina. As energias de ativação para difusão na superfície, contorno de grãos, deslocações e rede são dados respectivamente por $13T_f$, $17T_f$, $25T_f$ e $34T_f$ e os correspondentes fatores pré-exponenciais são $0,014$, $0,3$, $0,5$ e $2,1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [18]. Assim, em filmes finos, onde a concentração destes defeitos é alta, os processos de difusão são dominados por deslocações e outros defeitos estendidos.

Harrison [19] divide o transporte de matéria ao longo de fronteiras de grãos e deslocações em três regimes cinéticos diferentes os quais são influenciados de maneiras diferentes pela difusão na rede (Fig. I.8).

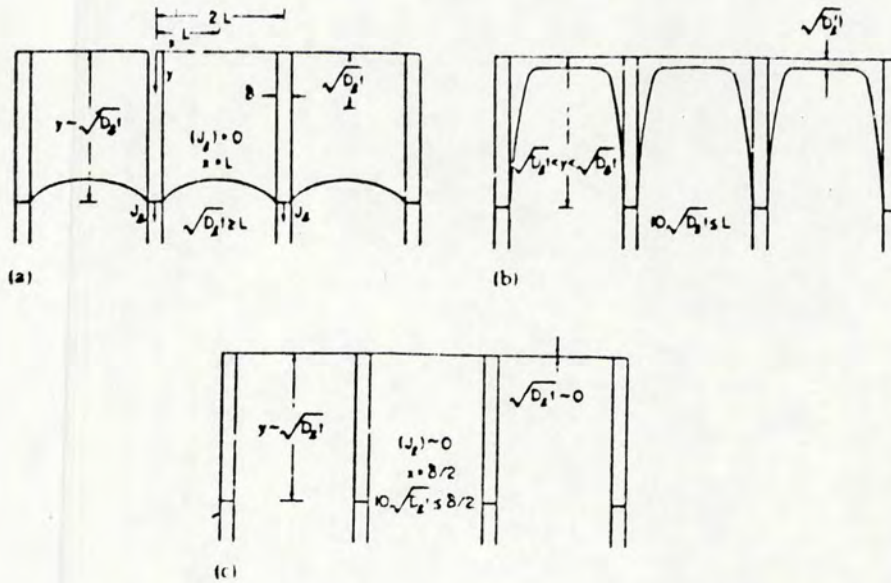


Fig. I.8-Representação esquemática da cinética de difusão do tipo A, B e C em filmes finos policristalinos. As linhas verticais indicam os contornos de grão. As curvas indicam a concentração de difusor dentro dos grãos. A fonte de difusor coincide com a linha horizontal do topo.

A Fig. I.8a representa esquematicamente a cinética do tipo A a qual envolve difusão na rede juntamente com difusão por contorno de grão e mistura através dos grãos. Na cinética do tipo B, Fig. I.8b, cada fronteira é considerada isolada e a difusão através dos grãos, isto é, difusão na rede é considerada muito pequena. Na cinética do tipo C mostrada na Fig. I.8c, a difusão na rede é considerada essencialmente nula, assim que o transporte de massa limita-se somente às fronteiras de grão.

Medidas de difusão em materiais policristalinos em "bulk" invariavelmente envolvem processos cinéticos do tipo

B, pois em geral os grãos não são suficientemente pequenos para manter, por exemplo, regimes do tipo A [18].

A Fig. I.9 mostra os três regimes possíveis para difusão em filmes finos com relação ao tamanho de grão L (μm), o tempo (s), os coeficientes de difusão (cm^2s^{-1}) na rede e em contorno de grão, e a razão T/T_f . Os valores para difusão na rede cristalina foram computados pela expressão $D_1 = 0,5 \exp(-34T_f/RT) \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ a qual é válida para muitos metais e ligas [18]. Para a difusividade por contornos de grão $D_b = 0,3 \exp(-17T_f/RT) \text{cm}^2\text{s}^{-1}$. A dependência com a temperatura dos dois processos é mostrada pela linha à esquerda, indicada por T/T_f , calculada para um tempo de recozimento de 1s. A região à esquerda desta linha não possui nenhum significado físico. O aumento da difusão com tempo é mostrado pelas três linhas paralelas para períodos de uma hora, um dia e um mês. O parâmetro adimensional $\beta = \delta D_b / 2D_1 (D_1 t)^{1/2}$ é uma medida conveniente da difusão por contorno de grão e cinética do tipo B [20]. O parâmetro δ corresponde à largura do contorno de grão usualmente tomado entre 0,4 e 0,5 nm. Para amostras semi-infinitas β é maior que a unidade. Os vários valores de β são mostrados como linhas paralelas 1, 10 e 100.

temperaturas abaixo de $0,35 T_f$ [18].

O problema a ser considerado é o de se obter coeficientes de difusão por caminhos de alta difusividade. Fisher [21] sugeriu o seguinte modelo: o contorno de grão é considerado como uma fina camada de um material de alta difusividade entre dois grãos os quais são constituídos de um material de baixa difusividade. Para se ter uma visão pictórica deste modelo uma seção de um contorno de grão com os eixos de coordenadas utilizados é desenhada esquematicamente na Fig. I.10.

Uma camada de traçador radioativo é aplicada na superfície livre, isto é, no plano $y=0$, e o problema é determinar a concentração $C(x,y,t)$ depois que uma certa difusão tenha ocorrido. Deve-se considerar que não existe gradiente de concentração através do contorno de grão e que a concentração varia continuamente entre o contorno de grão e o grão propriamente dito conforme mostra a Fig. I.10.

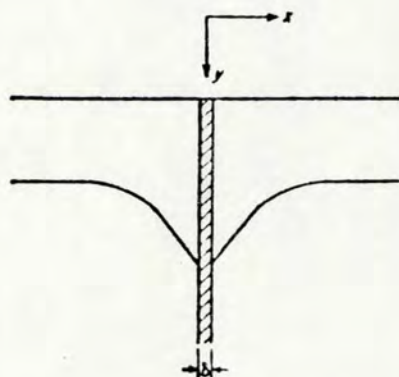


Fig. I.10-Eixos coordenados e linhas de mesma concentração usados no modelo de Fisher para a difusão por contornos de grão.

Fisher obteve duas equações diferenciais para a variação temporal da concentração de traçadores: uma para a região do contorno de grão

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{2 D_1}{\delta} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.8)$$

e outra para a região interna do grão

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \nabla^2 C \quad (1.9)$$

onde δ , D_b e D_1 são respectivamente a largura do contorno de grão, a difusividade no contorno de grão e a difusividade na rede. As condições de contorno utilizadas são as seguintes:

$$C = C_0 \text{ para } y=0 \text{ e } t \gg 0$$

$$C = 0 \text{ para } y > 0 \text{ e } t = 0$$

O problema agora é encontrar soluções que satisfaçam as duas equações simultaneamente nas duas regiões, e que sejam contínuas através da fronteira de grão.

Existem três soluções para o problema. Uma devida a Fisher [21], outra devida a Whipple [22] e outra devida a Levine e MacCallum [23]. A solução aproximada de Fisher é a mais simples e pode ser resumida como segue: Supondo que $D_b \gg D_1$, a concentração dentro do contorno de grão, $C_b(y,t)$,

após grande crescimento nos estágios iniciais da difusão, atinge rapidamente um valor estacionário. Assim, Fisher impôs que $C_b(y,t)$ permaneceria com um valor constante durante todo o tempo de recozimento, e que o fluxo de soluto para dentro dos grãos fosse normal ao contorno do grão. Fisher dividiu o sistema numa série de pequenas fatias de espessura dy normais ao eixo y e separadas por membranas impermeáveis. No tempo $t=0$, alguma concentração $C_b(y)$ é imposta para cada fatia e mantida constante durante o recozimento. A concentração em cada fatia é dada pela equação

$$C(x,y,t) = C_b(y) \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \right) \right] \quad (I.10)$$

A solução obtida para as eqs. I.8 e I.9 é dada por

$$C(x,y,t) = C_0 \exp \left[\frac{-y\sqrt{2}}{(\pi D_e t)^{1/2} (\delta D_b/D_e)^{1/4}} \right] \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \right) \right] \quad (I.11)$$

onde o termo na exponencial representa a variação na concentração em função da profundidade de penetração no contorno de grão, direção y , e a função erro complementar representa a penetração do soluto no grão (difusão na rede cristalina-ver Fig. I.10 acima). Um gráfico de $\ln C$ versus y , distância de penetração, resultará numa reta cuja inclinação será dada por $-(2)^{1/2}/(\pi D_1 t)^{1/2} (\delta D_b/D_1)^{1/4}$. É importante salientar que esta solução só é válida para distâncias tais que a maioria dos difusores que estiverem presentes no grão tenham penetrado a partir da fronteira de grão ao invés de difundirem-se na matriz paralelamente a fronteira.

Experimentalmente esta condição pode ser observada se a razão D_b/D_1 for suficientemente grande (≥ 100) [22]. A razão física para isto é que, como o contorno de grão é muito estreito, o fluxo de material ao longo do contorno não é suficiente para manter um gradiente de concentração de difusores entre o contorno de grão e o grão propriamente dito. Portanto, o modelo de Fisher fornece uma maneira simples de tratar o problema de difusão por contornos de grão. De fato o método é aplicável para cinética de difusão do tipo B.

A análise matemática do problema muitas vezes difere dos resultados obtidos por Fisher. De fato, as soluções analíticas devidas a Whipple [22] e Suzuoka [24], usam aproximações diferentes para o mesmo modelo físico, (ver Le Claire [25]). Um fator importante a considerar é a relação entre a espessura d do filme e o comprimento de difusão por contornos de grão. Se $d \gg 2(D_b t)^{1/2}$ a fonte de difusor pode ser considerada infinita. As soluções analíticas para este caso são simples e, de acordo com Le Claire, o produto da largura da fronteira do grão, δ , e sua difusividade, D_b , pode ser expresso por

$$K\delta D_b = \left(\frac{\partial \ln \bar{C}_2}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/3} \left(\frac{4De}{t} \right)^{1/2} \left(\frac{\partial \ln \bar{C}_2}{\partial [(\eta K\beta)^{1/2}]^{6/5}} \right) \quad (1.12)$$

onde K é um fator de segregação do difusor [26] (que leva em conta efeitos de impurezas) C_2 é a concentração do difusor fora da fronteira de grão, $\eta = y/(D_1 t)^{1/2}$, y é a distancia de penetração ao longo da fronteira de grão e

$\beta = (D_b/D_1 - 1) \delta / 2(D_1 t)^{1/2}$. O terceiro fator é muito insensível a variações de $(\eta K \beta)^{1/2}$ conforme foi mostrado por Levine e MacCallum [23]. Para $K \beta t \gg 10$ este termo assume um valor constante igual a 0,78 (ver [23,24]). Assim a eq. I.12 pode ser simplificada para

$$\delta D_b = 0,66 \left(\frac{\partial \ln \bar{C}_2}{\partial y^{1/5}} \right) \left(\frac{4D_1'}{t} \right)^{1/2} \quad (I.13)$$

Esta equação tem sido muito utilizada em experimentos de difusão quando se usam traçadores e técnicas de decapagem, bem como espectroscopia Auger. Para difusão em filmes com fonte de difusor de espessura finita, as soluções analíticas tornam-se muito complexas [27], e neste caso não é mais possível usar expressões únicas para o cálculo do produto δD_b .

Experimentos de difusão geralmente empregam técnicas de seccionamento da amostra para a obtenção dos perfis de concentração contra profundidade. No caso de Filmes Finos é necessário a remoção de camadas de dezenas de Angstroms, e para isto tem-se empregado técnicas de "sputtering", isto é, decapagem com feixe iônico. Estas técnicas estão normalmente associadas ao uso de traçadores radioativos, usados geralmente para medidas de autodifusão. Outras técnicas tais como, "Auger Electron Spectroscopy" (AES), Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X, "Secondary Ion Mass Spectroscopy" (SIMS), e "Rutherford Backscattering Spectroscopy" (RBS), são usadas também como ferramentas de

análise. Todo o problema reside em medir a concentração dos difusores em função da profundidade para diversos tempos de experimentação.

Como exemplo do que discutimos acima mostramos na Fig. I.11 os perfis de penetração de traçadores de Au em Au policristalino [28], filmes de Au epitaxiais sobre MgO (001) [29] e filmes de Au policristalinos sobre SiO₂ [30].

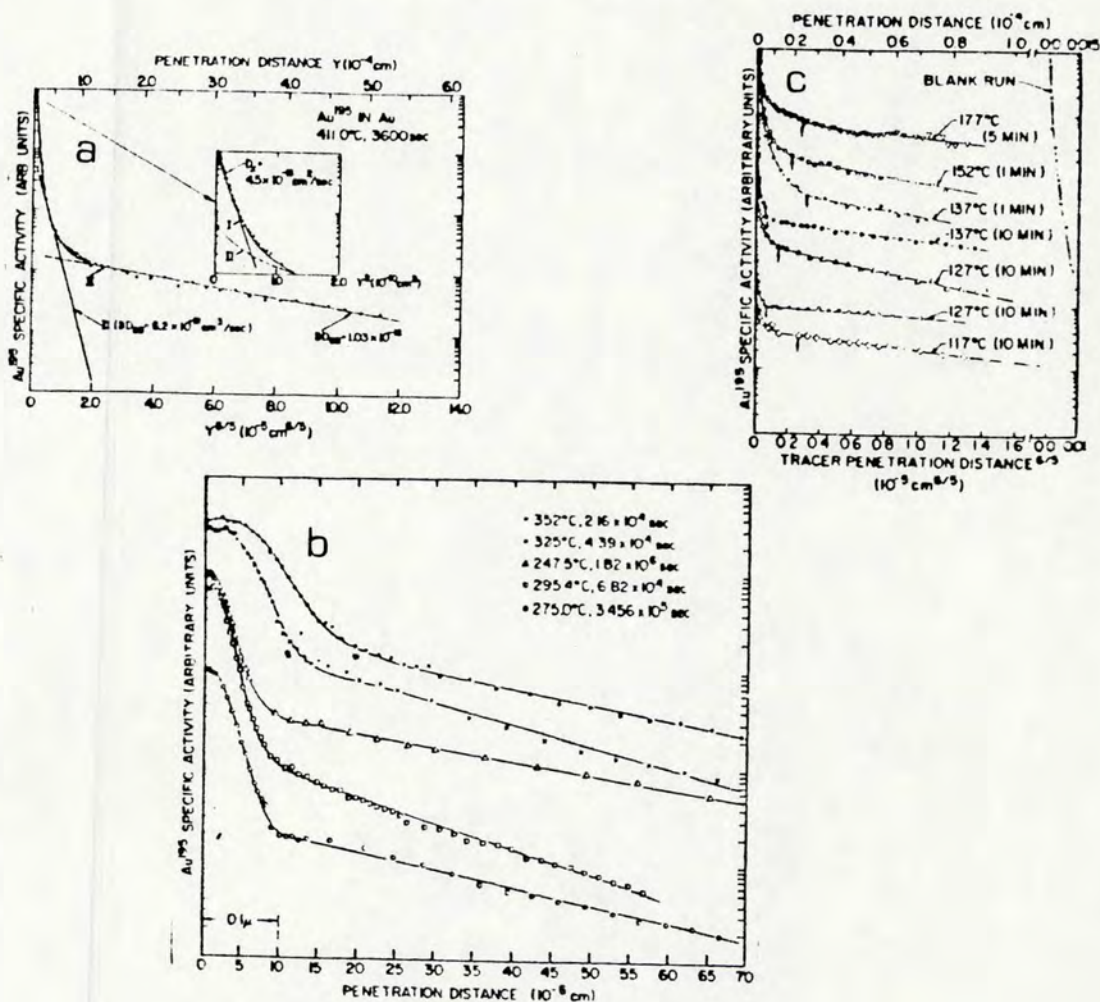


Fig. I.11-Perfis de penetração de traçadores de ¹⁹⁵Au em: a) Au em "bulk" policristalino, b) Au epitaxial crescido sobre substrato de MgO (note a transição da difusão através da rede cristalina para difusão através de deslocações), c) Filmes de Au policristalino sobre quartzo fundido com uma fina camada adesiva de Mo [28-30].

Geralmente uma amostra em "bulk", Fig.I.11a, contém subgrãos com contorno de baixo ângulo dentro dos grãos. Consequentemente os perfis de concentração dos traçadores estarão relacionados à difusão na rede, ao longo de subgrãos e ao longo de grãos como mostram as regiões I, II e III na Fig.I.11a. Note-se que nos casos mostrados na figura, a curva de concentração versus a potência $6/5$ da distância de penetração, $y^{6/5}$, é uma reta, conforme as soluções de Whipple e Suzuoca [22,24]. Os perfis de penetração dos traçadores podem ser decompostos em três segmentos pelo ajuste de curvas usando as potências 2, $6/5$ e $6/5$ para cada região. A escolha das potências é motivada pelo comportamento Gaussiano da difusão do traçador na rede e pelo comportamento do tipo Whipple-Suzuoca nos caminhos de alta difusividade [31,32]. Assim, os perfis de traçadores de ^{195}Au em amostras de Au policristalino em "bulk" podem ser descritos pela equação

$$C = p \exp(-Py^2) + m \exp(-My^{6/5}) + n \exp(-Ny^{6/5}) \quad (\text{I.14})$$

onde C é a atividade específica dos traçadores na distância de penetração Y, p, m, n, P, M e N são coeficientes dos termos exponenciais nas respectivas potências de Y. O coeficiente P se relaciona a difusividade na rede do Au, D_1 ($P=1/4 D_1 t$) e M ou N levam aos coeficientes de difusão por contornos de grão ou por subgrãos, respectivamente, de acordo com a solução de Whipple-Suzuoca para a eq.I.13. Nesta equação o subscrito 2 refere-se aos coeficientes de difusão por subgrão ou por contornos de grão. A Fig.I.11b mostra os

perfis dos traçadores em filmes de Au epitaxial (001) depositados sobre MgO. Estes filmes não contêm contornos de grão de alto ângulo mas possuem uma alta densidade de deslocações, da ordem de 10^{10} a 10^{11} deslocações por cm^2 , e os perfis de difusão aparecem como linhas retas. Em filmes de Au policristalino com grãos de alto ângulo e muito pequenos, Fig.I.11c, a contribuição devido a subgrãos não existe, de modo que o perfil de traçadores mostra difusão somente pelos contornos de grão. Desde que a difusão por contornos de grão só é possível nestes filmes a baixas temperaturas, menores que 540 K, a cinética de difusão só pode ser do tipo C. Quando o comprimento de difusão $2(D_1 t)^{1/2}$ na rede é comparável ou maior que a distância L, o espaçamento intergranular, os átomos difusores na rede e nos contornos de grão formam uma frente planar. Neste caso temos cinética de difusão do tipo A. A condição para o desenvolvimento da cinética do tipo A ocorre quando a razão entre o espaçamento intergranular e o comprimento de difusão na rede não excede a 0,1, isto é, $L/(D_1 t)^{1/2} = 0,1$.

Outro exemplo é mostrado na Fig.I.12 para a interdifusão de Pd e Au a 523 K [33]. Note-se que a 40 nm da interface um perfil de concentração do tipo função erro complementar predomina. A aparente linearidade desta parte é devida ao fato que $\ln(\text{erfc } C(y))$ é quase linear com $y^{6/5}$. A presença da difusão por contorno de grão é mostrada pela região linear após 40 nm. A linearidade destas curvas não deve ser tomada como uma demonstração da validade da lei de

potência $6/5$, uma vez que um gráfico $\ln C$ contra y resultará também numa reta.

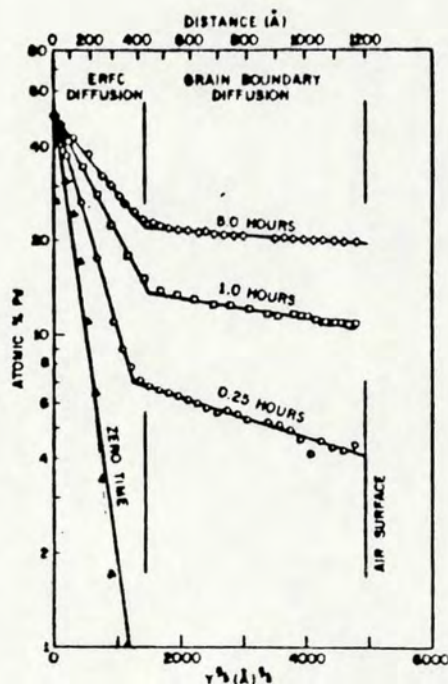


Fig. I.12-Gráficos de Whipple dos perfis de Pd em Au a 523 K [33].

Todos os tipos de difusão por caminhos rápidos podem ocorrer em filmes finos se as condições forem apropriadas. Devido às pequenas distâncias de difusão envolvidas e as baixas temperaturas empregadas as cinéticas do tipo B e C são as mais comuns. Uma condição essencial para se conseguir a cinética do tipo A é que o espaçamento entre os caminhos rápidos deve ser pequeno quando comparado com a espessura do filme. Esta condição é mais provável em filmes de espessura moderada contendo usualmente altas densidades de contornos de grãos e deslocamentos.

I.2c - Interpretação dos Perfis de Difusão

A difusividade a baixas temperaturas entre filmes policristalinos não pode ser descrita em termos de um único mecanismo de difusão. Então, como devemos interpretar os perfis de difusão em filmes finos policristalinos para entendermos os mecanismos de difusão?

Para evidenciar este ponto vamos usar novamente o caso do Pd-Au. Este estudo foi realizado por Hall et al.[33] usando Retroespalhamento Rutherford de partículas alfa e Espectroscopia Auger em bicamadas de Pd-Au. Os resultados obtidos são mostrados na Fig.I.13. Os perfis indicam níveis de concentração de Pd em Au de 5 a 20 at.% (veja os platôs da figura). Usando argumentos puramente geométricos, estes autores concluíram que somente alguns at.% poderiam se alojar nas fronteiras de grão do Au. Assim, a alta concentração de Pd depois de algumas horas de recozimento a 448 K deveria ser proveniente de difusão para dentro dos grãos de Au. Ocorre que a difusividade do Pd no Au a 448 K é $5 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a qual não pode explicar a grande difusão para dentro dos grãos. Parece claro, no exemplo acima, que a difusão em filmes policristalinos envolve mais que um mecanismo de difusão e que os defeitos estendidos existentes nestas estruturas devem dominar a difusividade juntamente com contornos de grãos.

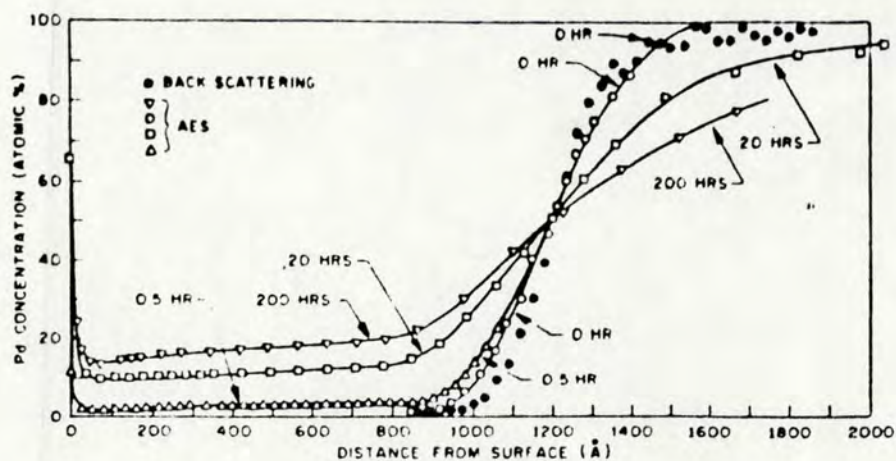


Fig.1.13-Perfis de concentração de Pd em bicamadas de filmes finos policristalinos de Pd-Au [33].

Segundo Baglin e Foate [34] a única maneira de se entender os mecanismos de difusão em filmes finos policristalinos é admitir que o transporte de massa no interior dos grãos é auxiliado pela presença de grandes concentrações de vacâncias (fora do equilíbrio, 10^6 vezes maior que em "bulk") e deslocamentos, ou pelo movimento de contornos de grãos. O ponto de partida é o modelo de Whipple [22], que considera dois coeficientes de difusão distintos, um por contorno de grãos, D_b , e outro através da rede cristalina, D_1 . A forma dos perfis de difusão dependerá das magnitudes relativas de D_b e D_1 e da densidade de contornos de grão. O problema reduz-se então a uma difusão na rede, isto é, no interior dos grãos, e outra através dos contornos de grão os quais são constantemente alimentados por soluto. Portanto D_1 , a difusividade na rede no modelo de Whipple, deve ser trocada por uma difusividade auxiliada por defeitos

D_1' . No limite em que $D_b \gg D_1$, a concentração total é escrita como $C=C_1+C_2$, onde C_1 é devido a difusão perpendicular a interface

$$C_1 = C_0 \operatorname{erfc} (y/2(D_1't)^{1/2}) \quad (I.15)$$

e C_2 é devido a difusão lateral nos contronos de grão

$$C_2 = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x-d}{2(D_1't)^{1/2}} \right) \operatorname{erfc} (y/2(D_2't)^{1/2}) \quad (I.16)$$

sendo C_0 , a composição em $Y=0$ (independente do tempo) e d a espessura do filme. Para simplificar o problema, Baglin e Foate fizeram a suposição de que os tamanhos de grãos são uniformes, $L \times L$, no plano do filme, desta maneira a concentração média em um dado plano é dada por

$$\bar{C} = \frac{2}{L} \int_0^{L/2} C_1 dx + \frac{4}{L} \int_0^{L/2} C_2 dx \quad (I.17)$$

supondo $L \gg 4(D_1't)^{1/2}$, a integração resulta em

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{8(D_1't)^{1/2}}{L\pi^{1/2}} + \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{2(D_1't)^{1/2}} \right) \left\{ 1 - \frac{8(D_1't)^{1/2}}{L\pi^{1/2}} \right\} \quad (I.18)$$

O primeiro termo descreve um platô cuja taxa de crescimento segue uma dependência com $t^{1/2}$, a qual deve decrescer quando a difusão é de grande extensão, isto é, a difusão pára quando os gradientes de concentração são nulos como é ilustrado na Fig. I.14a para o caso do Pd-Au estudado na referência [33].

Os valores de D_1 extraídos da Fig.I.14a são mostrados na Fig.I.14b (indicada como "plateau rise").

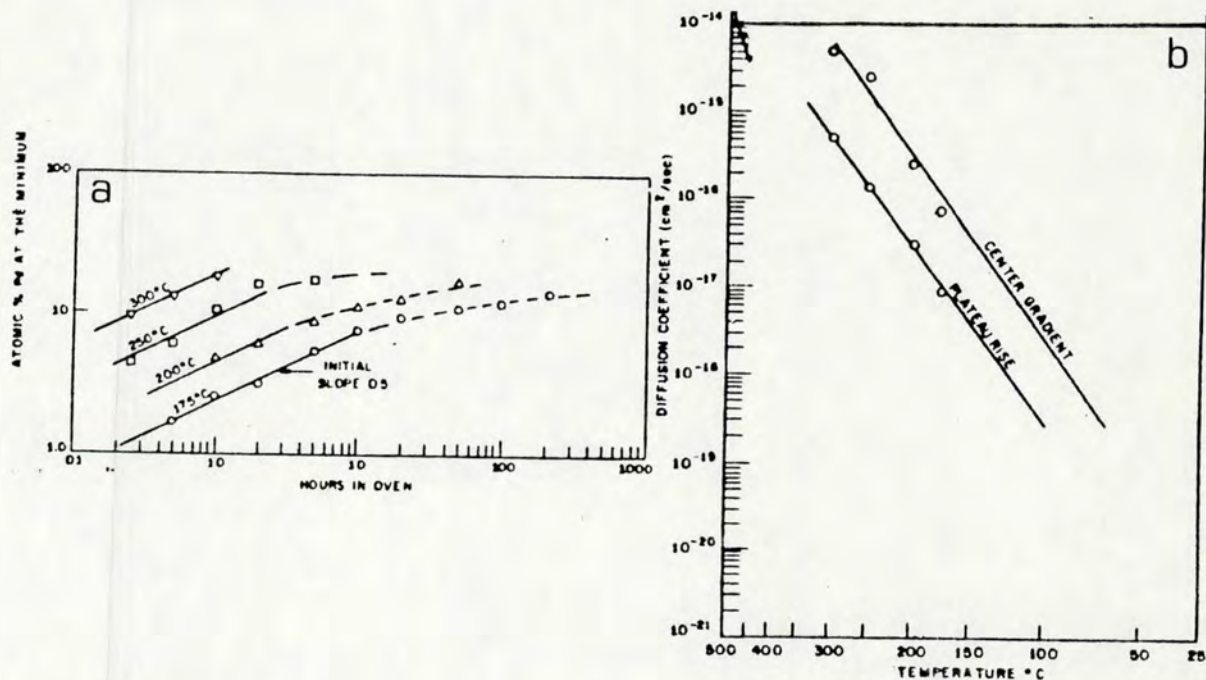


Fig.I.14-a)Perfis de concentração de Pd em Au em função do tempo de recozimento para várias temperaturas. b)Gráfico de Arrhenius para os coeficientes de difusão, D_1 , extraídos das medidas apresentadas em a, métodos chamados Plateau Rise e "Center Gradient" [33].

O segundo termo da eq.I.18 é apreciável somente próximo a interface e dele pode-se calcular D_1 cujos valores para o caso da difusão no Pd-Au [33] são mostrados também na Fig.I.14b. Hall et al. chamam este método de calcular D_1 de "Center Gradient Method".

1.3 - Formação de Fases

Filmes finos são frequentemente produzidos sob condições de não equilíbrio e a temperaturas relativamente baixas, de modo que o processo de deposição pode dar origem a estruturas fora do equilíbrio ou em equilíbrio metaestável. Estas estruturas também podem ocorrer em reações na fase sólida. Em muitos casos certas fases previstas pelo diagrama de equilíbrio simplesmente não aparecem ou, aparecem e desaparecem durante uma dada reação. Estes fenômenos podem afetar os processos de difusão e sugerem uma questão interessante. Como ocorrem a mistura e reação em filmes finos?

Mesmo havendo difusão por contornos de grão só haverá mistura de componentes se os contornos de grão não forem estacionários. A miscibilidade só é possível, se ao mesmo tempo existirem difusão por contornos de grão e difusão para dentro dos grãos, o que implica em migração destes contornos. Este mecanismo é apontado como um dos responsáveis pela homogeneização em bicamadas metálicas de filmes finos [35-37].

Parece evidente que a difusividade auxiliada por defeitos, D_1' , possui um papel importante na formação de fases em bicamadas de filmes finos. A difusão para dentro dos grãos é auxiliada por uma alta concentração de vacâncias ou defeitos estendidos, entretanto, estimativas simples indicam que somente densidades de deslocações ou vacâncias

não muito realistas, poderiam explicar os perfis de difusão obtidos no exemplo referido acima [33]. Uma possível interpretação para esta interdifusão rápida inicial é a de que ocorre crescimento de grão durante o recozimento, drenando assim soluto dos contornos de grão para a rede cristalina.

É possível que a nucleação e desenvolvimento de novos grãos ou crescimento dos já existentes, ajudem a penetração de átomos de um filme no outro. De fato, no caso de filmes policristalinos de Cr e Cu que possuem menos que 0.1 % de solubilidade mútua e não formam fases, foi observado mistura em toda extensão depois de um tratamento de 823 a 1023 K aparentemente como resultado do crescimento de novos grãos [38]. Estes filmes podem ter se interdifundido inicialmente por difusão nos contornos de grão, a qual supriu o crescimento de novos grãos que nuclearam nas regiões de defeitos estendidos dentro do filme hospedeiro. O mecanismo desta migração, entretanto, ainda não está bem estabelecido.

A formação de compostos envolve a migração dos átomos relevantes até as posições de interface convenientes (contornos de grão, por exemplo) e a captura e ligação destes átomos na rede da nova fase composta. Se o processo é limitado pela reação a quantidade da nova fase depende linearmente do tempo. Por outro lado, se o crescimento é determinado pela rapidez com que os átomos se difundem para as interfaces a formação do composto é dita controlada por difusão e a nova fase cresce com uma dependência parabólica

com o tempo.

Quando uma bicamada metálica é preparada a partir de materiais puros espera-se geralmente que todas as fases intermediárias que aparecem no diagrama de equilíbrio dos dois metais apareçam em ordem através da zona de difusão. Entretanto, como já foi dito, algumas destas fases podem não se formar, ou simplesmente formarem-se em camadas tão finas que não podem ser detectadas. Uma fase pode depender da pré-existência de outra. A formação de uma fase nova pode desbalancear os fluxos atômicos na zona de difusão e causar o desaparecimento de uma fase existente. As fases que podem estar presentes dependem das condições da amostra em questão. Se a amostra consiste inicialmente de materiais puros nos extremos da zona de difusão, uma eventual depleção de material pode ocorrer, e o intervalo total de concentração para formação de algumas fases será reduzido, alterando as magnitudes dos fluxos atômicos. Isto explica porque certas fases podem aparecer ou desaparecer na de difusão.

Farrel, Gilmer e Suenaga [39] mostraram que a formação de uma fase durante o crescimento de uma interface, altera significativamente as condições de difusão do modelo de Whipple [22]. Na formação de um composto, um grande fluxo atômico deve ser liberado para o crescimento da interface. Na maioria dos casos uma perda desprezível de soluto pode ocorrer no contorno de grão. Nesta situação um regime estacionário é estabelecido no qual a concentração dentro do

contorno de grão é quase constante, e o crescimento do composto segue uma dependência com $t^{1/2}$, como seria para difusão em "bulk". Em certos casos, entretanto, a cinética das reações locais nas fronteiras da fase são lentas para manter o equilíbrio. Assim a taxa de migração da interface fica limitada pela reação, e o crescimento do composto deve depender linearmente de t .

Deve-se salientar que qualquer que seja a cinética de crescimento e as concentrações relativas, a formação de compostos requer, obviamente, que certas condições termodinâmicas sejam satisfeitas. A primeira abordagem do problema de formação de compostos em ligas binárias incluindo conceitos termodinâmicos foi proposta por Miedema [40-44]. Partindo da relação termodinâmica $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ onde ΔG é a energia livre de Gibbs, ΔH a entalpia de formação, T a temperatura do sistema e ΔS a entropia de formação, o modelo tenta atribuir um valor ou pelo menos um sinal para a variação da entalpia de formação ΔH_{form} de um composto numa dada liga já que ΔS para sistemas sólidos é desprezível. Assim, para uma reação espontânea $\Delta G < 0$ e $\Delta H < 0$. Se a reação não for espontânea $\Delta G > 0$ e $\Delta H > 0$. Todo problema resume-se em determinar ΔH_{form} . Miedema propôs que a equação para a entalpia de formação de ligas de dois metais de transição poderia ser escrita como

$$\Delta H \propto -Pe (\Delta\Phi)^2 + Q(\Delta n)^2 \quad (1.19)$$

onde $\Delta\Phi$ pode ser aproximada pela diferença das funções trabalho para os dois metais e Δn é a diferença de densidade eletrônica na interface da célula atômica (que está intimamente relacionada com a compressibilidade do metal) e é a carga do elétron, P e Q são constantes.

A Fig. I.15a mostra um gráfico de $\Delta\Phi$ x Δn para cada par de metal. Cada ponto representa um par de metal e os sinais -, + representam valores negativos e positivos de ΔH respectivamente.

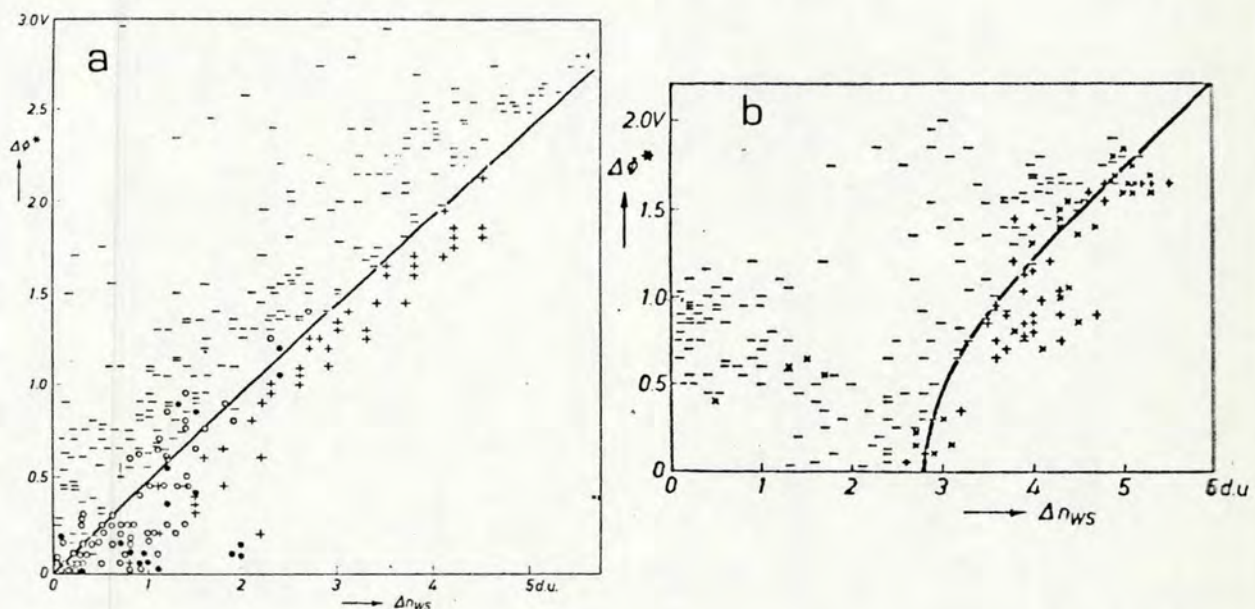


Fig. I.15-a) Sinal do calor de formação H_{form} para ligas de dois metais de transição graficados em função de diferença nas funções trabalho para cada par metálico em função da descontinuidade na densidade eletrônica. b) Análise do diagrama de fase para ligas binárias de 27 metais de transição com um dos metais Al, Ga, In, Tl, Sn, Pd, Sb ou Bi (- há formação de composto intermetálico, + não há formação de composto) [40].

Se ΔH for negativo haverá formação de composto ou fase ordenada estável. Para ΔH positivo não haverá formação de composto intermetálico e a solubilidade entre os metais será menor que 10%. Pode-se separar as regiões através de uma reta correspondendo a $\Delta \Phi = 0,48 \Delta n$ (escrito em unidades de densidade (ud) que corresponde a $(6 \times 10^{22} \text{ elétrons.cm}^{-3})$). A declividade da reta fornece a relação Q/P entre as constantes. Como situações intermediárias temos a não formação de compostos apesar da solubilidade ser maior que 10%. Nesta situação esperar-se-ia uma entalpia próxima de zero (ver dados experimentais (o) na Fig.I.15a). Na situação em que a altas temperaturas a solubilidade é maior que 10%, porém muito baixa quando a temperatura decresce, esperar-se-ia uma entalpia positiva e pequena (ver pontos experimentais (•) na Fig.I.15a). Quando $\Delta \Phi > 0,48 \Delta n$ os metais formam uma liga podendo tanto existir compostos intermetálicos, quanto soluções sólidas com solubilidade maior que 10%. Quando $\Delta \Phi < 0,48 \Delta n$ não se formam compostos ou fases ordenadas. No caso de metais de transição com metais representativos tri, tetra e pentavalentes a equação deve ser modificada resultando

$$\Delta H \propto -Pe(\Delta \Phi^2) + Q(\Delta n^{1/3})^2 - R \quad (I.20)$$

onde R é um parâmetro aproximadamente constante que leva em conta efeitos de interpenetração das funções de onda dos elétrons d com as funções de onda dos elétrons p dos metais de transição quando a ele associam-se a metais p-típicos. A

Fig. I.15b mostra que neste caso a linha que separa as regiões é parabólica e os valores de Q/P e R/P para a equação acima são $0,175 \text{ (eV/ud)}^2$ e $1,36 \text{ eV}$, respectivamente.

Assim, pelo que foi exposto até aqui, podemos visualizar dois passos para a formação de compostos: i) a migração de um número suficiente de átomos para a interface, ii) se as condições termodinâmicas forem favoráveis haverá a captura e ligação dos novos átomos na rede da nova fase, cujo crescimento pode ser limitado por difusão ou por reação.

Uma teoria para o entendimento da cinética de crescimento das fases foi desenvolvida por Kidson [45], que considerou o caso de dois metais A e B com fases terminais α e γ e uma fase intermediária β como mostra a Fig. I.16a. Nesta abordagem ele sugere que a aproximação mais simples é tratar o movimento local de cada interface considerando que as concentrações tenham chegado a seu valor de equilíbrio. A velocidade de movimento da interface $\gamma - \alpha$ é dada por

$$(C_{\beta\alpha} - C_{\alpha\beta}) \left(- \frac{dy_{\alpha\beta}}{dt} \right) = J_{\beta\alpha} - J_{\alpha\beta} \quad (I.21)$$

onde $C_{\beta\alpha}$ e $C_{\alpha\beta}$ são as concentrações, J_{ij} são os fluxos atômicos e $dy_{\alpha\beta}/dt$ é a velocidade da interface $\alpha - \beta$ (veja Fig. I.16b).

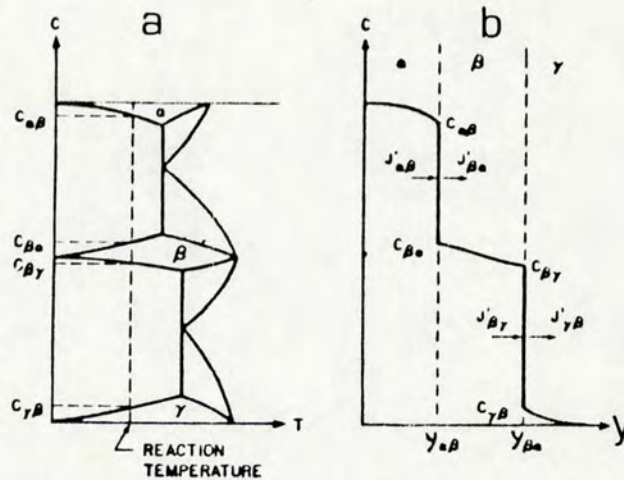


Fig. I.16-a) Diagrama de equilíbrio de dois metais mostrando uma fase intermediária e duas fases terminais. b) Perfis de concentração correspondentes

Usando o mesmo resultado para interface $\beta - \gamma$, a espessura da fase β fica dada por

$$y_{\beta} = 2\sqrt{t} \left[\frac{(-\tilde{D}_{\alpha}K_{\beta\alpha}) + (\tilde{D}_{\beta}K_{\beta\gamma})}{C_{\gamma\beta} - C_{\beta\alpha}} + \frac{(-\tilde{D}_{\beta}K_{\beta\alpha}) + (\tilde{D}_{\gamma}K_{\gamma\beta})}{C_{\beta\alpha} - C_{\gamma\beta}} \right] = B_{\beta}\sqrt{t} \quad (I.22)$$

onde y_{β} é a espessura da fase β no tempo t , \tilde{D}_i são os coeficientes de difusão, $K_{ij} = dC_{ij}/d\lambda$ e $\lambda = y/(t)^{1/2}$.

O valor de B pode ser positivo, negativo ou zero dependendo de seus numeradores. Um valor nulo ou negativo significaria que a fase não poderia existir. Kidson descarta estes casos, pois valores nulos ou negativos são irreais porque a velocidade de crescimento da fase é inversamente proporcional a sua espessura, assim que uma fase existente não pode desaparecer já que a velocidade fica extremamente elevada quando a espessura tende a zero. Portanto um modelo

de crescimento controlado por difusão não pode explicar o desaparecimento de fases que porventura tenham nucleado. Convém salientar que o modelo é aplicável a amostras em "bulk" e a questão que surge é se podemos aplicá-lo para o caso de filmes finos. Se fizermos tratamento térmico em amostras em "bulk" e em filmes finos à mesma temperatura, mas por tempos curtos, encontraríamos os mesmos compostos tendo as mesmas razões de espessuras? Desde que ambas amostras estão na região de difusão química regular, a resposta é que sim. A dificuldade é que em muitos experimentos com filmes finos este fator de escala não foi verificado. Ainda mais, em filmes finos os compostos tendem a se formar e crescer, um por um, em sequência, ao contrário do que acontece com amostras em "bulk" (ver referência [46]). Outra dificuldade é que o modelo não é adequado para explicar o fenômeno de crescimento de um composto único que frequentemente ocorre em filmes finos.

Uma alternativa foi proposta por Gösele e Tu [47] que combinaram crescimento controlado por difusão e por reação para explicar as transformações de fase em filmes finos. Eles consideraram uma bicamada formada por metais A e B com fases terminais α e γ respectivamente e com uma única fase intermediária β , com e sem barreira interfacial de reação. A Fig. I.17 mostra de maneira esquemática os perfis de concentração de A e B em função da profundidade.

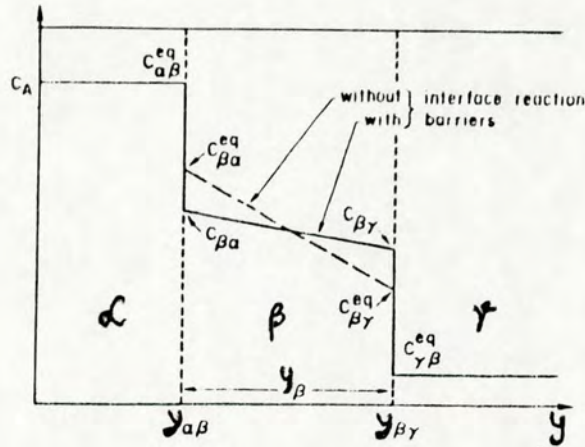


Fig. I.17 - Perfis de concentração esquemáticos de átomos A através das regiões α , β e γ , com e sem barreiras interfaciais de reação.

Seguindo a abordagem de Kidson [45], estes autores obtiveram para a taxa de crescimento da fase β em função do tempo a expressão

$$\frac{dy_\beta}{dt} = G_\beta \Delta C_\beta^{eq} K_\beta^{eq} / (1 + y_\beta K_\beta^{eq} / \tilde{D}_\beta) \quad (I.23)$$

onde G é uma constante determinada pela composição das três fases α , β e γ via

$$G_\beta = \Omega_0 (1 + n_\beta)^2 \left(\frac{1}{n_\alpha - n_\beta} + \frac{1}{n_\beta - n_\gamma} \right) \quad (I.24)$$

onde Ω_0 é o volume por átomo A ou B, por simplicidade considerado constante através da amostra n_α , n_β , e n_γ representam o número de átomos A por átomos B nas fases α , β e γ , $\Delta C_\beta^{eq} = C_{\beta\alpha}^{eq} - C_{\beta\gamma}^{eq}$ é a diferença entre as concentrações de equilíbrio na fronteira das fases e k_β^{eq}

é a barreira de reação interfacial efetiva dada por $1/k_p^{ef} = 1/k_{p\alpha} + 1/k_{p\beta}$ onde k_{ij} são as barreiras de reação entre as fases i e j. Definindo $y_p^* = D_p/k_p^{ef}$ a equação pode ser escrita como

$$\frac{dy_p}{dt} = \begin{cases} G_p \Delta C_p^{ef} k_p^{ef} & \text{para } y_p \ll y_p^* \\ G_p \Delta C_p^{ef} \tilde{D}_p / y_p & \text{para } y_p \gg y_p^* \end{cases} \quad (I.25)$$

Integrando as equações acima temos

$$y_p \propto t \quad \text{para } y_p \ll y_p^* \quad (I.26)$$

e

$$y_p \propto t^{1/2} \quad \text{para } y_p \gg y_p^* \quad (I.27)$$

Estas equações mostram os resultados bem conhecidos para crescimento controlado por interface e por difusão. Se a camada reagida é suficientemente espessa, isto é, $y_p \gg y_p^*$ o crescimento passa de controlado pela interface para controlado por difusão.

Quando esta análise é aplicada aos primeiros estágios do crescimento de duas fases planares que competem, pode-se mostrar que uma delas desaparece, o que explica o fenômeno de fase única em filmes finos.

Como exemplo do que acontece em filmes finos, podemos citar dois sistemas, Ni-Si e Al-Cu, os quais foram estudados por vários autores [48-51].

A Fig.I.18 mostra uma micrografia de uma secção reta da amostra de Ni-Si em "bulk" submetida a tratamento térmico a 1123 K por 24 horas. Medidas por microsonda mostraram a presença de Ni_5Si_2 , Ni_2Si , Ni_3Si_2 e NiSi com espessuras de 10, 55, 670 e 10 μm , respectivamente. Ambos compostos Ni_3Si_2 e Ni_2Si mostram uma morfologia planar típica, mas o composto Ni_3Si_2 apresenta um crescimento irregular como é mostrado na figura.

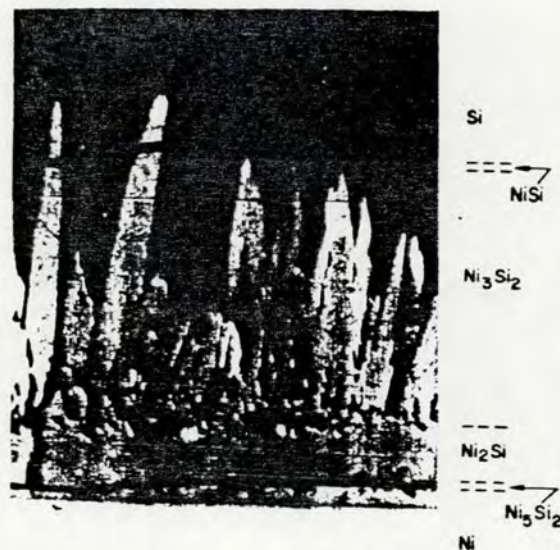


Fig.I.18-Micrografia de uma seção reta de Ni-Si em "bulk" submetida a tratamento térmico a 1123 K por 24 horas [48].

Para o mesmo sistema em filmes finos, por outro lado, foi observado um crescimento sequencial, como é ilustrado pela Fig.I.19 onde um diagrama de equilíbrio é mostrado juntamente com o mapa de formação dos silicetos. O mapa mostra que o primeiro siliceto a se formar é o Ni_2Si , a baixas temperaturas. Se a amostra consiste de excesso de Si, como no caso de um filme de Ni depositado sobre uma amostra

de Si, a segunda fase a se formar é o NiSi, seguido por NiSi₂. O NiSi não se forma até que todo Ni seja consumido pelo crescimento do Ni₂Si assim como o NiSi₂ não se forma até que todo Ni₂Si seja consumido para formação do NiSi (ver Fig.I.19) produzindo assim um padrão sequencial de crescimento. Por outro lado, se a amostra for mais rica em Ni a segunda e terceira fases ficam Ni₅Si₂ e Ni₃Si, respectivamente.

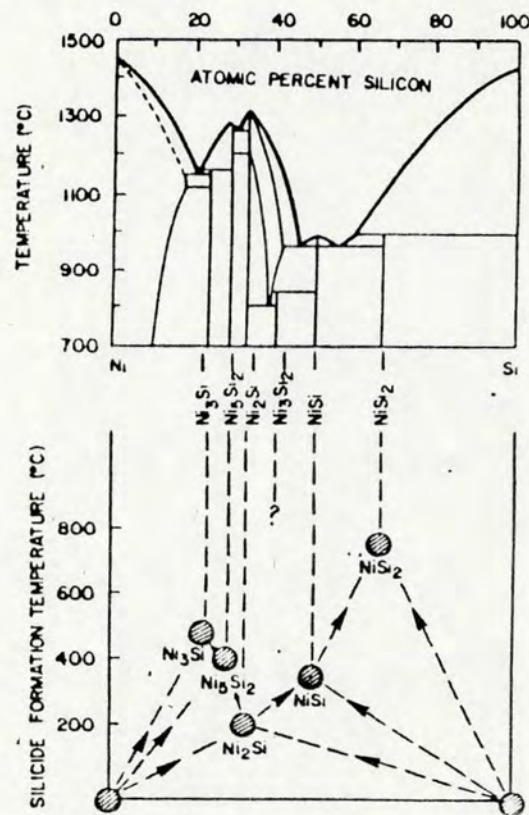


Fig.I.19-Diagrama de fase do Ni-Si e mapa de formação de compostos intermetálicos para filmes finos de Ni-Si.

No caso do sistema Al-Cu tratado num intervalo de 473 a 773 K, cinco compostos foram observados com cinética de crescimento limitada por difusão (CuAl₂, CuAl, Cu₄Al₃, Cu₃Al₂

e Cu_9Al_4). Este mesmo sistema composto de bicamadas de filmes finos apresenta a formação de uma primeira fase, o Cu_2Al , a temperatura de 473 K (veja Fig. I.20). Nas amostras com excesso de Al, nenhuma outra fase se forma. Em amostras com excesso de Cu, CuAl e Cu_9Al_4 formam-se sequencialmente como mostra a Fig. I.20.

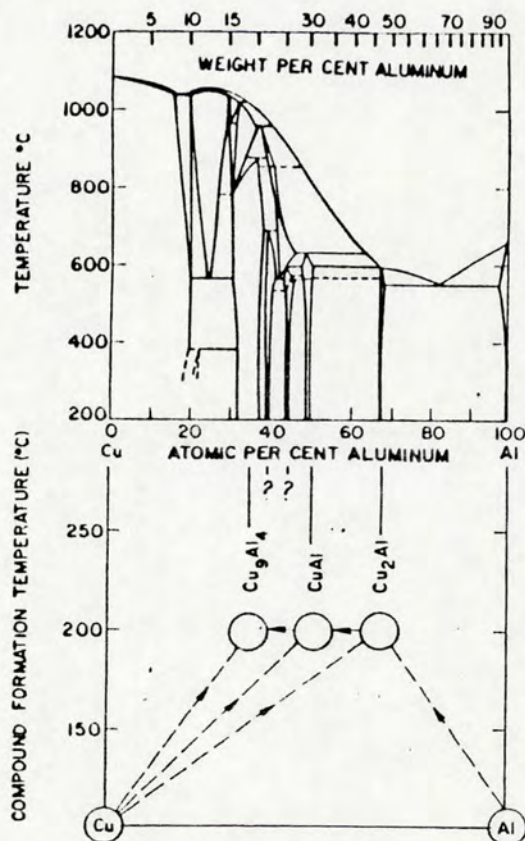


Fig. I.20-Diagrama de fase do Cu-Al e mapa de formação de compostos intermetálicos para filmes finos de Al-Cu.

Em resumo podemos destacar, que de uma maneira geral, em sistemas binários compostos da superposição de dois metais A/B com mais do que duas fases termodinamicamente possíveis, diferentes fases podem ser induzidas dependendo de qual dos metais é consumido primeiro. As várias possibilidades são mostradas na Fig. I.21.

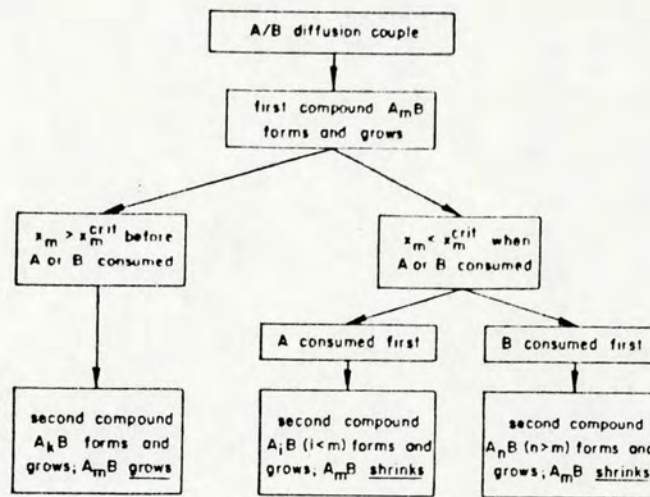


Fig.1.21-Possibilidades de formação de uma segunda fase segundo o modelo de Gösele e Tu.

Embora tenhamos estabelecido certas regras para cinética de crescimento e formação de compostos, convém salientar que é difícil determinar as condições que prevalecem em muitos experimentos devido a perda de informação que ocorre nas taxas de migração da interface. Por exemplo, Tu e Berry [52] estudaram interdifusão em Cu-Au por Raios-X e Metalografia e observaram uma estrutura tipo Cu-Cu₃Au-CuAu₃-Au formada por planos bem definidos em composição entre as fases. A espessura das fases crescia linearmente com o tempo sugerindo uma reação controlada pela interface. Por outro lado, Borders [53], analisando interdifusão neste sistema através de Retroespalhamento de partículas Alfa concluiu que as fases intermediárias formam-se preferencialmente nos contornos de grão e que não existe

evidência de formação de camadas planares de CuAu_3 ou Cu_3Au . No caso do sistema Al-Ag estudado por Weaver e Brown [54] através de mudanças na refletividade das amostras, os resultados revelaram um crescimento parabólico da fase Ag_2Al entre o Al e a Ag sugerindo um crescimento controlado por difusão. Num trabalho mais recente Westmoreland e Weisenberger [55] estudaram o mesmo sistema usando retroespalhamento de partículas alfa e não observaram formação significativa de compostos, concluindo que a difusão observada por RBS poderia ser uma média sobre fases intermetálicas presentes em diferentes posições laterais da amostra. Picraux [56] estudou este sistema pela mesma técnica e concluiu que a fase Ag_2Al cresce parabolicamente na forma de planos. Pode-se dizer então que, conclusões detalhadas sobre a cinética de crescimento das fases não podem ser tiradas a menos que se conheça, sem nenhuma dúvida, as fases presentes e se determine a taxa de migração da interface de uma maneira direta.

CAPITULO II

INTERDIFUSAO NA BICAMADA DE FILMES FINOS DE Fe-Al

II.1-Detalhes Experimentais

As bicamadas foram preparadas pela deposição sequencial dos dois filmes sobre um substrato de Si monocristalino de 2,54 cm de diâmetro recoberto por uma camada de SiO_2 de 5×10^3 nm de espessura. Os filmes foram depositados por evaporação térmica. O primeiro filme a ser depositado foi o de Al cuja espessura ficou em 500 nm, o segundo o de Fe com 100 nm de espessura. Estas espessuras foram monitoradas, durante a evaporação, por um medidor de espessura convencional com cristal de quartzo, e por RBS, após a deposição, usando-se um feixe de partículas alfa de 800 keV. A proporção de Fe e Al ficou em aproximadamente 40 e 60 % da massa total do material depositado, respectivamente. A camada protetora de SiO_2 foi utilizada com dois propósitos. Primeiro, para servir de barreira antidifusão do Al para dentro do Si. Segundo, para servir como isolante elétrico e possibilitar medidas de resistência de folha.

A espessura de cada filme foi escolhida de maneira a permitir a observação dos perfis de Fe e Al, por RBS com partículas alfa de 800 keV, sem que houvesse superposição das contribuições provenientes do Fe e do Al. Além disto a

quantidade de Fe presente na amostra deveria ser tal que pudesse ser considerada como uma fonte infinita para difusão (condição de contorno que permite soluções mais simples para as equações de difusão) e permitir ainda, a observação de eventuais reações por Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS).

II.1a-Preparação das Amostras e Recozimento em Alto Vácuo

As amostras foram preparadas por evaporação térmica sequencial de Al e Fe, sem quebra de vácuo na câmara, a uma pressão de 2×10^{-5} Pa com os substratos mantidos a temperatura ambiente, 290 K. A deposição sem quebra de vácuo foi utilizada a fim de manter a interface Al-Fe tão livre de óxido quanto possível, pois a formação de uma camada plena de óxido de alumínio (Al_2O_3) atuaria como uma barreira antidifusão para o sistema.

Sabe-se que quando a pressão total na câmara é da ordem de 2×10^{-5} Pa a pressão parcial de O_2 é da ordem de 4×10^{-6} Pa [57]. A esta pressão a taxa de incidência molecular de O_2 sobre o substrato é da ordem de 10^{12} moléculas. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [57]. Consequentemente, o tempo para a formação de uma monocamada de O_2 , sobre o filme de Al, cerca de 10^{15} moléculas de $\text{O}_2.\text{cm}^{-2}$; é de aproximadamente 60 min. O tempo entre as evaporações de Al e Fe foi pouco menor do que 60 min (aproximadamente 40 min), tempo suficiente para permitir o resfriamento do filme de Al previamente depositado, e

assegurar que a quantidade de O_2 existente na interface Al-Fe ficasse menor do que a correspondente a uma monocamada.

O recozimento das amostras foi efetuado em forno a alto vácuo com pressão da ordem de 2×10^{-5} Pa a temperaturas que variaram de 290 a 870 K. Em um conjunto de amostras o recozimento foi efetuado elevando-se a temperatura da amostra desde 290 K até a temperatura desejada mantendo-se a amostra nesta temperatura por tempos que variaram desde 10 min até 60 min. Num outro conjunto de amostras o recozimento foi sequencial, isto é, as amostras foram recozidas a temperaturas que variaram desde 550 a 870 K, sendo mantidas durante 60 min a cada temperatura. Um terceiro conjunto de amostras sofreu recozimento a 570 K com intervalos de tempo que variaram de 20 min a 600 min. A imprecisão na medida da temperatura foi de ± 5 K a cada temperatura.

Para o estudo de difusão na bicamada de Fe-Al usou-se a espectroscopia por retroespalhamento de partículas alfa (RBS). Esta técnica de análise de superfícies é bem estabelecida e bastante difundida. Ela abrange a determinação de dopantes introduzidos em substratos sólidos mediante processos convencionais ou implantação iônica, a determinação de espessuras de filmes, medida de concentração relativa de componentes em sólidos, medida do perfil de concentração de difusores em uma dada matriz, etc. Uma exposição completa sobre esta técnica, seus princípios básicos, equipamentos utilizados e sua utilização como ferramenta de análise de materiais pode ser encontrada na referência [58].

II.2-Espectroscopia por Retroespalhamento de Partículas Alfa

Faremos aqui uma pequena revisão da técnica. Vamos analisar, a título de exemplo, um filme homogêneo de espessura Y constituído de quantidades iguais de átomos de dois elementos de números atômicos Z_1 e Z_2 e massas atômicas M_1 e M_2 , respectivamente, com $Z_2 > Z_1$, como mostra a Fig.II.1.

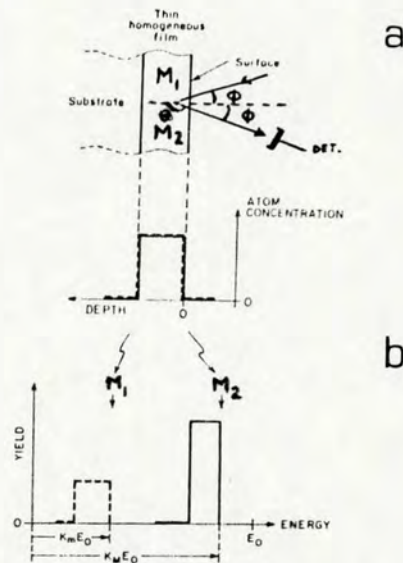


Fig.II.1-a) Representação esquemática de um filme composto de átomos A e B com massas M_1 e M_2 , respectivamente. b) Representação esquemática do espectro RBS do Filme mostrando a concentração dos componentes A e B do filme.

Um feixe de partículas alfa com energia E_0 incide sobre a superfície do filme fazendo um ângulo ϕ com a normal. Um detector de estado sólido coleta as partículas retroespalhadas segundo um ângulo $\theta = \pi - 2\phi$. Cada partícula alfa que penetra no detector produz um pulso elétrico de amplitude proporcional a sua energia. Um multicanal é utilizado para o armazenamento dos dados, de modo que o

espectro RBS é obtido em contagens por canal. O multicanal opera no modo PHA (Pulse Height Analysis). Neste modo de operação, a cada canal corresponde uma certa amplitude de pulso do detector, que está associada a uma dada energia da partícula alfa. Com esta correspondência entre canal e energia pode-se traduzir o espectro obtido em contagens versus energia, como mostra a Fig.II.1b.

Os fatores que determinam a relação entre uma dada estrutura física e seu espectro RBS são: o fator cinemático K , o poder de freamento eletrônico das partículas alfa, dE/dy , e a seção de choque para o espalhamento das partículas alfa segundo o ângulo considerado.

Quando uma partícula alfa com energia E_0 e massa m colide com um átomo de massa M_a estacionário no alvo, sob as condições experimentais usuais, ocorre um choque elástico que pode ser descrito de acordo com a mecânica clássica. Pode-se mostrar que a energia E_1 da partícula alfa espalhada é dada por

$$E_1 = KE_0 \quad (\text{II.1})$$

onde K , o fator cinemático é dado por

$$K = \left(m \cos \theta + \sqrt{M_a^2 - m^2 \sin^2 \theta} / m + M_a \right)^2 \quad (\text{II.2})$$

onde θ é o ângulo de espalhamento no sistema laboratório. No

nosso exemplo, θ é determinado pela geometria da experiência e M_a pode assumir os valores M_1 e M_2 . K é sempre menor que 1, e é tanto mais próximo de 1 quanto maior a massa do alvo. Assim, os átomos da superfície da amostra que recebem o impacto das partículas alfa que incidem com energia E_0 , espalham-nas com energia $K_{M_1} E_0$ ou $K_{M_2} E_0$. Se M_1 for diferente de M_2 e E_0 for suficientemente grande, usualmente da ordem de 1 a 2,5 MeV, estas energias aparecerão bem resolvidas como na Fig.II.1b, sendo imediata a identificação dos elementos constituintes do filme.

As partículas alfa que penetram mais profundamente no filme interagem inelasticamente com os elétrons do meio, perdendo energia a uma taxa $(dE/dy)_e$, sem no entanto, sofrerem alteração na sua trajetória. Assim, ao sofrerem um impacto com um núcleo no interior da amostra sua energia terá um valor E (que será tanto menor que E_0 quanto mais profundo for o espalhamento) e serão espalhadas com energia KE , sendo detectadas com energia E_1 menor que KE , pois perderam energia na trajetória de volta para fora da amostra. Pode-se mostrar que

$$\begin{aligned}
 E &= E_0 - \int_0^{y/\cos\theta} (dE/dy) dy \\
 E_1 &= KE - \int_0^{y/\cos\theta} (dE/dy) dy
 \end{aligned}
 \tag{II.3}$$

O valor de dE/dy é característico do material de que é feito o filme. Existem tabelas de dE/dy para substratos simples e regras que permitem avaliar dE/dy com boa precisão para substratos compostos. Assim, como E_0 e ϕ são

determinados pelas condições da experiência, a medida de E permite calcular a profundidade em que ocorreu o espalhamento.

Um outro fator importante no processo é a secção de choque para os espalhamentos elásticos. A secção de choque é essencialmente proporcional ao quadrado do produto dos números atômicos do projétil e do alvo. A razão entre as secções de choque para espalhamento por átomos M_1 ou M_2 é

$$\frac{\sigma_{M_1}}{\sigma_{M_2}} = \text{cte} \left(\frac{Z_1}{Z_2} \right)^2 \quad (\text{II.4})$$

Embora as concentrações atômicas sejam idênticas em nosso exemplo, o número de contagens refletirá a diferença entre as secções de choque.

Na maioria das vezes se conhece a identidade dos constituintes da amostra, e o que se deseja obter são os perfis de concentração individuais. Neste caso deve-se transformar o espectro (contagens X energia) em um perfil de concentração versus profundidade. Isto nem sempre pode ser feito de maneira imediata. Por exemplo, quando a diferença entre as massas dos constituintes da amostra é muito pequena ou quando a energia da partícula alfa não for suficientemente grande, o espectro RBS devido a contribuição individual dos dois elementos pode aparecer superposto, sendo difícil a sua decomposição. No presente estudo usamos partículas alfa com energias de 2,5 MeV. Esta energia foi suficientemente grande

para resolver os espectros.

II.2a-Obtenção dos Perfis de Concentração X Profundidade

As curvas de concentração versus profundidade podem ser facilmente obtidas quando o espectro RBS é bem resolvido [58], isto é, as contribuições individuais de cada elemento podem ser separadas gerando dois espectros independentes. Um espectro obtido com partículas alfa de 0.8 MeV para o caso do sistema em consideração no presente trabalho é mostrado na Fig.II.2.

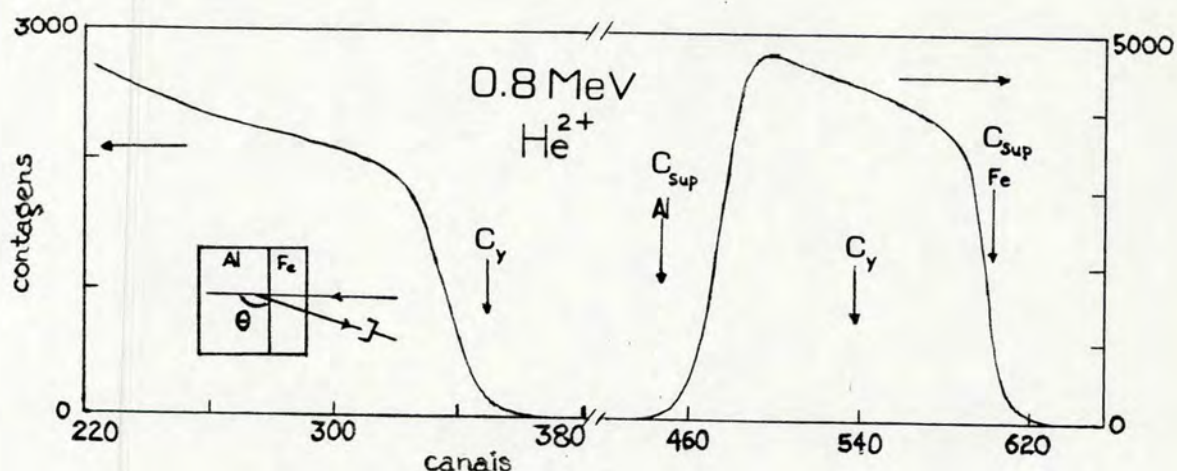


Fig.II.2-Espectro RBS obtido para a bicamada de filmes finos de Fe-Al.

Se para cada espectro individual determinarmos o canal correspondente a superfície da amostra, teremos determinado uma origem comum para as duas contribuições. Assim, se percorrermos canal a canal em cada espectro a partir desta origem estaremos percorrendo, em princípio, a mesma região física da amostra. Isto significa que os canais marcados com C_{sup} na figura correspondem à superfície da

amostra para ambos espectros, e os canais marcados com C_y , correspondem à mesma distância y na amostra medida a partir da superfície.

Consideremos uma amostra composta de átomos A e B. O número de contagens, H , em um dado canal, ou energia, para cada uma das contribuições A ou B é expresso por

$$H_{A,B}(E_1) = \sigma_{A,B}(E_{A,B}) \Omega Q C_{A,B} \frac{\xi}{[\mathcal{E}(E_{A,B})]_{A,B}^{AB} \cos \theta_1} \frac{\mathcal{E}^{AB}(K_{A,B} E_{A,B})}{\mathcal{E}^{AB}(E_1)} \quad (\text{II.5})$$

onde os subscritos A,B referem-se aos elementos A e B respectivamente. Ω é o ângulo sólido que determina a abertura do detector, $C_{A,B}$ é a concentração dos átomos A ou B, respectivamente, Q é o número de partículas alfa retroespalhadas e ξ é a diferença em energia correspondente a dois canais, $\sigma_{A,B}$ são as secções de choque para espalhamento das partículas alfa, $E_{A,B}$ é a energia imediatamente antes da colisão, $[\mathcal{E}(E_{A,B})]_{A,B}^{AB}$ e $\mathcal{E}^{AB}(K_{A,B} E_{A,B})$ são os "stopping cross section factor" e "stopping cross section" definidas como segue:

$$[\mathcal{E}(E_{A,B})]_{A,B}^{AB} = \frac{K_{A,B}}{\cos \theta_1} \mathcal{E}^{AB}(E_{A,B}) + \frac{1}{\cos \theta_2} \mathcal{E}^{AB}(K_{A,B} E_{A,B}) \quad (\text{II.6})$$

$$\mathcal{E}^{AB}(K_{A,B} E_{A,B}) = C_A \mathcal{E}^A(K_{A,B} E_{A,B}) + C_B \mathcal{E}^B(K_{A,B} E_{A,B}) \quad (\text{II.7})$$

onde os $\cos \theta_1$ e $\cos \theta_2$ são definidos na Fig. II.3.

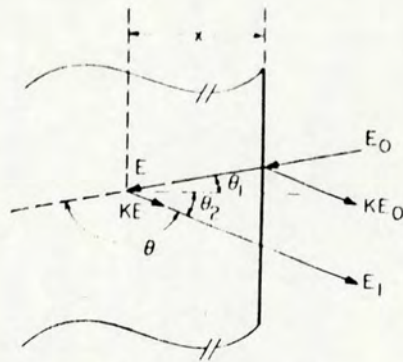


Fig. II.3-Geometria utilizada numa experiência de RBS.

Sabe-se (ver referência [58]) que a razão entre o número de contagens nos dois espectros para canais correspondentes, isto é, na mesma profundidade na amostra, corrigidos pela razão inversa da secção de choque para espalhamento de Rutherford de partículas alfa para cada elemento é proporcional à razão entre as concentrações dos elementos naquela região da amostra, de modo que, em primeira aproximação a razão entre as concentrações pode ser escrita como

$$\frac{C_A}{C_B} = H_A(E_i) \sigma_B(E_{A_i}) / H_B(E_i) \sigma_A(E_{B_i}) \quad (II.8)$$

onde $\sigma_A / \sigma_B = Z_A^2 / Z_B^2$.

Pode-se mostrar também que em primeira aproximação

$$C_A \sigma_A + C_B \sigma_B = (E^{AB}(E_i) / E) \Omega Q \quad (II.9)$$

onde E_i é a energia da partícula alfa imediatamente antes de colidir com um átomo A ou B. Em particular quando se trabalha

com concentrações em at.% a eq. (II.9) pode ser substituída por

$$C_A + C_B = 1 \quad (II.10)$$

Das eqs. II.8 e II.9 podemos extrair as concentrações C_A e C_B . Com estas concentrações podemos obter novos valores para $\epsilon^{AB}(E_{A,B})$, eq. II.7, e $[\epsilon(E_{A,B})]_{A,B}^{AB}$, eq. II.6. As energias $E_{A,B}$ podem ser obtidas das equações

$$y/\cos\theta_1 = \int_0^{KE_{A,B}} \frac{dE'}{N(C_{A,B})(\epsilon^{AB}(E'))} \quad (II.11)$$

$$y/\cos\theta_2 = \int_{E_{A,B}}^{E_0} \frac{dE'}{N(C_{A,B})(\epsilon^{AB}(E'))} \quad (II.12)$$

onde $N(C_{A,B})$ é a densidade em função da concentração de um dos elementos A ou B. A integração de (II.11) e (II.12) torna-se imediata se obtivermos um ajuste polinomial para $(\epsilon^{AB}(E'))^{-1}$. $N(C_{A,B})$ pode também ser obtida através de um ajuste polinomial admitindo-se que a densidade é uma função suave da concentração de um dos elementos. Para o Fe-Al, por exemplo, o ajuste é mostrado na Fig. II.4 para valores extraídos da referência [59].

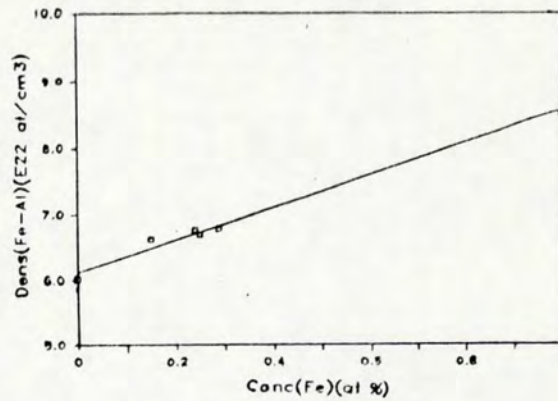


Fig.II.4-Ajuste polinomial para densidade do Fe-Al em função da concentração de Fe. Dados extraídos da referência [59].

Com os valores de $E_{A,B}$ podemos recalcular C_A e C_B através de um processo iterativo. Uma vez obtidos C_A e C_B podemos calcular y , a profundidade onde a partícula alfa foi retroespalhada, através das eqs.II.11 ou II.12. Se este processo for repetido canal a canal o resultado será um perfil de concentração versus profundidade. A Fig.II.5 mostra o perfil de Fe obtido para a bicamada em questão.

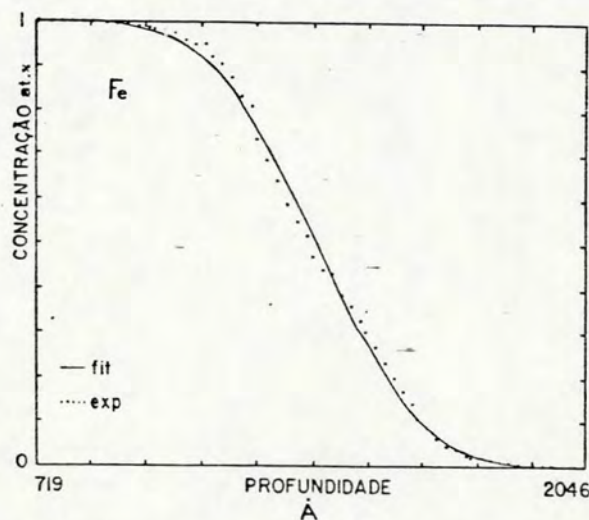


Fig.II.5-Perfil de concentração do Fe. Perfil extraído a partir do espectro da Fig.II.2.

II.2b-Obtenção dos Coeficientes de Difusão

A equação (I.12) pode ser escrita sob a forma

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2(D_1' t)^{1/2}}\right) + \frac{8(D_1' t)^{1/2}}{L \pi^{1/2}} \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2(D_1' t)^{1/2}}\right) \quad (\text{II.13})$$

onde o primeiro termo representa a conhecida difusão regular na rede e o segundo termo leva em conta o crescimento do platô discutido anteriormente no capítulo I. Quando se deseja comparar as previsões teóricas feitas no capítulo I com os perfis de concentração versus profundidade obtidos experimentalmente, fazemos um ajuste numérico destes perfis com uma função erro complementar. O parâmetro de ajuste, ω^2 (que dá o alargamento da erfc) é igualado a $4D_1' t$. Assim, conhecido o tempo de difusão, obtém-se D_1' .

Por simplicidade, a obtenção dos coeficientes de difusão por contornos de grão do Fe no Al foi feita mediante o uso do método de Fisher [21]. Por este método, como foi discutido no capítulo I, os perfis de concentração contra a profundidade, correspondentes a difusão por contornos de grão do Fe no Al, serão linhas retas com inclinação dada pela equação

$$\frac{-\sqrt{2}}{(\pi D_1' t)^{1/2} (\delta D_b / D_e)^{1/4}} \quad (\text{II.14})$$

Assim, dos perfis de difusão do Fe no Al pode-se extrair a difusividade do Fe na rede do Al para cada temperatura, bem como as difusividades por contornos de grão.

Interdiffusion and Reaction in the Fe-Al Bilayer: I: Rutherford Backscattering Analysis of Furnace-annealed Samples

S. R. TEIXEIRA, P. H. DIONISIO

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90049 Porto Alegre (Brazil)

E. F. DA SILVEIRA, F. L. FREIRE, JR.

Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22452 Rio de Janeiro (Brazil)

W. H. SCHREINER and I. J. R. BAUMVOL

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90049 Porto Alegre (Brazil)

(Received February 9, 1987; in revised form July 2, 1987)

ABSTRACT

This is the first of a series of articles concerning the experimental investigation of the interdiffusion processes and solid phase reactions occurring in an Fe-Al bilayer subjected to furnace annealing, ion beam mixing and the simultaneous combination of these two types of metallurgical treatment.

In this article, we describe the results of the Rutherford backscattering analyses performed on Fe-Al bilayered samples, subjected to high vacuum annealing at a temperature between 290 and 870 K. We demonstrate that, if the Fe-Al interface is oxide free, pronounced interdiffusion starts at a temperature as low as 570 K, and solid phase reaction leading to intermetallic phase formation starts at 600 K.

From the experimental data, it is possible to extract two diffusivities

$$D_1 = 2.2 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{0.95 \text{ eV}}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

and

$$D_2 = 1.7 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{0.33 \text{ eV}}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

The reaction kinetics at 600 K were also determined from the experimental results, and the reaction rate constant K at this temperature is $53 \mu\text{g}^2 \text{ cm}^4 \text{ min}^{-1}$.

1. INTRODUCTION

This is the first of a series of articles concerning the experimental investigation of the

interdiffusion processes and solid phase reactions occurring in an Fe-Al bilayer subjected to furnace annealing, ion beam mixing and the simultaneous combination of these two types of metallurgical treatment. The interdiffused and reacted samples were studied by five different analytical techniques (Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) (this article), scanning electron microscopy (Part II [1]), sheet resistivity (Part II [1]), conversion electron Mössbauer spectroscopy (Part III [2]) and X-ray diffraction (Part III [2])), in order to characterize the nature of the thin film interdiffusion which occurs, as well as the reaction mechanisms and products.

The investigation led us to a more adequate description of the combined simultaneous effects of ion beam mixing and thermal annealing on the interdiffusion and reaction of the Fe-Al bilayer. This description is explained in the last article of the series, where it is also used to interpret the experimental results of this work as well as other results from the literature.

A knowledge of the diffusion processes operating in thin films is important for the design and fabrication of different engineering components, such as microelectronics devices, metallurgical coatings and thin film capacitors and sensors.

In microelectronics and thin film capacitor technology, for instance, the integrity of a thin film package for contacts and interconnections is determined by the kinetics of mass transport between the various levels of metallurgy at the temperatures of fabrication and

of use. The mass transport may manifest itself in the development of undesirable characteristics, such as a decrease in electrical conductivity, shorting of devices, precipitation of phases in layers and generation of stresses.

Diffusion is not always detrimental, however, and it is commonly used for making homogeneous alloy films from successive evaporations.

Diffusion in thin films may be expected to have special characteristics for a number of reasons which include the following.

(i) Thin films are invariably diffused at relative low temperatures because of their poor thermal stability.

(ii) All volume elements are in close proximity to either a free surface or an interphase boundary of some type.

(iii) Films generally contain a high density of low temperature short circuits for diffusion such as grain boundaries and dislocations.

(iv) Disordered or metastable structures may be present.

(v) Diffusion often occurs over short distances under the influence of large concentration or electrostatic potential gradients [3, 4].

We report here an RBS study of the interdiffusion and solid state reactions occurring in an Fe-Al bilayered film system during thermal annealing in the temperature range 290–870 K in a high vacuum furnace. The diffusion coefficients of iron and aluminium are determined, as well as the reaction kinetics at 600 K.

It is appropriate to consider diffusion-related phenomena in thin films by examining the two fundamental parameters describing the mass transport: the diffusivity and the driving force. For thin films, these factors not only are intrinsic properties of the material but also depend on the thin film microstructure. The diffusion of an iron layer, evaporated on the surface of an aluminium sample, was studied by Preston [5]. Significant diffusion was observed only at temperatures as high as 900 K, which is attributed by Preston to a barrier against diffusion or to an interface holdup effect due to the existence of a native Al_2O_3 layer between the deposited iron layer and the metallic aluminium substrate. As a consequence, Preston's results are completely different from those obtained in the present work. These discrepancies will be discussed in Section 3.

A similar holdup effect could be produced by any mechanism that severely limits the rate at which the diffusing atoms actually dissolve into the body of the aluminium metal [3, 4]. Thus, while it seems probable that transition metal atoms from a vacuum-deposited overlayer are being prevented from dissolving rapidly enough in the f.c.c. metallic aluminium, the actual impediment has not been definitely identified. Besides slow diffusion through the oxide film, an alternative or additional reason for the retardation could be that, when the iron atoms do come into direct contact with the surface of the metallic aluminium, they do not immediately form the dilute f.c.c. solid solution. Instead, they may first combine with aluminium atoms to form relatively iron-rich phases of the Fe-Al system. If this is the case, the iron atoms will have to be dissolved out of these intermetallic phases into f.c.c. aluminium, before they can begin to diffuse through the latter. These intermetallic phases then behave effectively as antidiffusion barriers that will contribute to the apparent anomaly in the rate of diffusion within the f.c.c. aluminium. The effects of intermetallic phase precipitation on the interdiffusion of the Fe-Al bilayered system will be discussed in a forthcoming article of this series.

Further investigations of the diffusion of iron into aluminium, and of aluminium into iron, from a deposited thin film diffusant source, from ^{57}Fe implanted into an aluminium substrate or from ^{27}Al implanted into iron, have been reported in the literature [6–9]. The diffusivity values obtained in refs. 6–9 are compared with the results of the present work in Section 3, where a discussion of this comparison is also given.

2. EXPERIMENTAL DETAILS AND RESULTS

2.1. Experimental details

The Fe-Al bilayered samples were obtained by sequential thermal evaporation of aluminium and iron in a high vacuum ($p = 2 \times 10^{-5}$ Pa) chamber, using oxidized silicon as the substrate. The iron film was 100 nm thick and the aluminium film 500 nm. The sequential deposition of iron and aluminium was performed without breaking the vacuum in the chamber, in order to keep the Fe-Al inter-

face as free as possible from iron or aluminium oxide layers. The substrate temperature during deposition was kept at 290 K. The samples were stored in an evacuated chamber immediately after deposition to prevent oxidation and damage in the films.

Thermal annealing of the bilayered samples was performed in a high vacuum ($p = 2 \times 10^{-5}$ Pa) furnace at a temperature between 290 and 870 K. The samples were annealed only once, without any sort of sequential annealing in the same sample.

For the RBS analyses, an α particle beam was used, with incident energies between 2.5 and 2.8 MeV. The incidence angles were 0° and 60° with respect to the normal to the sample surface, and the detection angle was always 160° with respect to the incident beam direction. The spectrometer for the RBS had an overall energy resolution of 15 keV.

2.2. Experimental results

The RBS spectra obtained from the samples subjected to isochronous anneals ($t = 60$ min) at seven different temperatures between 290 and 870 K are shown in Fig. 1. The energy of the incident α particles was 2.8 MeV, and the incidence was normal to the sample surface. The RBS spectrum for the as-deposited sample is shown in Fig. 1, spectrum a. The narrow peak at the low energy side of the aluminium film corresponds to the expected position of silicon from the oxidized silicon substrate. The spectrum for a bilayered sample annealed at 550 K is also shown in Fig. 1, spectrum a. There are no modifications to the RBS spectrum at this annealing temperature. This spectrum is representative of all samples annealed at a temperature between 290 and 550 K. Figure 1, spectrum b, is the spectrum for the sample annealed at 570 K. A pronounced diffusion of iron atoms into the aluminium film is seen to occur, whereas there is very little, if any, evidence of the diffusion of aluminium across the original Fe-Al interface.

Annealing of the bilayered sample at 600 K causes marked interdiffusion, accompanied by the initial stage of reaction, as can be seen in the RBS spectrum of Figure 1, spectrum c. The broadening of the Al-Si overlap peak at the low energy side of the aluminium part of the RBS spectrum indicates that some modification has occurred in that region. The origin

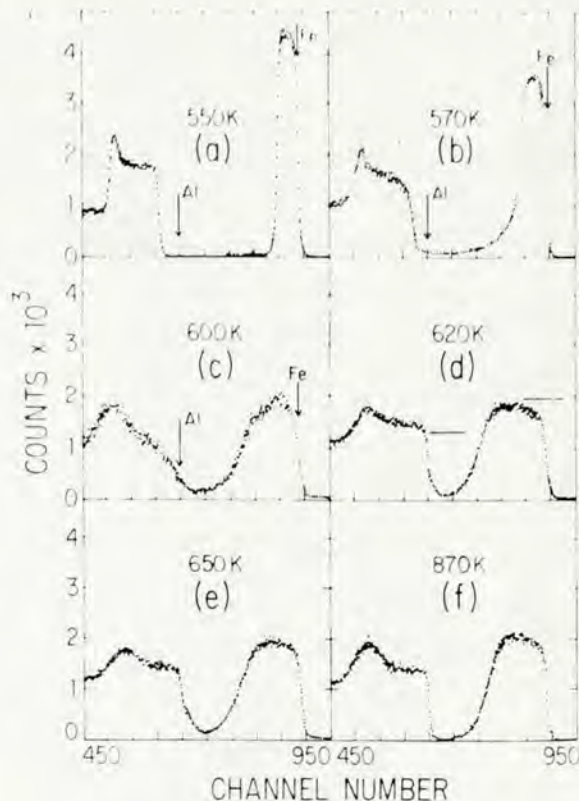


Fig. 1. RBS spectra of the Fe-Al bilayered system annealed for 60 min at a temperature between 290 and 870 K ($E = 2.8$ MeV; normal incidence): —, as deposited; ····, annealed. The arrows show the position in the RBS spectra of surface aluminium and iron. The horizontal lines in spectrum d show the calculated stoichiometry (Fe_2Al_5) corresponding to the heights for the aluminium and iron signals.

of this modification could be the enhanced roughness at the Al-SiO₂ interface associated with irregular thickening of the aluminium lateral migration. Inspection of the RBS spectrum shows that, on the one hand, there is an unreacted iron film remaining at the surface of the sample and that, on the other hand, the aluminium edge is now at the position of the surface aluminium, as indicated in Fig. 1, spectrum c. The presence of aluminium at the sample surface can only be explained by the diffusion of aluminium into iron. So, although the increase in roughness of the Al-SiO₂ interface broadens the aluminium signal on the low energy side, this does not prevent observation of the diffusion of aluminium into iron which appears on the high energy side of the aluminium signal in the backscattered spec-

trum. The solid phase reaction that occurred at this annealing temperature did not lead to an intermetallic phase of homogeneous stoichiometry along the reacted layer. It most probably corresponds to a mixture of a high concentration solid solution and precipitates of intermetallic phases.

Figure 1, spectrum d, is the RBS spectrum obtained after annealing at 620 K. The picture is rather different, as the iron top layer has completely reacted, and the plateaux in the iron and aluminium parts of the spectrum indicate the formation of a homogeneous stoichiometric intermetallic compound of iron and aluminium. It is also noticeable that part of the aluminium film remains unreacted, and the iron tail into this unreacted aluminium layer (Fig. 1, spectrum d) indicates the existence of an appreciable number of iron atoms there. The intermetallic compound formed at this annealing temperature is Fe_2Al_5 , as will be demonstrated later. The horizontal lines in Fig. 1, spectrum d, show the heights of the iron and aluminium signals, corresponding to this stoichiometric compound.

Annealing the bilayered samples at 650 and 870 K (Fig. 1, spectra e and f) does not reveal any drastic modification to this picture.

In the temperature range where interdiffusion and reaction start, namely between 570 and 620 K, isothermal anneals were performed for time intervals that varied between 10 and 120 min.

The RBS spectra obtained from the Fe-Al bilayered samples subjected to isothermal anneals at 570 K are shown in semilogarithmic plots in Fig. 2. The incident energy of the α particles was 2.5 MeV and the incidence angle was 60° to the normal to the sample. Inspection of Fig. 2 reveals that there are two different diffusion regimes: one "slow" and one "fast". The concentration *vs.* depth profiles of the diffusion of iron into aluminium calculated from the RBS spectra in Fig. 2 are displayed also in semilogarithmic plots in Fig. 3. These curves can be easily obtained when the RBS spectrum is well resolved [10]. The individual contributions of each element can be separated, giving two spectra. Starting from the channel corresponding to the surface of the sample for each individual spectrum, we can proceed through the whole region of interest and calculate the concentration channel per channel, assuming as a first step that

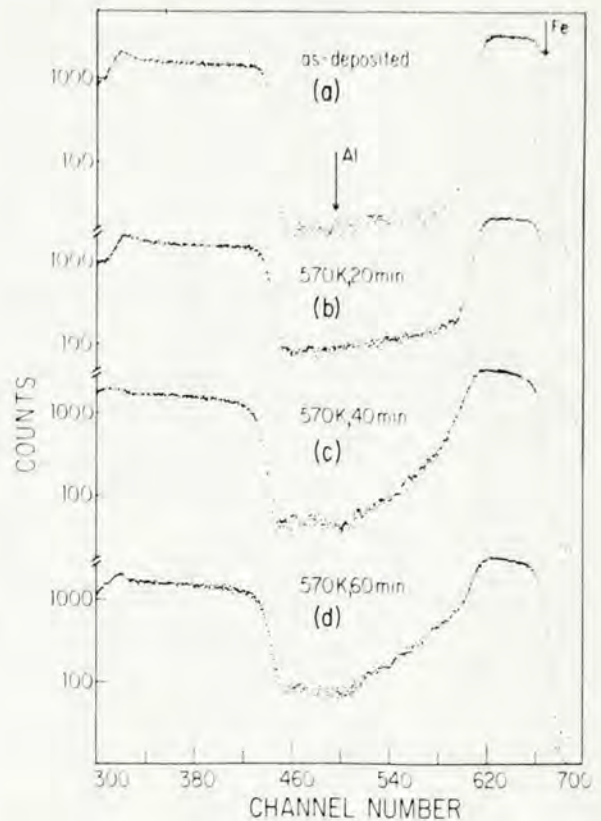


Fig. 2. Semilogarithmic plots of RBS spectra of the Fe-Al bilayered system isothermally annealed at 570 K for periods of time between 20 and 60 min ($E = 2.5$ MeV; incidence angle, 60°). The arrows show the positions of surface aluminium and iron (see text).

the $N_{\text{Fe}}/N_{\text{Al}}$ ratio of the number of counts for iron to that for aluminium multiplied by the inverse $S_{\text{Al}}/S_{\text{Fe}}$ ratio of the cross-section correction factors, is proportional to the $C_{\text{Fe}}/C_{\text{Al}}$ ratio of the concentrations of the two elements, provided that the sum of the concentrations is equal to unity. We can correct the concentration at every point by taking into account the stopping power, using Bragg's rule for the addition of stopping cross-section factors. Knowledge of the concentration and of the stopping power for each region of the sample allows us to calculate the depth associated with the corresponding channel in the original spectra. This process is repeated until convergence is achieved.

It is noticeable in Fig. 3 that "slow" diffusion leads to a parabola-branch-like concentration *vs.* depth profile, indicative of a lattice diffusion mechanism, whereas "fast" diffusion leads to a straight-line-like profile, indicating

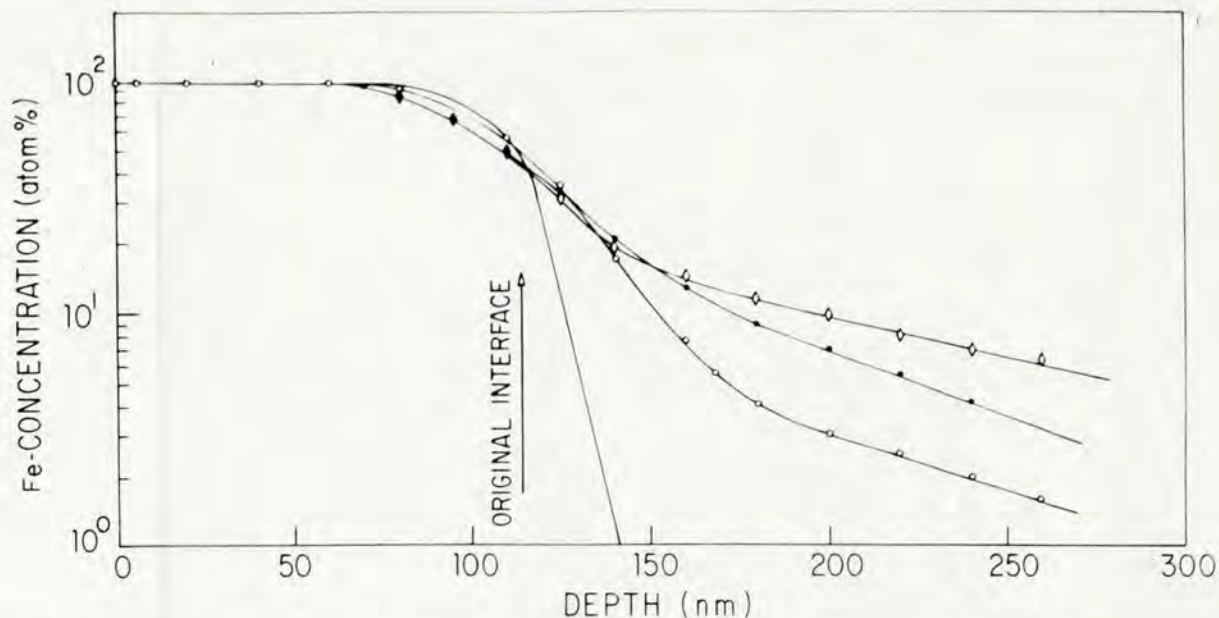


Fig. 3. Semilogarithmic plots of concentration *vs.* depth profiles of iron extracted from Fig. 2 (annealed; 570 K): —, film; —○—, 20 min; —●—, 40 min; —◇—, 60 min. The original Fe-Al interface is indicated in the figure.

extended defects or a grain boundary diffusion mechanism [11, 12]. So, we can extract two different diffusivities, D_{lat} (lattice diffusivity) and D_{gb} (grain boundary diffusivity), from the experimental data. For the extraction of D_{lat} , we used the gaussian solution of Fick's equation in the shallow part of the concentration *vs.* depth profiles. For the computation of D_{gb} , we used the Fisher solution for the grain boundary problem in the tails of the concentration *vs.* depth profiles, where a grain boundary width of 4 Å was assumed [12]. The diffusion lengths of both increase with increasing annealing time, and the relative concentration of iron at a depth of 260 nm is 6 at.% after annealing for 60 min at 570 K. The "lattice" diffusivity D_{lat} and "grain boundary" diffusivity D_{gb} extracted from Fig. 3 (for iron into aluminium) are respectively

$$D_{\text{lat}}(570 \text{ K}) = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

and

$$D_{\text{gb}}(570 \text{ K}) = (2.2 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

The RBS spectra for the bilayered samples isothermally annealed at 600 K for periods of time between 20 and 120 min are shown in Fig. 4 (energy, 2.5 MeV; normal incidence), and the concentration *vs.* depth profiles are displayed in Fig. 5. The "lattice" and "grain

boundary" diffusivities are apparent for annealing periods of 20, 30 and 40 min, although a solid phase reaction plateau is already apparent after annealing for 30 or 40 min. The diffusivities extracted from these isothermal annealings (for iron into aluminium) are

$$D_{\text{lat}}(600 \text{ K}) = (3.0 \pm 0.5) \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

and

$$D_{\text{gb}}(600 \text{ K}) = (2.8 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

For an annealing time of 30 min, a new aspect not manifest for shorter annealing times at 600 K or for any annealing time at 570 K is apparent. The RBS spectrum in Fig. 4, spectrum c, reveals that aluminium is diffusing across the Fe-Al interface into the iron outermost layer. This diffusion proceeds with a larger diffusion length after annealing at 600 K for 40 min.

The areas below the iron and aluminium plateaux in Fig. 4 are proportional to the numbers of iron and aluminium atoms respectively which participate in the growing intermetallic compound layers. The evaluation of these areas for the iron signal in the RBS spectrum [10] allowed us to construct the plot shown in Fig. 6 for the reaction kinetics. A parabolic $X^2 = Kt$ law is obeyed, where X is the mass of reacted iron, K is the reaction

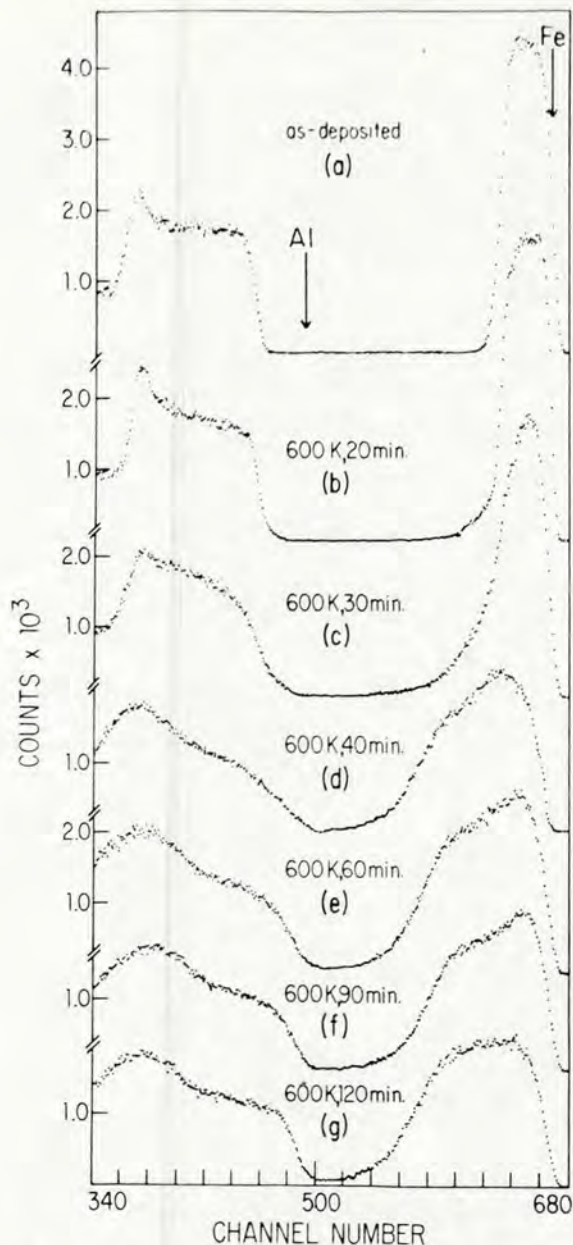


Fig. 4. RBS spectra of the Fe-Al bilayered system isothermally annealed at 600 K for periods of time between 20 and 120 min ($E = 2.5$ MeV; normal incidence). The arrows show the position of surface aluminium and iron (see text).

rate constant and t is the time. The value of the rate constant K from Fig. 6 is $53 + 6 g^2 \text{ cm}^4 \text{ min}^{-1}$.

Finally, in Figs. 7 and 8, we show the RBS spectra and concentration *vs.* depth profiles respectively for bilayered samples isothermally annealed at 620 K. Interdiffusion starts after annealing for 10 min (Fig. 7, spectrum b) and

reaction starts after annealing for 20 min (Fig. 7, spectrum c). The iron film is completely consumed in the solid phase reaction after annealing for 60 min (Fig. 7, spectrum d). The lattice and grain boundary diffusivities extracted from the 10 min annealing curve in Fig. 8 (for iron into aluminium) are

$$D_{\text{lat}}(620 \text{ K}) = (6.2 \pm 0.5) \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

and

$$D_{\text{gb}}(620 \text{ K}) = (4.0 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

The concentration *vs.* depth profiles of aluminium into iron are depicted in Fig. 9 for anneals at 600 K for 30 min and at 620 K for 10 min. The lattice diffusivities extracted from them (for aluminium into iron) are

$$D_{\text{lat}}(600 \text{ K}) = 4.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

and

$$D_{\text{lat}}(620 \text{ K}) = 1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Isothermal anneals at 650 K were not performed because all the iron film is seen to be reacted to form an intermetallic compound layer after annealing for only 10 min at this temperature, giving an RBS spectrum identical with that shown in Fig. 1, spectrum e.

The D_{lat} and D_{gb} values for the diffusion of iron into aluminium obtained from the different isothermal anneals were the origin of the Arrhenius plots shown in Fig. 10, from which we can obtain the activation energies E_a (eV), and the infinite-temperature diffusivities D_0 ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), according to the Arrhenius equation

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

which gives

$$\begin{aligned} D_{\text{lat}} &= D_{0\text{lat}} \exp\left(-\frac{E_{\text{alat}}}{kT}\right) \\ &= 2.2 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{0.95}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} D_{\text{gb}} &= D_{0\text{gb}} \exp\left(-\frac{E_{\text{agb}}}{kT}\right) \\ &= 1.7 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{0.33}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

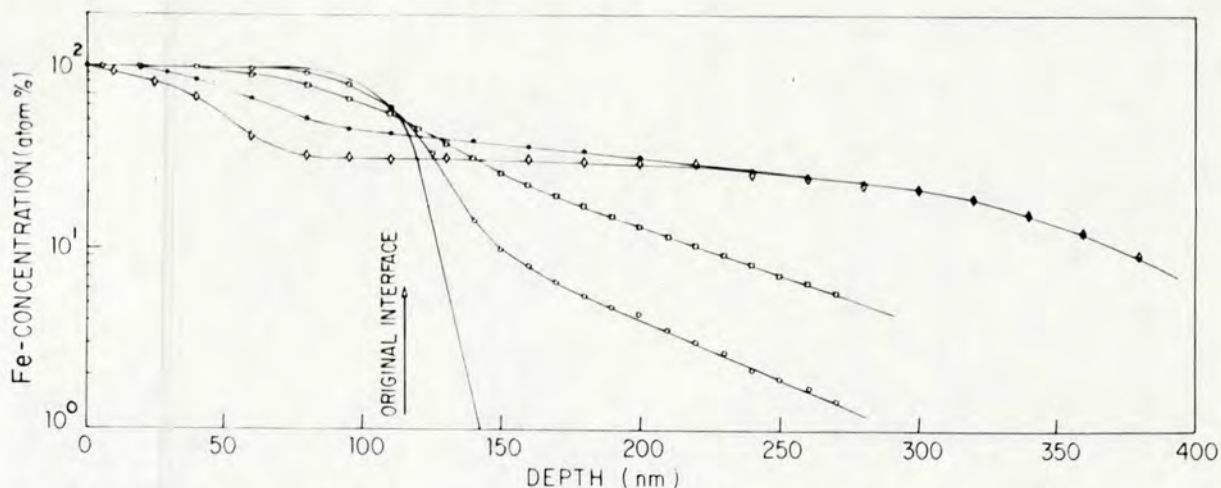


Fig. 5. Semilogarithmic plots of concentration vs. depth profiles of iron extracted from the RBS spectra of samples isothermally annealed at 600 K for various periods of time: —, iron film; —○—, 20 min; —□—, 30 min; —●—, 40 min; —◇—, 120 min.

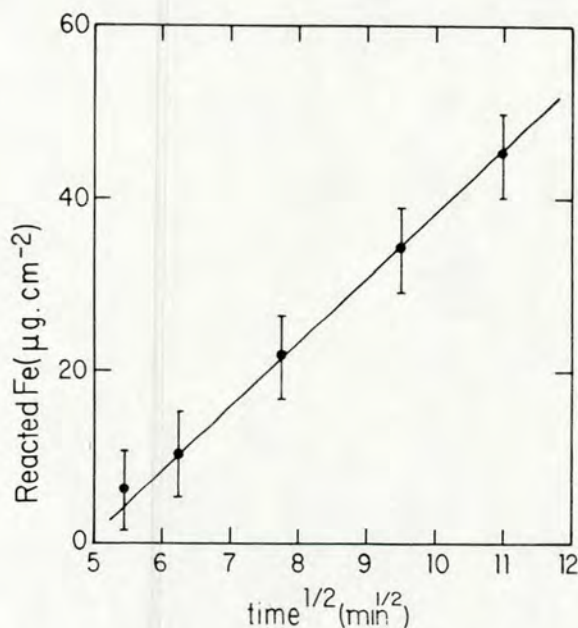


Fig. 6. Reaction kinetics (mass of reacted iron vs. annealing time) of the bilayered Fe-Al system extracted from the RBS spectra of samples isothermally annealed at 600 K for periods of time between 20 and 120 min.

The values of D_{lat} , D_{gb} , D_0 and E_a for the diffusion of iron into aluminium are summarized in Table 1, together with the values of D_{lat} for the diffusion of aluminium into iron.

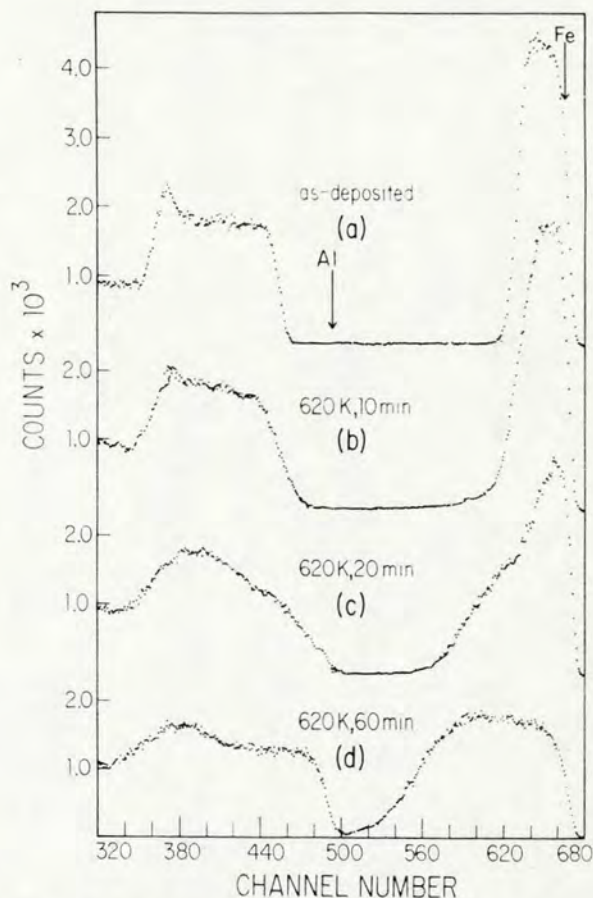


Fig. 7. RBS spectra of the Fe-Al bilayered system isothermally annealed at 620 K for periods of time between 10 and 60 min ($E = 2.5$ MeV; normal incidence). The arrows show the surface aluminium and iron (see text).

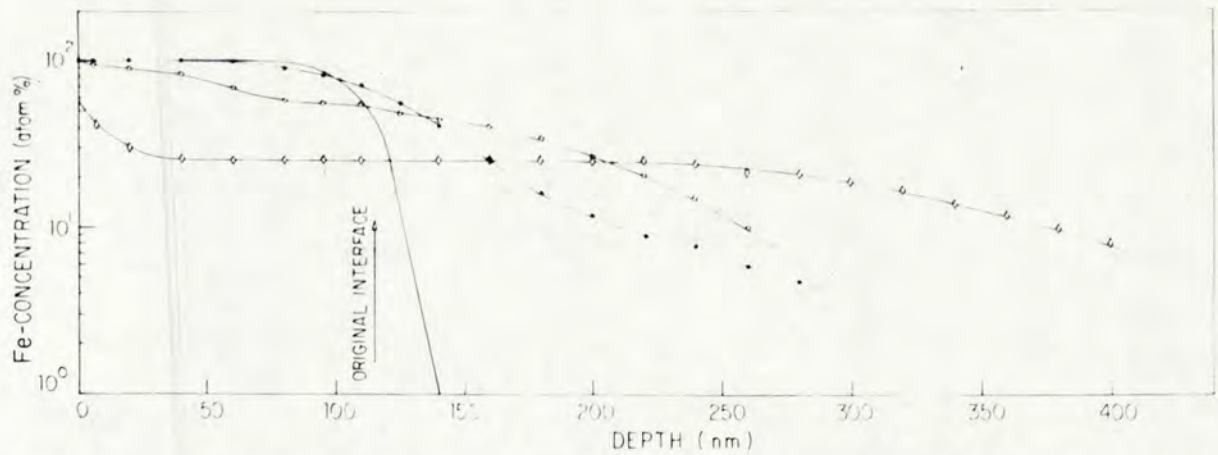


Fig. 8. Semilogarithmic plots of concentration vs. depth profiles of iron extracted from the RBS spectra of samples isothermally annealed at 620 K for various periods of time: —, film; ●, 10 min; ○, 20 min; ◇, 60 min.

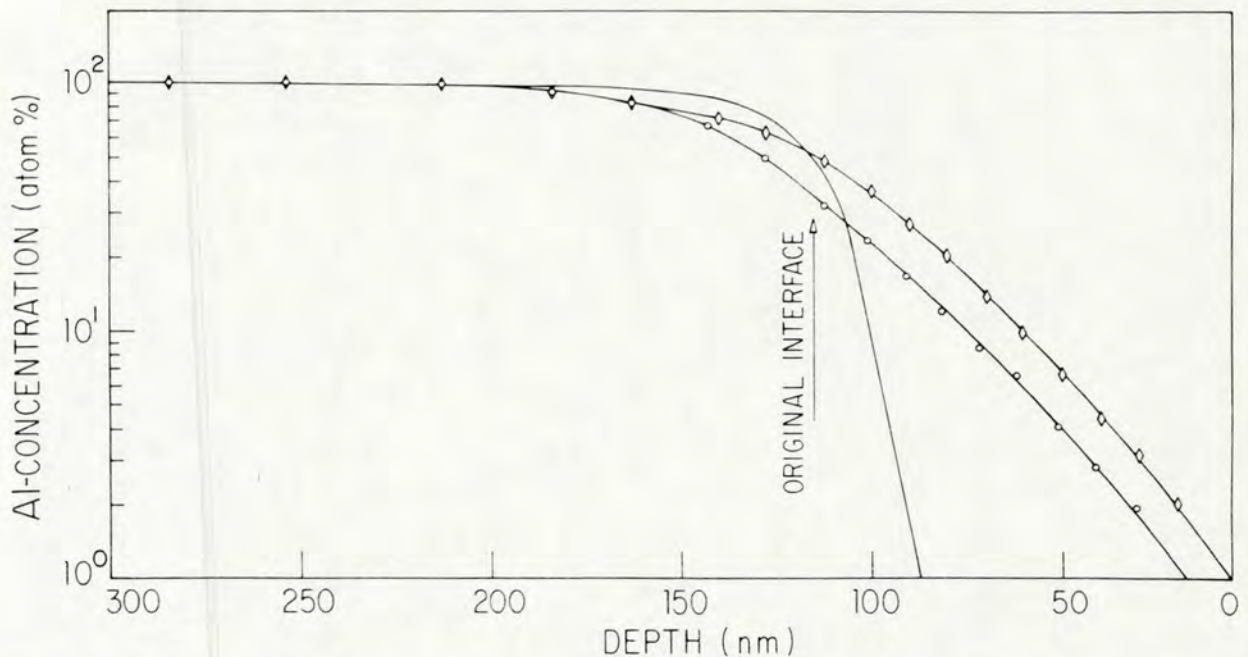


Fig. 9. Semilogarithmic plots of concentration vs. depth profiles of aluminium extracted from the RBS spectra of samples annealed at 600 K for 30 min (◇) and at 620 K for 10 min (○): —, film. The original Fe-Al interface is indicated in the figure.

3. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The fact that noticeable diffusive penetration of iron into aluminium at 570 K occurred is indeed the most striking experimental feature that arose in the present work.

So far all the results quoted in the literature, irrespective of the diffusant source used,

have described the visible diffusion of iron into aluminium only above 800 K [13-17]. Campbell *et al.* [18] have measured a diffusion coefficient of $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 600 K for the diffusion of aluminium into iron, with a very weak temperature dependence in the range 600-800 K. Although there is reasonable agreement between the lattice diffusivities

found in the present work and that measured by Campbell at 600 K, the diffusivity measured here is strongly temperature dependent in contrast with Campbell's results.

The holdup effect described by Preston [5] is also apparent in the present work. However, Preston obtained holdup of the diffusion up to 900 K, which he interpreted as the combined effect of two antidiffusion barriers, namely Al_2O_3 and an intermetallic compound ($\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$) interface layer. In contrast, in the present work the holdup effect occurred only up to an annealing temperature of 570 K, and it could only be attributed to the existence of intermetallic phases at the Fe-Al bilayer interface since there are no interface oxides. As we have already said in Section 1, this specific point was experimentally investigated, and it is discussed in detail in Part III [2] of this series.

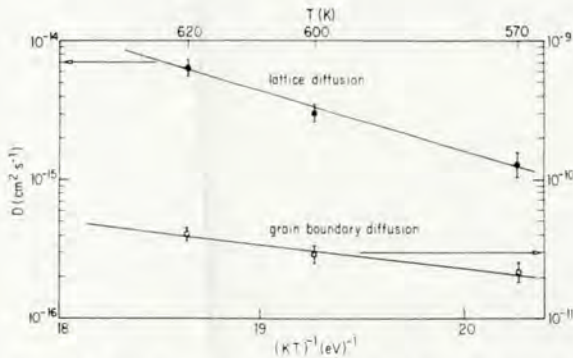


Fig. 10. Arrhenius plots of the diffusivities D_{lat} and D_{gb} for the diffusion of iron into aluminium as extracted from the concentration vs. depth profiles in Figs. 3, 5 and 8.

TABLE 1

Diffusion coefficients and Arrhenius parameters for the diffusion of iron into aluminium and of aluminium into iron at several different temperatures

	T (K)	D_{lat} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	E_{lat} (eV)	D_{gb} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	E_{gb} (eV)
Fe into Al	570	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-15}$	2.2×10^{-7}	0.95	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-11}$	1.70×10^{-8}	0.33
Fe into Al	600	$(3.0 \pm 0.5) \times 10^{-15}$			$(2.8 \pm 0.4) \times 10^{-11}$		
Fe into Al	620	$(6.2 \pm 0.5) \times 10^{-15}$			$(4.0 \pm 0.3) \times 10^{-11}$		
Al into Fe	570	4.3×10^{-16} ^a	5.86×10^4 ^b	2.28 ^b	—	—	—
Al into Fe	600	4.2×10^{-15}			—	—	
Al into Fe	620	1.8×10^{-14}			—	—	

^a Extrapolated value.

^b Values obtained from the extrapolation procedure.

By implanting a radioactive ^{59}Fe tracer into aluminium, Hood [13] has also avoided the holdup effect due to native Al_2O_3 . A far more moderate surface trapping of the ^{59}Fe diffuser was observed by Hood, but still a measurable diffusivity of iron into aluminium was only observed at annealing temperatures around and above 800 K. The activation energy E_a of 2.68 eV and the pre-exponential factor D_0 of $9.0 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for the lattice diffusion measured by Hood in the temperature range 800–900 K are also too large in contrast with the present corresponding results of 0.95 eV and $2.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ respectively in the range 570–620 K (see Table 1). This is peculiar to the thin film bilayered system, since an activation energy almost three times smaller can only be acceptable if we consider that the aluminium film has a highly defective crystallographic structure. However, it is worth mentioning here the previous results obtained by Hirano *et al.* [14], Alexander and Slifkin [15] and Miki and Warlimont [16, 17]. All give activation energies for the diffusion of iron into aluminium much smaller than Hood's value and approaching the value obtained in the present work.

To us, it appeared natural to attribute the "slow" diffusivity $D_1 = D_{\text{lat}}$ to a lattice diffusion mechanism and the "fast" diffusivity $D_2 = D_{\text{gb}}$ to grain boundary diffusion. In fact, the question of the mechanism of the diffusion of iron into aluminium has not been settled yet. In experiments similar to the present work, Murarka *et al.* [19] noted that the measurement of bulk diffusion coefficients of iron, cobalt, nickel and cadmium in alu-

minium led to low activation energies and pre-exponential factors. While not explicitly rejecting diffusion along dislocations as a contributing factor, they did imply that lattice diffusion is modified by the electronic interactions between these solutes and aluminium atoms, resulting in low values. Other researchers [13, 20] have also emphasized the role of electronic interactions in the diffusion process, claiming that neither lattice diffusion nor diffusion along dislocations can account for all the observations.

Another striking aspect is that the diffusion of iron into aluminium sets in at a slightly lower temperature than the diffusion of aluminium into iron does (see Fig. 1, spectra b and c). This would not be expected on the grounds of what is reported in the literature and also on the results from the present work, because the diffusivity of aluminium into iron is higher than the diffusivity of iron into aluminium [6]. If we assume that the diffusivity of aluminium into iron also follows an Arrhenius law in the temperature interval between 570 and 620 K, then we can extrapolate D (aluminium into iron) to lower temperatures and obtain an activation energy E_a (aluminium into iron) of 2.30 eV and a pre-exponential factor D_0 of the diffusivity of $5.86 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. These values clearly show that E_a (aluminium into iron) is greater than E_a (iron into aluminium) (see Table 1). Moreover, we can also verify that D (aluminium into iron) is less than D (iron into aluminium) at any temperature below 600 K and that D (aluminium into iron) is greater than D (iron into aluminium) above this temperature. So, we can understand why there is noticeable diffusion of iron into aluminium at 570 K but not of aluminium into iron. Indeed, a calculation of the diffusion length $(4Dt)^{1/2}$ for aluminium into iron at 570 K, using the value of D (aluminium into iron at 570 K) as discussed above, gives a value for the diffusion length which is smaller than the depth resolution of RBS.

The RBS spectra in Fig. 4, spectra c and d, and Fig. 7, spectra b and c, together with the corresponding concentration *vs.* depth profiles in Figs. 5 and 8, reveal an important feature of the solid phase reaction which leads to the formation of an intermetallic phase of the Fe-Al system of well-defined stoichiometry. Although the appearance of plateaux in the

iron and aluminium signals in the RBS spectra occur at different annealing times at 600 K and 620 K (Fig. 4, spectrum d, and Fig. 7, spectrum c, respectively), it is remarkable that at both annealing temperatures the reaction threshold is established by the time (at each temperature) necessary for the aluminium diffusion to start, no matter how deep the iron diffusion has already proceeded. In other words, the reaction threshold is set up by the interdiffusion of the bilayered system, and not by the diffusion of one of its components. The fact that a parabolic law $X^2 = Kt$ is in force for the reaction kinetics indicates that the thickening of the intermetallic phase layer is controlled by the diffusion of both iron and aluminium across the bilayer interface initially, and subsequently across the intermetallic compound layer as the reaction proceeds.

In conclusion, we have observed a measurable diffusion of iron into aluminium in an Fe-Al bilayered system at a temperature (570 K) much lower than those reported previously, which means that the holdup effect in this case can be associated only with intermetallic compounds existing at the Fe-Al interface. The diffusion of aluminium into iron is observable at a slightly higher temperature (600 K). The analyses of the Arrhenius plots of the lattice diffusivities led us to conclude that the diffusivity of aluminium into iron is smaller than the diffusivity of iron into aluminium at all temperatures below 600 K and increases for temperatures higher than 600 K. The threshold for the solid phase reaction leading to the formation of intermetallic compounds such as Fe_2Al_5 is determined by the interdiffusion of the two elements (iron and aluminium) which compose the bilayer.

The identification of the intermetallic phases formed in the Fe-Al bilayered system in the temperature range of the present work was fully accessed by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction and will be given in Part III [2] of this series.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to express their gratitude for the strong scientific and technical support provided by our colleagues Fernanda C. Stedile, O. J. Machado and J. I. Kunrath.

This work was supported in part by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico and by Financiadora de Estudos e Projetos.

REFERENCES

- 1 S. R. Teixeira, P. H. Dionisio, M. A. Z. Vasconcellos, E. F. da Silveira, W. H. Schreiner and I. J. R. Baumvol, *Mater. Sci. Eng.*, **96** (1987) 279-283.
- 2 S. R. Teixeira, C. A. dos Santos, P. H. Dionisio, W. H. Schreiner and I. J. R. Baumvol, *Mater. Sci. Eng.*, **96** (1987) 285-293.
- 3 R. W. Balluffi and J. M. Blakely, *Thin Solid Films*, **25** (1975) 363.
- 4 D. Gupta and P. S. Ho, *Thin Solid Films*, **72** (1980) 399.
- 5 R. S. Preston, *Metall. Trans.*, **3** (1972) 1831.
- 6 J. Hirvonen and J. Räisänen, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 3314.
- 7 H. C. Akuezue and D. P. Whittle, *Met. Sci.*, **17** (1983) 27.
- 8 V. P. Godbole, S. M. Chandhari, S. V. Ghaisas, S. M. Kanetkar and S. B. Ogale, *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 5703.
- 9 R. J. Gaboriaud and C. Jaouen, *Appl. Phys. A*, **41** (1986) 127.
- 10 W.-K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1978.
- 11 P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, 1963.
- 12 J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.*, **22** (1951) 74.
- 13 G. M. Hood, *Philos. Mag.*, **21** (1970) 305.
- 14 K. I. Hirano, R. P. Agarwala and M. Cohen, *Acta Metall.*, **10** (1962) 857.
- 15 W. Alexander and L. M. Slifkin, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **14** (1969) 388.
- 16 I. Miki and H. Warlimont, *Z. Metallkd.*, **59** (1968) 255.
- 17 I. Miki and H. Warlimont, *Z. Metallkd.*, **59** (1968) 408.
- 18 A. B. Campbell, B. D. Startwell and P. B. Needham, Jr., *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 283.
- 19 S. P. Murarka, M. S. Anand and R. P. Agarwala, *Acta Metall.*, **16** (1968) 69.
- 20 G. P. Tiwari and B. D. Sharma, *Acta Metall.*, **15** (1967) 654.

CAPITULO III

REAÇÃO NA BICAMADA DE Fe-Al MEDIDAS DE RESISTENCIA DE FOLHA

III.1-Introdução

A resistividade de um metal está associada a variações no livre caminho médio dos elétrons de condução. Quando uma ou mais dimensões de uma dada amostra fica comparável ou menor que o livre caminho médio dos elétrons a uma dada temperatura, a resistividade aumenta. Assim, a resistividade em filmes finos contínuos relativamente livre de impurezas tem duas contribuições: uma oriunda da interação elétron-fônon, como em materiais em "bulk" e outra devido ao espalhamento difuso dos elétrons nas interfaces do filme.

O aumento na resistividade pela redução de uma das dimensões da amostra foi estudado por Campbell [60] que obteve as seguintes expressões para a condutividade de filmes finos

$$\sigma/\sigma_0 = 1 - 3/8 k \quad \text{para } k \gg 1$$

(III.1)

$$\sigma/\sigma_0 = \frac{3}{4} k (\ln \frac{1}{k} + 0,423) \quad \text{para } k \ll 1$$

onde σ_0 é a condutividade de "bulk" e $k=d/\lambda$, onde d é a espessura do filme e λ o livre caminho médio para os

elétrons. Estas equações podem ser modificadas se admitirmos que nem todo o espalhamento de elétrons pelas superfícies limites do filme é difuso, isto é, uma fração p de elétrons pode ser espalhada elasticamente pelas superfícies, resultando

$$\sigma/\sigma_0 = 1 - 3(1-p)/8k \quad \text{para } k \gg 1$$

(III.2)

$$\sigma/\sigma_0 = \frac{3k}{4} (1+2p) \left(\ln \frac{1}{k} + 0,423 \right) \quad \text{para } k, p \ll 1$$

A Fig.III.1 mostra o efeito da espessura na resistividade para vários valores de p . Novamente ρ_0 representa a resistividade de "bulk".

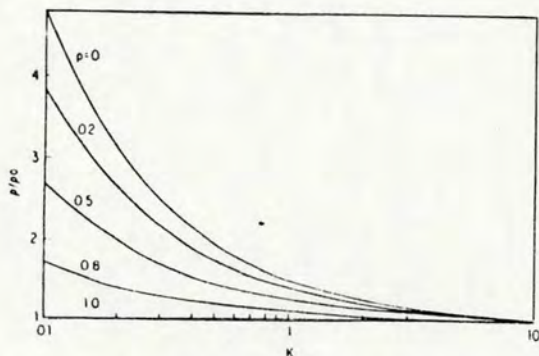


Fig.III.1-Efeito da espessura na resistividade para vários valores de p .

A verificação experimental das expressões acima não é muito trivial, pois existem muitas incertezas sobre valores exatos do livre caminho médio, λ , do fator de espalhamento, p , e da espessura do filme. Nossek [61] discute estas

dificuldades colocando, que se for admitida uma rugosidade de 10 \AA para a superfície do filme, as medidas devem ser feitas com espessuras da ordem de 100 \AA no mínimo, implicando em valores de k maiores que 0,1. Como resultado, é necessário que se conheça a espessura do filme com precisão de 6 % a fim de se distinguir valores de p entre 0 e 0,5 [61,62].

A contribuição de vacâncias ou intersticiais para a resistividade tem valores típicos de $1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ por at.% destes defeitos pontuais [63,64]. Em geral, um sólido em equilíbrio a uma temperatura T terá uma concentração de defeitos da ordem de $e^{-w/kT}$ onde w é a energia de ativação para a formação de defeitos. A temperatura ambiente isto corresponderia a concentrações de defeitos cerca de 10^{-4} at.% para energias de ativação da ordem de 1 eV. De fato, para obtermos concentrações de 1 at.% necessitaríamos temperaturas da ordem de 3000 K.

No caso de defeitos estendidos ou deslocamentos, a contribuição é da ordem de $2.0 \times 10^{-13} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ por deslocamento. cm^{-2} . Isto significa que uma densidade da ordem de 10^{12} deslocamentos. cm^{-2} tem o mesmo efeito que 1 at.% de impureza dissolvida no material.

O efeito de contornos de grão na resistividade é também, como o de deslocamentos, muito pequeno. Assim sendo, filmes finos com espessuras de milhares de \AA ngstrons preparados em ultra alto vácuo, sem contaminação, e com tamanho de grão de centenas de \AA ngstrons, exibem

resistividade não muito diferente da de "bulk" para o mesmo material.

III.2-Resistência de Folha

A resistência elétrica de uma secção retangular de um filme, medida na direção paralela ao filme é dada por

$$R = \frac{\rho l}{d b} \quad (\text{III.3})$$

onde l , b e d correspondem respectivamente às dimensões secção retangular do filme. Se $l=b$, a resistência elétrica fica

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s \quad (\text{III.4})$$

Assim, a resistência elétrica, R_s expressa em Ω/\square , de um quadrado do filme, conhecida como resistência de folha, é independente do tamanho deste quadrado, dependendo apenas da resistividade e da espessura do filme, cuja secção retangular está representada na Fig.III.2.

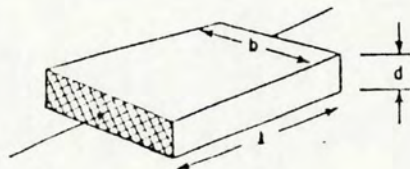


Fig.III.2-Geometria empregada na definição da resistência de folha.

Medidas de resistência de folha são muito utilizadas para comparar filmes, particularmente os de mesmo material depositados sob condições similares. Se a espessura for conhecida a resistividade pode ser obtida da eq.III.4.

O método mais comum e prático é o chamado método das quatro pontas, cujas duas configurações são mostradas na Fig.III.3.

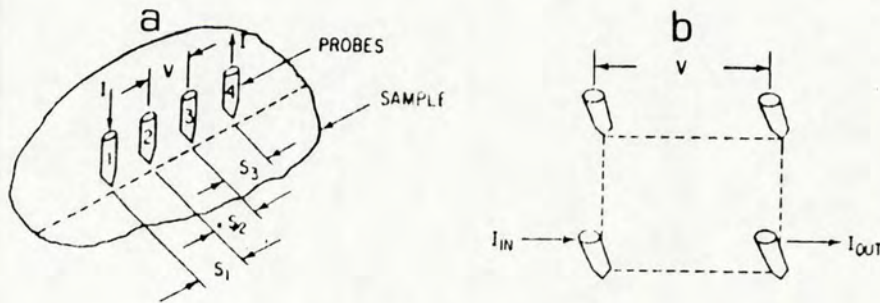


Fig.III.3-a)Arranjo de quatro pontas em linha.
b)Arranjo de quatro pontas em quadrado.

Na geometria da Fig.III.3a, quando a razão entre a distancia \$s\$, entre eletrodos (considerada constante), e a espessura \$d\$ do filme, for muito maior que a unidade, a resistência de folha pode ser obtida por [65].

$$R_s = f_1 f_2 \frac{V}{I} \quad (III.5)$$

onde o fator \$f_1\$ é uma função da razão entre diâmetro das amostras e distância de separação das pontas. Este fator pode ser obtido a partir da curva apresentada na Fig.III.4 abaixo

[66]. O fator f_2 é dependente da distribuição dos eletrodos de corrente e potencial sobre a superfície do filme, sendo igual a $(\pi/\ln 2)$ sempre que a corrente I for aplicada nas pontas externas e o potencial V for medido entre as pontas internas [65] (veja Fig.III.3a).

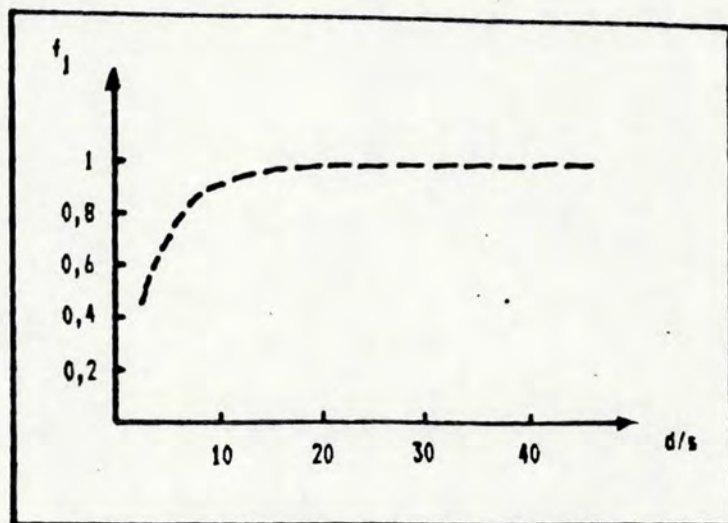


Fig.III.4-Fator f_1 em função da razão d/s .

A eq.III.5 pode então ser escrita como

$$R_s = 4,532 \frac{V}{I} \quad (\text{III.6})$$

Embora a eq.III.6 seja independente do espaçamento entre as pontas, a resolução do medidor não o será. Por exemplo, um medidor de quatro pontas com espaçamento s entre pontas localizado no centro de um quadrado de $6s \times 6s$ dará uma leitura que será 20 % mais elevada se o quadrado for rodeado por um filme isolante e 10 % mais baixa se ele for rodeado por um filme de condutividade infinita. Em casos onde é

necessário se medir R_s com alta resolução deve-se empregar uma geometria tal como mostra a Fig.III.3b. A resistência de folha para esta geometria é dada por

$$R_s = 9.06 \frac{V}{I} \quad (\text{III.7})$$

onde V e I são medidos como mostra a figura. Para medidores muito pequenos pode ser difícil de se obter um quadrado perfeito, assim para se conseguir medidas confiáveis deve-se fazer uma média das medidas usando-se diferentes pares de pontas para medidas de corrente e tensão. Zrudsky et al. [67] descrevem um circuito no qual este procedimento é feito automaticamente, permitindo leituras com precisão de 1 % para desvios do quadrado da ordem de 7 %. Com base na geometria apresentada na Fig.III.3b, pode-se medir a resistividade de amostras planas com formato arbitrário. O resultado que se obtém é independente da forma da amostra. Este é o chamado método de van der Pauw (para detalhes ver referência [68]).

A resistência de folha das bicamadas de Fe-Al foram obtidas usando-se um arranjo linear de quatro pontas com espaçamento de 1,5 mm entre cada ponta. Para evitar distorções na leitura todas as medidas foram realizadas em duas direções perpendiculares entre si. Nenhuma medida apresentou diferenças maiores que 10 % em cada direção. A razão d/s para nossas amostras é maior que 10, podendo-se então igualar f_1 à unidade (veja Fig.III.4).

A resistência de folha de uma bicamada metálica formada por dois metais A e B corresponde a uma associação em paralelo de duas resistências de folha, a da camada formada pelo metal A e a da camada formada pelo metal B. Se houver interdifusão ou mesmo reação entre estes dois metais aparecerá uma terceira resistência de folha associada em paralelo com as duas primeiras, proveniente desta camada reagida, desde que esta camada seja homogênea. Assim, variações nas espessuras das camadas, e o crescimento de uma camada reagida entre as camadas originais provocarão variações na resistência de folha total do sistema.

Interdiffusion and Reaction in the Fe-Al Bilayer: II: Sheet Resistivity of Furnace-annealed Samples

S. R. TEIXEIRA, P. H. DIONISIO, M. A. Z. VASCONCELLOS

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90049 Porto Alegre (Brazil)

E. F. DA SILVEIRA

Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22452 Rio de Janeiro (Brazil)

W. H. SCHREINER and I. J. R. BAUMVOL

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90049 Porto Alegre (Brazil)

(Received February 9, 1987; in revised form May 12, 1987)

ABSTRACT

This is the second of a series of articles concerning the experimental investigation of interdiffusion processes and solid phase reactions occurring in an Fe-Al bilayer subjected to furnace annealing, ion beam mixing and the simultaneous combination of these two types of metallurgical treatment.

We report here on the electrical characterization of the interdiffused and reacted Fe-Al bilayered system by means of sheet resistivity measurements using a four-point probe. The results show a qualitatively clear picture of the diffusion processes and of the metallurgical transformations of the Fe-Al system occurring by solid phase reaction as furnace annealing proceeds. Scanning electron microscopy images were taken, in order to observe the surface structural transformations that occur at annealing conditions which cause drastic modifications in the sheet resistivity values.

1. INTRODUCTION

In thin film technology, it is interesting to determine the sheet resistivity of the material, as it allows the monitoring of the transformations occurring in the surface layered structures. Sheet resistivity measurements have been successfully used to characterize thin films, and to explain the metallurgical interactions that take place [1].

The sheet resistivity R_s of a film equals the sum of the contributions from various differ-

ent chemical-structural component layers of the film. The technique is especially useful when R_s changes under metallurgical transformations.

We have measured the sheet resistivity of the same samples whose spectra (obtained by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS)) were given in Part I [2] and whose phase characterization will be given in Part III [3]. The experimental details of the sheet resistivity measurements are given in Section 2, together with the results. By comparing the sheet resistivities for different annealing conditions with the concentration vs. depth profiles, as determined from the RBS spectra in Part I, we can infer the physicochemical and structural modifications occurring in the initially bilayered and subsequently multi-layered system.

For all those annealing conditions (temperature and time) for which the iron thin layer is not completely consumed, the iron and aluminium sheet resistivities give a dominant low resistivity contribution compared with the sheet resistivities of the reacted solid phase Fe-Al layers or the supersaturated solid solutions. The disappearance of the pure iron top layer and of the pure aluminium bottom layer can be followed using the sheet resistivity values complemented by scanning electron microscopy (SEM). Previous measurements of resistivity in bulk specimens allowed investigation of the solid solution of iron into aluminium [4] and of the kinetics of precipitation of intermetallic compounds of the Fe-Al system [5, 6].

The surface structure clearly changes at annealing temperatures corresponding to drastic modifications in the sheet resistivity and RBS spectrum.

2. EXPERIMENTAL DETAILS AND RESULTS

2.1. Experimental details

The methods used for preparing the Fe-Al bilayered samples, as well as the annealing procedures, have been described in Part I [2]. As was said in Section 1, the samples used for sheet resistivity measurements were the same as those used for RBS analyses. Also, for SEM images, small pieces from the corner of these samples were taken.

The sheet resistivity measurements were performed with a d.c. four-point probe in a linear array, with the points at equal distances from each other. For a ratio S/t (where S is the spacing between points and t the total thickness of the metallic layers) much greater than unity, the sheet resistivity can be obtained from

$$R_s = f_1 f_2 \frac{V}{I}$$

where f_1 and f_2 are geometric factors, I is the electrical current and V is the voltage.

The oxidized silicon substrates guarantee an insulating base for the multilayered samples. Measurements at different sites and directions on the sample surfaces gave nearly identical results.

The electrical resistivity of each layer is given by the product of the contribution to the total sheet resistivity due to that specific layer multiplied by the thickness of the layer:

$$\rho_i = R_{si} t$$

2.2. Experimental results

The sheet resistivity results for the samples annealed for 60 min at a temperature between 290 and 870 K in a high vacuum furnace are shown in Fig. 1. The corresponding RBS spectra are given in Part I, Fig. 1. We note that the sheet resistivity for the as-deposited sample is rather small because of the low resistivities of iron and aluminium compared with the resistivities of their alloys and solid solutions. In our particular case the resistivity is around $3.5 \mu\Omega$ cm, approaching the resistivity of pure aluminium [7].

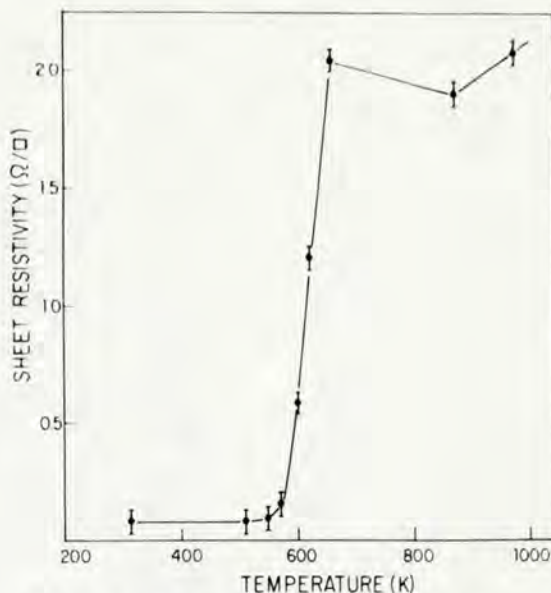


Fig. 1. Sheet resistivities R_s of the Fe-Al bilayered samples isochronally annealed for 60 min at temperatures varying between 290 and 870 K.

The magnitude of the sheet resistivity remains the same up to an annealing temperature of 550 K. For the samples annealed at 570 K, there is a slight increase in R_s , and after annealing at 600 K a further increase is observed in R_s by a factor of about 4. Annealing at 620 K again causes an increase in R_s by a factor of about 2, and finally at 650 K another increase by a factor of 2. Further annealing at a higher temperature does not cause any significant change in R_s .

The sheet resistivities of the samples submitted to isothermal anneals at a temperature between 570 and 620 K, are given in Fig. 2 (see Part I, Figs. 2-8, for the RBS spectra and concentration *vs.* depth profiles). The isothermal anneals at 570 K for times between 20 and 120 min give a more or less constant value for R_s . At 600 K a low R_s value is obtained for the 10 and 20 min anneals, similar to the R_s value measured for the anneals at 570 K, but it increases significantly for the 40 and 60 min anneals, reaching a saturation value at this time. At 620 K the sheet resistivity also has a small value (comparable with that for the previous temperature) for the 10 min anneal, but this value increases by a factor of 3 for 30 min and increases further for longer annealing times.

The images obtained with SEM (magnification, 3000 \times) for the samples annealed for

60 min at temperatures of 290, 570, 620 and 650 K are shown in Fig. 3. Inspection of the pictures shows that there is modification of the surface roughness after annealing at 570 K

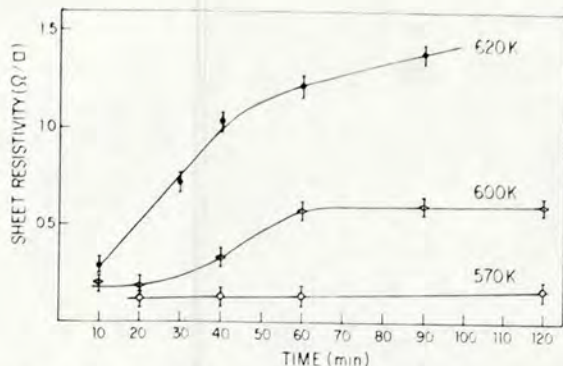


Fig. 2. Sheet resistivities R_s of the Fe-Al bilayered samples isothermally annealed at 570, 600 and 620 K for periods of time varying between 10 and 120 min.

(Fig. 3(b)) compared with the as-deposited sample (Fig. 3(a)), however, this rougher surface does not indicate any defined structure. After annealing at 620 K (Fig. 3(c)), we see a clear indication that grains are formed at the outermost surface of the sample. The shape of these grains is not well defined. After annealing at 650 K (Fig. 3(d)), a much better definition of the grain shape, namely irregular rings, can be observed. An image, taken at a magnification of 10 000× of this last sample is shown in Fig. 4, where we can see in better detail the shapes of the grains formed at the sample surface.

3. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The sheet resistivity results for isochronal annealing (Fig. 1) reveal that there are metal-

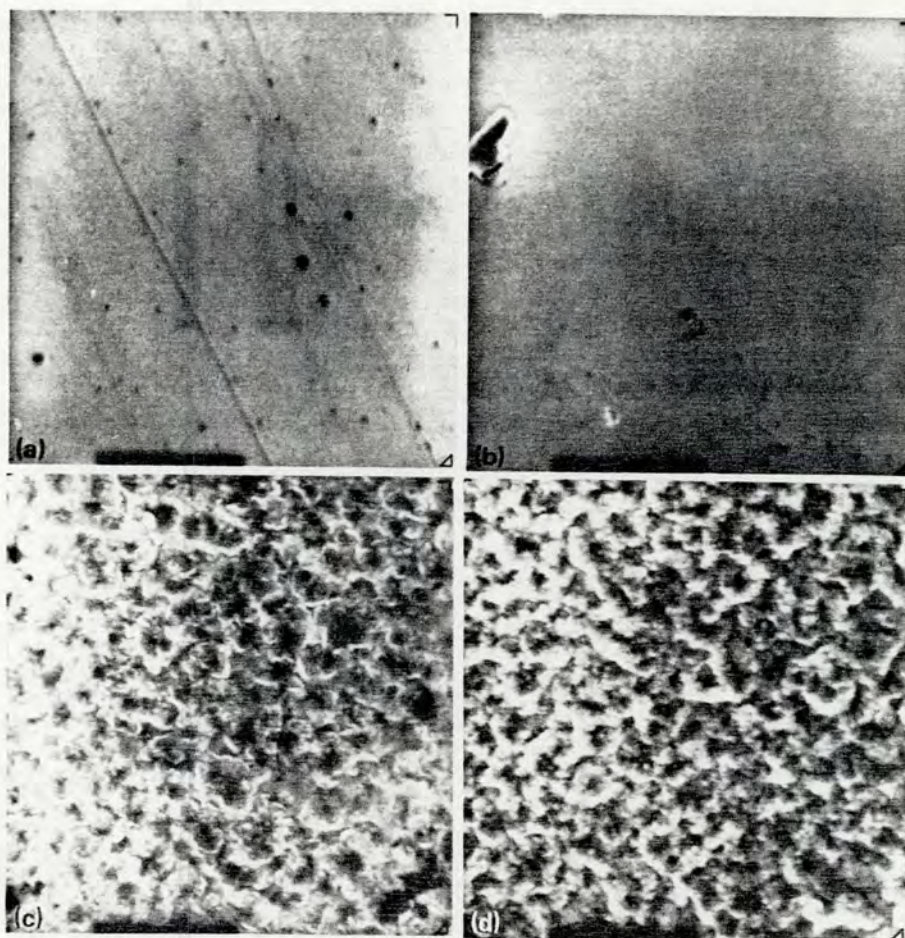


Fig. 3. SEM images of the surface of the Fe-Al bilayered samples isochronally annealed ($t = 60$ min) at (a) 290 K, (b) 570 K, (c) 620 K and (d) 650 K. (Magnifications, 3000×.)



Fig. 4. SEM image of the surface of the Fe-Al bilayered sample annealed at 650 K. (Magnification, 10 000 \times .)

lurgical transformations occurring in the Fe-Al bilayered system in the temperature interval between 550 and 650 K.

The first change (by a factor of almost 2) occurs for the sample annealed at 570 K. If the corresponding concentration *vs.* depth profiles (Part I, Fig. 3) are examined, it is possible to attribute this increase in R_s to the diffusion of iron into aluminium. So, on the basis of the concentration *vs.* depth profiles given in Part I, for the anneal at 570 K for 60 min, we can say that there is a solid solution of iron in aluminium instead of the previously pure aluminium film; this modifies the sheet resistivity of the metallic layered structure which is now the dominant contribution to the sheet resistivity and consists of the sheet resistivity due to the pure iron top layer and the sheet resistivity of the solid solution layer of iron in aluminium.

Isochronal annealing of the Fe-Al bilayer at a temperature 50 K higher, namely at 620 K, causes R_s to increase by one order of magnitude, having an intermediate point at 600 K. If we consider the RBS spectra in Part I, Fig. 4, and the concentration *vs.* depth profiles in Part I, Fig. 5, we note that annealing at 600 K for 60 min produces a fairly thick layer, whose composition is a mixture of intermetallic compound precipitates, solid solutions of iron and

aluminium, and separate phase precipitates of iron and aluminium. Below this layer, there is certainly a layer consisting of a solid solution of iron in aluminium, and on top of it a layer of a solid solution of aluminium in iron. The dominant contribution to R_s in this situation is from the solid solution layers, although all the evidence indicates that the solid solution of iron in aluminium is the layer of this multi-layered system which has a lower resistivity. For an anneal at 620 K for 60 min, however, the RBS analyses revealed that an intermetallic compound layer of homogeneous stoichiometry was formed by the almost complete consumption of the iron and aluminium films (see Part I, Figs. 7 and 8). So, the value of R_s after this anneal is due to the resistivity of the intermetallic compound formed.

Finally, annealing at 650 K and higher temperatures led to an R_s value which was higher by a further factor of about 2. This increase in R_s corresponds necessarily to another metallurgical transformation, or in other words to the formation of a new phase at 650 K. This transformation is not detected by RBS, since there is not a drastic difference between Fig. 1, spectra d and e, in Part I, but its existence is made clear by the change observed in R_s . The existence of a metallurgical transformation between the 620 and 650 K anneals is suggested by the SEM images in Fig. 3, although we cannot establish the nature of these phases on the basis of only the SEM images.

The sheet resistivity results for the Fe-Al bilayered samples subjected to isothermal anneals at 570 K (Fig. 2, lower curve) show that, as long as there is a bottom layer of aluminium and a top layer (of any reasonable thickness) of pure iron, these layers dominate the sheet resistivity. Indeed, as is shown in the corresponding curve, the sheet resistivity does not vary significantly as the time of annealing at 570 K is increased.

The same behaviour is depicted by the bilayered samples isothermally annealed at 600 K, but the low sheet resistivity regime is maintained only up to annealing times of 20 min. Significant interdiffusion of iron and aluminium across the original Fe-Al interface modifies the resistivities of both the iron and the aluminium films, causing the observed increase in R_s (see Fig. 2 in the present article and Part I, Figs. 4 and 5). Further progress of the interdiffusion process, following anneals for

times up to 60 min at 600 K, enhances the concentration and depth of penetration of iron into aluminium and of aluminium into iron, bringing about a consequent further increase in R_s . For annealing times longer than 60 min at 600 K, the pure aluminium film is completely consumed. There remains only a thin iron layer at the outermost surface, with a solid solution of aluminium in iron inside it as well as a bottom layer of a solid solution of iron in aluminium. These layers dominate the sheet resistivity, and they are the cause of the almost saturating behaviour of the sheet resistivity for the 600 K isotherm.

In the same way, the sheet resistivity results for the samples isothermally annealed at 620 K are consistent with the concentration *vs.* depth profiles given in Part I, Figs. 7 and 8. After an anneal at 620 K for 60 min, the iron and aluminium signals of the RBS spectrum reveal the formation of a thick plain layer of an intermetallic compound which is responsible for the observed value of the sheet resistivity, and whose spatial and stoichiometric stabilities introduce the saturating trend in the corresponding R_s curve. According to Part I, Fig. 8, the thickness of the intermetallic compound layer that was formed by the solid phase reaction of the original Fe-Al bilayered system was 400 nm. The nature of this intermetallic compound layer is suggested by the shape of the irregular rings observed by SEM in Fig. 3(c), but it cannot be unequivocally identified here. The identification of the phases formed during the metallurgical transformations occurring in the Fe-Al bilayered system will be the subject of Part III [3] of this series, where we show that the intermetallic compounds Fe_2Al_5 and FeAl_6 can be formed depending on the annealing temperature.

In conclusion, we have determined the influence on the sheet resistivity of the interdiffusion and solid phase reaction processes occurring in the Fe-Al bilayered system. Comparison of the results of the present work with the RBS data in Part I allowed us to identify the principal contributions to the electrical resistance of the different components of the multilayered structures formed. The characterization of the outermost surface structure by SEM gave a complementary picture of the intermetallic phases formed following complete consumption of the original iron and aluminium thin films.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico and by Financiadora de Estudos e Projetos.

REFERENCES

- 1 S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press, New York, 1983
- 2 S. R. Teixeira, P. H. Dionisio, E. F. da Silveira, F. L. Freire, Jr., W. H. Schreiner and I. J. R. Baumvol, *Mater. Sci. Eng.*, 96 (1987) 267-277.
- 3 S. R. Teixeira, C. A. dos Santos, P. H. Dionisio, W. H. Schreiner and I. J. R. Baumvol, *Mater. Sci. Eng.*, 96 (1987) 285-293.
- 4 J. K. Edgar, *Trans. AIME*, 180 (1949) 225.
- 5 I. Miki and W. Warlimont, *Z. Metallkd.*, 59 (1968) 225.
- 6 I. Miki and H. Warlimont, *Z. Metallkd.*, 59 (1968) 408.
- 7 G. T. Meaden, *Electrical Resistance of Metals*, Plenum, New York, 1965.

CAPITULO IV

REAÇÃO NA BICAMADA Fe-Al IDENTIFICAÇÃO DAS FASES

IV.1-Introdução

O estudo da interdifusão apresentado no capítulo I mostrou o aparecimento de platôs (à temperaturas de 600, 620 e 650 K) os quais indicam a possibilidade de formação de fases. No capítulo III, as drásticas mudanças nas medidas de resistência de folha observadas às mesmas temperaturas, também são indicio de que algumas transformações metalúrgicas podem ter ocorrido. Entretanto, para se identificar quais produtos aparecem como resultado destas transformações deve-se recorrer a técnicas experimentais apropriadas. É importante que se tenha uma idéia de quais fases podem ocorrer como produto da reação entre o Fe e o Al, e para tanto deve-se recorrer ao diagrama de fases de equilíbrio para este sistema.

IV.2-Sistema Fe-Al

O diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe-Al (Fig.IV.1) é bastante conhecido e tem sido largamente estudado por diversos autores (ver referências [59,69,70]).

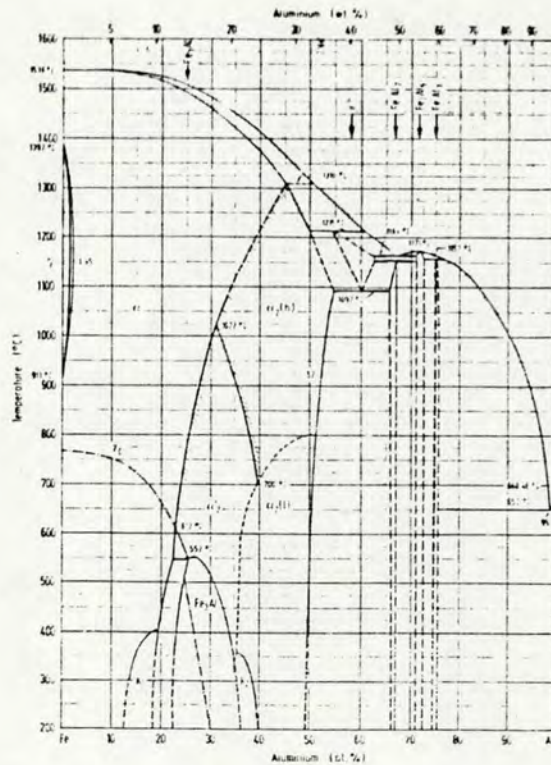


Fig.IV.1-Diagrama de fase do Fe-Al.

Este sistema tem a peculiaridade de possuir um grande intervalo de solubilidade sólida do Al no Fe no qual são encontradas super redes formadas pelas fases $AlFe_3$ e $AlFe$. Por outro lado, a solubilidade sólida do Fe no Al é praticamente nula, chegando a um máximo de 0,03 at.% a 825 K [71,72]. A região de solução α -Fe é dividida em vários campos: uma região $\alpha_2(B_2)$ a qual é subdividida em duas $\alpha_2(FeAl)$ ocorrendo reversivelmente a temperaturas altas, $\alpha_2(h)$, e baixas, $\alpha_2(l)$. Esta transformação ocorre a 1076 K e é dependente da temperatura. Existe também uma transição de $\alpha_2(h)$ para α'_2 . A 825 K e a 26.8 at.% de Al α'_2 se transforma em uma estrutura ordenada do tipo $DO_3(Fe_3Al)$.

Existem outras quatro fases intermediárias além da

fase Fe_3Al as quais são estáveis: i) a fase ϵ , formada periteticamente a 1505 K e estável somente a altas temperaturas com fronteiras ainda incertas, possuindo uma estrutura bcc complexa. Segundo Taylor e Jones [73], esta poderia possuir ainda uma estrutura hexagonal com parâmetros similares aos do FeAl_2 ; ii) a fase FeAl_2 é formada por reação peritectóide a 1426 K e se cristaliza numa estrutura romboédrica complexa; iii) a fase Fe_2Al_5 com estrutura ortorrômbica de parâmetros $a=7,660$, $b=6,390$ e $c=4,195$ Å contendo 72 at.% de Al com 14 átomos por célula unitária [74]; iv) a fase FeAl_3 , ou mais precisamente $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, formada periteticamente a 1333 K tem uma estrutura monoclinica com 100 átomos por célula unitária cujos parâmetros de rede são $a=15,489$, $b=8,0831$, $c=12,476$ Å com $\beta=107^\circ$ [72].

Recentemente tem havido grande interesse no estudo de fases metaestáveis e quasi-cristalinas [75-78] em ligas de Fe-Al. A fase metaestável FeAl_6 é um exemplo típico. Esta fase possui estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a=6,492$, $b=7,437$ e $c=8,788$ Å com 28 átomos por célula unitária [74,79]. Estas fases são obtidas por resfriamento rápido ou por bombardeamento iônico.

Para se obter informações que permitam identificar quais destas fases aparecem na bicamada de filmes finos de Fe-Al quando submetida a tratamento térmico em vácuo, por que aparecem, e qual o intervalo de temperatura em que cada uma

delas é estável, utilizou-se duas técnicas disponíveis que se complementam, CEMS e Difração de Raios-X.

Ambas são técnicas muito conhecidas e largamente utilizadas na identificação de compostos que ocorrem nas transformações metalúrgicas [80-85] tendo sido empregadas em inúmeros trabalhos realizados em nosso Instituto [86-89]. Para que se possa ter uma idéia de como se adquire informação a respeito de uma dada fase, passaremos a descrever resumidamente o funcionamento de cada uma destas técnicas.

IV.3-CEMS

A espectroscopia Mössbauer, na geometria de retroespalhamento, é uma ferramenta muito conveniente para estudos dos fenômenos de superfície, como por exemplo reações em filmes finos, desde que estes contenham um isótopo Mössbauer.

Quando um núcleo atômico absorve radiação ressonantemente, a desexcitação pode ocorrer por dois processos concorrentes: pela emissão de um fóton, ou via conversão interna de um elétron. No caso do isótopo de ^{57}Fe , 91 % dos decaimentos são por conversão interna. Estes são seguidos da emissão de elétrons Auger e de Raios-X decorrentes do rearranjo da coroa eletrônica. Assim, as ressonâncias podem ser observadas mediante dois tipos de arranjos experimentais: por absorção de radiação, medindo-se a redução na intensidade do feixe de Raios- γ que passa

através da amostra, ou por re-emissão medindo-se fótons ou elétrons decorrentes da desexcitação nuclear.

A Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS) consiste em se observar as ressonâncias nucleares mediante a detecção dos elétrons emitidos provenientes da desexcitação nuclear. Estes elétrons possuem alcance limitado na matéria. Para o ^{57}Fe por exemplo, os elétrons de conversão da camada K, que representam 81 % dos eventos, possuem energia de 7.3 keV, o que limita o seu alcance no Fe em 200 nm [90]. Estes mesmos elétrons teriam um alcance muito maior no Al (ao redor de 500 nm). Assim para a bicamada em questão a profundidade que se pode analisar é da ordem de 500 nm [91].

Um espectrômetro CEMS difere de um espectrômetro Mössbauer de transmissão apenas pela geometria e pelo detector. Utilizamos como detector um contador proporcional a gás construído de maneira a permitir que a superfície da amostra fique exposta a radiação dentro do detector, veja Fig.IV.2. O gás utilizado consiste de uma mistura de He com 5% de metano que flui constantemente pelo detector.

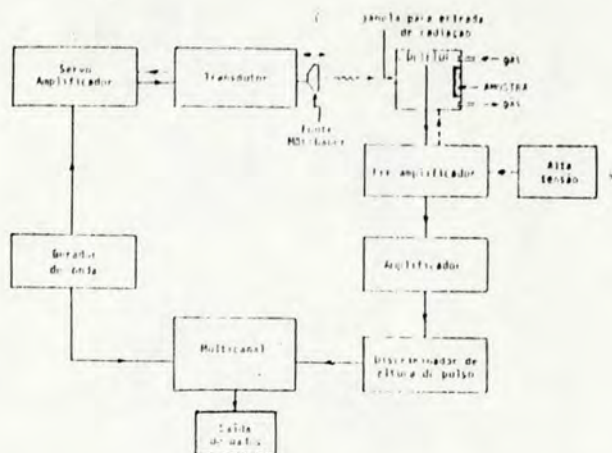


Fig.IV.2-Diagrama do espectrômetro Mössbauer e do detector.

Como se pode ver da figura a fonte radioativa é adaptada a um transdutor eletromecânico que lhe imprime um movimento de vai-e-vem necessário à variação, por efeito Doppler, da energia dos fótons γ emitida pela fonte, que no caso do ^{57}Fe corresponde a 14.4 keV. O transdutor eletromecânico é alimentado por um servo-amplificador que recebe um sinal periódico proveniente de um gerador de onda, que em nosso caso corresponde a uma onda triangular periódica. Deste modo a fonte radioativa desenvolve um movimento de vai-e-vem com aceleração constante. Cada evento de absorção ressonante na amostra tem como consequência um pulso de tensão no detector, que após ser processado eletronicamente é contado por um analisador multicanal que opera no modo MCS (Multi-Channel Scaling). Neste modo o multicanal tem sua varredura sincronizada com o movimento da fonte através da onda triangular que controla o transdutor. A cada instante, o sinal recebido é endereçado e contado em um canal que corresponde à velocidade relativa entre fonte e

alvo (veja Fig.IV.2). O resultado é um espectro que corresponde a contagens versus velocidade relativa.

Existe uma correspondência entre a velocidade relativa e a energia dos fótons da fonte. O espectro Mössbauer representa as energias de ressonância dos núcleos na amostra, medidas em relação à energia dos decaimentos radioativos dos núcleos da fonte. Se os núcleos da amostra e da fonte forem idênticos, espera-se que a ressonância se dê quando a velocidade relativa entre eles for nula. Se por alguma razão a distribuição de carga nos núcleos for alterada, pode ocorrer que os níveis energéticos dos núcleos da amostra fiquem deslocados em relação aos da fonte. Neste caso é de se esperar que a ressonância se dê a velocidades diferentes de zero, para o lado positivo ou negativo. Esta diferença em energia de ressonância é dada pela energia Doppler que o transdutor entrega a fonte. A alteração da distribuição de carga dos núcleos pode se dar por efeito de ligações químicas de um núcleo Mössbauer aos outros que formam uma determinada matriz cristalina. Assim para cada matriz cristalina onde o núcleo Mössbauer está embutido há um deslocamento diferente da velocidade de ressonância chamado de deslocamento isomérico, δ , (veja Fig.IV.3a). Outras alterações a que está sujeito um espectro, devidas à vizinhança do núcleo Mössbauer, são causadas pela presença de campos elétricos e magnéticos.

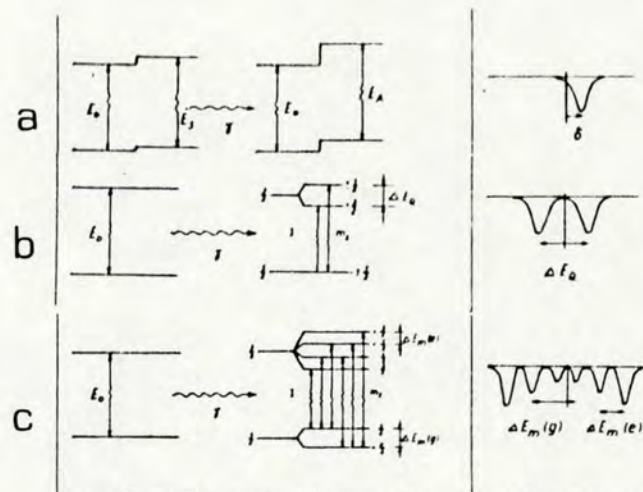


Fig. IV.3- Diagrama esquemático de níveis de energia e espectros típicos para o ^{57}Fe .

Se um núcleo Mössbauer estiver sujeito a um gradiente de campo elétrico externo ocorrerá um desdobramento dos níveis de energia nucleares, chamado desdobramento quadrupolar elétrico, que pode ser causado por uma assimetria de cargas que rodeiam o núcleo Mössbauer. Este desdobramento origina duas ressonâncias, cuja diferença também é expressa em mm/s e é designada por ΔE_Q (veja Fig. IV.3b).

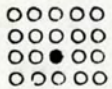
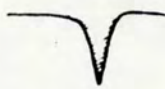
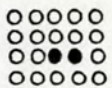
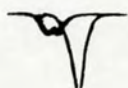
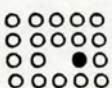





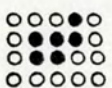




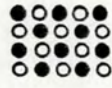



Se um núcleo Mössbauer estiver sujeito a um campo magnético, ocorrerá o efeito Zeeman nuclear o qual origina seis linhas de ressonância (veja Fig. IV.3c). Este efeito é causado geralmente pelo campo magnético hiperfino, H , que atua sobre o núcleo. Como se conhecem os momentos de dipolo magnéticos dos estados nucleares envolvidos na transição, obtém-se do espectro Mössbauer o valor de H .

Pelo que foi dito até aqui, o uso da espectroscopia Mössbauer como técnica de análise reduz-se, no presente caso, a conhecer os parâmetros δ , ΔE_Q e H quando o núcleo

Mössbauer se encontra nas mais variadas situações em relação à sua vizinhança e então percorrer o caminho inverso, isto é, medir os parâmetros Mössbauer e verificar qual a situação que os produziu. Entretanto numa situação real, os núcleos Mössbauer espalhados em uma amostra estão cercados, cada um deles, por vizinhanças diferentes. Desta forma o espectro obtido é uma superposição dos espectros gerados por cada uma destas situações. As áreas sob os espectros relativos a cada contribuição são proporcionais ao número de núcleos em cada uma destas situações, o que é indicativo da proporção com que cada uma das fases ocorre na amostra. Há, porém, outros fatores que alteram esta relação que, por simplicidade não serão tratados aqui. Para detalhes ver referências [80-83]. Vê-se de imediato que a análise de um espectro Mössbauer é uma tarefa complicada que exige alguma informação adicional sobre as fases que podem ocorrer no sistema estudado.

A partir de dados disponíveis na literatura sobre os valores de δ , ΔE_Q e H para compostos de Fe e Al pode-se identificar as fases intermetálicas formadas na bicamada em questão. A Tabela IV.1 apresenta espectros típicos e parâmetros Mössbauer para vários compostos de Fe e Al existentes na literatura [92], cujos valores de δ são relativos ao Fe metálico.

Tabela IV.1-Parâmetros Mössbauer e espectros característicos do sistema Fe-Al.

Monomer			$\delta = 0.24 \pm 0.002$ mm/s
Dimer			$\xi = 0.11 \pm 0.02$ $\Delta E_q = 0.37 \pm 0.02$
Vacancy			$\delta = 0.25 \pm 0.01$ * $\Delta E_q = 0$ *
Interstitial			$\delta = 0.15 \pm 0.01$ ** $\Delta E_q = 0.17$ **
Grain - Boundary			$\delta = 0.23 \pm 0.01$ $\Delta E_q = 0.29$
Cluster			$\delta = 0.15 \pm 0.01$ $\Delta E_q = 0.32 \pm 0.01$
Al ₆ Fe	Ortho-rhombic Fe: 1 site		$\delta = 0.22 \pm 0.01$ $\Delta E_q = 0.26 \pm 0.01$
Al ₁₃ Fe ₂	Monoclinic Fe: 5 sites		$\delta = 0.20$ $\Delta E_q 1 \approx 0$ $\Delta E_q 2 = 0.40$
Al ₅ Fe ₂	Ortho-rhombic		$\delta = 0.23$ $\Delta E_q = 0.46$
Al Fe			$\delta = 0.28 \pm 0.01$
Anti-Domain Boundary			$\delta = 0.34 - 0.24$ ** * at liq N ₂ temperature ** at liq He temperature

Para efeitos de ilustração e comparação com os resultados obtidos no presente trabalho, mostra-se na Fig. IV.4 abaixo os espectros Mössbauer para as fases Fe_2Al_5 , $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, FeAl_6 e solução sólida de Fe no Al de dois dos mais importantes estudos no sistema Fe-Al [74,93].

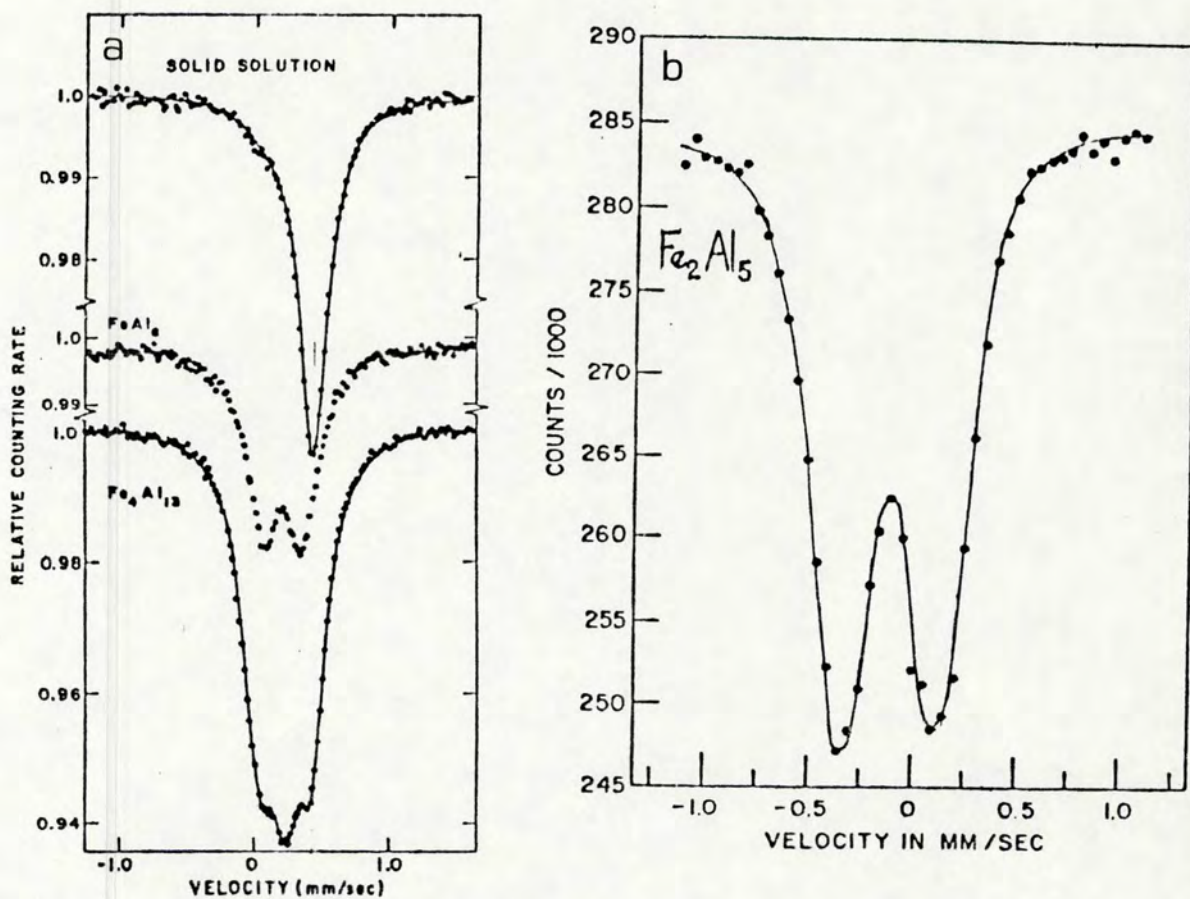


Fig. IV.4-a) Espectros Mössbauer para as fases FeAl_6 , $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ e solução sólida de Fe em Al [81].
 b) Espectro Mössbauer do Fe_2Al_5 [74].

IV.4-Raios-X

Os difratogramas foram obtidos usando-se um difratômetro Siemens convencional, cuja geometria é própria para obtenção de difratogramas pelo método do pó. Este método compreende a trituração da amostra e sua subsequente transformação em pó com granulação homogênea para garantir que haja uma estatística suficiente para reproduzir corretamente as relações entre as intensidades das linhas de difração. Cada partícula de pó atua como um pequeno cristal orientado aleatoriamente em relação ao feixe monocromático de Raios-X que incide sobre a amostra, onde é difratado, indo convergir no detector (veja Fig.IV.5).

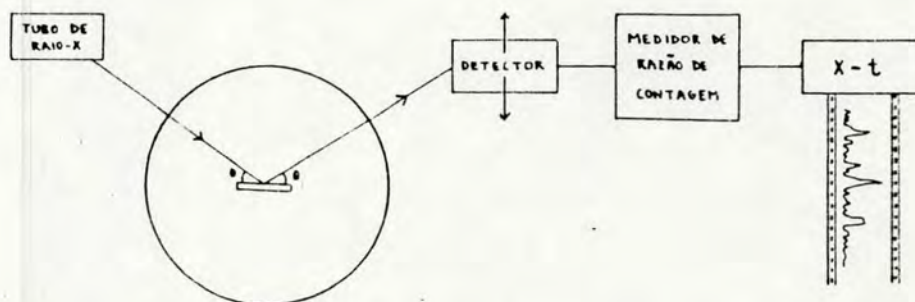


Fig.IV.5-Diagrama esquemático de um difratômetro.

A geometria é tal que uma rotação de θ na amostra corresponde a uma rotação de 2θ no detector durante a exposição da amostra ao feixe.

Quando se emprega esta geometria para análise de filmes finos (ou monocristais) o efeito de orientação preferencial pode mascarar o aparecimento de muitas reflexões

importantes, de modo que deve-se tomar cuidados adicionais. Para contornar esta dificuldade utilizou-se um dispositivo que permitiu o giro da amostra num plano perpendicular ao plano de incidência [89]. Os efeitos de textura e de orientação preferencial não puderam ser eliminados completamente, e como consequência as intensidades das linhas não puderam ser usadas para cálculo de proporção das fases formadas e nem de identificação de estruturas. Entretanto, a localização das linhas, aliada às informações oriundas dos espectros de CEMS, permitiram identificar as fases presentes nas amostras. No caso particular do FeAl_6 , estas informações praticamente inexistem. Muitos pesquisadores [79,95] comparam as linhas obtidas para o FeAl_6 com as do composto MnAl_6 , que é também ortorrômbico com parâmetros de rede $a=6,4978$, $b=7,5518$, $c=8,8703$ Å [77], e possui espectro de difração bem conhecido.

Todos os planos de reflexão possíveis para os compostos de Fe-Al existentes, assim como os ângulos de difração θ , foram obtidos tanto a partir do arquivo PDF [94] como pelo cálculo que toma os planos de reflexão permitidos para cada estrutura [85] e usa os parâmetros de rede tabelados para cada composto [79,59]. Na Tabela IV.2 abaixo listamos todos os planos de reflexão possíveis, e ângulos de difração para alguns compostos de Fe-Al existentes.

Tabela IV.2-Planos de reflexão possíveis para alguns compostos de Fe-Al.

FeAl ₆		Fe ₂ Al ₅		Al		Fe		FeAl	
h k l	2θ	h k l	2θ	h k l	2θ	h k l	2θ	h k l	2θ
0 1 1	18.22	0 1 1	29.60	1 1 1	45.31	1 1 0	52.78	1 1 0	51.83
1 1 0	21.23	1 1 0	21.05	2 0 0	52.82	2 0 0	77.89	2 0 0	76.35
1 0 1	19.87	1 0 1	28.17	2 2 0	77.95	2 1 1	100.52	2 1 1	98.38
0 2 0	27.96	0 2 0	32.60	3 1 1	95.05	2 2 0	125.49	2 2 0	121.84
0 0 2	23.63	0 0 2	50.60	2 2 2	100.77	3 1 0	167.44	3 1 0	155.45
2 0 0	32.28	2 0 0	27.07	4 0 0	125.64				
1 2 1	34.55	1 2 1	43.60						
1 1 2	31.90	1 1 2	55.42						
2 1 1	37.32	2 1 1	40.58						
0 2 2	36.92	0 2 2	61.53						
2 2 0	43.23	2 2 0	42.88						
2 0 2	40.44	2 0 2	58.36						
0 3 1	44.24	0 3 1	56.37						
1 3 0	45.68	1 3 0	51.83						
0 1 3	38.55	0 1 3	62.80						
1 0 3	19.52	1 0 3	81.39						
3 1 0	51.48	3 1 0	44.46						
3 0 1	50.80	3 0 1	48.57						
2 2 2	49.85	2 2 2	68.46						
1 2 3	49.02								
1 3 2	52.07								
2 1 3	51.14								
2 3 1	55.83								

Na secção seguinte apresenta-se o estudo de reacção na fase sólida e identificação de fases que ocorreram na bicamada de filmes finos de Fe-Al (artigo 3).

Interdiffusion and Reaction in the Fe-Al Bilayer: III: Phase Characterization of Furnace-annealed Samples

S. R. TEIXEIRA

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90049 Porto Alegre (Brazil)

C. A. DOS SANTOS

Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte Natal, 59000 Natal (Brazil)

P. H. DIONISIO, W. H. SCHREINER and I. J. R. BAUMVOL

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90049 Porto Alegre (Brazil)

(Received February 9, 1987; in revised form May 12, 1987)

ABSTRACT

This is the third of a series of articles concerning the experimental investigation of the interdiffusion processes and solid phase reactions occurring in Fe-Al bilayers subjected to furnace annealing, ion beam mixing and the simultaneous combination of these two types of metallurgical treatment.

In this article, we describe the characterization of the phases formed during the solid phase reaction between the two components of the bilayer under different thermal annealing conditions, by means of conversion electron Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. It is demonstrated that there are two metallurgical transformations occurring in this bilayered system. The first occurs on annealing at about 600 K with the formation of the Fe_2Al_5 phase. The thickness of this intermetallic layer increases, consuming iron and aluminium from the original films, with increase in the temperature and time of annealing. The second takes place on annealing at and above 650 K, producing the metastable phase $FeAl_6$, which is seen in this work to remain stable up to at least 930 K.

1. INTRODUCTION

In the two previous articles Part I [1] and Part II [2] of this series, we have determined the annealing conditions for interdiffusion and reaction in the Fe-Al bilayer to occur. The discussion of several experimental aspects

revealed in these articles, such as the holdup effect of the diffusion process, the reaction kinetics, the drastic increase in the sheet resistivity and the nature of the grains of the precipitates formed in the outermost surface, required a characterization of the intermetallic phases of the Fe-Al system that are formed as interdiffusion and solid phase reactions under furnace annealing proceed.

In the present article, we report on the results of the phase characterization at the surface layers of the same samples that were previously subjected to RBS, sheet resistivity and scanning electron microscopy (SEM) analyses. The methods used were ^{57}Fe conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) and X-ray diffraction. It will be demonstrated that these two analytical techniques, combined with the concentration vs. depth profiles obtained in Part I [1] and the sheet resistivity measurements and SEM images in Part II [2], give a consistent characterization of the phases, whether solid solutions or intermetallic compounds.

The characterization of the intermetallic phases formed by thermal annealing at temperatures between 870 and 940 K of an iron thin film evaporated on an aluminium substrate has been performed previously by Preston [3], who identified the Fe_4Al_{13} phase. This result is completely different from those of the present work. Another paper by Gaboriaud and Jaouen [4], in which an Fe-Al bilayer annealed at 770 K was characterized, gives evidence of an intricate mixture of Fe_3Al ,

Fe-Al and Fe_2Al_5 , which also disagrees with the results of the present work. A third paper concerning the annealing at temperatures between 770 and 870 K for 20 min of a previously ion-beam-mixed Fe-Al bilayered system [5] shows the precipitation of a metastable Fe_3Al phase at 770 K, which decomposes into phase-separated systems of iron and aluminium at 870 K.

2. EXPERIMENTAL DETAILS AND RESULTS

2.1. Experimental details

The Fe-Al bilayered samples were obtained by sequential thermal evaporation of aluminium and iron in a high vacuum chamber ($p = 2 \times 10^{-5}$ Pa), using oxidized silicon as the substrate. The iron film was 100 nm thick and the aluminium film 500 nm. The sequential deposition of iron and aluminium was performed without breaking the vacuum in the chamber, in order to keep the Fe-Al interface as free as possible from iron or aluminium oxide layers. The substrate temperature during deposition was kept at 290 K.

The thermal annealing of the bilayered samples was performed in a high vacuum ($p = 2 \times 10^{-5}$ Pa) furnace at temperatures that varied between 290 and 870 K.

The CEMS data were obtained in a back-scattering geometry. A proportional counter through which He-5\%CH_4 was allowed to flow was added to a conventional constant-acceleration Mössbauer spectrometer. A source of ^{57}Co in a rhodium matrix was used. All the CEMS measurements were performed at room temperature. Further experimental details and data analysis can be found in recent reviews [6-8].

The X-ray diffractograms were obtained using a Siemens diffractometer, with a Debye-Scherrer camera and a rotating-plate sample-holder system perpendicular to the incidence plane, in order to minimize the effects of the crystallographic preferential orientations of the samples. $\text{Co K}\alpha$ radiation was used. The effects of texture cannot be eliminated completely, however, and as a consequence the intensities of the diffraction lines cannot be used to calculate the proportions of the phases formed. Apart from this problem, the X-ray patterns show the transitions occurring in the Fe-Al system as the thermal anneals proceed.

2.2. Experimental results

The CEMS spectra for the Fe-Al bilayers subjected to isochronal anneals for 60 min at a temperature between 270 and 870 K are shown in Fig. 1. The corresponding fitting parameters are displayed in Table 1. The CEMS spectrum obtained from a pure iron foil is given in Fig. 1, spectrum a, for reference. In Fig. 1, spectrum b, we show the spectrum

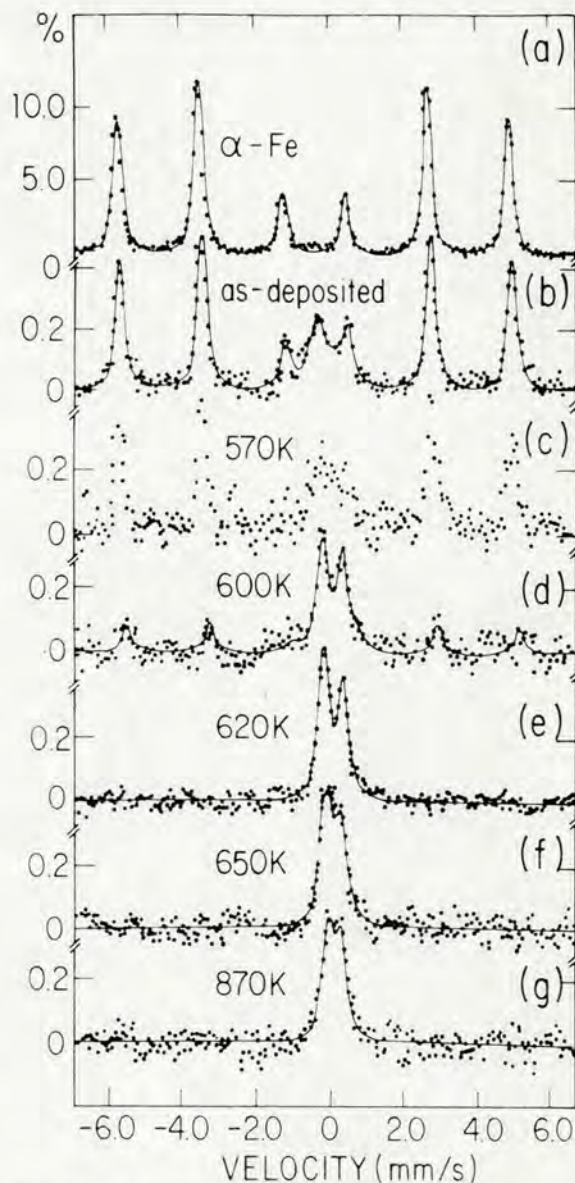


Fig. 1. ^{57}Fe CEMS spectra: spectrum a, a pure iron foil; spectrum b, an as-deposited Fe-Al bilayer prepared as described in Part I [1]; spectra c-g, bilayered samples annealed at various different temperatures for 60 min. See text and Table 1.

TABLE 1

Mössbauer parameters from the fittings of the spectra shown in Figs. 1-3

Annealing temperature (K)	H (kOe)	ΔE_Q (mm s^{-1})	δ^a (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	Relative area (%)	Phases
As deposited	330	0	0	0.28	82	α -Fe
As deposited	0	0	0.02	0.39	14	γ -Fe
As deposited	0	0	0.46	0.47	3	Solid solution
600	330	0	0	0.28	23	α -Fe
600	0	0	0.03	0.35	18	γ -Fe
600	0	0.52	0.25	0.33	59	Fe_2Al_5
620	—	—	—	—	—	—
620	0	0	0.02	0.35	15	γ -Fe
620	0	0.50	0.25	0.33	85	Fe_2Al_5
650	—	—	—	—	—	—
650	0	0	0.03	0.35	11	γ -Fe
650	0	0.37	0.21	0.44	89	FeAl_6
870	—	—	—	—	—	—
870	0	0	0.01	0.31	9	γ -Fe
870	0	0.30	0.22	0.38	91	FeAl_6

H is the hyperfine magnetic field at the site of ^{57}Fe nuclei; ΔE_Q is the electric quadrupole splitting; δ is the isomer shift and Γ is the linewidth of each component of the fitting [6-9]. The last column indicates the corresponding phases of the Fe-Al system described in the literature. Typical errors for the fitting parameters are 5% in H , ΔE_Q and δ .

^a Relative to α -Fe.

taken from the as-deposited sample. The fitting of this spectrum is better explained in Fig. 2, where the so-called "stripping procedure" [9] is used to show that, apart from α -Fe, the other components of the fitting are two singlets, one due to solid solution of iron in aluminium, and the other due to γ -Fe precipitates. The identification of the solid solution of iron in aluminium by its Mössbauer parameters was performed by comparison with the almost complete list of Mössbauer parameters for the defects and phases of the Fe-Al system given by Nasu *et al.* [10]. We interpreted the central singlet in Fig. 2, spectrum b, as being due to small precipitates of γ -Fe coherent with the aluminium lattice. The idea was originally proposed by Longworth and Jain [11] for ^{57}Fe implanted into a copper substrate. They observed the same singlet in the CEMS spectrum, and they ascribed it to γ -Fe precipitates with a grain size of more than 10 atoms which formed at the intersection of the dislocation loops, grain boundaries and other damaged regions produced by the bombarding ^{57}Fe ions. The similarity between their system and that in the present work arises because the

surface of the vacuum-deposited aluminium layer has a very large density of the above-mentioned extended defects, which makes the near-interface region favourable for γ -Fe precipitation. The central singlet observed in the CEMS spectra in ref. 5 is certainly also due to γ -Fe, although that was not the interpretation given to it by Godbole *et al.*

In Fig. 1, spectrum c, we show the CEMS spectrum for the sample annealed at 570 K for 60 min. There is a noticeable decrease in the relative spectral area of α -Fe. However, it is rather difficult to identify the other components of the spectrum. In view of this, we did not proceed in fitting this spectrum.

In Fig. 1, spectrum d, we show the CEMS spectrum for the sample annealed at 600 K, where we can see a much larger decrease in the α -Fe component and an increase in a quadrupole doublet whose Mössbauer parameters are given in Table 1. These parameters resemble those obtained by Stickels and Bush [12] for Fe_2Al_5 . The contribution from the γ -Fe singlet remains, and we cannot rule out a solid solution contribution as well. At 620 K (Fig. 1, spectrum e) the Mössbauer spectrum

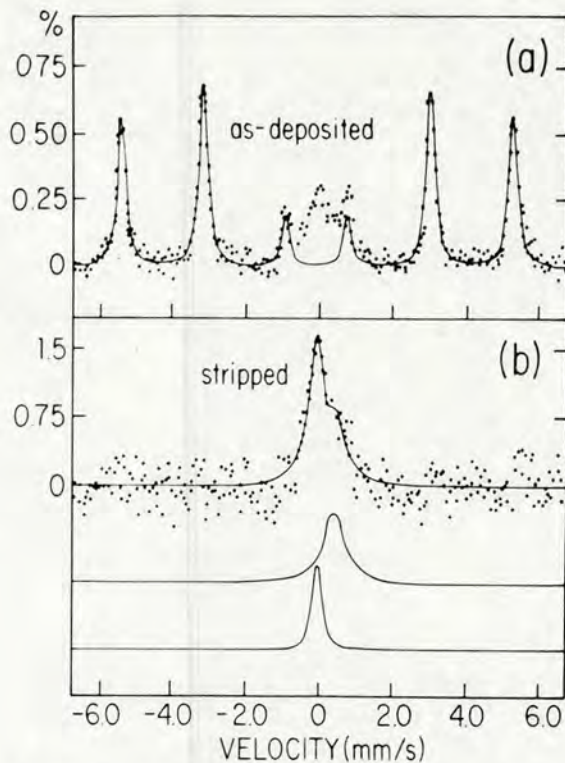


Fig. 2. Example of the "stripping" procedure for data reduction, used in the analyses of some of the CEMS spectra of this work: spectrum a, the same spectrum as in Fig. 1, spectrum b, with only the α -Fe component fitted; spectrum b, the spectrum obtained by subtracting the α -Fe component from spectrum a, fitted by two singlet components. See text and Table 1.

consists of the Fe_2Al_5 quadrupole, the γ -Fe and eventually solid solution singlets.

In Fig. 3, we show the CEMS spectra from samples isochronally annealed for 60 min at 620, 650 and 870 K, measured on a reduced velocity scale. This type of measurement allows us to see in better detail the nature of the spectra shown in Fig. 1, spectra e-g. So, Fig. 3, spectrum a, shows the Fe_2Al_5 quadrupole doublet and the γ -Fe singlet with relative spectral areas of 85% and 15% respectively. In Fig. 3, spectrum b, we can observe a change in the magnitude of the quadrupole doublet from 0.50 to 0.37 mm s^{-1} , representing a new phase also reported by Stickels and Bush [12], namely the metastable FeAl_6 phase. Finally, in Fig. 3, spectrum c, we can see that the FeAl_6 is still present after annealing at 870 K for 60 min. A CEMS spectrum taken from a bilayered sample annealed at 930 K for 60 min gave a result identical with that in Fig. 3,

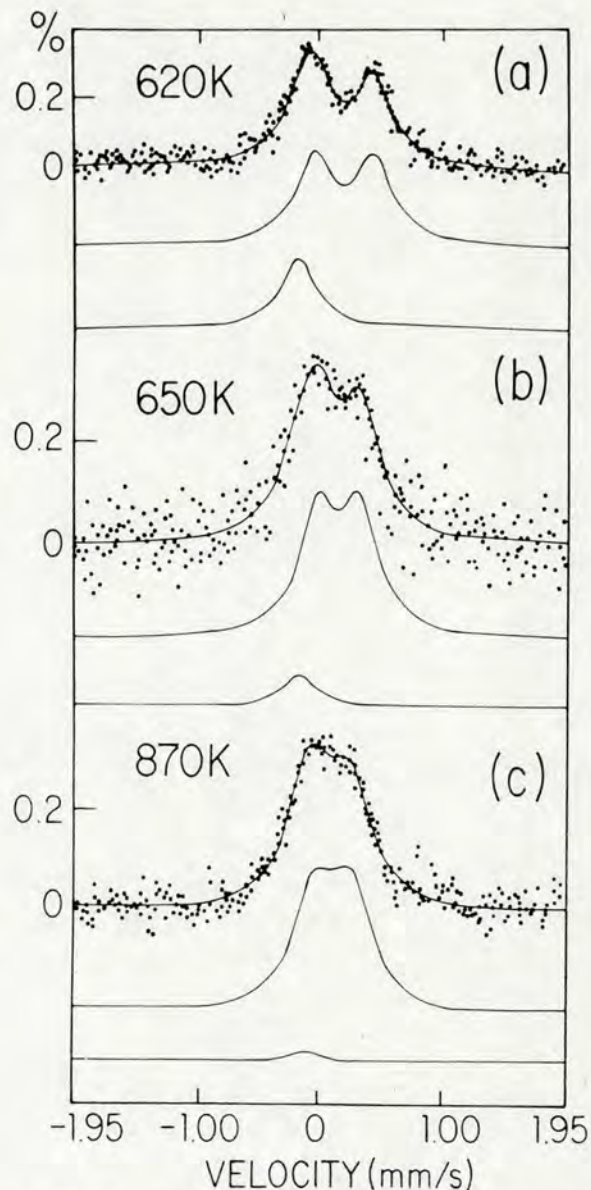


Fig. 3. ^{57}Fe CEMS spectra taken at a reduced velocity scale for the same samples as in Fig. 1: spectrum a, the same spectrum as in Fig. 1, spectrum e; spectrum b, the same spectrum as in Fig. 1, spectrum f; spectrum c, the same spectrum as in Fig. 1, spectrum g. See text and Table 1.

spectrum c. Another aspect revealed in Fig. 3 is that the relative spectral area due to γ -Fe decreases with increasing isochronal annealing temperature (see Table 1). This can be interpreted as an effective decrease in the concentration of γ -Fe precipitates due to the decrease in the density of extended defect clusters in the aluminium film capable of accommodating γ -Fe precipitates.

The isothermal anneals at 600 K of the bilayered samples gave the CEMS spectra in Fig. 4. These are complemented by Fig. 1, spectrum d, where the spectrum for the sample

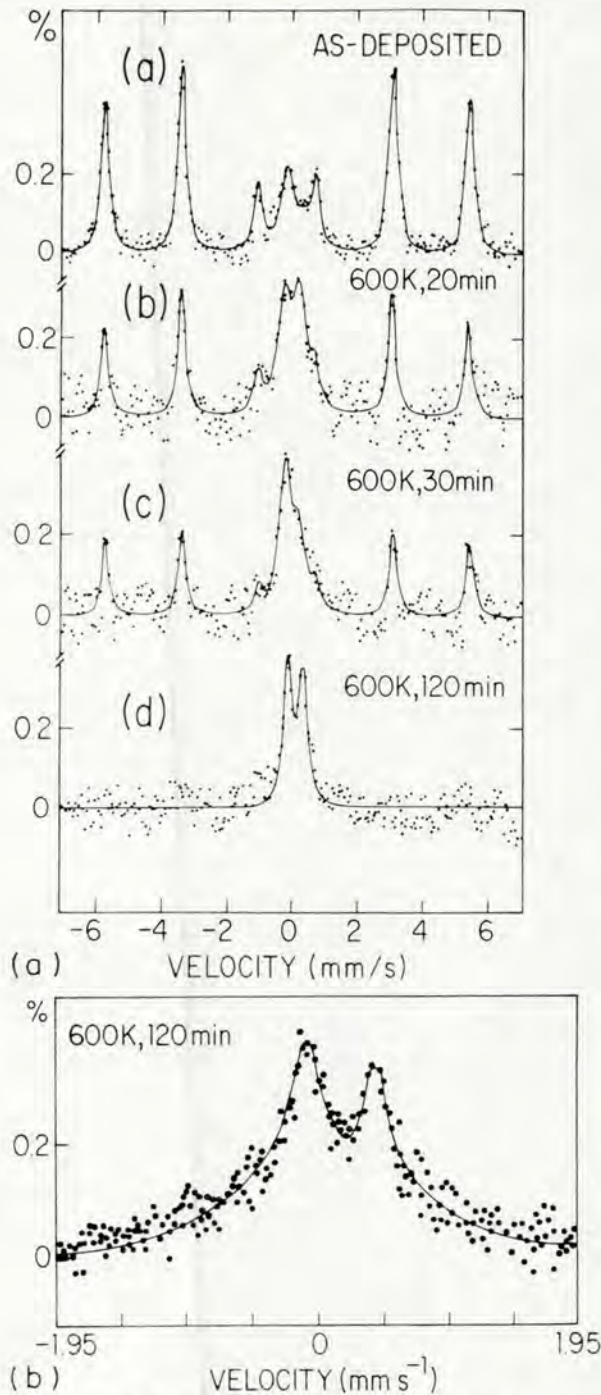


Fig. 4. (a) ^{57}Fe CEMS spectra for the samples isothermally annealed at 600 K; (b) a spectrum taken at a reduced velocity scale for the same sample as in Part I, Fig. 4, spectrum d.

annealed at 600 K for 60 min is shown. The evolution of the reaction leading to the formation of the Fe_2Al_5 intermetallic layer is clearly seen, especially the progressive disappearance of the $\alpha\text{-Fe}$ component of the spectrum, as the iron film is consumed in the reaction. The asymmetry of the spectra, however, indicates the presence of $\gamma\text{-Fe}$ precipitates in the remaining aluminium layer for all annealing times (see also Part I, Figs. 4 and 5). The reaction kinetics at 600 K could in principle be determined from the fittings of Fig. 4 and Fig. 1, spectrum d. However, this would involve several correction factors for the recoil-free fraction of γ -ray absorption by the different phases, which are not well defined.

One relevant aspect of the reaction kinetics at 600 K is the confirmation, given in Fig. 4(b), that the final composition of the surface (after annealing at 600 K for 120 min) is Fe_2Al_5 and $\gamma\text{-Fe}$, with spectral areas in the approximate proportions of 85% and 15% respectively. This result will be discussed in Section 3 in the context of the previous RBS and sheet resistivity analyses performed on the system.

X-ray diffraction analyses of the isochronally annealed samples ($t = 60$ min) are presented in Figs. 5 and 6. The as-deposited sample diffractogram displays only the lines corresponding to diffraction by iron, aluminium and the silicon substrate. The intensities of the iron and aluminium lines are seen to decrease as interdiffusion and reaction proceed. After annealing at 620 K, the lines corresponding to the crystallographic planes of $\alpha\text{-Fe}$ have almost completely disappeared, the $\text{Al}(111)$ line at 45° has a much reduced intensity, and the (002) and (130) lines of Fe_2Al_5 at $2\theta = 50.2^\circ$ and $2\theta = 51.8^\circ$ appear in the spectrum. Annealing at 650 K for 60 min produces a further decrease in the intensity of the iron and aluminium lines as well as in the intensity of the Fe_2Al_5 lines, whereas three new sets of diffraction lines, one at around $2\theta = 23^\circ$, another at around $2\theta = 30^\circ$ and a final one between $2\theta = 51^\circ$ and $2\theta = 53^\circ$, appear in the diffractogram. All these lines can be identified with the crystallographic planes of the FeAl_6 intermetallic compound by comparison with the X-ray diffraction of the isomorphous compound MnAl_6 [13] as well as with the work described in ref. 14. The two intervals of angles that are relevant

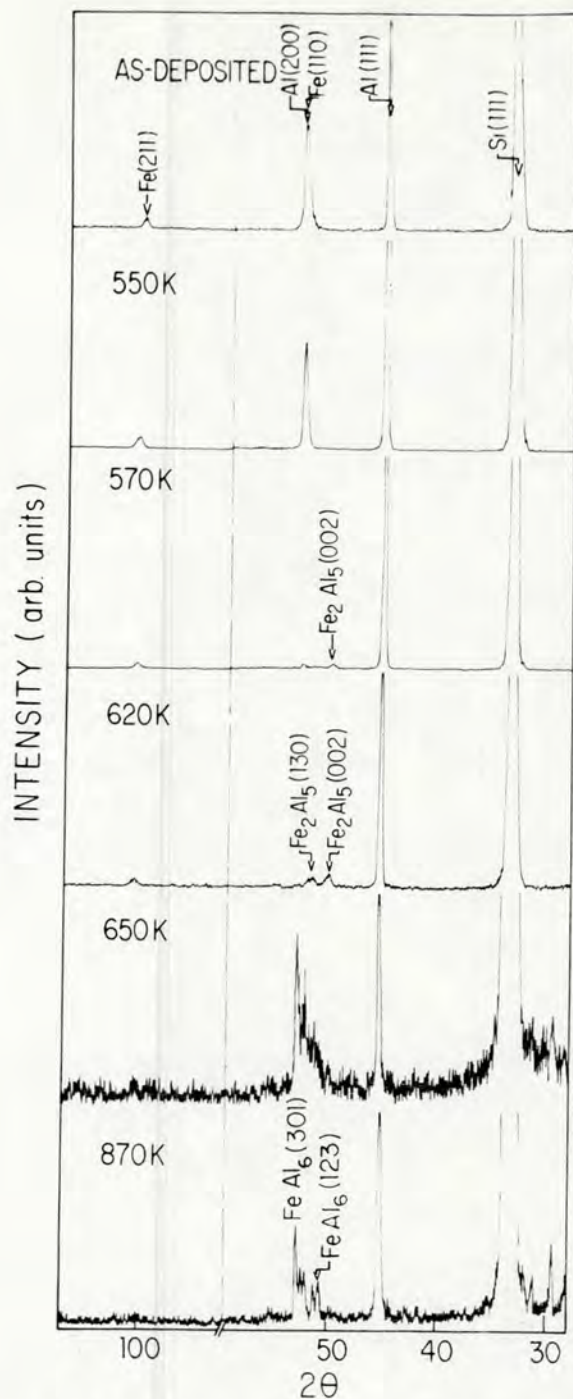


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for the Fe-Al bilayered samples as deposited and after annealing at various temperatures for 60 min.

for the identification of the Fe_2Al_5 and FeAl_6 compounds, namely between $2\theta = 20^\circ$ and $2\theta = 32^\circ$, and between $2\theta = 48^\circ$ and $2\theta = 58^\circ$, are shown in better detail in Fig. 6, for the

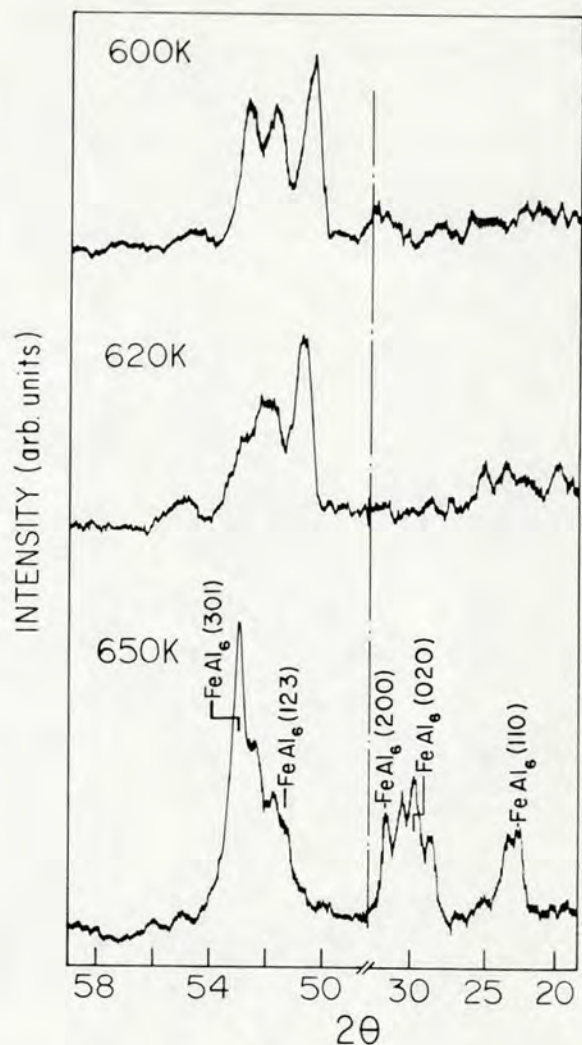


Fig. 6. X-ray diffraction patterns showing the details of the metallurgical transformations which occurred as a result of annealing the bilayered samples for 60 min at three different temperatures, namely 600, 620 and 650 K. See text.

anneals at 600, 620 and 650 K. We note the decrease in the Fe_2Al_5 lines and the simultaneous increase of the (301), (123), (200), (020) and (110) lines of FeAl_6 as the isochronal annealing temperature is increased from 600 to 650 K.

The evolution of the solid phase reaction generated by the isothermal anneals at 600 K is followed with the X-ray diffractograms shown in Fig. 7. The decrease in the intensities of the iron and aluminium lines, and the increase after annealing at 600 K for 120 min in the Fe_2Al_5 lines should be noted. Again here, as in the CEMS analyses of the isother-

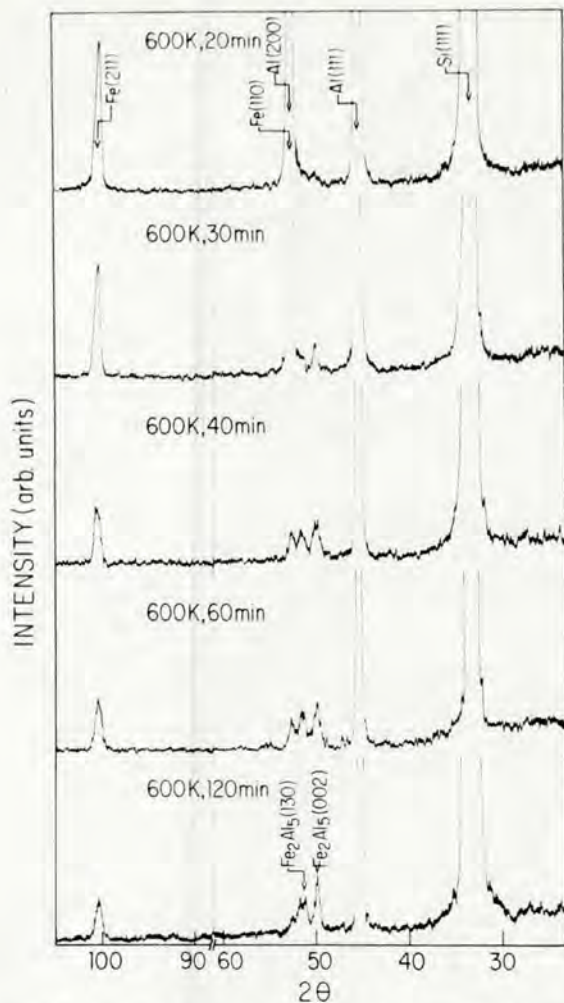


Fig. 7. X-ray diffraction patterns showing the kinetics of growth of the intermetallic compound layer of Fe_2Al_5 at 600 K.

mal anneals at 600 K, the reaction kinetics could be extracted by using appropriate scattering factors. Since the reaction kinetics were measured rather precisely by RBS in Part I, and since there is not any qualitative inconsistency with the CEMS or X-ray results, we prefer to keep the reaction kinetics as determined by RBS, as they need less correction.

3. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Identification of the phases and solid solutions formed in the Fe-Al bilayered samples subjected to thermal annealing can be carried out as follows.

(i) The as-deposited sample consists not only of the separated phases α -Fe and aluminium, but also of a solid solution of iron in aluminium and γ -Fe precipitates, both being formed only around the Fe-Al interface region.

(ii) Annealing of the bilayered samples at a temperature of 600 or 620 K (for times up to 120 min) induces the formation of one single phase, namely the intermetallic compound Fe_2Al_5 , which is formed by solid phase reaction.

(iii) Annealing at 650 K brings about a metallurgical transformation, or phase transition, and a new phase is formed, namely the metastable intermetallic compound FeAl_6 .

(iv) The γ -Fe precipitates decompose slowly as the annealing temperature increases.

(v) The solid solution of iron in aluminium disappears after annealing at higher than 600 K.

The fact that the solid solution and γ -Fe precipitates existing in the as-deposited sample are restricted to a region near to the Fe-Al interface is confirmed by the RBS analyses in Part I [1] (see Part I, Fig. 1, spectrum a), and the sheet resistivity analyses in Part II [2] (see Part II, Fig. 1). The RBS spectrum of the as-deposited bilayered sample shows that iron atoms can be situated in the aluminium film only to a depth below the Fe-Al interface smaller than the depth resolution of the RBS experiment, namely 200 Å. The sheet resistivity value for the as-deposited sample allows only a very small contribution from these high resistivity layers, which implies that they are not very thick.

Significant diffusion of iron into aluminium as observed after annealing at 570 K (see Part I, Figs. 1-3) is clearly detected by CEMS by the decrease in the spectral area of α -Fe, whereas the nucleation of Fe_2Al_5 precipitates at this temperature is detected by X-ray diffraction (see Fig. 5). This is in its initial stage, however, and the growth of these nuclei to form an intermetallic compound layer is not achieved by means of annealing at 570 K. This fact reinforces the idea suggested in Part I that the nucleation and growth of an intermetallic compound layer can only occur when both iron and aluminium are interdiffusing across the original Fe-Al interface. Indeed, this is a plausible condition for the development of this nucleation and growth process, because the solid solubility of iron in aluminium is very small (about 0.001 wt.% at 600 K),

which leads to precipitation (*e.g.* of γ -Fe) at an iron concentration in aluminium much lower than that necessary for the formation of Fe_2Al_5 . However, the solid solubility of aluminium in iron is much higher (about 35 wt.%) and so only the diffusion of aluminium in iron allows the achievement of the relative proportions of iron and aluminium atoms necessary for the formation of the Fe_2Al_5 intermetallic compound. This conclusion is in contradiction to the interpretation given in ref. 12, in which the driving force for the nucleation and growth process is attributed to iron diffusion. Moreover, the sheet resistivity measurements after annealing at 570 K, described in Part II, display only a slight increase in R_s compared with those for previous annealing temperatures, confirming the depth limitation of the Fe_2Al_5 nucleation.

The occurrence of strong iron and aluminium interdiffusion across the original bilayer interface, as for instance observed in Part I, Fig. 1, spectrum c, for annealing at 600 K for 60 min, causes the formation of an appreciable amount of Fe_2Al_5 , detected here by CEMS and X-ray diffraction. Whether or not this is an individual layer of intermetallic compound is hard to judge, even with all the methods used here. However, all these analytical techniques agree that the iron top layer is not completely consumed in the interdiffusion and reaction processes after this annealing condition. By extending the annealing time at 600 K to 120 min, we arrive at a situation in which CEMS indicates that the iron top layer may be completely consumed (see Part I, Fig. 4, spectrum d), whereas RBS, sheet resistivity and X-ray diffraction indicate that it is not. The almost saturated behaviour of the sheet resistivity curve at a value of about $0.5 \Omega/\square$ for anneals at 600 K for times longer than 60 min (see Part II, Fig. 2) can now be attributed to the observations by RBS, CEMS and X-ray diffraction of the remaining aluminium layer with γ -Fe precipitates on it (see Part I, Figs. 4 and 5, and Figs. 4 and 7 of the present article).

The complete consumption of the iron top layer to form the Fe_2Al_5 intermetallic layer (with some γ -Fe remaining) is unambiguously observed by all the five analytical techniques used in the present work for the Fe-Al bilayered sample annealed at 620 K. The flat

plateau in the RBS spectrum in Part I, Fig. 1, spectrum d, corresponds to the complete disappearance of the α -Fe sextet from Fig. 1, spectrum e, of the present article. The increase in the sheet resistivity seen in Part II, Fig. 1, from 600 to 620 K annealing is also the result of the formation of a plain layer of Fe_2Al_5 by the complete consumption of the iron film. So, the CEMS and X-ray diffraction analyses identify the outermost surface structure seen in the SEM image in Part II, Fig. 3(c), as being Fe_2Al_5 grains.

Finally, the observation of the metallurgical transformation following annealing of the bilayered sample at 650 K, which was indicated by sheet resistivity and SEM analyses, is now seen as corresponding to the formation of an intermetallic layer of the FeAl_6 phase. This transformation was not detected by RBS analyses.

In Part I, we hoped that the identification of the phases and solid solutions formed by thermal annealing of the Fe-Al bilayered sample would throw some light on the observation of a holdup effect of the diffusion of iron into aluminium only up to 570 K, and not up to 900 K as described by Preston [3], or up to 800 K as in the work by Hood [15]. Indeed, the as-deposited sample of the present work does not have any oxide or intermetallic compound formed at the Fe-Al interface. So, there are no antidiffusion barriers formed at the interface, and the iron atoms can diffuse into aluminium from the solid solution already existing, from the α -Fe film or from the decomposition of the γ -Fe precipitates. The fact that we did not observe any diffusion of iron into aluminium at temperatures lower than 570 K is probably because the γ -Fe precipitates formed at the grain boundaries or dislocation clusters are blocking short-circuit diffusion paths that would give measurable diffusion lengths at temperatures lower than 570 K. An alternative explanation for the holdup of the diffusion of iron into aluminium up to 570 K can be introduced, assuming that this diffusion is driven chemically, namely the nucleation of intermetallic precipitates. Then, according to the work of Stickels and Bush [12], 570 K would be a typical threshold temperature for this driving force to manifest itself, if the annealing time is of the order of 60 min.

The reaction kinetics at 600 K measured by RBS in Part I can now be described as the kinetics for the nucleation and growth of the Fe_2Al_5 intermetallic compound layer. The reaction kinetics for the formation of the FeAl_6 compound layer could not be determined because of the extremely high velocity of this reaction; according to the RBS measurements described in Part I, the iron film is completely consumed for the formation of FeAl_6 after annealing for only 10 min at 650 K, which was seen in the present work to be the threshold annealing temperature for the formation of FeAl_6 .

This fact, namely that the velocity of the reaction leading to the formation of an intermetallic compound layer at 650 K is much higher than the velocity for the formation of a compound layer at 600 K, is essentially the explanation that emerges from the present work for the formation of Fe_2Al_5 at annealing temperatures such as 600 or 620 K, and FeAl_6 for all temperatures above 650 K; according to the work of Stickels and Bush [12], a high precipitation rate leads to the formation of FeAl_6 , whereas a moderate precipitation rate leads to the formation of FeAl_3 . Although the work of Stickels and Bush was performed with bulk specimens, we believe that the basic facts about the precipitation kinetics remain the same for thin film structures.

In conclusion, the characterization of the phases formed in the Fe-Al bilayered system allowed us to identify the possible causes for several of the experimental facts observed so far in the present work, such as the holdup of diffusion up to 570 K, the type of intermetallic compound resulting from the reaction kinetics measured at 600 K, the type of phase transformation responsible for the increase in the sheet resistivity between 620 and 650 K

annealings and the final composition of the outermost surfaces observed by SEM.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico and by Financiadora de Estudos e Projetos.

REFERENCES

- 1 S. R. Teixeira, P. H. Dionisio, E. F. da Silveira, F. L. Freire, Jr., W. H. Schreiner and I. J. R. Baumvol, *Mater. Sci. Eng.*, **96** (1987) 267-277.
- 2 S. R. Teixeira, P. H. Dionisio, M. A. Z. Vasconcellos, E. F. da Silveira, W. H. Schreiner and I. J. R. Baumvol, *Mater. Sci. Eng.*, **96** (1987) 279-283.
- 3 R. S. Preston, *Metall. Trans.*, **3** (1972) 1831.
- 4 R. J. Gaboriaud and C. Jaouen, *Appl. Phys. A*, **41** (1986) 127.
- 5 V. P. Godbole, S. M. Chandhari, S. V. Ghaisas, S. M. Kanetkar and S. B. Ogale, *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 5703.
- 6 M. J. Tricker, *Adv. Chem.*, **194** (1981) 63.
- 7 G. Longworth and R. Atkinson, *Adv. Chem.*, **194** (1981) 101.
- 8 J. A. Sawicki and B. D. Sawicka, *Hyperfine Interact.*, **13** (1983) 199.
- 9 A. H. Muir, Jr., in J. J. Gruverman (ed.), *Mössbauer Effect Methodology*, Vol. 4, Plenum, New York, 1968, p. 75.
- 10 S. Nasu, U. Gonser and R. S. Preston, *J. Phys. (Paris), Colloq. C1*, **41** (1980) 385.
- 11 G. Longworth and R. Jain, *J. Phys. F*, **8** (1978) 351, 363.
- 12 C. A. Stickels and R. J. Bush, *Metall. Trans.*, **2** (1971) 2031.
- 13 E. H. Hollingsworth, G. R. Frank, Jr., and R. E. Willett, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **224** (1962) 188.
- 14 R. Wang, J. Gui, S. Yao, Y. Cheng, G. Lu and M. Huang, *Philos. Mag. B*, **54** (1986) 188.
- 15 G. M. Hood, *Philos. Mag.*, **21** (1970) 305.

CAPITULO V

ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS FASES NA BICAMADA Fe-Al

V.1-Motivação

A utilização de ligas metálicas de filmes finos é limitada por características físicas intrínsecas das fases e compostos intermetálicos formados durante a fabricação de componentes.

Assim, também do ponto de vista das aplicações, é importante determinar as fases que se formam, qual a sua estabilidade, isto é, qual o intervalo de temperatura de existência de cada fase, como estas fases se transformam e quais seus produtos. Vale a pena lembrar que filmes finos são estruturas as quais possuem altas densidades de defeitos tais como deslocamentos e contornos de grãos, e geralmente são submetidas a grandes tensões apresentando portanto baixa estabilidade térmica.

No caso das ligas de Fe e Al, na região mais rica em Fe do diagrama de equilíbrio (ver Fig.IV.1) existem vários compostos que são estáveis. Por outro lado, na região mais rica em Al (até 75 % de Al) o único composto estável é o FeAl_3 . Acreditava-se na existência de outros compostos estáveis nesta região, mas Pearson [96] descartou esta

possibilidade, admitindo neste intervalo de composição a existência de uma fase metaestável FeAl_6 . Esta fase foi identificada pela primeira vez por Hollingsworth et al. [79] em lingotes de Fe e Al resfriados rapidamente depois da fusão. Eles observaram também a decomposição desta fase metaestável em FeAl_3 depois de um tratamento térmico de algumas horas a temperaturas que variaram de 823 a 923 K.

Stickels e Bush [74] estudando a precipitação em soluções sólidas supersaturadas de Fe em Al (Al-0.05 % de Fe) observaram que a precipitação da fase metaestável FeAl_6 ocorria somente em amostras trabalhadas a frio. Verificaram também que esta fase transformava-se em FeAl_3 após recozimentos a altas temperaturas (da ordem de 800 K) e por tempos longos (da ordem de algumas horas). As taxas de decomposição do FeAl_6 cresciam quando cresciam a temperatura e o tempo de recozimento. A precipitação da fase Fe_2Al_5 não foi observada para a composição usada.

Preston [93] estudando a difusão de um filme de ferro depositado sobre alumínio observou o aparecimento de uma solução sólida de ferro em alumínio junto com a fase FeAl_3 ou mais precisamente, $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$. Para tempos de recozimento crescentes, a quantidade da fase $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ diminuía, enquanto que a solução sólida de Fe em Al aumentava substancialmente.

Mais recentemente, Dunlap e Dini [75] observaram a formação da fase metaestável quase-cristalina FeAl_6 preparada

por solidificação rápida. A decomposição do FeAl_6 em FeAl_3 também foi observada a temperaturas da ordem de 800 K.

Gaboriau e Jaouen [97] estudando a formação de fases produzidas por bombardeamento iônico da bicamada de filmes finos de Fe-Al observaram que, depois de bombardeadas e recozidas a 770 K, as amostras continham uma mistura de Fe_3Al , FeAl e Fe_2Al_5 .

A estabilidade das fases formadas em cada tratamento depende do arranjo físico utilizado, isto é, se bi ou multi-camadas de filmes finos, se filme depositado sobre material em "bulk" ou lingotes produzidos por fusão em vácuo.

O trabalho central deste capítulo pretende preencher o vazio verificado na literatura a respeito da estabilidade das fases formadas na bicamada de filmes finos de Fe-Al submetida a tratamento térmico em alto vácuo. A primeira parte deste trabalho compreende um estudo detalhado da interdifusão de Fe e Al a temperatura de 570 K com tempos de recozimento variando entre 60 e 600 min realizado com intuito de complementar os dados previamente obtidos para difusão do Al no Fe (ver Fig.10 no artigo 1). Com os resultados obtidos foram construídos diagramas de Arrhenius para ambas as difusividades, a saber, de Fe em Al e Al em Fe. A segunda parte, corresponde a um estudo da estabilidade das fases formadas. Foram realizados com este propósito recozimentos sequenciais de 60 min a temperaturas que

variaram de 570 a 870 K (artigo 4).

Interdiffusion, Reaction, and Stability in a Thin Film Iron-Aluminium Bilayered System*

S. R. Teixeira¹, F. L. Freire, Jr.², and I. J. R. Baumvol¹

¹ Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90049 – Campus do Vale, Porto Alegre, Brasil

² Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22452 – Rio de Janeiro, Brasil

Received 4 May 1988/Accepted 4 November 1988

Abstract. In this work we describe the results of Rutherford backscattering spectrometry, sheet resistivity measurements, X-ray diffractometry and conversion electron Mössbauer spectroscopy performed on thin film Fe–Al bilayered samples submitted to high vacuum furnace annealing. Isothermal anneals were performed at 570 K for time intervals ranging from 60 to 600 min. It is demonstrated that the diffusion of Al into Fe is smaller than the diffusion of Fe into Al for temperatures below 600 K. Sequential isochronous thermal anneals of 60 min were performed at temperatures ranging from 570 to 870 K, in order to study the stability of the formed phases. The stable Fe_2Al_5 intermetallic compound formed at 570 K decomposes at about 650 K, and the FeAl_6 intermetallic compound appears at temperatures around 750 K.

PACS: 61.70

Thin film multilayered structures have attracted considerable attention because of their important technological and industrial applications. The manufacturing design and technology of different components, such as thin film microelectronic devices, metallurgical coatings, thin film capacitors and sensors, depend upon the knowledge of the diffusion processes and metallurgical transformations that occur in thin film structures. The integrity of contacts and interconnections of thin film capacitors and microelectronic devices, as well as the metallurgical properties of coatings, are determined by the kinetics of mass transport between the various levels of metallurgy at the temperatures of manufacturing and use, as well as by the metallurgical transformations and stability of the phases that are formed in these structures.

In thin film structures, the diffusion, and consequently the metallurgical transformations, are expected to present special characteristics, as compared

to bulk samples. Due to their poor thermal stability, impurities in thin films invariably diffuse at low temperatures. Generally, thin films contain a high density of low temperature short circuits for diffusion, such as grain boundaries and dislocations. Thin films are also highly defective and stressed structures, and when subjected to furnace annealing will behave differently as compared to bulk samples [10–14].

The iron-aluminium system and their alloys have been extensively investigated by several authors [1–9]. However, none of these works studies the interdiffusion and metallurgical transformations occurring in thin film bilayered structures.

In previous works [15–17], we have determined the diffusion coefficients of iron into aluminium and aluminium into iron, and identified the phases that appear in an iron-aluminium bilayered system submitted to furnace annealing. In this paper we complement those studies with new diffusion data of aluminium into iron and with a study on phase stability, by means of Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), sheet resistivity measurements

* Work supported in part by CNPq and FINEP

(Rs), X-ray diffractometry and conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS).

Isothermal anneals at 570 K, for time intervals ranging from 60 to 600 min, were performed in order to complement previous data [15] on the diffusion processes of aluminium into iron and vice-versa. The interdiffusion of both elements, as was reported earlier [15–17], plays an important role on phase formation. Sequential thermal anneals were performed at temperatures between 570 and 870 K, for an annealing time of 60 min, in order to verify the stability of the formed phases.

1. Experimental Details

The Fe–Al bilayered samples were obtained by sequential thermal evaporation of aluminium and iron in a high vacuum ($p = 2 \times 10^{-5}$ Pa) chamber, using oxidized silicon as substrate. The Fe–Al layers were 100 and 500 nm thick, respectively. In order to keep the Fe–Al interface as free as possible from oxide formation, the sequential deposition was performed without breaking the vacuum in the chamber. During the deposition process, the substrate temperature was kept at 300 K.

Both the isothermal and the isochronous annealings were performed in a high vacuum furnace at pressures lower than 5×10^{-5} Pa.

The RBS analyses were performed using an alpha particle beam of 2.5 MeV with incident and scattering angles of 45 and 165°, respectively. The overall resolution of the RBS spectrometer was 15 keV. The Rs measurements were performed with a dc four-point probe in a linear array, with the contacts at equal distances from each other. The X-ray diffractograms were obtained by using the Co K-alpha radiation in a conventional Siemens diffractometer. A rotating plate sample holder, perpendicular to the

incidence plane was used in order to minimize the effects of crystallographic preferential orientation. Due to these effects, the line intensities cannot be used to calculate the proportions of the formed phases. Although the crystallographic preferential orientation could not be completely eliminated, the X-ray patterns allowed us to observe the transitions that occur in the bilayered system. The CEMS spectra were obtained in a backscattering geometry, using a source of ^{57}Co in a rhodium matrix. All the CEMS spectra were obtained at room temperature using a proportional counter added to a conventional constant acceleration Mössbauer spectrometer.

2. Experimental Results

2.1. Isothermal Anneals

The RBS spectra obtained from the samples subjected to isothermal annealings at 570 K, for several annealing times between 0 and 600 min, are shown in Fig. 1. The narrow peak at the low energy side of the aluminium film corresponds to the expected position of silicon coming from the oxidized silicon substrate. As reported in a previous study [15], only diffusion of iron into aluminium was observed at annealing times up to 60 min. It is noticeable that the iron contribution to the RBS spectra shows two different diffusion regimes, corresponding to grain-boundary and lattice diffusion, respectively [15]. The diffusion of aluminium into iron is observed for times above 120 min, as can be seen in Fig. 1. Lattice diffusion of aluminium into iron was the only identified regime. The reaction between iron and aluminium, as detected by RBS, begins at about 330 min annealing at 570 K, as is indicated by the appearance of a small plateau in the spectrum. It can be seen that this reacted layer gets thicker at increasing annealing times. The complete consumption of the iron film was observed after an annealing time of 600 min. The iron and aluminium plateaux appearing in this last spectrum corresponds to a well defined mixed layer with constant relative concentrations of Fe and Al, while the tail appearing in the lower energy part of the Fe contribution corresponds to a non-stoichiometric mixed layer of iron and aluminium.

The evolution depicted in Fig. 1 can be followed by the sheet resistivity measurements shown in Fig. 2. As was determined earlier [15], the Rs for the as-deposited sample is rather small because of the low resistivities of iron and aluminium as compared to the resistivities of their alloys and solid solutions. In our particular case, the resistivity is around $3.5 \mu\Omega\text{cm}$, approaching the resistivity of pure aluminium. Figure 2 presents the Rs measurements of the samples

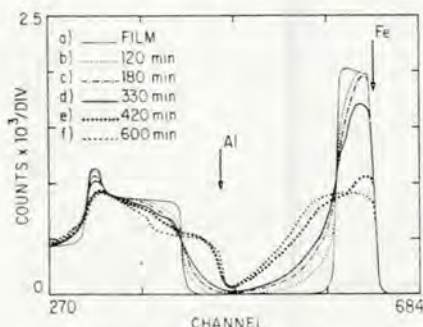


Fig. 1. RBS spectra of the Fe–Al bilayered system annealed at 570 K for times between 0 and 600 min ($E = 2.5$ MeV; 45 degrees incidence). The arrows show the position in the RBS spectra of the aluminium and iron surfaces

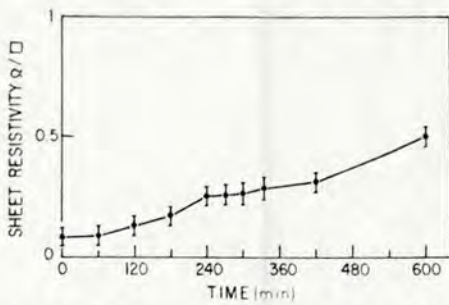


Fig. 2. Sheet resistivities R_s of the Fe-Al bilayered samples isothermally annealed at 570 K for times between 0 and 600 min

annealed at 570 K for times ranging from 0 to 600 min. There are two different behaviours of R_s , depending on the annealing time intervals: the first one, between zero and 240 min and the second, between 240 and 600 min. When the diffusion of aluminium into iron begins, at about 120 min annealing time, the R_s shows a slight increase due to the growing of an intermixed layer in between the remaining unreacted iron and aluminium films. The intermixed layer gets thicker as time goes on, and an increase of R_s is observed up to 240 min annealing time. From 240 to 420 min annealing times we observe a slower increase in R_s . This change in the R_s behaviour is probably due to the nucleation, coalescence and growth of intermetallic compound grains. After annealing for 600 min, the R_s reaches a value of about 1.6 times higher than the one at 420 min. This final increase in R_s can be ascribed to the complete reaction of the iron film to form an intermetallic compound layer as shown by the RBS spectrum in Fig. 1.

From the RBS data of Fig. 1, we can obtain the concentration versus depth profiles of aluminium into iron shown in Fig. 3. By fitting these curves with a complementary error function (see Refs. [15, 18]) we obtain the diffusivity of aluminium into iron at 570 K, confirming the value obtained by extrapolation in a previous work [15]. This datum combined with those obtained previously leads us to the Arrhenius plot shown in Fig. 4. For the sake of comparison, the Arrhenius plot obtained for the iron diffusion into aluminium [15] is also shown. The pre-exponential terms, D_0 , and the activation energies, E_a , extracted from Fig. 4 are displayed in Table 1. The values of D_0 and E_a obtained from aluminium diffusion into iron agree very well with the results obtained by Campbell et al. [19]. We notice from Fig. 4 that the aluminium diffusivity into iron at 570 K is much lower than the diffusivity obtained for iron into aluminium at the same temperature. This fact explains why we first observe the iron diffusion

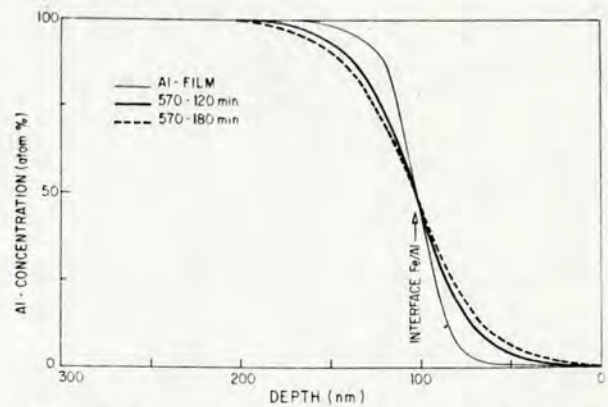


Fig. 3. Concentration vs. depth profiles of aluminium extracted from Fig. 1 for 570 K anneals

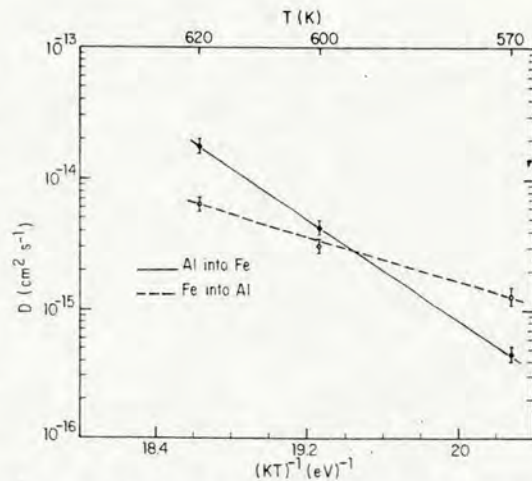


Fig. 4. Arrhenius plots of lattice diffusivities for the diffusion of aluminium into iron. The point corresponding to 570 K was extracted from Fig. 3. The other points were taken from Ref. [15]. The dashed line corresponds to diffusivities of iron into aluminium

Table 1. Lattice diffusion coefficients and Arrhenius parameters for the diffusion of iron into aluminium [15] and aluminium into iron at several different temperatures

	T	D	D_0	E_a
	[K]	[$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]		[eV]
Fe into Al	570	1.3×10^{-15}	2.2×10^{-7}	0.95
Fe into Al	600	3.0×10^{-15}		
Fe into Al	620	6.2×10^{-15}		
Al into Fe	570	4.3×10^{-16} ^a	1.5×10^4	2.2
Al into Fe	600	4.2×10^{-15}		
Al into Fe	620	1.8×10^{-14}		

^a Value obtained from the present work

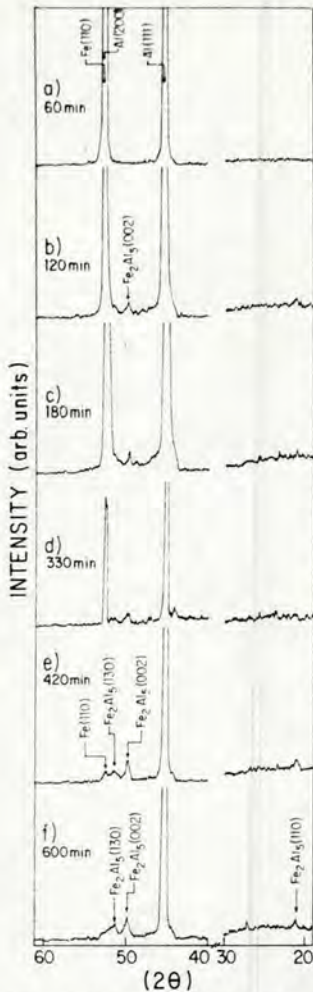


Fig. 5. X-ray spectra of Fe–Al bilayered system subjected to annealing at 570 K for times between 60 and 600 min

into aluminium at temperatures below 600 K (see Figs. 1 and 2).

Figure 5 shows the X-ray diffraction spectra from the same samples used to obtain the RBS spectra of Fig. 1. For annealing times up to 60 min the X-ray spectrum remains essentially the same as that from the as-deposited sample [17]. We observe the progressive consumption of the iron and aluminium films with increasing annealing times. In the same position of the Fe (110) peak we can also have a contribution from Al (200) reflections. We see, however, that this peak completely disappears when the iron film is consumed. Although the RBS spectrum does not show any compound layer formation at an annealing time of 120 min, the X-ray spectrum of the same sample shows a peak that corresponds to the Fe_2Al_5 (002) line. Indeed, the sensitivity of X-ray scattering is higher than that of RBS and it shows that some dispersed grains of the Fe_2Al_5 intermetallic compound could nucleate at 570 K, 120 min annealing.

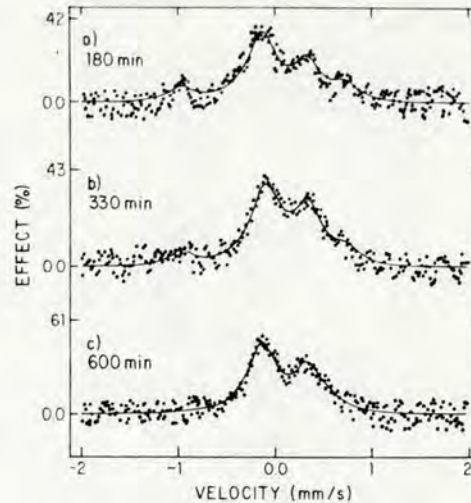


Fig. 6. CEMS spectra of Fe–Al bilayered system subjected to 570 K anneals for times varying between 180 and 600 min

The evolution of the Fe–Al reaction can be accompanied through the X-ray diffraction patterns. For times from 330 min upwards, the reaction of iron and aluminium films leads to the growth of well defined Fe_2Al_5 lines. It is noteworthy that at 420 min the intensity of the Fe (110) line is very small, indicating the almost complete consumption of the iron film. The complete reaction of the iron film is observed at 600 min annealing time. It can be also noticed (Figs 1 and 5) that, although the iron film was completely reacted, a significant portion of the aluminium film, at the bottom side of the sample, remains unreacted up to annealing times of 600 min. This portion of unreacted aluminium is responsible for the low value obtained in the sheet resistivity measurements depicted in Fig. 2.

Figure 6 shows the CEMS spectra obtained from the samples annealed for 180, 330, and 600 min. The fitting parameters obtained from these spectra are displayed in Table 2. For annealing time of 180 min we observe four components in the fitting, namely alpha-Fe [17, 26], solid solution of iron into aluminium and a small contribution due to Fe_2Al_5 . The comparison of Fig. 6a with the corresponding X-ray spectrum of Fig. 5 confirms that the small peak appearing at $2\theta = 49.9^\circ$ corresponds to the above-mentioned Fe_2Al_5 (002) line. The same behaviour as observed in Fig 5 can be seen in the CEMS spectra shown in Fig. 6. The consumption of the iron film leads to a vanishing alpha-Fe contribution and to an increasing Fe_2Al_5 contribution. The presence of the Fe_2Al_5 intermetallic compound, depicted in Figs. 5c and 6a for 180 min annealing time, indicates that nucleation of small, dispersed grains of this intermetallic compound begins to occur when the inter-

Table 2. Mössbauer parameters from the fits of the spectra shown in Fig. 6. H is the hyperfine magnetic field at the site of ^{57}Fe nuclei, E_Q is the electric quadrupole splitting, IS is the isomer shift relative to alpha-iron, and LW is the line width of each component of the fit. The last column indicates the corresponding phases of the Fe-Al system, as described in the literature. The typical errors for the fitting parameters are about 5%

Annealing time [min]	H [kOe]	E_Q [mm/s]	IS [mm/s]	LW [mm/s]	Relative area [%]	Phases
As deposited	330	0	0	0.28	82	α -Fe
	0	0	0.02	0.39	14	γ -Fe
	0	0	0.46	0.47	3	Solid-sol.
180	330	0	0	0.27	58	α -Fe
	0	0.48	0.20	0.61	10	Fe_2Al_5
	0	0	0	0.41	24	γ -Fe
	0	0	0.46	0.27	8	Solid-sol.
330	330	0	0	0.30	53	α -Fe
	0	0.46	0.22	0.35	31	Fe_2Al_5
	0	0	0.09	0.40	14	γ -Fe
	0	0	0.46	0.27	2	Solid-sol.
600	0	0.48	0.22	0.35	53	Fe_2Al_5
	0	0	0	0.40	35	γ -Fe
	0	0	0.46	0.27	11	Solid-sol.

diffusion sets in. A comparison of the CEMS and RBS spectra for 600 min annealing time, indicates that the tail that appears in the low energy side of the iron signal of the RBS spectrum corresponds to the observed solid solution of iron into aluminium and gamma-Fe precipitates in the aluminium matrix (see Table 2).

2.2. Sequential Annealing

The study of phase stability was performed by means of sequential isochronous thermal annealings of 60 min at temperatures ranging from 570 to 870 K.

Figure 7 shows the CEMS spectra of the sample subsequently annealed between 570 and 870 K. The fitting parameters obtained from these spectra are displayed in Table 3. The spectrum obtained after annealing for 60 min at 570 K plus 60 min at 600 K, Fig. 7a, reveals the presence of alpha-Fe and Fe_2Al_5 [3, 4] (see Table 3), in accordance with the results obtained previously [17]. The subsequent annealing at 620 K, shown in Fig. 7b, reveals only a better definition of the Fe_2Al_5 doublet. Besides a doublet corresponding to Fe_2Al_5 , the annealing at 650 K causes the appearance of a central singlet (see Table 3). The great modification presented in Fig. 7 appears after 750 K annealing as it is shown in Fig. 7d. The data obtained from the fitting (Table 3) reveal the presence

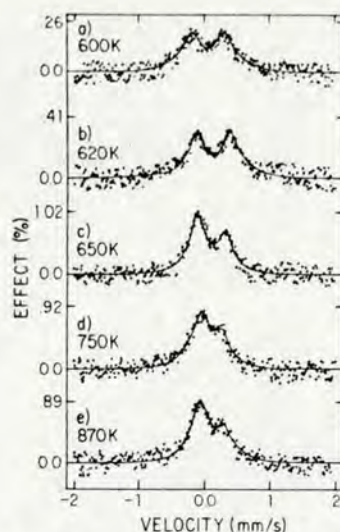


Fig. 7. CEMS spectra of Fe-Al bilayered system subjected to isochronous anneals during 60 min at temperatures between 600 and 870 K

Table 3. Mössbauer parameters from the fits of the spectra shown in Fig. 7. H is the hyperfine magnetic field at the site of ^{57}Fe nuclei, E_Q is the electric quadrupole splitting, IS is the isomer shift relative to alpha-iron, and LW is the line width of each component of the fit. The last column indicates the corresponding phases of the Fe-Al system as described in the literature. The typical errors for the fitting parameters are about 5%

Temperature [K]	H [kOe]	E_Q [mm/s]	IS [mm/s]	LW [mm/s]	Relative area [%]	Phases
As deposited	330	0	0	0.28	82	α -Fe
	0	0	0.02	0.39	14	γ -Fe
	0	0	0.46	0.44	3	Solid-sol.
600	330	0	0	0.30	18	α -Fe
	0	0.48	0.17	0.35	82	Fe_2Al_5
620	0	0.50	0.24	0.32	100	Fe_2Al_5
	0	0.42	0.21	0.30	78	Fe_2Al_5
650	0	0	0	0.30	22	-
	0	0.28	0.24	0.27	62	FeAl_6
750	0	0	0	0.35	38	-
	0	0.28	0.25	0.27	48	FeAl_6
870	0	0	0	0.29	40	-
	0	0	0.55	0.49	12	Solid-sol.

of a central singlet and a quadrupole doublet ($E_Q = 0.28 \text{ mm s}^{-1}$, $\text{IS} = 0.24 \text{ mm s}^{-1}$) that was described previously as the FeAl_6 intermetallic compound [3, 4]. The central singlet is possibly related to an excess of iron resulting from the decomposition of Fe_2Al_5 . By increasing the annealing temperature to 870 K, the CEMS spectrum displays the same com-

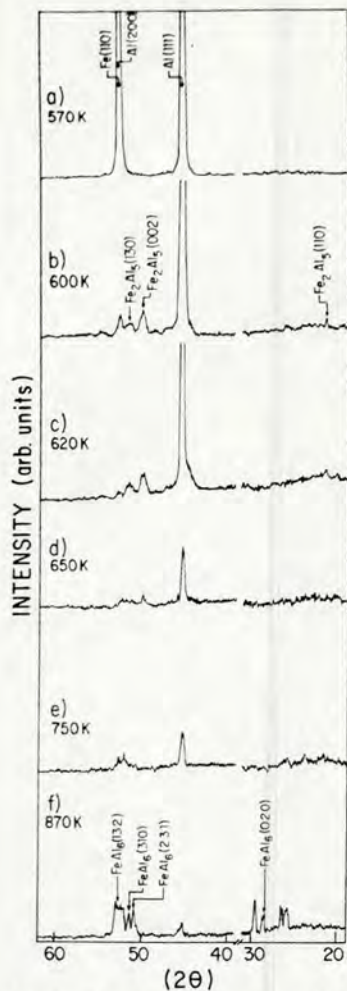


Fig. 8. X-ray diffractograms of Fe–Al bilayered system subjected to isochronous annealing during 60 min at temperatures between 570 and 870 K

ponents as in Fig. 7d plus a contribution due to a solid solution of Fe into Al [3, 4] (see Table 3).

The transformations occurring between 600 and 870 K can be monitored by the X-ray spectra shown in Fig. 8. The X-ray spectrum corresponding to 570 K, Fig. 8a, does not show any modification when compared with the as-deposited one [17]. Subsequent annealing at 600 K, Fig. 8b, reveals a significant spectral modification. The Fe film was almost completely consumed and the Fe_2Al_5 intermetallic compound presented in Fig. 7a can be identified by the peaks that appear at $2\theta = 51.5^\circ$ and 49.9° . Although the peaks at these locations could also be attributed to the FeAl_3 intermetallic compound, the existence of this phase is disregarded because it does not appear in the Mössbauer spectra. The annealing at 620 K, Fig. 8c, shows a further consumption of the iron film, as is also shown in Fig. 7b. The spectral modifications at 650 K that appear in Fig. 7c can be noticed in



Fig. 9. Sheet resistivities of Fe–Al bilayered samples subjected to isochronous anneals for 60 min at temperatures between 300 and 870 K

the X-ray spectrum of Fig. 8d. The Al (111) peak appearing at $2\theta = 45.3^\circ$ is reduced in intensity due to the thickening of the iron–aluminium reacted layer. The peaks corresponding to Fe_2Al_5 are also seen to have their intensity greatly reduced. At 750 K, Fig. 8e, a new structure of peaks appears, revealing the complete disappearance of the Fe_2Al_5 intermetallic compound. Some of the new diffraction lines can be associated with the FeAl_6 intermetallic compound consistently with the CEMS spectrum of Fig. 7d. The annealing at 870 K, Fig. 8f, shows again diffraction peaks which can be associated to the FeAl_6 intermetallic compound [lines (132), (310), (231), and (020)] by comparison with Refs. [28, 29].

There are some peaks in Fig. 8f that could not be consistently identified with any member of the Fe–Al phase system described in the literature. As the great majority of the unidentified lines lie at low angles, they are almost certainly from a phase which is more complicated than simple fcc or bcc.

The same qualitative behaviour shown by the X-ray and CEMS measurements can be inferred by the sheet resistivity measurements, shown in Fig. 9. For temperatures up to 570 K the R_s remains constant. By increasing the annealing temperature to 600 K, the R_s increases slightly. If we compare this behaviour with that observed in the CEMS and X-ray spectra, Fig. 7a and 8b, respectively, we conclude that it is due to the presence of the intermetallic compound Fe_2Al_5 . At the annealing temperature of 620 K the reacted Fe–Al layer gets thicker leading to an increase in R_s . At 650 K the unreacted aluminium

bottom layer is greatly narrowed. This has as a consequence an increase in the R_s value. A modification of the Fe_2Al_5 lines is also observed in the X-ray diffractogram (see Fig. 8d). At 750 K the transformation of Fe_2Al_5 into FeAl_6 (and, eventually, other phases), causes the increase in the R_s value shown in Fig. 9. The subsequent annealing at 870 K causes a further increase in the R_s value by an additional factor of about 2.5. This increase is due to the complete consumption of the unreacted aluminium bottom layer and the appearance of the FeAl_6 intermetallic compound layer, as can be seen by the CEMS and X-ray spectra shown in Figs. 7 and 8, respectively. This last value of R_s is consistent with the previous one obtained for the FeAl_6 phase [16].

3. Discussion

From the Arrhenius plot of Fig. 4 we can obtain the activation energy and the pre-exponential factor for regular diffusion of aluminium into iron. Our results confirm that the aluminium diffusivity into iron is higher than that of iron into aluminium for temperatures above 600 K [2, 20], which is reversed for temperatures below 600 K. Campbell et al. [19] found the value of $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for the diffusion of aluminium into iron at 600 K, with a very weak temperature dependence. Our results (see Table 1), although agreeing reasonably well with those obtained by Campbell et al. at this temperature, show a strong temperature dependence. However, all results presented in the literature are related to furnace annealing experiments in bulk specimens. In thin films, due to stresses, high concentrations of extended defects and poor thermal stability, the results obtained are expected to be considerably different. Another interesting observation is that only one diffusion mechanism, most probably lattice diffusion, is observed for the diffusion of aluminium into iron, in contrast to the observation made for the diffusion of iron into aluminium, where lattice and grain-boundary diffusion were seen at 570 K [15]. These differences are not clearly understood at present. The lattice diffusion of iron into aluminium is characterized by a very low pre-exponential factor, D_0 , and activation energy, E_a , in contrast to the values obtained for the diffusion of aluminium into iron (Table 1). The low values of D_0 and E_a characterize an anomalous diffusion of iron into aluminium. Hood [2] has pointed out that surface effects may lead to anomalous diffusion values. We believe that the anomalous diffusion must be dependent on the deposition conditions of the thin film bilayered structure, on the thicknesses of the different components and on

which of them is at the top of the bilayered structure. Indeed, Harada et al. [25] have observed that, in titanium films evaporated on iron substrates, the diffusion of titanium into iron begins before the diffusion of iron into titanium, and in iron films evaporated on titanium substrates the diffusion of iron into titanium begins before the diffusion of titanium into iron. In the present case the diffusion of iron into aluminium comes first, followed by the diffusion of aluminium into iron at 570 K (see Fig. 1). In contrast to this observation, all the data available in the literature reveal that visible diffusion of iron into aluminium occurs only above 800 K [2, 20–23].

The nucleation and growth of an intermetallic compound layer, previously observed after the interdiffusion of the two elements at 600 K [15], can also occur at 570 K if enough annealing time is allowed (see Fig. 1). This is a plausible condition for promoting nucleation and growth, since the solid solubility of iron in aluminium is much lower (about 0.001 wt%) than the solid solubility of aluminium in iron (about 35 wt%) [3] and so, only after the diffusion of aluminium into iron sets in can the right atomic proportions be reached in order to allow the formation of an intermetallic compound, namely Fe_2Al_5 (see Figs. 5 and 6). The phase formation is controlled by the interdiffusion of both elements through the growing intermetallic phase layer.

The decomposition of Fe_2Al_5 and its subsequent transformation into the intermetallic compound FeAl_6 , showed in Figs. 7 and 8, is another striking aspect of the present work, since Fe_2Al_5 is reported to be stable up to temperatures as high as 1550 K [3, 24] in bulk samples. The FeAl_6 phase was also found in samples rapidly quenched from the melt and then heated to 670 K [8, 9]. The mechanisms that lead to the decomposition of Fe_2Al_5 and to the nucleation of FeAl_6 are not very well understood. Stickels and Bush [3] and Nechayev et al. [27] have reported the nucleation of FeAl_6 in highly defective supersaturated iron-aluminium solid solutions. Stickels and Bush attribute the nucleation of FeAl_6 to the velocity of precipitation and to the simplicity of FeAl_6 as compared with the FeAl_3 stable phase (the structure of FeAl_6 is orthorhombic with twenty-eight atoms per unit cell while FeAl_3 is monoclinic with one hundred atoms per unit cell). Nechayev et al. attribute the precipitation of FeAl_6 to the supersaturation of defects, concluding that the structure of FeAl_6 in highly defective samples is thermodynamically more stable than FeAl_3 . Both explanations could be applied to our case, since we are dealing with a thin film bilayered structure, which has a high density of defects (especially dislocations) and also a poor thermal stability [10–14]. Indeed, it was shown

in Refs. [15, 17] that the velocity of the reaction of the Fe–Al bilayer at 650 K leading to the formation of FeAl₆ is very high compared to the velocity of the reaction at slightly lower temperatures like 620 K, at which the Fe₂Al₅ phase is formed.

The poor thermal stability can explain why we observe the decomposition of Fe₂Al₅ at such a low temperature as 750 K. The singlet appearing near the zero velocity in the CEMS spectra for 650 K (Fig. 8c–e) can be associated with superparamagnetic iron grains; this is the typical state of small sized grains (0 to 100 Å). However, this is not a definitive interpretation, because it is difficult to establish by means of the analytical techniques used here, in which way the excess of iron, originating in the decomposition of Fe₂Al₅, accommodates in the sample. Another possible interpretation would be the precipitation of gamma-Fe as discussed in Refs. [17, 26].

4. Conclusions

The diffusivity of aluminium into iron at 570 K and results obtained earlier [15] allow us to build up an Arrhenius plot and to extract the pre-exponential factor and the activation energy for diffusion into iron in a thin film bilayered structure. It is seen that the diffusivity of Fe into Al is greater than the diffusivity of Al into Fe for temperatures below 600 K, a situation which is reversed at higher temperatures. It is suggested, by the results obtained for the diffusivities of iron into aluminium that the low values of the activation energies and pre-exponential factors obtained (see Table 1) can be ascribed to an anomalous diffusion process due to surface effects.

The stable Fe₂Al₅ phase nucleated at 570 K can become unstable at temperatures as low as 650 K. The poor thermal stability of the thin film bilayered structure leads to the decomposition of this phase. Due to the high density of defects existing in thin film structures, a metastable phase FeAl₆ is seen to nucleate, remaining stable up to 870 K. The mechanisms that lead to the nucleation of Fe₂Al₅ at 570 K, the subsequent decomposition of this phase at 650 K and the appearance of the FeAl₆ intermetallic compound at 750 K are still unknown, although we know from the work in Refs. [15, 17] that the velocity of the reaction in the Fe–Al bilayer is greatly enhanced at temperatures above 620 K, a fact that can explain the precipitation of the FeAl₆ metastable phase. Further experiments using other analytical techniques like transmission electron microscopy will

be necessary to explain these aspects that operate in the thin film bilayered Fe–Al structures.

Acknowledgements. The authors wish to express their gratitude for the scientific and technical support provided by their colleagues Fernanda C. Stedile, P. Pureur, P. H. Dionisio, and J. E. Schimidt.

References

1. V.V. Nemoskhalenco, O.N. Rasumov, V.V. Gorskii: *Phys. Stat. Solidi* **29**, 45 (1968)
2. G.M. Hood: *Philos. Mag.* **21**, 305 (1970)
3. C.A. Stickels, R.H. Bush: *Metall. Trans.* **2**, 2031 (1971)
4. R.S. Preston: *Metall. Trans.* **3**, 1831 (1972)
5. J. Hirvonen, J. Räsänen: *J. Appl. Phys.* **53**, 3314 (1982)
6. K.K. Fung, C.Y. Young, Y.Q. Zhou, J.G. Zhao, W.S. Zhan, B.G. Shen: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2060 (1986)
7. A. Griger, V. Stefaniay, T. Turmezey: *Z. Metallkde.* **77**, 30 (1986)
8. R.A. Dunlap, K. Dini: *Can. J. Phys.* **63**, 1267 (1985)
9. R.A. Dunlap, K. Dini, G. Stroink, G.S. Collins, S. Jha: *Hyper. Inter.* **28**, 963 (1986)
10. R.W. Balluffi, J.M. Blakely: *Thin Solid Films* **25**, 399 (1975)
11. G. Ottaviani: *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1112 (1979)
12. D. Gupta, P.S. Ho: *Thin Solid Films* **72**, 399 (1980)
13. K.L. Chopra, I. Kour: *Thin Film Device Applications* (Plenum, New York 1983)
14. K.N. Tu: *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15**, 147 (1985)
15. S.R. Teixeira, P.H. Dionisio, E.F. da Silveira, F.L. Freire, Jr., W.H. Schreiner, I.J.R. Baumvol: *Mat. Sci. Eng.* **96**, 267 (1987)
16. S.R. Teixeira, P.H. Dionisio, M.A.Z. Vasconcellos, W.H. Schreiner, I.J.R. Baumvol: *Mat. Soc. Eng.* **96**, 279 (1987)
17. S.R. Teixeira, C.A. dos Santos, P.H. Dionisio, W.H. Schreiner, I.J.R. Baumvol: *Mat. Sci. Eng.* **96**, 285 (1987)
18. P.G. Shewman: *Diffusion in Solids* (McGraw-Hill, New York 1963)
19. A.B. Campbell, B.D. Startwell, P.B. Needham, Jr.: *J. Appl. Phys.* **51**, 283 (1980)
20. K. Hirano, R.P. Agarwala, M. Chen: *Acta Metall.* **10**, 857 (1962)
21. W. Alexander, L.M. Slifkin: *Bull. Am. Phys. Soc.* **14**, 388 (1969)
22. J. Miki, H. Warlimont: *Z. Metallkde.* **59**, 255 (1968)
23. J. Miki, H. Warlimont: *Z. Metallkde.* **59**, 408 (1968)
24. O. Kubaschewski: *Iron Binary Phase Diagrams* (Springer, Berlin, Heidelberg 1982)
25. H. Harada, S. Ishibe, R. Konishi, H. Sasakura: *JPN. J. Appl. Phys.* **24**, 1141 (1985)
26. G. Longworth, R. Jain: *J. Phys. F* **8**, 351 (1978)
27. Yu.S. Nechayev, Yu.A. Krupin, Yu.A. Mezheny, Yu.A. Pustov, L.N. Rastorguyev: *Phys. Met. Metall.* **58**, 115 (1984)
28. E.H. Hollingsworth, G.R. Frank, Jr., R.E. Willett: *Metal. Trans. Soc. AIME* **224**, 188 (1962)
29. R. Wang, J. Gui, S. Yao, Y. Cheng, G. Lu, M. Huang: *Philos. Mag. B* **54**, L33 (1986)

E.F. da Silva
^

CAPITULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a interdifusão, a reação na fase sólida e a estabilidade das fases que ocorrem em bicamadas de filmes finos de Fe-Al submetidas a tratamento térmico em alto vácuo.

Observou-se a difusão de Fe no Al a 570 K, fato que é contrastante com os resultados existentes na literatura os quais relatam difusões a temperaturas acima de 620 ou 800 K [98,100]. Deve-se ressaltar, entretanto, que nenhum destes autores trata o problema da interdifusão em filmes finos de Fe-Al depositados sequencialmente.

A difusão do Fe no Al dá-se através de dois mecanismos distintos: por contornos de grão, mais rápida, e por difusão na rede do Al, mais lenta. A existência destes dois mecanismos é mostrada pelas curvas de concentração contra profundidade apresentadas nas Figs.3, 5 e 8 do artigo 1. A difusão de rede do Fe no Al é caracterizada por valores de D_0 (fator pré-exponencial) e E_a (energia de ativação) muito baixos, quando comparados aos valores existentes na literatura para materiais em "bulk" [99]. Estes baixos valores de D_0 e E_a , $2,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e 0,95 eV, respectivamente, podem ser atribuídos a vários fatores: i)

devido à alta densidade de defeitos estendidos inerentes às estruturas formadas por filmes finos, a difusão observada pode ter sido influenciada por caminhos rápidos tais como deslocamentos [98-104]; ii) efeitos de superfície, os quais dependem das condições de deposição dos filmes, das respectivas espessuras, da natureza química das espécies e de qual dos elementos está no topo da bicamada também poderiam ser responsáveis por estas observações [98,46,102].

Apenas um mecanismo para a difusão do Al no Fe pode ser identificado, a saber, difusão na rede. A temperaturas menores que 600 K esta difusividade é menor do que a do Fe no Al. Acima de 600 K esta situação se inverte. Existem muitas discrepâncias no que diz respeito a difusão do Al no Fe relatadas na literatura no intervalo entre 570 e 620 K [103,104]. Enquanto alguns autores relatam coeficientes de difusão muito pequenos e com uma forte dependência com a temperatura [103], outros [104] obtêm coeficientes com valores muito próximos aos obtidos no presente trabalho que, no entanto, apresentam uma fraca dependência com a temperatura.

Imediatamente após a deposição dos filmes, a região da interface apresenta uma solução sólida de Fe em Al acompanhada de precipitados de γ -Fe nos contornos de grão do Al.

A existência de uma barreira antidifusão foi também observada no presente trabalho e é devida à presença

de precipitados de γ -Fe na região da interface. Assim, para que haja a difusão do Fe no Al, é necessário primeiro a dissolução dos precipitados de γ -Fe. Esta dissolução ocorre lentamente a partir de 570 K. Esta barreira é de natureza diferente daquelas observadas por outros autores [93,99], as quais foram atribuídas à presença de uma camada de óxido nativo, Al_2O_3 , ou composto Fe_4Al_{13} . Esta diferença se deve ao fato de terem sido tomados todos os cuidados durante a deposição dos filmes para evitar a formação de óxido nativo na interface.

A formação de compostos intermetálicos só se dá após a interdifusão dos dois elementos. Esta é a condição para que sejam atingidas as proporções relativas necessárias para a nucleação do composto Fe_2Al_5 . Isto por que a solubilidade sólida do Fe no Al a 600 K é muito limitada (0.001 peso % de Fe), e ao contrário, a solubilidade sólida do Al no Fe é bem maior a mesma temperatura (37 peso % de Al). A reação a 570 K só ocorre para tempos longos (120 min ou mais). A esta temperatura ocorre primeiramente o crescimento de uma camada de mistura entre as camadas não reagidas de Al e Fe que cresce à medida que o tempo de recozimento aumenta. Para tempos suficientemente longos como 240 min, ocorre a nucleação, coalescência e crescimento do composto intermetálico Fe_2Al_5 (ver Figs.5 e 6 do artigo 4). Esta sequência de eventos é corroborada pelos dois tipos de crescimento da resistência de folha em função do tempo (ver Fig.2 do artigo 4).

Para tempos de recozimento curtos (pouco menores que 60 min) o limiar de reação ocorre à temperatura de 600 K onde as difusividades são praticamente iguais. Na condição de recozimento (600 K, 60 min) a nucleação do Fe_2Al_5 ocorre numa fina camada, cuja composição é uma mistura de precipitados deste composto com soluções sólidas de Fe em Al e Al em Fe conforme foi identificado por CEMS e por difração de raios-X. Isto é evidenciado também pelo salto que ocorre na resistência de folha a esta temperatura (ver Fig.1 do artigo 2). Para tempos de recozimento maiores que 60 min, os precipitados formam uma camada homogênea entre as camadas finas de solução sólida. A espessura destas camadas tende a se manter constante de acordo com a tendência à saturação mostrada pela resistência de folha (Fig.2 do artigo 2).

O recozimento à temperatura de 620 K provoca o aparecimento do mesmo composto intermetálico Fe_2Al_5 . A diferença está no fato de que a esta temperatura, um recozimento de 60 min já provoca a formação de uma camada homogênea de composto. Esta interpretação é reforçada tanto por medidas de RBS, CEMS e raios-X como pelo salto que ocorre nas medidas de R_s para esta temperatura. Para tempos maiores que 60 min a camada de composto intermetálico cresce em espessura, estendendo-se pela quase totalidade da amostra, fato que está coerente com as medidas de R_s que mostram um crescimento com a tendência a um valor constante (ver Fig.2 do artigo 2).

Pelo que se viu, o composto Fe_2Al_5 aparece a qualquer temperatura menor que 650 K (e maior que 550 K) sempre que existir tempo de recozimento suficiente para permitir a interdifusão do Fe e do Al. A cinética de reação (Fig.6 do artigo 1) indica que o crescimento da camada de composto intermetálico Fe_2Al_5 é controlado por difusão, inicialmente através da interface e posteriormente através da camada de composto intermetálico formado.

O tratamento térmico a 650 K provoca o aparecimento da fase metaestável FeAl_6 . O aparecimento desta fase está ligado à velocidade de precipitação a esta temperatura, aliado ao fato de que a estrutura cristalina do FeAl_6 (ortorrômbica com 28 átomos por célula unitária) é muito mais simples do que a da fase estável FeAl_3 (monoclínica com 100 átomos por célula unitária) [74]. Como foi observado por outros autores, altas taxas de precipitação e grandes densidades de defeitos levam a formação do composto FeAl_6 , enquanto que taxas de precipitação moderadas levam a precipitação do composto FeAl_3 [74,75,105,106]. Foi mostrado também, a partir de considerações termodinâmicas (ver referência [105]), que quando a densidade de defeitos é grande, como geralmente acontece em filmes finos, os compostos intermetálicos com a estrutura do FeAl_6 , referido como metaestável na literatura, tornam-se termodinamicamente mais estáveis que os compostos intermetálicos com estrutura do FeAl_3 . A fase FeAl_6 permanece estável mesmo a temperaturas maiores que 870 K. Esta constatação está em perfeito acordo

com as observações feitas tanto por CEMS e difração de raios-X (Figs.3 e 5 do artigo 3) como por medidas de resistência de folha (Fig.1 do artigo 2), a qual apresenta um salto a 650 K indicando uma transformação metalúrgica, permanecendo mais ou menos constante para temperaturas entre 870 e 930 K.

O composto intermetálico Fe_2Al_5 decompõe-se a 650 K devido a baixa estabilidade térmica inerente a filmes finos. A 750 K ocorre o aparecimento da fase metaestável $FeAl_6$, de acordo com as observações feitas por CEMS e difração de raios-X (Figs.7 e 8 do artigo 4). Estas transformações podem ser observadas também por medidas de resistência de folha (ver Fig.9 do artigo 4). O recozimento subsequente a 870 K provoca o consumo da quase totalidade do filme de Al pelo crescimento em profundidade da camada de composto intermetálico $FeAl_6$. Juntamente com este composto nucleiam pequenos grãos de Fe finamente dispersos através da amostra. Estes grãos são provenientes do excesso de Fe devido a decomposição do Fe_2Al_5 , que se precipitam como pequenas partículas de Fe superparamagnético, ou como pequenos precipitados de γ -Fe nos contornos de grão da camada inferior de Al ainda não reagida. Esta interpretação, entretanto, não é definitiva, pois é muito difícil de se estabelecer com base nas técnicas analíticas utilizadas, de que maneira o excesso de Fe proveniente da decomposição do Fe_2Al_5 se acomodou através da amostra.

Em resumo, podemos dizer que qualquer que seja o tipo de tratamento térmico utilizado, isotérmico, isocrônico

ou sequencial, a formação de fases só ocorre após a interdifusão dos dois elementos que compõem a bicamada. A baixas temperaturas, 570 K, devido à diferença de difusividades é necessário que haja tempo suficiente para que ocorra a interdifusão e subseqüentemente a formação de fase. A medida que aumenta a temperatura, 600 K ou mais, os tempos para a formação de fase tornam-se cada vez menores, pois a estas temperaturas as difusividades são comparáveis. A primeira fase a ser formada é o Fe_2Al_5 , cujo crescimento é controlado por difusão. Esta fase permanece estável até 650 K. A esta temperatura a difusividade do Al no Fe torna-se muito elevada e a reação muito rápida, levando à nucleação da fase metaestável FeAl_6 que permanece estável mesmo à temperaturas acima de 870 K. Em contraste, observações relatadas por diversos autores, dão conta de que a temperaturas da ordem de 800 K, em amostras em "bulk" ocorre a transformação do FeAl_6 em FeAl_3 [74,79].

Vamos retomar agora algumas questões que foram deixadas de lado até aqui. Por que observamos a difusão por contornos de grão do Fe no Al e a não do Al no Fe? Por que a primeira fase a ser formada é o Fe_2Al_5 e por que esta fase decompõe-se a 650 K?

É possível que a resposta à primeira pergunta esteja relacionada com a grande diferença entre as temperaturas de fusão (T_f) do Fe e do Al, cujos valores são respectivamente, 1808 e 933 K. Lembrando da regra empírica,

exposta no capítulo I, a difusão por contornos de grão pode ocorrer a temperaturas iguais ou pouco menores que $0.5 T_f$ [18]. Assim, o limiar para difusão por contornos de grão no Al encontra-se em torno de 470 K e no Fe em torno de 900 K. Como as temperaturas nas quais se observou a difusão por contornos de grão no Al encontram-se entre estes dois valores, fica justificada a primeira questão.

No que diz respeito a segunda pergunta, a formação do Fe_2Al_5 como primeira fase, segue exatamente a regra de Walser e Bené [107] utilizada na previsão da formação da primeira fase em silicetos. Segundo a regra, a primeira fase a ser formada é aquela que possui o ponto de fusão mais elevado (fase congruente mais estável) mais próxima do ponto eutético mais profundo. Lembrando o diagrama de fase de equilíbrio do Fe-Al (Fig. IV.1) o ponto eutético localiza-se muito próximo a 50 wt.% de Al, e a fase de maior ponto de fusão nas imediações do ponto eutético é justamente o Fe_2Al_5 (fase congruente mais estável). Embora para o caso do Fe_2Al_5 , a regra de Walser e Bené possa ser aplicada perfeitamente, devemos encará-la com alguma reserva, pois ela não consegue explicar a totalidade dos casos mesmo em se tratando da formação de primeira fase em silicetos [122].

A decomposição do composto Fe_2Al_5 está relacionada, como já foi dito, a baixa estabilidade térmica inerente às estruturas formadas por filmes finos. Por outro lado, segundo o modelo de Göesele e Tu [47], apresentado brevemente na secção I.3, enquanto a primeira fase formada apresentar uma

espessura muito pequena, abaixo de uma certa espessura crítica, ela pode decompor-se dando lugar a outra fase. No caso da fase Ni_2Si , por exemplo, a espessura crítica obtida através do modelo foi da ordem de $2\ \mu\text{m}$. Assim, seguindo os possíveis caminhos de reação dados por este modelo (ver Fig.1.21) conclui-se que a decomposição do Fe_2Al_5 está relacionada à fina espessura desta camada. Infelizmente não se dispõe de dados suficientes para calcular a espessura crítica exata para o Fe_2Al_5 . Entretanto, lembrando que a espessura desta camada pode ser no máximo da ordem de 600 nm, é de se esperar, fazendo uma comparação com a espessura crítica obtida por Gösele e Tu para o Ni_2Si , que a fase Fe_2Al_5 não permanecerá estável a temperaturas da ordem de 650 K, decompondo-se e dando lugar a fase metaestável FeAl_6 . Deve-se ressaltar que, em concordância com o modelo de Gösele e Tu, aqui também foi observado o aparecimento sequencial de fases, diferentemente do que ocorre em materiais em "bulk", onde as fases aparecem simultaneamente.

Além de todo o trabalho sistemático que foi realizado no tratamento térmico em alto vácuo da bicamada de filmes finos de Fe-Al, com a identificação de fases e a determinação dos seus mecanismos de formação, os resultados aqui apresentados permitiram ainda entender um pouco mais a respeito de um outro tipo de processo metalúrgico, a saber, mistura por bombardeamento iônico ("ion beam mixing"), IM, o qual tem despertado grande interesse devido a sua importância tecnológica.

A primeira tentativa de se correlacionar as difusividades térmicas com as quantidades de mistura por bombardeamento iônico foi realizada por Kim et al. [108] que estudaram a mistura de vários elementos em Cu e β -Zr. Seguindo as idéias de Kim et al., tentou-se a comparação dos resultados obtidos pelos dois processos.

No caso da bicamada Fe-Al a interdifusão e reação induzidas por bombardeamento iônico apresentam muitas similaridades com os mesmos processos ocorridos nesta bicamada quando submetida a tratamento térmico em alto vácuo. A primeira delas é que se observa, por ambos os processos, a difusão do Fe antes da do Al. A segunda é que as medidas de resistência de folha apresentam o mesmo tipo de comportamento (em função do tempo e da temperatura, para o caso de tratamento térmico e em função de dose e temperatura, para o caso de bombardeamento iônico - ver Figs.1 e 2 do artigo 1 e Fig.AI.3 no apêndice I). As similaridades são reforçadas quando se comparam os comprimentos de difusão obtidos pelas duas técnicas (ver Tabelas AI.1 e 2).

A principal diferença entre os dois tipos de tratamento é que, no caso das amostras irradiadas, a interdifusão pronunciada a 300 K, que aparece nos espectros RBS como platôs, pode ocorrer sem necessariamente formar precipitados de uma segunda fase, enquanto que, no caso do tratamento térmico, a precipitação de uma segunda fase ocorre nos estágios iniciais da interdifusão e a temperaturas bem mais altas, 570 K 120 min ou 600 K 60 min.

A primeira fase formada por bombardeamento depende da escolha das espécies bombardeantes, mas convém salientar que a fase FeAl_6 requer mais alta temperatura ou maior deposição de energia pela passagem do íon pelo sistema, F_D , do que a fase Fe_2Al_5 .

A configuração da amostra pode exercer um papel importante na formação de fases por irradiação iônica. No sistema Fe-Al, por exemplo, observa-se a formação de fases amorfas [109,110] e quase-cristalinas [111] por bombardeamento iônico à temperatura ambiente para amostras formadas por multicamadas na qual a espessura de cada camada é escolhida para ajustar a composição $\text{Al}_{80}\text{Fe}_{20}$, enquanto que este fenômeno não foi observado em bicamadas. Vale salientar que todas as fases quase-cristalinas obtidas por bombardeamento iônico são provenientes de estruturas de multicamadas. Pode-se pensar então que a concentração relativa dos componentes deve ser considerada durante as mudanças rápidas e localizadas induzidas pela passagem de um íon através do sistema. Não há no entanto, nenhuma constatação de multicamadas tratadas termicamente na literatura.

Apesar das grandes diferenças entre os mecanismos responsáveis pelo transporte de matéria, no tratamento térmico em alto vácuo, e na mistura por bombardeamento iônico as similaridades nos resultados para a bicamada de Fe-Al são surpreendentes. O processo de interdifusão é similar e as fases formadas são as mesmas, existindo entretanto, um

abaixamento na temperatura necessária para se obter certos produtos de reação através do processo de bombardeamento iônico quando comparado com o tratamento em forno em alto vácuo.

Certamente não se responderam a todas as questões a respeito do sistema estudado neste trabalho. As possíveis direções a serem tomadas a partir deste ponto são no sentido de responder as seguintes questões: que influência terá a proporção dos componentes na bicamada na formação da primeira fase? Como se comportaria o sistema se fosse constituído de multicamadas? Que fases apareceriam? Seria possível de se obter a fase metaestável $FeAl_6$ por coevaporação do Fe e Al na proporção correta? Quais as propriedades mecânicas e elétricas desta fase metaestável? A resposta a estas questões só pode ser dada através de estudos sistemáticos tal como o apresentado aqui.

Como vimos, muitas das reações interfaciais podem ser entendidas por considerações cinéticas. No entanto, algumas questões permanecem. Como as estruturas das regiões interfaciais comparam-se com as conhecidas em "bulk"? Podemos definir um diagrama de fase interfacial? Se podemos, quais os limites em espessura de sua definição? Como este diagrama se relaciona com os diagramas de equilíbrio para amostras em "bulk"? Não temos as respostas para estas questões, mas devemos chamar a atenção ao grande número de trabalhos que surgiram na literatura nos últimos anos e que sugerem a

necessidade de modelos físicos e químicos para se tratar os mecanismos das reações em filmes finos. De uma maneira geral, filmes finos possuem grandes energias de deformação. Estas energias produzem forças de longo alcance, que são cumulativas, e que podem originar comportamentos anômalos quando comparados a transições normais onde forças locais não são cumulativas. Quase todas as teorias existentes para explicar reações e transições de fase assumem a existência de forças locais. Enquanto estas questões permanecem, estudos sistemáticos de difusão reação e transformação de fase em filmes finos, podem encaminhar respostas a algumas delas.

APENDICE I

MISTURA POR BOMBARDEAMENTO IÔNICO NA BICAMADA DE Fe-Al

AI.1-Introdução

Uma das implicações mais importantes do presente trabalho é a possibilidade de comparação dos resultados obtidos por tratamento térmico em alto vácuo com os obtidos, para a mesma bicamada, através de uma combinação de tratamento térmico e bombardeamento iônico [112-114].

Como é bem sabido, em muitas aplicações metalúrgicas a modificação das propriedades de um dado metal é conseguida através de implantação iônica a altas doses. Devido a problemas de decapagem da superfície do metal, existe uma limitação para as concentrações do elemento implantado que podem ser atingidas por esta técnica. Uma das maneiras de se contornar esta dificuldade é depositar uma fina camada do elemento a ser introduzido sobre o substrato o qual se deseja modificar e submeter o sistema a bombardeamento iônico, o que causará a mistura dos dois materiais. Embora as propriedades químicas das espécies iônicas possam ser importantes, uma vez que os íons são também introduzidos como impureza, elas não são essenciais ao processo de mistura. O que interessa ao processo de mistura é a deposição de energia pelo íon na interface filme-substrato,

a qual permite a ocorrência de rearranjos atômicos. Esta reorganização atômica devida à irradiação dos sólidos com partículas energéticas é chamada comumente de "Ion Beam Mixing" (IM).

Devido sua grande importância tecnológica, reações induzidas por bombardeamento iônico tem despertado grande interesse nos últimos anos. Embora esta técnica e o tratamento térmico em forno das bicamadas metálicas, sejam processos distintos para a produção de ligas (o primeiro corresponde a um processo fora do equilíbrio termodinâmico, enquanto que o segundo é um processo que ocorre em equilíbrio térmico) alguns aspectos importantes podem resultar da simples comparação entre os dois processos.

O transporte atômico induzido por irradiação num sólido a baixa temperatura foi estudado teoricamente em duas aproximações limites: por mistura balística [115] e por modelos de "spike" térmico [115-118] correspondendo respectivamente a interações de dois e muitos corpos. Os modelos de "spike" têm recebido muita atenção nos últimos anos devido ao reconhecimento de que movimentos atômicos coletivos, numa cascata de colisões criada pela passagem de um íon num sólido, devem ser levados em conta numa abordagem mais realística para o problema do transporte de átomos induzido por bombardeamento iônico em sólidos.

A dimensão de um "spike" térmico é determinada pela

razão entre as massas do íon e átomo alvo, a energia cinética do íon e a energia de coesão dos átomos do alvo [119]. Durante a fase do "spike" térmico da cascata de colisões a taxa de dissipação de energia e as forças químicas entre os átomos da amostra é que determinam o estado final do sólido dentro do volume original do "spike". Desta forma é possível explicar-se a formação de fases metaestáveis e amorfas em estruturas formadas por filmes finos quando submetidas a bombardeamento iônico [117,120].

Recentemente Johnson et al. [117] considerando efeitos termoquímicos no IM, postularam que o equilíbrio térmico é atingido na região da cascata depois de 10^{-11} s da incidência do íon. A maioria da mistura atômica ocorreria neste estágio para cascatas bem desenvolvidas onde a energia das partículas é da ordem de 1 eV. O volume do "spike" é considerado como uma região líquida e o processo de mistura descrito como uma interdifusão que ocorre neste estado e cuja a força motriz é o gradiente de potencial químico. Para tempos maiores do que 10^{-11} s a região da cascata aproxima-se do estado de equilíbrio térmico com o resto do sólido. Entretanto, esta região pode ainda permanecer num estado de não-equilíbrio com respeito a outras variáveis, como por exemplo a densidade de defeitos, que é bem maior que no restante da amostra. A consequência imediata disto é um aumento da difusão via defeitos para temperaturas de equilíbrio da amostra altas o suficiente para colocar estes defeitos em movimento. Como resultado a mistura por

bombardeamento mostra pelo menos dois regimes distintos em relação a temperatura. Até uma certa temperatura T_c , na qual os defeitos tornam-se móveis, a mistura é independente da temperatura, acima de T_c , a eficiência de mistura é termicamente ativada com uma energia de ativação típica dos processos de difusão normais dos sistemas que estão sendo estudados.

AI.2-Resultados de IM para a Bicamada Fe-Al

O estudo sistemático de IM na bicamada de Fe-Al [112-114] consistiu da irradiação por íons de Ar^+ (240 keV), Kr^{2+} (480 keV) e Xe^{3+} (900 keV) a temperaturas de 77, 300 e 500 K. As energias dos íons foram escolhidas de maneira tal que a máxima deposição de energia ocorresse na interface Fe-Al. A interdifusão e reação foram estudadas por RBS, medidas de resistência de folha, difração de raios-X e CEMS.

Os resultados de RBS obtidos das amostras irradiadas são mostrados nas Figs.AI.1 e 2 para diferentes combinações de temperatura, T , da amostra, dose implantada, Φ , e número atômico, Z , do íon bombardeante (o número atômico determina a quantidade de energia depositada por íon e por unidade de comprimento, F_D). Pode-se ver das Figs.AI.1 e 2 que a difusão do Fe no Al ocorre antes da difusão do Al no Fe para todos os casos. Vê-se também, o aparecimento de platôs indicando camadas de estequiometria fixa, tanto na parte referente ao Fe como na parte referente ao Al, os quais

são observados para irradiação a 300 e 500 K.

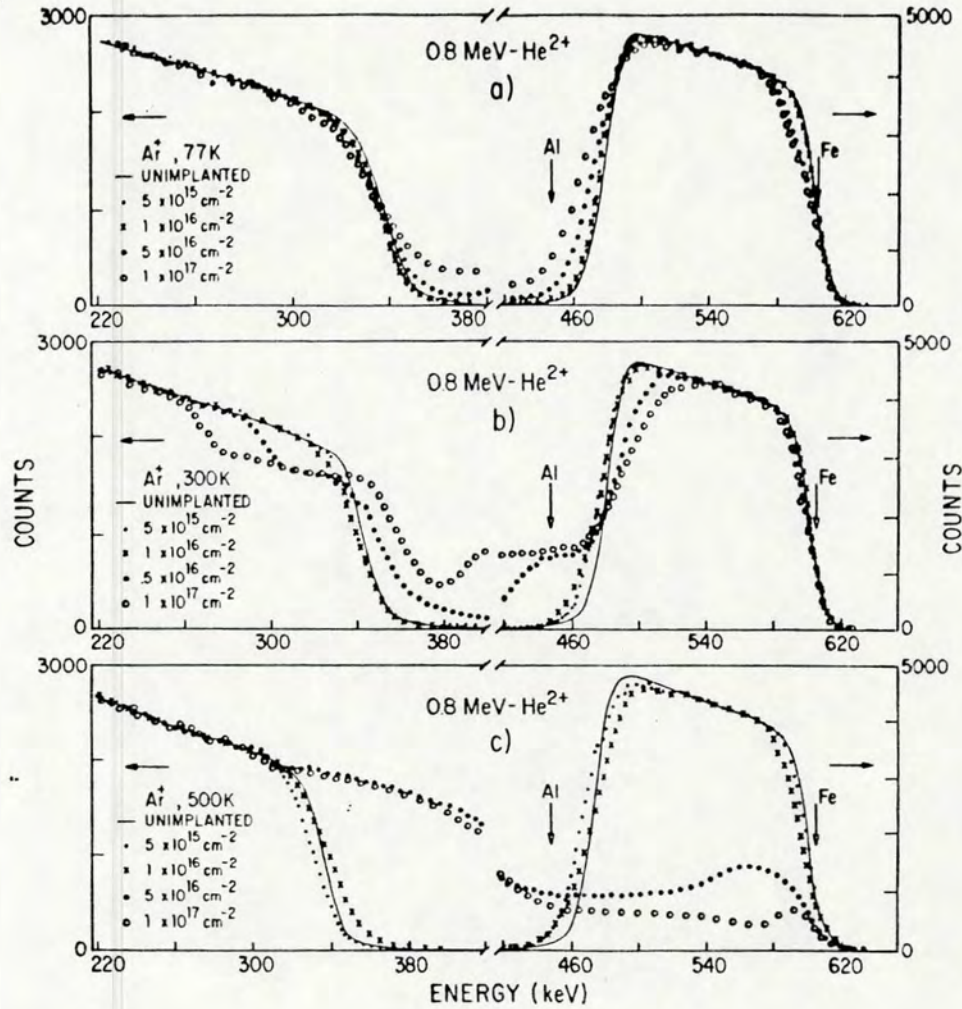


Fig.A1.1-Espectros RBS da bicamada de filmes finos de Fe-Al bombardeada com Ar⁺ (240 keV) a temperaturas do substrato de: a) 77 K, b) 300 K, c) 500 K.

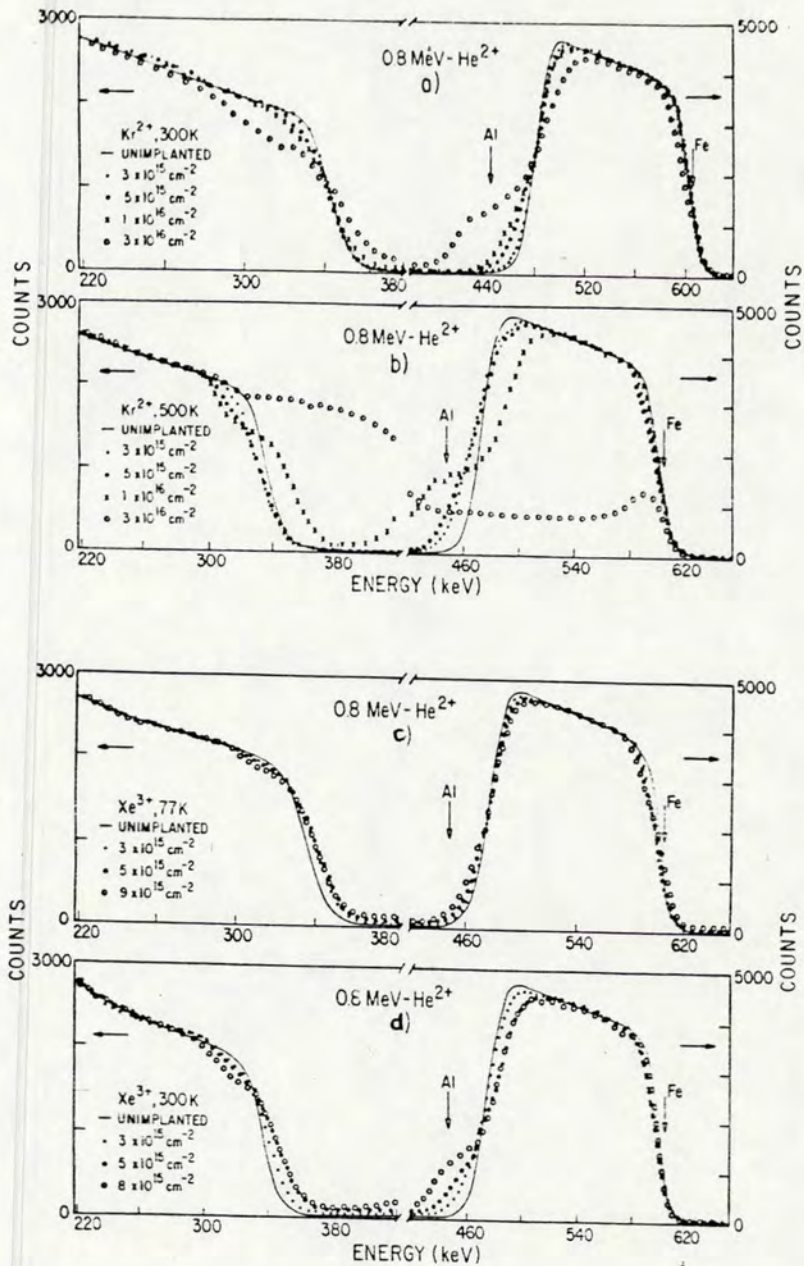


Fig. A1.2-Espectros RBS da bicamada de filmes finos de Fe-Al bombardeada com Kr²⁺ (480 keV) em diferentes doses e temperaturas de: a) 300 K, b) 500 K. c) Amostra bombardeada com Xe³⁺ a 77 K e d) amostra bombardeada com Xe³⁺ a 300 K.

A Fig. AI.3a e b mostra os resultados obtidos para as medidas de resistência de folha das amostras irradiadas com Ar^+ em função da temperatura para diversas doses de implantação. O aumento da resistência de folha com a dose e temperatura indica que existe primeiro mistura e depois formação de fase, Fig. AI.3a. Estes resultados são comparáveis aos obtidos por tratamento térmico (ver Fig. 1 no artigo 2). As medidas de resistência de folha em função da dose de Kr^{2+} a várias temperaturas são apresentadas na Fig. AI.3b.

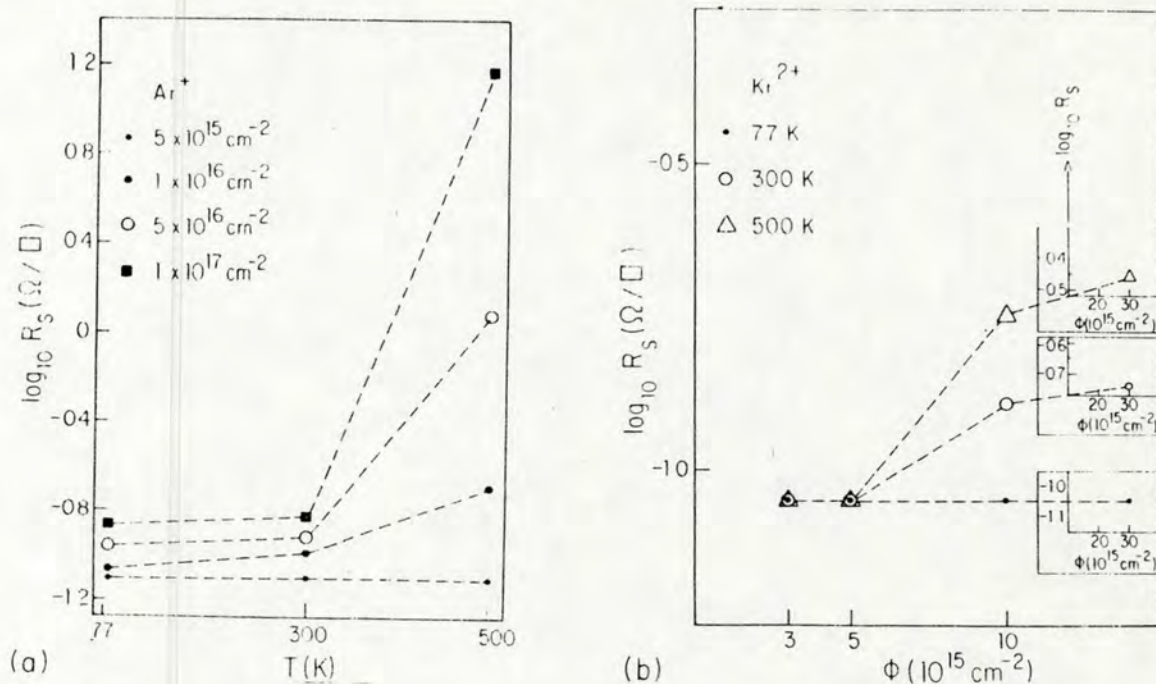


Fig. AI.3-a) Medidas de resistência de folha em função da temperatura para amostras bombardeadas com Ar^+ em diversas doses. b) medidas de resistência de folha em função da dose para amostras bombardeadas com Kr^{2+} a várias temperaturas.

Pode-se comparar os resultados obtidos por IM com os de tratamento térmico a temperatura fixa e tempos

variáveis (Fig.2 artigo 2). A baixa temperatura a resistência de folha praticamente não varia com o aumento da dose. A medida que aumenta a temperatura aumentam também a interdifusão, devido a maior mobilidade dos defeitos, e a resistência de folha como função da dose. Para doses muito elevadas, tanto a 300 como a 500 K a resistência de folha tende a um valor constante, porém os valores de R_s a 300 K são menores que os medidos a 500 K para as mesmas doses.

Para irradiação com Ar^+ a 300 K e a doses mais elevadas o sistema não apresenta formação de precipitados de uma segunda fase, mostrando apenas uma pronunciada mistura dos dois elementos à medida que a dose cresce. Entretanto, a irradiação com Ar^+ a 500 K provoca o aparecimento da fase Fe_2Al_5 , a mesma fase que se forma a temperaturas abaixo de 650 K nos recozimentos em alto vácuo como pode ser constatado por medidas de CEMS e raios-X (ver Figs.AI.4 e AI.6b (i)) [121].

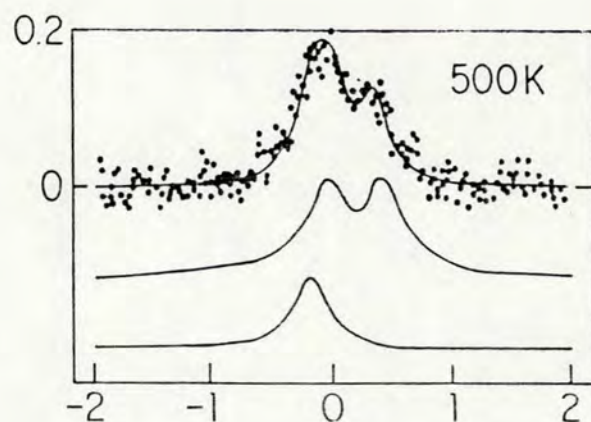


Fig.AI.4-Espectro CEMS da bicamada de filmes finos de Fe-Al bombardeada com Ar^+ (10^{17} ions.cm⁻² a 500 K).

Para recozimentos em forno a alto vácuo a cinética de crescimento da fase Fe_2Al_5 é controlada por difusão, tal como é mostrado na Fig.6 do artigo 1. As Figs.AI.5a e b abaixo mostram a mesma cinética de crescimento da fase Fe_2Al_5 tanto para amostras recozidas em forno, função de $t^{1/2}$, a 570 K, como para amostras irradiadas por Ar^+ , função de $\phi^{1/2}$, a 500 K. Em ambos os casos a quantidade reagida dos elementos foi obtida a partir das áreas relativas sob os espectros CEMS.

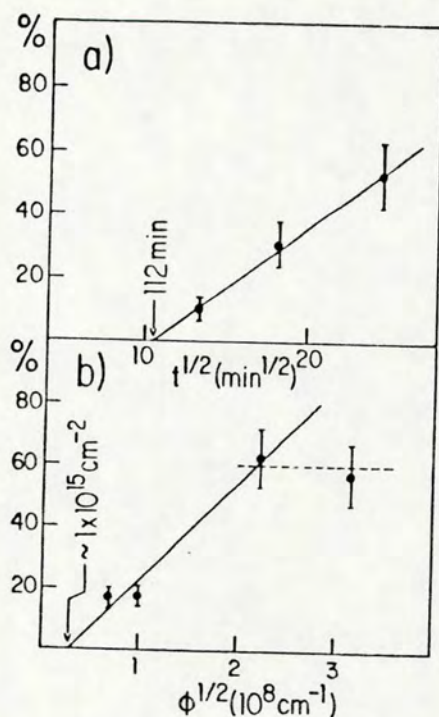


Fig.AI.5-a) Cinética de crescimento do Fe_2Al_5 para amostras recozidas em alto vácuo (função $t^{1/2}$). b) cinética de crescimento do Fe_2Al_5 para amostras bombardeadas com Ar^+ a 500 K (função da dose).

E importante notar que um comportamento saturante é apresentado na Fig.AI.5b para doses maiores que 5×10^{16}

ions. cm^{-2} , o que está de acordo com os resultados mostrados pelas medidas de RBS, Fig.A1.1, e medidas de resistência de folha [112]. Os valores extrapolados para tempos de recozimentos curtos e baixas doses de irradiação dão como limiares para o início da formação de fase, 112 min e 10^{15} ions. cm^{-2} , respectivamente. A dependência parabólica com a dose mostrada na Fig.A1.5b sugere que a mistura por bombardeamento iônico seja controlada por difusão, e portanto similar à formação de vários silicetos por este método [108].

Para irradiação com Kr^{2+} e Xe^{3+} 500 K e altas doses, tanto o CEMS como a difração de raios-X indicam a formação de FeAl_6 (veja Figs.A1.6a e b).

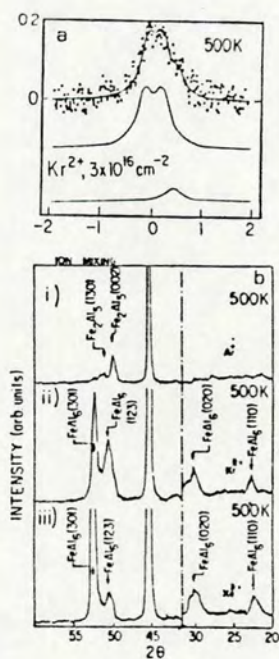


Fig.A1.6-a) Espectro CEMS da bicamada de filmes finos bombardeada com Kr^{2+} (3×10^{16} ions. cm^{-2} a 500 K). b) difratogramas de raios-X para amostras bombardeadas com: i) Ar^{2+} (1×10^{17} ions. cm^{-2}), ii) Kr^{2+} (3×10^{15} ions. cm^{-2}) e iii) Xe^{3+} (3×10^{15} ions. cm^{-2})

Os comprimentos de difusão obtidos tanto por tratamento térmico como por bombardeamento iônico são apresentados nas Tabelas AI.1 e AI.2.

Tabela AI.1-Comprimentos de difusão para amostras submetidas a tratamento térmico em alto vácuo.

T (K)	D $10^{16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	t s	$(4Dt)^{1/2}$ A
570	13	1200	249
		2400	353
		3600	432
600	30	1200	379
		1800	464
620	62	600	385

Tabela AI.2-Comprimentos de difusão para amostras submetidas a bombardeamento iônico.

T (K)	Ar^+		Kr^{2+}		Xe^{3+}	
	ϕ (10^{16} cm^{-2})	$(4Dt)^{1/2}$ A	ϕ (10^{16} cm^{-2})	$(4Dt)^{1/2}$ A	ϕ (10^{16} cm^{-2})	$(4Dt)^{1/2}$ A
77	0.5	140	0.3	148	0.3	189
	1.0	154	0.5	183	0.4	210
	5.0	312	0.6	216	0.6	219
	10	459	1.0	236	0.93	256
200	1.0	166	1.0	219		
	5.0	309	3.0	314		
300	0.5	181	0.3	196	0.3	266
	1.0	224	0.5	251	0.6	368
	5.0	m	1.0	320	0.84	m
	10	m	3.0	m		
400			1.0	365		
	5.0	m/p	m/p			
500	0.5	217	0.3	244	0.3	p
	1.0	316	0.5	315	0.6	p
	5.0	p	1.0	p		
	10	p	3.0	p		

Estes dados foram extraídos das curvas de concentração versus profundidade obtidas dos respectivos espectros RBS. É interessante notar que para ambos os processos existe uma grande semelhança entre os comprimentos de difusão. Deve-se ressaltar, entretanto, que dose, para o caso de bombardeamento iônico, e tempo, para o caso de tratamento térmico, não se correlacionam de uma maneira simples, pois o tempo de bombardeamento para uma dada dose depende muito da corrente de feixe que é utilizada para o bombardeamento.

BIBLIOGRAFIA

- [1]-M. Iwaki, Y. Okabe, K. Takahashi and K. Yoshida, Nucl. Inst. Meth., 209/210 (1983) 941.
- [2]-S.R. Teixeira, P.H. Dionísio, E.F. da Silveira, F.L. Freire Jr., W.H. Schreiner e I.J.R. Baumvol, Mater. Sci. Eng., 96 (1987) 267.
- [3]-S.R. Teixeira, P.H. Dionísio, M.A.Z. Vasconcellos, E.F. da Silveira, W.H. Schreiner e I.J.R. Baumvol, Mater. Sci. Eng., 96 (1987) 279.
- [4]-S.R. Teixeira, C.A. dos Santos, P.H. Dionísio, W.H. Schreiner e I.J.R. Baumvol, Mater. Sci. Eng., 96 (1987) 285.
- [5]-S.R. Teixeira, F.L. Freire Jr. e I.J.R. Baumvol, aceito para publicação em Appl. Phys. A 9.
- [6]-D. W. Pashley, M.J. Stowell, M.H. Jacobs e T.J. Laws, Phil. Mag., 10 (1964) 127.
- [7]-R.W. Vook, Int. Met. Rev., 27 (1982) 209.
- [8]-T. Markov, R. Kaischew, Kristall. Tech., 11 (1976) 685.
- [9]-L. Eckertová, Physics of Thin Films, SNTL-Publishers of Technical Literature, Praga (1986), Plenum Press, New York (1986).
- [10]-C. Weaver, Physics of Thin Films, vol. 6, M.H. Francombe e R.W. Hoffman eds., Academic Press, New York (1971).
- [11]-C. Matano, Japan. Phys., 8 (1933) 109.

- [12]-W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids and Gases, Academic Press, New York (1960).
- [13]-W. Seith, Diffusion in Metals, Springer, Berlin (1955).
- [14]-R.M. Barrer, Diffusion in and Through Solids, Cambridge Univ. Press, London e New York (1956).
- [15]-J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford Univ. Press (Clarendon) London e New York (1956).
- [16]-L.A. Girifalco, Atomic Migration in Crystals, Blaisdell, New York (1964).
- [17]-A. Gangulee, Phyl. Mag., 22 (1970) 865.
- *[18]-D. Gupta e P.S. Ho, Thin Solid Films, 72 (1980) 399.
- [19]-L.G. Harrison, Trans. Faraday Soc., 57 (1961) 1191.
- [20]-P.G. Shewmon, Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York (1963).
- [21]-J.C. Fisher, J. Appl. Phys., 22 (1951) 74.
- [22]-R.T.P. Whipple, Phyl. Mag., 45 (1954) 1225.
- [23]-H.S. Levine e C.J. MacCallum, J. Appl. Phys. 31 (1960) 595.
- [24]-T. Suzuoka, Trans. Jap. Inst. Met., 2 (1961) 25.
- [25]-A.D. Le Claire, Brit. J. Appl. Phys., 14 (1963) 351.
- [26]-G.B. Gibbis, Phys. Status Solidi, 16 (1966) K27.
- [27]-G.H. Gilmer e H.H. Farrel, J. Appl. Phys, 47 (1976) 3792.
- [28]-D. Gupta, J. Appl. Phys., 44 (1973) 4455.
- [29]-D. Gupta, Phys. Rev., 7 (1973) 586.
- [30]-D. Gupta e K.W. Asai, Thin Solid Films, 22 (1974) 121.
- [31]-P. Benoist e G. Martin, Thin Solid Films, 25 (1975) 181.

- [32]-P. Benoist e G. Martin, J. de Phys., 35, C4 (1975) 213.
- [33]-P.M. Hall, J.M. Morabito e J.M. Poate, Thin Solid Films, 33 (1976) 107.
- [34]-J.E.E. Baglin e J.M. Poate, Thin Films-Interdiffusion and Reactions, J.M. Poate, N.K. Tu e J.W. Mayer eds., John Willey and Sons, New York (1978).
- [35]-K.N. Tu, J. Appl. Phys., 48 (1977) 3400.
- [36]-J.W. Chan e R.W. Balluffi, Scr. Metall., 13 (1979) 499.
- [37]-J.W. Chan, J.D. Pan e R.W. Balluffi, Scr. Metall., 13 (1979) 503.
- [38]-J.E.E. Baglin, V. Brusic, E. Alessandrini e J. Ziegler, Applications of Ion Beams to Metals, S. T. Picraux, E.P. EerNisse e F.L.Vook eds., Plenum Press, New York (1976).
- [39]-H.H. Farrel, G.H.Gilmer e M. Suenaga, Thin Solid Films, 25 (1975) 125.
- [40]-A.R. Miedema, Philips Tech. Rev., 33 (1973) 149.
- [41]-A.R. Miedema, Philips Tech. Rev., 33 (1973) 196.
- [42]-A.R. Miedema, J. Less Comm. Met., 41 (1975) 283.
- [43]-A.R. Miedema, J. Less Comm. Met., 41 (1976) 67.
- [44]-A.R. Miedema, Philips Tech. Rev., 36 (1976) 217.
- [45]-G.V. Kidson, J. Nucl. Mater., 3 (1961) 21.
- [46]-K.N. Tu, Ann. Rev. Mater. Sci., 15 (1985) 147.
- [47]-U. Gösele e K.N. Tu, J. Appl. Phys., 53 (1982) 3252.
- [48]-K.N. Tu, G. Ottaviani, U. Gösele e H. Föll, J. Appl. Phys., 54 (1983) 758.
- [49]-K.N. Tu, W.K. Chu e J. W. Mayer, Thin Solid Films 38 (1975) 143.

- [50]-Y. Funamizu K. Watanabe, Trans. Jpn. Inst. Met., 12 (1971) 1382.
- [51]-H.T.G. Hentzell e K.N. Tu, J. Appl. Phys., 54 (1983) 415.
- [52]-K.N. Tu e B.S. Berry, J. Appl. Phys., 54 (1983) 415.
- [53]-J.A. Borders, Thin Solid Films, 19 (1973) 359.
- [54]-C. Weaver e L.C. Brown, Phyl. Mag., 17 (1968) 881.
- [55]-J.E. Westmoreland e W.H. Weisenberger, Thin Solid Films, 19 (1973) 349.
- [56]-S.T. Picraux, 6 Th. Int. Vacuum Conf., Kyoto, Japan, March, 1974.
- [57]-A. Roth, Vacuum Technology, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1976).
- [58]-W.K. Chu, J.W. Mayer e M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York (1978).
- [59]-P. Eckerlin e H. Kandler, Landolt-Börnstein, Structure Data of Elements and Intermetallic Phases, vol. 6, Springer-Verlag, Berlin (1971).
- [60]-D.S. Campbell, The Use of Thin Films in Physical Investigations, Academic Press Inc., New York (1966).
- [61]-R. Nosseck, Basic Problems in Thin Films Physics, Vandenhoeck and Ruprecht, Goettingen (1966).
- [62]-L.I. Maissel e R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York (1970).
- [63]-A.C. Damask e G.J. Dienes, J. Appl. Phys., 35 (1964) 402.
- [64]-J.M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford University Press, Fair Lawn, N.J., (1964).

- [65]-L. Rymaszewski, *J. Phys.*, E9 (1969) 170.
- [66]-P.L.F. Hemment, *Ion Implantation Science and Technology*, J.F. Ziegler ed., Academic Press, New York (1984).
- [67]-D.R. Zrudsky, H.D. Bush e J.R. Fasset, *Rev. Sci. Instr.*, 37 (1966) 885.
- [68]-L.J. Van der Pauw, *Philips Res. Reports*, 13 (1958) 1.
- [69]-M. Hausen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, New York (1958).
- [70]-D. Kubaschewski, *Iron Binary Phase Diagrams*, Springer Berlin (1982).
- [71]-I.K. Edgar, *Trans. AIME*, 180 (1949) 225.
- [72]-M. Nishio, S. Nasu e Y. Murakami, *J. Japn. Inst. Met.*, 34 (1970) 1173.
- [73]-A. Taylor e R.M. Jones, *J. Phys. Chem. Solids*, 6 (1958) 21.
- [74]-C.A. Stickels e R.J. Bush, *Metall. Trans.*, 2 (1971) 2031.
- [75]-R.A. Dunlap e K. Dini, *Can. J. Phys.*, 63 (1985) 1267.
- [76]-K.K. Fung, C.Y. Yang, Y.Q. Zhau, J.G. Zhao, W.S. Zhan e B.G. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 2060.
- [77]-P.J. Schurer, B. Koopmans e F. Van der Woude, *Solid State Comm.*, 59 (1986) 619.
- [78]-R.A. Dunlap, K. Dini e G. Stroink, *Hyperf. Int.*, 28 (1986) 963.
- [79]-E.H. Hollingsworth, G.R. Franck Jr. e R.E. Willet, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 224 (1962) 188.
- [80]-H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect*, Benjamin, New

York, (1982).

[81]-G.K. Wertheim, Mössbauer Effect: Principles e Applications, Academic Press, New York (1964).

[82]-V.I. Goldanski e R.H. Herber, eds., Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, Academic Press, New York (1968).

[83]-T.C. Gibb, Principles of Mössbauer Spectroscopy, John Willey and Sons, New York (1976).

[84]-H.P. Klug e L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures 2.ed., John Willey and Sons, New York (1973).

[85]-B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, U.S.A. (1967).

[86]-M.T.X. Silva, Aplicação do efeito Mössbauer à Análise de Amostras de Basalto, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, Porto Alegre (1977), Dissert. de Mestr. em Física.

[87]-P.H. Dionísio, Implantação Iônica e Difusão Auxiliada por Radiação de Estanho em Ferro e Aços, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, Porto Alegre, (1986) tese de Doutorado.

[88]-M.L. Caselani, Medidas de Alta Confiabilidade em Difractometria de Pó, curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, Porto Alegre, (1982), Dissert. de Mestr. em Física.

[89]-C.A.M. da Silva, Estudo Difratométrico de Intermetálicos Pseudobinários do tipo $Zr (Fe_{1-x}Si_x)_2$ curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, Porto Alegre, (1983), Dissert. de Mestr. em Física.

[90]-M.J. Tricker, Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Application, J.G. Stevens and A.K. Shenoy eds., Adv. Chem.

- Ser., 194 (1981) 63.
- [91]-Z.W. Bonchev, A. Jordanov e A. Minkova, Nucl. Instr. and Meth., 70 (1969) 36.
- [92]-S. Nasu, U. Gonser and R.S. Preston, J. de Phys., (Paris) Colloq., C1, 41 (1980) 385.
- [93]-R.S. Preston, Metall. Trans., 3 (1972) 1831.
- [94]-Powder Diffraction File; Inorganic Compounds Swarthmor, JCPDS, (1978) Alphabetics Index.
- [95]-R. Woug, J.Gui, S. Yao, Y. Cheng, G. Lu e M. Huang, Phyl. Mag. B54 (1986) 188.
- [96]-W.B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, vol I, Pergamon Press, New York (1958), vol II, (1967).
- [97]-R.J. Gaboriaud e C. Jaouen, Appl. Phys. A, 41 (1986) 127.
- [98]-K.I. Hirano, R.P. Agarwala e M. Cohen, Acta Met., 10 (1962) 857.
- [99]-G.M. Hood, Phil. Mag., B.21 (1970) 305.
- [100]-W. Alexander e L. M. Slifkin, Bull. Am. Phys. Soc., 14 (1969) 388.
- [101]-C. Zener, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, John Willey, New York (1952).
- [102]-H. Harada, S. Ishibe, R. Kanishi, H. Sasakura, JPN, J. Appl. Phys., 24 (1985) 1141.
- [103]-J. Hirvonen e J. Räsänen, J. Appl. Phys, 53 (1982) 3314.
- [104]-A.B. Campbell, B.D. Startwell e P.B. Needham Jr., J.

- Appl. Phys., 51 (1980) 283.
- [105]-Yu.S. Nechayev, Yu.A. Krupin, Yu.A. Mezhenyy, Yu.A. Pustov e L.N. Rastorguyev, Phys. Met. Metall., 58 (1984) 115.
- [106]-S. Nagy, A. Vertés, Z. Homomay and L. Murgás, Acta Metall., 35 (1987) 735.
- [107]-R.M. Walser e R.W. Bené, Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 624.
- [108]-S.J. Kim, M.A. Nicolet, R.S. Averback e D. Peak, Phys. Rev., B37 (1988) 38.
- [109]-D.A. Lilienfeld, L.S. Hung e J.W. Mayer, Nucl. Inst. and Meth., B19/20 (1987) 1.
- [110]-K. Hohmuth, V. Heera e B. Rauschemback, a ser publicado nos Proceeding of The ITT'88 Conference.
- [111]-B.X. Liu, G.A. Cheng e C.H. Shang, Phys. Mag., Lett., 55 (1987) 265.
- [112]-M.A.Z. Vasconcellos, S.R. Teixeira, F.L. Freire Jr., M.C. Nobrega, P.H. Dionísio, W.H. Schreiner e I.J.R. Baumvol, Mater. Sci. and Eng., A104 (1988) 169.
- [113]-M.A.Z. Vasconcellos, J.A.T. Borges da Costa, W.H. Schreiner e I.J.R. Baumvol, aceito para publicação em Nucl. Instr. and Meth.
- [114]-M.A.Z. Vasconcellos, J.A.T. Borges da Costa, W.H. Schreiner e I.J.R. Baumvol, aceito para publicação em Phys. Status Solidi.
- [115]-R. Collins, Radiation Effects in Insulators 3, Vol.2, I.H. Wilson e R.F. Webb eds., Gordon and Beech, New York (1985).
- [116]-G.H. Vineyard, Radiat Eff., 29 (1976) 245.

- [117]-W.L. Johnson, H.T. Cheng, M. van Rossum e M.A. Nicolet, Nucl. Instr. and Meth., B7/B (1985) 657.
- [118]-D. Peak e R.S. Averback, Nucl. Instr. and Meth. B7/B (1985) 561.
- [119]-D.N. Seidman, R.S. Averback e R. Benedek, Phys. Status Solidi, B144 (1987) 85.
- [120]-B.X. Liu, Phys. Status Solidi A94 (1986) 11.
- [121]-M.A.Z. Vasconcellos, S.R. Teixeira, F.H. Dionísio, W.H. Schreiner e I.J.R. Baumvol, aceito para publicação em Nucl. Instr. and Meth. A
- [122]-K. N. Tu e J.W. Mayer, Thin Films Interdiffusion and Reactions, J.M. Poate, K.N. Tu e J.W. Mayer eds., John Willey and Sons, New York (1978).