Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio del mecanismo de la electromigración en conductores delgados de aluminio

Mahr von Staszewski, Guillermo G. R.

1983

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Mahr von Staszewski, Guillermo G. R.. (1983). Contribución al estudio del mecanismo de la electromigración en conductores delgados de aluminio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1807_MahrvonStaszewski.pdf

Cita tipo Chicago:
Mahr von Staszewski, Guillermo G. R.. "Contribución al estudio del mecanismo de la electromigración en conductores delgados de aluminio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1983.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1807_MahrvonStaszewski.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FISICA

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA ELECTROMIGRACION EN CONDUCTORES DELGADOS DE ALUMINIO

POR: GUILLERMO G.R. MAHR VON STASZEWSKI

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

DIRECTOR: DRA. N.E. WALSŐE DE RECA

1807
Ej. 2

1983

"La humanidad ha vivido milenariamente con fe sin ciencia;por su parte,la ciencia sin fe no ha pasado por la prueba experimental de su aptitud para sustentar al género humano".

Jean Fourastier

El presente trabajo de Tesis fue desarrollado en los laboratorios del PRINSO(Programa de Investigaciones en Sólidos del CONICET-Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) de CITEFA(Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas-DISA,Departamento de Química Aplicada).

Villa Martelli,Agosto de 1983.

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCION

El presente estudio surgió como consecuencia de un proyecto para la obtención a escala de planta piloto de circuitos integrados (CI) encarado por CITEFA y cuyos problemas de confiabilidad eran estudiados por el grupo que conforma actualmente el PRINSO (Programa de Investigaciones en Sólidos del CONICET). En esa oportunidad, y a través de un estudio cuidadoso de las características del silicio empleado en los circuitos integrados (CI), de los procesos a que era sometido este material en las distintas etapas de la tecnología de CI y de los problemas de confiabilidad de los productos, se detectaron una serie de problemas de interés. Entre ellos la electromigración de los conductores metálicos de los CI, los problemas asociados a la difusión y formación de compuestos en las soldaduras de los terminales, la generación de defectos eléctricamente activos por contaminación del silicio durante el procesado químico y particularmente durante las oxidaciones. El estudio de estos temas fue encarado globalmente en su aspecto básico permitiendo comprender los fenómenos involucrados, formular los mecanismos asociados y proponer soluciones tecnológicas de importancia. De los temas citados se seleccionó el de electromigración en los conductores metálicos de los CI.

El estudio del fenómeno de la migración de iones en un material debido a la presencia de un campo eléctrico aplicado data de principio de siglo (1,2,3). Pero la identificación de este fenómeno como causa de falla en CI puede situarse recien alrededor de 1965. A partir de esa fecha el número de publicaciones en las revistas especializadas sobre el tema aumentó notablemente a pesar de la lógica reserva que imponen las repercuciones económicas de su solución tecnológica. La cantidad de publicaciones tuvo su máximo hacia la segunda mitad de

la década del '70, periodo en el cual se comunicaron los primeros estudios del presente trabajo (4).

Posteriormente a 1980 se observa una disminución de la cantidad de bibliografía aparecida sobre el tema y ésta se mantiene constante hasta el presente. Estos hechos están relacionados con la búsqueda de una rápida solución tecnológica que si bien está cubierta por patentes se refleja en la literatura técnica abierta. A ésta siguen trabajos de interés académico destinados a esclarecer los procesos y a formular los mecanismos involucrados.

La electromigración puede definirse como la difusión en el estado sólido de los iones de la red cristalina de un metal, que han sido térmicamente activados y que se produce por la presencia de un campo eléctrico externo aplicado. Debido al mencionado campo, sobre un ión en un punto de ensilladura actúan dos fuerzas: una debida directamente al campo (fuerza coulombiana, que actúa apantallada por toda la distribución electrónica) y otra causada por la transferencia de momento lineal de los electrones de conducción al ser dispersados por el ión. En el aluminio la resultante de estas dos fuerzas tiene la dirección de la producida por la transferencia de momento de los electrones en el rango de temperatura estudiado. Se observa, por lo tanto, una migración de los iones metálicos en la dirección del flujo de portadores de carga.

Esta difusión de iones en el sentido del flujo de electrones de conducción produce graves daños en los conductores de aluminio de los CI. La electromigración en estos conductores tiene por resultado la rotura de los mismos causada por la migración de materia en una dirección preferencial. Este flujo de masa no-isotrópico se pone de manifiesto por la aparición de agujeros en algunas zonas y de "hillocks" en otras de las cintas conductoras.

En 1961 (5) Huntington y Grone estudiaron el movimiento de marcadores inducido por campo eléctrico en hilos de oro estableciendo los fundamentos teóricos del fenómeno de electromigración. Estos conceptos fueron reformulados por Bosvieux y Friedel (6) desde el punto de vista de la mecánica cuántica arribando a resultados idénticos. Estos dos trabajos constituyen los puntales sobre los cuales se asentaron una serie de investigaciones aplicadas.

En 1964 Penney (7) estudió el movimiento de marcas (o hendiduras) para evaluar el transporte inducido por campo eléctrico en pequeños cilindros huecos de aluminio puro en el rango de 460-640 °C, sugiriéndo que éste se producía en la dirección del flujo electrónico.

La difusión, bajo una fuerte intensidad de corriente eléctrica, del Au^{195} y del Sb^{125} en oro fue estudiada por Gilder y Lazarus (8) empleando el método del torno de alta precisión, en un alto rango de temperaturas (874 a 1016 °C).

El fenómeno de electrotransporte fue estudiado en monocristales de aluminio de 1 a 2 mm de diámetro a aproximadamente 600 °C por Heumann y Meiners (9).

Klotsman y col. comenzaron sus estudios sobre mecanismos de electromigración en metales en 1963 (10). En 1966 (11) midiendo valores de la resistividad residual de iones Ag^+ en cobre y oro a $T = .8\ T_f$ (T_f: temperatura de fusión) encontraron que la mayor contribución a ésta se debe al "scattering" electrónico por los iones que difunden en los sitios intersticiales. Se sugiere que la dependencia de la resistividad con la temperatura es debida a la interacción de los iones impureza (Ag^+) con la red de base (oro o cobre).

En 1966, Ho y Huntington (12) observaron el movimiento de marcadores por electromigración (670 a 880 °C) en muestras tubulares de plata.

Considerando la importancia que tiene en la industria

de los CI la electromigración de impurezas en los semiconductores, comienzan en 1957 con los trabajos de Gallagher (13), los estudios de la difusión de cobre en silicio. Estos son seguidos por los de electromigración de oro en silicio (14) y de cinc en AsGa (15).
Posteriormente Laananen y Nowak (16) diseñaron un aparato para repetir las mediciones anteriores con mayor precisión.
Las primeras observaciones de las fallas producidas por electromigración en conductores de aluminio de los CI fueron realizadas en 1967 por Ghate (17) a T = 185 °C y por Selikson (18). Huntington (19) retoma su teoría generalizándola para varios metales de interés en la industria electrónica.

Los primeros estudios sistemáticos de electromigración en conductores se efectuaron empleando metales nobles. En 1969 Hartman y Blair (20) realizaron observaciones de este fenómeno en oro resaltando que el efecto dominante del proceso es el gradiente térmico en contraste con el aluminio en el cual la mayor contribución se debe a la estructura del film.
Debido a los problemas de mala adherencia del oro sobre el Si por mal "wetting" (21, 22) se utiliza para los conductores el sistema Mo/Au. Devaney (23) efectuó observaciones por microscopía electrónica de barrido (MEB) en este sistema, destacando por primera vez la importancia de esta técnica en el estudio de electromigración. En 1971 van der Voort y col. (24) midieron la resistividad residual en conductores de oro evaluando la contribución de los agujeros de los bordes de grano de alta desorientación en el "scattering" de los electrones. Hummel y Breitling (25) encontraron que el movimiento de transporte producido por la electromigración en films delgados de oro se producía hacia el cátodo contraria-

mente a lo que acontecía en muestras masivas del mismo elemento. Por otra parte, Ho y Glowinski (26) estudiaron el proceso de electromigración en monocristales y bicristales de oro encontrando que los agujeros se iniciaban en planos de las familias {111} y {110} que presentan baja energía superficial.

En 1972, Breitling y Hummel (27) encontraron una migración del oro hacia el cátodo cuando trabajaron con films evaporados de este elemento. Efectuaron observaciones del movimiento de marcadores por MEB y de la tensión generada en las películas por Rayos X. En ese mismo año, Blair y col. (28) trabajaron también en la electromigración de películas de oro depositadas por "sputtering" determinando la energía de activación del proceso. Klein (29) estudió la electromigración de films muy delgados de oro observándolos por microscopía electrónica de transmisión (MET) in-situ. Contrariamente a lo establecido por Breitling y Hummel(27) estos investigadores comprobaron un transporte de materia hacia el ánodo y calcularon la energía de activación del proceso evaluando la velocidad de crecimiento de los agujeros.

Un intento interesante para comprender la relación entre la electromigración y la generación de fallas fue llevado a cabo por Agarwala (30) en películas delgadas de oro puro. Presenta además un relación entre el grado de recubrimiento y la confiabilidad de los conductores y discute el mecanismo del transporte iónico y de las posibles fuentes de divergencia del flujo.

Sin duda, el trabajo más completo en películas de oro puro es el que realizaron Tai y Ohring (31, 32) empleando Au^{195} como radiotrazador. En la primera parte proponen un modelo de difusión por borde de grano "forzado" (por la aplicación del campo eléctrico) que es una modificación del clásico modelo de difusión intergranular propuesto por Fisher (33). En la segunda parte del estudio experimental no intentan ajustar las curvas experi-

mentales con las de su modelo y sugieren simplemente una concordancia cualitativa. En el desarrollo del presente trabajo nos referiremos con frecuencia al modelo de Tai y Ohring.

La electromigración se estudió también intensivamente en otro metal noble: la plata. Las variaciones de resistencia en películas evaporadas en vacío de este elemento fueron medidas por Hummel y Sleepy (34). Patil y Huntington (35) estudiaron la formación de agujeros asociados a la electromigración empleando muestras cilíndricas como en el caso del oro y midieron la carga efectiva. Ya citamos el trabajo de Breitling y Hummel (27) en oro. Estos autores reportaron en el mismo artículo resultados hallados en películas de plata evaporadas.
Hofman y Guy (36) estudiaron la electromigración de oro y plata en aleaciones de oro-plata en un rango de temperaturas de 860 a 940 °C, encontrando que la carga efectiva era independiente de la composición.

La necesidad de emplear elementos más baratos que los nobles en la confección de conductores de dispositivos electrónicos, motivó el estudio de los efectos de la electromigración en materiales más diversos y fundamentalmente en aluminio.
En 1971 Ohring y Sun (37) estudiaron el fenómeno de difusión asistido por campo eléctrico en films delgados de Sn-In.
Van der Voort (24), Hummel y Breitling (25) y Hummel (38) ya citados por sus resultados de electromigración en oro y plata reportaron tambien datos referentes al cobre.
Ya que el oro y el aluminio difunden en los monocristales de silicio bajo ciertas condiciones y teniendo en

cuenta la mala adherencia del oro sobre el SiO_2, la industria microelectrónica realizó esfuerzos para reemplazarlos. Anderson (39), por ejemplo, reunió datos de electromigración en conductores de titanio, cromo, tantalio y tungsteno. Lau (40) también reportó resultados en películas de titanio, paladio y cromo-níquel y Basseches y col. (41) en tantalio. Van Gurp (42) en films de cobalto. Hsieh y col. (43) proporcionan datos de electromigración de oro y plata en plomo.
La aceleración de la difusión por aplicación de un campo eléctrico tiene otras aplicaciones industriales como por ejemplo en los aceros. Nakajima e Hirano (44) estudiaron la electromigración de carbono en hierro con diferentes contenidos de cromo y níquel.

Pero sin duda en la industria electrónica el material fundamental para la obtención de conductores es el aluminio, no sólo debido a su bajo costo y buena conductividad sino tambien a causa de la facilidad con que puede obtenérselo puro y depositárselo en vacío. Ya en 1969 Spitzer (45, 46) ensayó recubrimientos dieléctricos de vidrio sobre conductores de aluminio a fin de inhibir el proceso de electromigración. Black (47) modificó los diseños de los conductores evaporados de los CI con el mismo objeto. Con la intención de profundizar el estudio del fenómeno Risnes y col. (48) midieron la resistividad de films delgados monocristalinos de aluminio a muy bajas temperaturas, encontrando una fuerte anisotropía de esta propiedad.
Blech y Meieran (49) estudiaron el proceso de electromigración in-situ en películas evaporadas de aluminio por MET.
Black (50) reportó resultados en films conductores de aluminio de CI y describió la formación de los agujeros como un mecanismo de condensación de vacancias y se ocu-

pó del ataque preferencial del silicio por el aluminio (molten etching). Estos temas son retomados por Lane (51). Rosenberg (52) mide la magnitud D_oZ (donde D_o es el término de difusión independiente de la temperatura y Z es la carga efectiva de los iones) en películas evaporadas de aluminio puro. La necesidad de inhibir el proceso de electromigración llevó, por primera vez, a Ames y col. (53) a dopar los conductores de este elemento con cobre aumentando considerablemente el tiempo medio de ruptura (TMR) de las cintas conductoras. En 1970, Attardo y Rosenberg (54) estudiaron la influencia del tamaño de grano en el TMR de los conductores de aluminio. Este tema fue luego retomado por Blair y col (55).

Agarwala y col. (56) estudiaron el efecto de las dimensiones de los conductores (largo y ancho) en la aparición de fallas por electromigración.

Pieri y col. (57) emplearon un método original (topografía de rayos X, técnica de Berg-Barrett) para estudiar la electromigración en monocristales de alta pureza, que habían sido previamente poligonizados.

Una puesta a punto interesante sobre los resultados de electromigración en aluminio fue realizado en 1971 por D'Heurle (58, 59). Este mismo autor (60, 61) estudió el comportamiento de conductores de aluminio dopados con cobre y sometidos a un campo eléctrico.

Agarwala (62), Howard y Ross (63), González y Philofsky (64) y Hall y col. (65) también trataron el efecto del dopado de aluminio con cobre, mientras que Shine y D'Heurle (66) midieron la energía de activación de este proceso y Madder y Herd (67) comprobaron que el cobre precipita en el aluminio formando la fase $CuAl_2$-θ a aproximadamente 150 °C. Horowitz y Blech (68) estudiaron la electromigración en el mismo sistema empleando depósitos sucesivos de Al/Cu/Al.

Gangulee y D'Heurle (69) intentaron posteriormente, en 1971, el dopado de los conductores de aluminio con mag-

nesio, níquel y cromo observando un aumento del TMR.
El dopado del aluminio con silicio y el estudio de la electromigración en este sistema fueron encarados por van Gurp (70).
Prokop y Joseph (71) observaron en la zona de contacto de los conductores de aluminio y del silicio de los CI la presencia de fallas (particularmente agujeros) atribuibles a la electromigración durante el funcionamiento de los CI.
Todos los trabajos anteriores consideraron que se producía una difusión preferencial por borde de grano a pesar de no haber podido comprobarlo experimentalmente; no obstante la tendencia de los mismos fue dopar el aluminio con alguna impureza que migrara preferentemente a los bordes de grano e inhibiera el proceso. También se pensó en la probabilidad de una contribución a la difusión a través de otro corto-circuito: la superficie.
Hummel y Breitling (72) recubrieron la superficie de los conductores de aluminio con un depósito de SiO_2 para inhibir la difusión superficial y comprobaron que el proceso de electromigración no sufría modificaciones.
Attardo, Rutledge y Jack (73) presentaron en 1971 un interesante modelo estadístico de fallas producidas por la electromigración en aluminio basándose en la relación entre la dirección del campo eléctrico y el tamaño y la orientación de los granos y la movilidad de los bordes de grano. El fenómeno de movimiento de límites de grano (bordes de poligonización) del aluminio bajo la acción de un campo eléctrico fue también tratado por Berger y col.(74). Estos temas fueron retomados por Bobbio y Saracco (75), en 1973, en films delgados evaporados de aluminio y en películas anodizadas del mismo material por Learn (76).
Una comprobación de la dirección de transporte de masa en el aluminio bajo campo eléctrico fue realizada por Howard (77) mediante un conductor de aluminio sobre sustrato de silicio donde se había depositado una zona cen-

tral de estaño. A la temperatura de trabajo (200 °C) el sistema Al-Sn forma un eutéctico y la zona funde en una gota que migra por acción del campo aplicado debajo de la película de aluminio. Para su observación se recurrió a la técnica de topografía de rayos X. El mismo autor (78) empleó técnicas como irradiación localizada con láser de conductores de aluminio para correlacionar los cambios estructurales producidos con el efecto de la electromigración.

Weise (79) propuso un método cuantitativo de análisis de conductores de aluminio efectuando un barrido con un haz electrónico mediante la modificación de un MEB. Determina de esa manera perfiles de la distribución de masa en los conductores, antes y después de la electromigración, calculando una energía de activación de este proceso. Este autor consideró en 1972 que el análisis del transporte en films metálicos evaporados no era factible empleando trazadores radiactivos. El presente trabajo y el de Tai y Ohring (32) han demostrado lo contrario.

Braun (80) realizó en 1974 una puesta a punto bibliográfica indicando la relevancia de los datos publicados sobre electromigración en aluminio hasta esa fecha, así también como un análisis de las contradicciones y las dudas existentes sobre el tema.

La electromigración de los bordes de grano en aluminio puro y dopado con cobre, silicio y circonio fue encarada en 1975 por Kemmochi e Hirano (81) encontrándose que la contribución de la electromigración a la migración normal de los límites de grano aumentaba por adición de soluto. Los resultados se discutieron sobre la base del mecanismo de segregación de impurezas y su relación con el movimiento de los bordes de grano.

En 1978 Sim (82) efectuó una puesta a punto sobre el tema para una Escuela de análisis no destructivo de semiconductores y dispositivos de la NATO.

En ese año , Reddy y col. (83) presentaron un trabajo en el cual se estudia el trabajo de electromigración empleando Cu^{64} en conductores de aluminio y técnicas de microseccionamiento. En 1981, Kleinn (84) hizo una revisión del tema aunque no aporta aspectos originales al mismo.
En 1982 Mogro-Campero (85) halló la correlación semiempírica entre la energía de activación del proceso de electromigración y la temperatura de fusión del material del conductor.

En los últimos años se efectuaron algunas revisiones de los mecanismos postulados para el proceso en estudio. Ho (86) analizó la difusión preferencial por borde de grano que se produce durante la electromigración empleando la aproximación de Whipple (33) la cual constituye un refinamiento de la teoría de Fisher.
La formación de "hillocks" por tensiones en una parte del film conductor y de agujeros por aglomeración de vacancias en otro lugar fue analizado por Lloyd y Nakahara (87) a fin de explicar las fallas que se producen.

Los trabajos previos reseñados presentaron el problema de la electromigración desde el punto de vista básico y tecnológico. La mayoría de ellos se refiere a observaciones de cambios estructurales y a mediciones de la variación de la resistividad, del tiempo medio de ruptura en función de la temperatura y del aumento del tamaño de los agujeros producidos por el transporte de materia en función del tiempo. Si bien se supuso que la migración de materia en la dirección del flujo electrónico se producía por borde de grano, no existían hasta el presente evidencias directas de este proceso en conductores de aluminio.

El presente trabajo tuvo por objeto la puesta a punto de la marcha de las experiencias sobre el tema de electromigración y la realización de investigaciones originales sobre el tema con el objeto de esclarecer los mecanismos involucrados.

Para ello se estudió el fenómeno en conductores delgados de aluminio puro dopándolos con níquel y/o aluminio radiactivos y efectuando las experiencias de electromigración en las condiciones de trabajo de los CI. Las muestras utilizadas fueron fabricadas a partir de aluminio de alta pureza evaporado en alto vacío, sobre obleas monocristalinas de silicio y de silicio/SiO_2 y luego mediante el uso de técnicas fotolitográficas se recortaron conductores de las dimensiones apropiadas.

Los conductores fueron caracterizados por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y fundamentalmente por autorradiografías de alta resolución y microdensitometría.

El aporte original del presente estudio permitió comprobar por primera vez que el transporte de materia en la electromigración en conductores de aluminuio se produce en la dirección del flujo de electrones y a través de los bordes de grano en el rango de temperaturas de trabajo. Por otra parte, las curvas microdensitométricas del proceso difusional involucrado se cotejaron con los modelos de difusión "forzada" por borde de grano, encontrándose una buena concordancia cualitativa.

Se encontró que el tiempo medio de ruptura (TMR) de los conductores de aluminio puro era considerablemente menor que el correspondiente a muestras dopadas con níquel, Se evaluó la energía de activación de este último proceso.

Se comprobó la generación de fallas asociadas al transporte de materia por electromigración: formación de "hillocks" y agujeros.

Se estudiaron los cambios asociados a las reacciones producidas entre el aluminio y el silicio en los conductores

y entre el oro y el aluminio en las soldaduras de los mismos.

El aporte de este trabajo abarca, en consecuencia, desde la revisión de los modelos teóricos pasando por un método original de comprobación de su mecanismo hasta la mejora tecnológica que se puede introducir por dopado de los conductores de aluminio sometidos a electromigración.

2. TRATAMIENTO TEORICO

2.1. Movimiento de electrones en un metal.

2.2. Cálculo de la transferencia de momento a un defecto de la red.

2.3. Fuerza actuante sobre un defecto debida a la interacción con los electrones.

2.4. Cálculo del flujo iónico provocado por la fuerza actuante.

2.1. Movimiento de los electrones en un metal

Si consideramos el movimiento de los electrones de conducción en un metal, en ausencia de un campo eléctrico externo aplicado, notamos que no existe una dirección preferencial. O sea, si tomamos el momento lineal de todos los electrones de conducción del metal, vemos que su resultante es nula. Observemos un poco más en detalle lo mencionado anteriormente. Para ello efectuaremos las aproximaciones necesarias para tratar el movimiento de los electrones de conducción dentro de un metal, como si éstos conformaran un gas de electrones libres de Fermi. Las aproximaciones necesarias son las siguientes:

- Se desprecia el efecto del potencial periódico de los iones sobre los electrones.
- Los electrones deben satisfacer el principio de exclusión de Pauli y, como consecuencia de éste no deben interactuar entre ellos.

Planteemos la ecuación de Schrödinger despreciando, entonces, el potencial periódico:

$$H = \frac{p^2}{2m} \qquad |1|$$

donde

$$p = -i\,\hbar\,\frac{d}{dx} \qquad |2|$$

entonces

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi_k(\bar{r}) = \varepsilon_k\,\Psi_k(\bar{r}) \qquad |3|$$

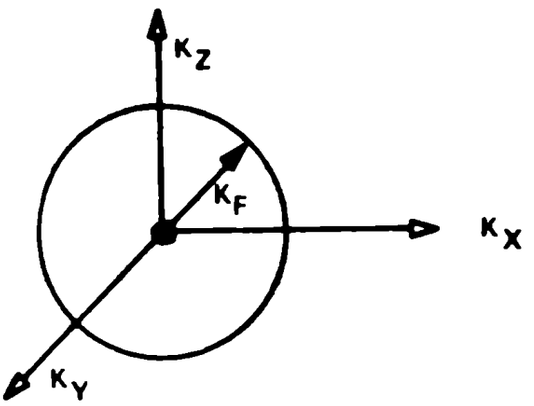


Figura 1: Esfera de Fermi.

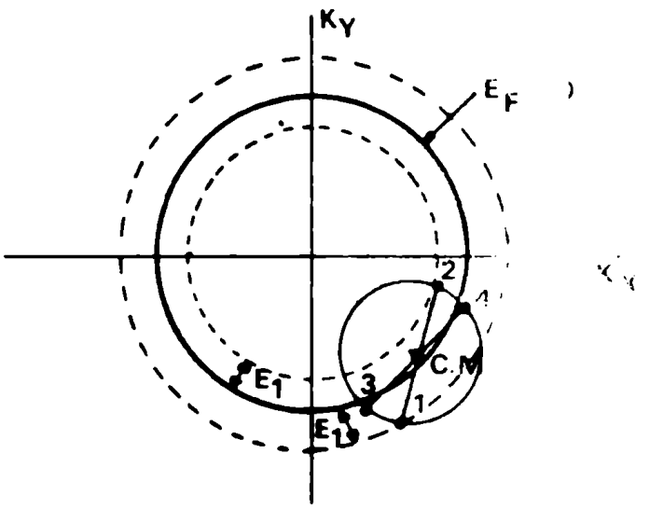


Figura 2: Interacción electrón-electrón

la solución es de la forma

$$\Psi_k(\bar{r}) = \exp\,(i\,\bar{k}.\bar{r}) \qquad |4|$$

con

$$k_x = 0\ ;\ \pm\frac{2\pi}{L}\ ;\ \pm\frac{4\pi}{L}\ \ldots.$$

donde L es el lado del cubo donde están confinados los electrones.

ε_k es la energía del electrón en el orbital. El término orbital implica la solución de la ecuación de onda para un sistema de un solo electrón. Un estado cuántico exacto difiere de un orbital en que el primero es la solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema de N electrones y el segundo es un estado aproximado, válido si no hay interacciones entre electrones.

Substituyendo $\Psi_k(\bar{r})$ en la ecuación de Schrödinger obtenemos:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}\,k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\,(\,k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\,) \qquad |5|$$

que es la ecuación de una esfera en el espacio de k.

En el estado fundamental, sabemos por la distribución de Fermi-Dirac, que la energía del último nivel electrónico ocupado ε_F se define como la energía de Fermi. Entonces, podemos describir los niveles electrónicos ocupados en el estado fundamental como una esfera de radio k_F.

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \qquad |6|$$

y en la cual todos los puntos interiores representan dichos niveles electrónicos ocupados (ver figura 1) Cuando no hay campo eléctrico aplicado, el momento lineal neto de todos los electrones es cero. Ahora bien, en presencia de un campo eléctrico externo, los electrones aumentan su momento lineal en un factor $\delta\bar{k}$, produciendo un desplazamiento neto de la esfera de Fermi.

Como podemos asignar al momento linear $\bar{p}$, en un orbital dado, el valor $\hbar\,\bar{k}$ significa que el momento linear total tendrá un incremento neto $\delta\bar{k}$ en dicha dirección. Si existe una variación del momento lineal con el tiempo, podemos pensar en una aceleración actuante sobre la esfera de Fermi. Pero, en realidad, se verifica que ésta se mueve con una velocidad constante pequeña.
Como ya dijimos, el momento de un electrón libre está relacionado con el vector de onda de la siguiente manera:

$$\bar{p} = \hbar\,\bar{k}$$

En presencia de un campo eléctrico $\bar{E}$ y magnético $\bar{B}$ la fuerza sobre una carga -e es la fuerza de Lorentz:

$$\bar{F} = -e \left[\bar{E} + (c^{-1})\, \bar{v} \times \bar{B} \right] \qquad |7|$$

donde $\bar{v}$ es la velocidad de la carga.
Por la segunda ley de Newton

$$\bar{F} = m \frac{d\bar{v}}{dt} = \hbar \frac{d\bar{k}}{dt} = -e \left(\bar{E} + c^{-1}\, \bar{v} \times \bar{B} \right) \qquad |8|$$

En ausencia de colisiones la esfera de Fermi en el espacio $\bar{k}$ se desplaza a un ritmo uniforme por la aplicación de un campo $\bar{E}$ constante. Integrando la ecuación|8|en ausencia de campo magnético $\bar{B}$:

$$\hbar\, d\bar{k} = -e\,\bar{E}\,dt$$

$$\hbar \int d\bar{k} = -e\,\bar{E} \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\hbar\,\bar{k}\,(t=t) - \hbar\,\bar{k}\,(t=0) = -e\,\bar{E}\,t$$

$$\bar{k}(t) - \bar{k}(0) = -\frac{e\,\bar{E}\,t}{\hbar} \qquad |9|$$

La superficie de Fermi encierra los orbitales electrónicos ocupados en el espacio $\bar{k}$, en el estado fundamental. El momento neto es cero, debido a que para cada orbital $\bar{k}$ hay un orbital ocupado en $-\bar{k}$, como ya lo hemos mencionado.
Bajo la influencia de una fuerza constante $\bar{F}$ actuando durante un intervalo de tiempo t, cada orbital tiene su vector $\bar{k}$ aumentado en

$$\delta\bar{k} = \frac{\bar{F}\,t}{\hbar}$$

Esto es equivalente a un desplazamiento de toda la esfera de Fermi en un $\delta\bar{k}$. El momento total es

$$N\hbar\,\delta\bar{k}$$

si hay N electrones presentes. La aplicación de una fuerza aumenta la energía del sistema en:

$$\frac{N\,(h\,\delta\bar{k})^2}{2m}$$

para el caso de un campo eléctrico $\bar{E}$

$$\delta\bar{k} = -\frac{e\,\bar{E}\,\tau}{\hbar}$$

lo cual implica que los electrones se muevan con una velocidad de arrastre de:

$$\bar{v} = -\frac{e\,\bar{E}\,\tau}{m} \qquad |10|$$

Debido a las colisiones de los electrones con impurezas, imperfecciones de la red y fonones, la esfera desplazada puede ser mantenida en un estado estacionario bajo la acción de un campo eléctrico, o sea, que el momento que generan los electrones por la presencia de $\bar{E}$ lo pueden perder al transferirlo a las impurezas, imperfecciones, etc.

Dentro de los factores que dispersan o alteran la dirección del movimiento de los electrones de conducción en un sólido podemos citar:

- Dispersión por la red debidas a deformaciones del cristal asociadas a vibraciones térmicas.
- Impurezas cargadas.
- Impurezas neutras.
- Colisiones electrón-electrón.

Debemos notar que en ausencia del campo externo el efecto de la colisión electrón-electrón es nulo, ya que se conserva el momento lineal.
Por el contrario, en presencia de un campo eléctrico

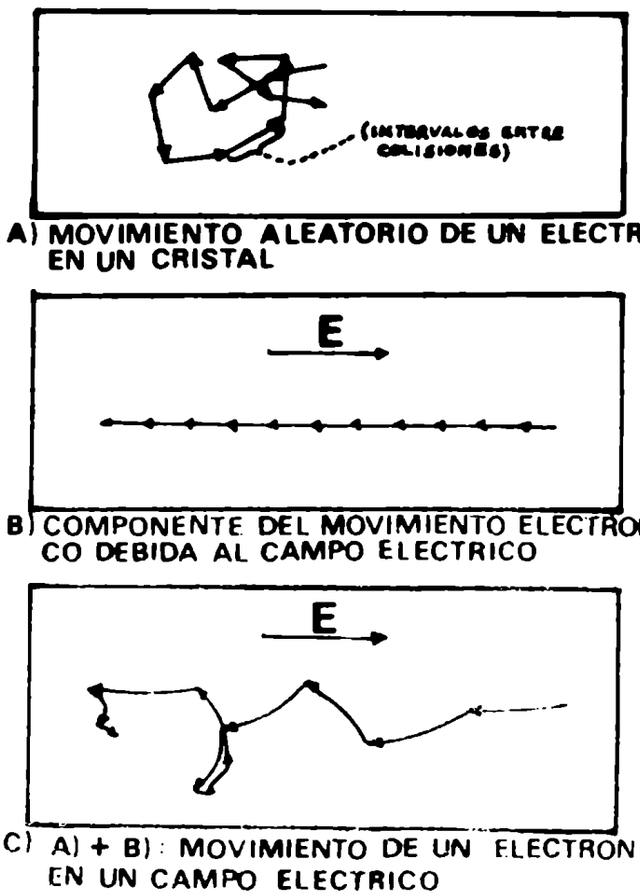


Figura 2 bis. Movimiento de un electrón en un cristal bajo el efecto de un campo eléctrico externo aplicado.

aplicado, la resultante de la velocidad de los electones no es nula y puede pensarse como una cierta velocidad organizada en una dada dirección.
La variación del momento lineal producida durante cada colisión, entre los electrones y los centros dispersores, al transferirse dicho momento, puede considerarse como una fuerza de resistencia al movimiento.
Los electrones adquieren, entonces, una velocidad de arrastre constante, aunque sobre ellos actúe la aceleración constante del campo eléctrico aplicado.
En cada choque se produce un cambio en la dirección del electrón, pero no hay pérdida de energía apreciable.
Observamos entonces, que la corriente eléctrica no está limitada por la pérdida de energía en cada choque sino por el cambio de dirección de los portadores de carga.
Se debe tener en cuenta, entonces, que la pérdida de energía en la colisión de cada portador es muy pequeña, pero, la pérdida total de energía de todos los electrones es suficientemente apreciable como lo es el calor que se disipa por efecto Joule asociado a la circulación de corriente en el conductor.

2.2. Cálculo de la transferencia de momento a un defecto de la red.

Se calculará la expresión de la cantidad de momento intercambiada por los electrones de conducción al ser dispersados por defectos de la red cristalina (iones activados térmicamente) y la fuerza que puede asociarse a esa variación de momento.
Para realizar este cálculo haremos las siguientes aproximaciones:

- Los electrones de conducción son tratados como electrones libres dentro de un potencial periódico.
- Se considera al defecto no asociado a la red cristalina. O sea que la dispersión de electrones por el defecto no originará fonones. Esto es casi siempre cierto, ya que los iones activados térmicamente (oscilando alrededor de su posición de equilibrio) pueden considerarse disociados de la red, o bien que su ligadura con la red es débil.

En lo que sigue nos basamos en el planteo efectuado por Huntington (5).

Con las aproximaciones realizadas el momento transferido por los electrones es m_o veces la velocidad de grupo de la onda de Bloch; donde m_o es la masa del electrón en reposo.
Para poder representar en electrón en el espacio de las fases usamos:

$\bar{r}$: vector posición.
$\bar{k} = m\,\bar{v}\ (\hbar^{-1})$: vector de onda.

Entonces podemos definir una función distribución que

nos dé el número de electrones por unidad de espacio ($\bar{r}$) y teniendo un vector de onda comprendido en la unidad del espacio ($\bar{k}$). Sea por ejemplo:

$$f\ (\bar{r}\ ,\ \bar{k})$$

Si queremos la distribución en el espacio de las $\bar{k}$

$$f\ (\bar{k}) = \int f\ (\bar{r}\ ,\ \bar{k})\ d\bar{r} \qquad |11|$$

La velocidad de un electrón que tenga una energía E viene dada por

$$\bar{v} = (\hbar^{-1})\ \overline{grad}_k\ E \qquad |12|$$

de donde el flujo de electrones puede expresarse como

$$(\hbar^{-1}) \int \overline{grad}_k\ E\ .\ f\ (\bar{k}).\ \frac{d\bar{k}}{4\ \pi^3} \qquad |13|$$

La probabilidad que un electrón pase de un estado $\bar{k}$ a uno $\bar{k}'$ en la unidad de tiempo, debido a una interacción con un defecto es

$$\omega\ (\bar{k} \longrightarrow \bar{k}')$$

Entonces, teniendo en cuenta las definiciones anteriores y que el momento de un electrón en la dirección x, con energía E es

$$p_x = \frac{m_o}{\hbar}\ \frac{\partial E}{\partial k_x} \qquad |14|$$

podemos expresar la componente x del momento transferido por los electrones a los defectos (expresado por unidad de tiempo y de volumen) de la siguiente forma

$$\frac{dp_x}{dt} = -\left(\frac{1}{4\pi^3}\right)^2 \int\int \frac{m_o}{\hbar}\left(\frac{\partial E}{\partial k'_x} - \frac{\partial E}{\partial k_x}\right).$$

$$. f(\bar{k})\{1 - f(\bar{k}')\}\,\omega(\bar{k}\rightarrow\bar{k}')\,d\bar{k}'\,d\bar{k} \qquad |15|$$

donde

$\frac{m_o}{\hbar}\left(\frac{\partial E}{\partial k'_x} - \frac{\partial E}{\partial k_x}\right)$: es el momento transmitido por un electrón incidente en el estado k y en la dirección x, y que luego de la interacción pasa al estado k'.

$\{1 - f(\bar{k}')\}$: representa todos los electrones incidentes menos los que están en el estado k'.

$f(\bar{k})\{1 - f(\bar{k}')\}$: representa los electrones que están en el estado k antes de interactuar pero no aquéllos incidentes que esten en el estado k'.

$f(\bar{k})\{1 - f(\bar{k}')\}\omega(\bar{k}\rightarrow\bar{k}')$: representa el número de electrones incidentes en el estado k, que luego de interactuar pasan al k', por unidad de tiempo.

Entonces

$$G(\bar{k}, \bar{k}') = f(\bar{k})\{1 - f(\bar{k}')\}\,\omega(\bar{k}\ \bar{k}') \qquad |16|$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial k_x} - \frac{\partial E}{\partial k'_x}\right) G(\bar{k}, \bar{k}') =$$

$$= \frac{\partial E}{\partial k_x} G(\bar{k}, \bar{k}') - \frac{\partial E}{\partial k_x} G(\bar{k}, \bar{k}') \qquad |17|$$

como la función G es simétrica en $\bar{k}$, pero no par,

$$\frac{\partial E}{\partial k_x} G(\bar{k}, \bar{k}') - \frac{\partial E}{\partial k'_x} G(\bar{k}, \bar{k}') =$$

$$= \frac{\partial E}{\partial k_x} \{G(k, k') - G(k', k)\} \qquad |18|$$

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} = \left(\frac{1}{4\pi^3}\right)^2 \iint \frac{m_o}{h} \frac{\partial E}{\partial k_x} \{G(\bar{k}, \bar{k}') -$$

$$- G(\bar{k}', \bar{k})\}\ d\bar{k}\, d\bar{k}' \qquad |19|$$

$\int \{G(\bar{k}, \bar{k}') - G(\bar{k}', \bar{k})\}\, d\bar{k}'$: representa el número neto de electrones que hay en el estado $\bar{k}$ por unidad de tiempo.

Si $f_o(\bar{k})$ es la función distribución en ausencia de campo eléctrico aplicado.

$f(\bar{k}) - f_o(\bar{k})$: representa el número

de electrones neto que hay en el estado $\bar{k}$ si el campo eléctrico actúa sobre los electrones durante un cierto tiempo τ.

se puede escribir, en consecuencia

$$\frac{f(\bar{k}) - f_o(\bar{k})}{\tau} = \int \{G(\bar{k} , \bar{k}') - G(\bar{k}' , \bar{k})\} \frac{dk'}{4\pi^3} \quad |20|$$

donde

$\int \{G(\bar{k} , \bar{k}') - G(\bar{k}' ,\bar{k})\} d\bar{k}'$: representa el número neto de electrones que están en el estado $\bar{k}$ por unidad de tiempo.

τ se define como tiempo de relajación, cuyo significado es el tiempo entre dos interacciones, o también representa la inversa de la probabilidad por unidad de tiempo que un electrón sea dispersado, pasando de un estado $\bar{k}$ a uno $\bar{k}'$ (*).

Entonces reemplazando |20| en |19|

Nota (*)

$\tau = \frac{1}{P_s}$ P_s: probabilidad por unidad de tiempo

$$\frac{1}{\tau} = P_s = \frac{\int \{G(\bar{k} , \bar{k}') - G(\bar{k}' , \bar{k})\} (4\pi^3)^{-1} \, d\bar{k}'}{f(\bar{k}) - f_o(\bar{k})}$$

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{m_o}{h\,\tau} \int \frac{\partial E}{\partial k_x} f(\bar{k}) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \qquad |21|$$

teniendo en cuenta que

$$\int \frac{\partial E}{\partial k_x} f_0(\bar{k})\, d\bar{k} = 0$$

ya que el flujo de electrones en una dada dirección es cero en ausencia de campo eléctrico aplicado.

La densidad de corriente J en la dirección x es el flujo electrónico por la carga electrónica, o sea

$$J = -\frac{e}{4\pi^3 h} \int \frac{\partial E}{\partial k_x} f(\bar{k})\, d\bar{k} \qquad |22|$$

de donde podemos expresar la transferencia de momento en la dirección x como

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{m_o}{e\,\tau} J \qquad |23|$$

esta transferencia de momento la podemos considerar como una fuerza actuante en forma continua sobre los defectos. Esta es una buena aproximación si tenemos en cuenta el número de interacciones por unidad de tiempo que tienen lugar.

2.3. Fuerza actuante sobre un defecto debida a la interacción con los electrones

De todas las interacciones que pueden producir los electrones, sólo tendremos en cuenta la de los electrones con los defectos (iones de la red en un punto de ensilladura) considerados como "casi" desacoplados de la red cristalina.
El principio de Pauli limita los electrones que pueden ser dispersados tanto por iones como por otros electrones.
El número de colisiones esperado por segundo se verá reducido, ya que por el principio de Pauli, sólo los electrones cercanos a la superficie de Fermi podrán interactuar. Esta interacción se dificulta además por el apantallamiento coulombiano. Veamos una colisión electrón-electrón con más detalle, para verificar que sólo un porcentaje mínimo de los electrones interactúan entre ellos (88).
Según ya vimos en la primera parte (2.1.) los estados electrónicos ocupados pueden ser considerados como contenidos por una esfera, que en el estado fundamental tiene un radio de valor k_F relacionado con la energía de Fermi de la siguiente manera

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} k_F^2$$

De todos los electrones en los estados ocupados dentro de la esfera de Fermi (ver figura 2), sólo pueden tener una colisión con uno que venga desde afuera marcado como 1 y con energía ε_1 respecto de la energía de Fermi ε_F que tomamos arbitrariamente igual a cero, aquellos electrones cuyo estado esté dentro de una capa $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$.

Esto se cumple debido a que se conserva la energía; entonces

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4$$

donde 3 y 4 son los niveles de los dos electrones después de la colisión. Ahora bien

$$\varepsilon_2 < 0 \quad ; \quad \varepsilon_1 > 0$$

además deben ser

$$\varepsilon_3 > 0 \quad y \quad \varepsilon_4 > 0$$

ya que todos los niveles menores que cero están ocupados; entonces

$$|\varepsilon_2| < \varepsilon_1$$

lo cual implica que de todos los electrones dentro de la esfera de Fermi sólo la fracción (ver figura 2)

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_F}$$

cumple con la ley de conservación de la energía. Pero además se debe satisfacer la de conservación del momento, de la cual resulta

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4$$

Esta ley de conservación sólo se satisface para los electrones en estados 3 y 4 que estén sobre un diámetro de la pequeña esfera cuyo origen es el centro de masa del sistema 1 y 2. De aquí sale otra restricción

(89). De todos los estados finales posibles sólo una fracción aproximadamente igual a

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_F}$$

puede tener lugar. La fracción final en que el principio de exclusión reduce la cantidad de colisiones es

$$\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_F}\right)^2$$

Este factor lleva la sección eficaz clásica de los electrones de 10^{-15} cm^2 a 10^{-20} cm^2, con lo cual la interacción electrón-electrón puede despreciarse, como ya dijimos, frente a interacciones con defectos puntuales que presentan secciones eficaces iguales o mayores que 10^{-15} cm^2. Si se considera este caso extremo, y se tiene en cuenta la densidad electrónica en un metal ($10^{23} cm^{-3}$) y la velocidad media de los electrones (10^8 $cm.s^{-1}$) se obtienen 10^{16} colisiones por segundo. Si se tiene nuevamente en cuenta que por el principio de Pauli sólo los electrones cercanos a la superficie de la esfera de Fermi podrán ser dispersados, se puede suponer que aproximadamente un 1% será realmente dispersado por el defecto. Este 1% representa 10^{14} colisiones por segundo, o sea que la cantidad de electrones que colisionará con un ión durante un salto (tiempo de una vibración atómica $\sim 10^{-13}$s) es de aproximadamente diez.

Como consecuencia de estas interacciones con los iones es razonable considerar que sobre ellos actúa una fuerza continua.

Entonces, la fuerza por defecto (ión en un punto de ensilladura) será

$$\bar{F}_x = - \frac{m_o}{e \tau N_d} \bar{J} \qquad |24|$$

donde N_d es la densidad de defectos en el metal.

En el tratamiento anterior hemos considerado a los electrones como electrones libres. Ahora bien, seguiremos con esta aproximación pero debemos tener en cuenta en lo que sigue que dichos electrones se encuentran afectados por el potencial periódico de la red. Esto es tenido en cuenta al tomar como masa del electrón la llamada "masa efectiva" que contiene información sobre el potencial periódico.
Veamos con un poco más de detalle cómo se define la "masa efectiva" de un electrón.
Supongamos al electrón como un paquete de onda cuyo valor medio es k. La velocidad de grupo del paquete es

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

La frecuencia asociada a una función de onda de energía ε es

$$\omega = \frac{\varepsilon}{h}$$

lo cual implica

$$v_g = h^{-1} \frac{d\varepsilon}{dk}$$

derivando esta expresión respecto del tiempo

$$\frac{dv_g}{dt} = h^{-1} \frac{d^2\varepsilon}{dk\, dt} = h^{-1} \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

recordemos que

$$\bar{p} = h\,\bar{k}$$

con lo cual

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = \bar{F} = h\,\frac{d\bar{k}}{dt}$$

entonces

$$\frac{d\bar{v}_g}{dt} = \frac{1}{h^2}\,\frac{d^2\varepsilon}{dk^2}\,\bar{F}$$

o sea

$$\bar{F} = \frac{h^2}{\frac{d^2\varepsilon}{dk^2}}\,\frac{d\bar{v}_g}{dt}$$

Si la comparamos con la segunda ley de Newton de la dinámica, podemos definir una masa efectiva (m*) como

$$m^* = \frac{h^2}{\frac{d^2\varepsilon}{dk^2}} \qquad [25]$$

La derivada segunda de la energía respecto de k tiene en cuenta los efectos del potencial periódico en donde se encuentra el electrón. Inclusive m* puede ser negativa, ya que $\frac{d^2\varepsilon}{dk^2}$ puede llegar a ser negativa cerca

del borde de la primera banda permitida de energía.

Ahora podemos definir la resistividad debida a la interacción de los electrones con los defectos de la red; partiendo de la ecuación |10| y sabiendo que la densidad de corriente es

$$\bar{J} = n\, q\, \bar{v} \qquad |26|$$

donde n es la densidad de electrones, q la carga de los portadores y $\bar{v}$ la velocidad de arrastre.
Así obtenemos

$$\bar{J} = \frac{n\, e^2\, \tau}{|m^*|}\, \bar{E} \qquad |27|$$

además

$$\bar{J} = \sigma\, \bar{E} \qquad |28|$$

entonces

$$\sigma_d = \frac{n\, e^2\, \tau}{|m^*|} \qquad |29|$$

que es lo mismo que

$$\rho_d = \frac{|m^*|}{n\, e^2\, \tau} \qquad |30$$

donde ρ_d es la resistividad debida a los defectos.
Despejando τ de la ecuación anterior obtenemos

$$\tau = \frac{|m^*|}{n\, e^2\, \rho_d}$$

reemplazando τ en la ecuación |24| de la fuerza se tiene

$$F_x = - \frac{m_o \, n \, e^2 \, \rho_d}{e \, |m^*| \, N_d} \, J \qquad |31|$$

realizando el mismo análisis, pero para los átomos de la red (no los defectos) se tiene

$$J = \sigma \, E_x = \rho^{-1} \, E_x \qquad |32|$$

con ρ la resistividad debida a los átomos de la red. Entonces queda

$$\boxed{F_x = - \frac{m_o}{|m^*|} \, z \, \frac{N}{N_d} \, e \, \frac{\rho_d}{\rho} \, E_x} \qquad |33|$$

en donde hemos reemplazado n por z veces la densidad de iones metálicos N. Esta ecuación representa la fuerza actuante en la dirección x sobre un defecto por el intercambio de momento de los electrones de conducción bajo la acción de un campo eléctrico externo E_x.

2.4. Cálculo del flujo iónico provocado por la fuerza actuante.

2.4.1. Variación de la fuerza $\bar{F}$ con la posición.

En el capítulo 2.3. se ha analizado la fuerza que actúa sobre un ión en un punto de ensilladura (o sea considerándolo casi desacoplado de la red) debida a los electrones de conducción acelerados por un campo eléctrico externo. Esta fuerza adopta un valor mínimo sobre un ión en su posición de equilibrio en la red, debido al potencial periódico del cristal. Se puede suponer que la fuerza está modulada en amplitud con un período proporcional a la distancia de salto de un ión (es decir, entre su posición de equilibrio y la siguiente posición a ocupar). Sea, por ejemplo, de acuerdo con la teoría propuesta por Huntington F(x) el valor de la fuerza que actúa sobre un ión en la dirección x. Este valor debe tener la periodicidad de la red y, en consecuencia, es razonable suponer como aproximación una dependencia con la distancia de tipo sinusoidal, con lo cual se puede escribir

$$F(x) = F_m \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right)$$

donde a es la distancia de salto atómico y F_m es el valor máximo de la fuerza para un ión en un punto de ensilladura.
También presenta esta variación con la posición microscópica la magnitud ρ_d.

2.4.2. Cálculo de la velocidad media de iones bajo la acción de una fuerza constante.

Considerando la teoría atómica (5, 33), sea un ión en una

red periódica de un metal puro. Definimos θ_j el ángulo entre la dirección de salto j y la fuerza actuante $\bar{F}$. Calculemos entonces, la variación de la altura de potencial ΔV_j que provoca dicha fuerza (ver figura 3). Esta variación ΔV_j producida por $\bar{F}$ que aparece como consecuencia del intercambio de momento con los electrones, o sea, una especie de presión electrónica sobre los iones, hará que los iones ubicados del lado del cátodo, encuentren una barrera de potencial menor, mientras que los ubicados del lado del ánodo encontrarán una barrera aumentada en el mismo valor.
A temperatura constante la variación en el potencial se puede obtener calculando el trabajo realizado por la fuerza para que el átomo pase de su posición de equilibrio en la red a la de ensilladura.

$$\Delta V_j = \int_0^{1/2\, a_j} \bar{F}.\, d\bar{j} = \frac{F_m}{2}\, a_j \cos\theta_j \qquad |34|$$

Si la frecuencia de salto en un sentido dado, en la dirección j es Γ_j

$$\Gamma_j = \bar{\nu} \exp\left(-\frac{Q}{k\,T}\right) \qquad |35|$$

donde $\bar{\nu}$ es la frecuencia media de vibración atómica y Q es la energía de formación de una vacancia más la energía de migración de ésta en el cristal.
Entonces, el número de saltos en la dirección j resulta

$$\bar{\nu} \exp\left\{-\frac{(Q - \Delta V_j)}{k\,T}\right\} = \Gamma_j \exp\left(\frac{\Delta V_j}{k\,T}\right) \qquad |36|$$

y en el sentido contrario de la dirección j resulta

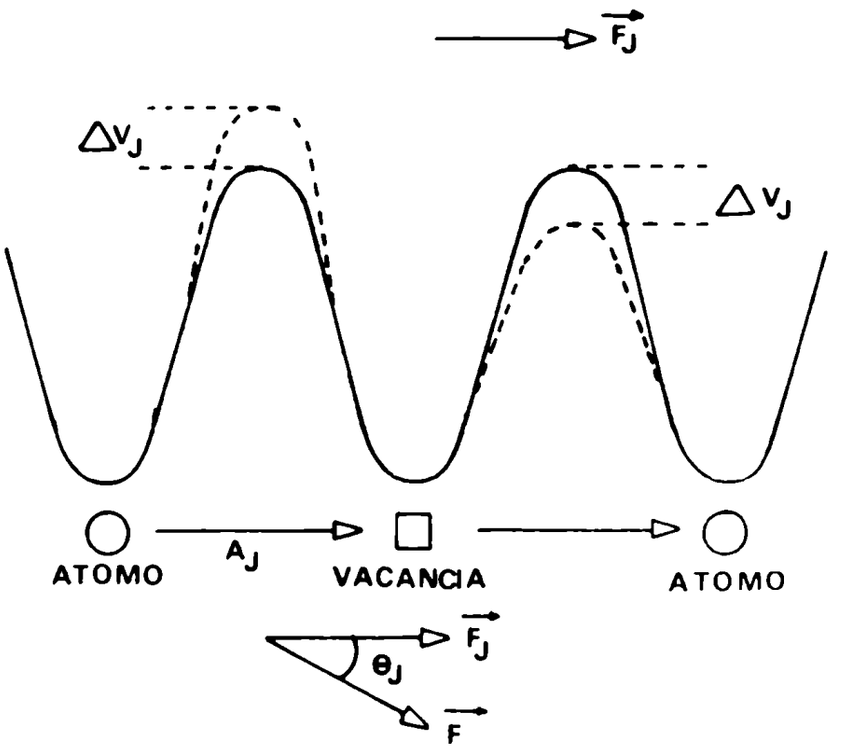


Figura 3: Variación del potencial periódico de la red debida a la presencia de un campo externo.

$$\Gamma_j \exp\left(-\frac{\Delta V_j}{k\,T}\right) \qquad |37|$$

El número medio de saltos efectuado en la dirección de $\overline{F}_j$ viene dado por

$$\overline{\Gamma}_{F_j} = \Gamma_j \left\{\exp\left(\frac{\Delta V_j}{k\,T}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta V_j}{k\,T}\right)\right\} \qquad |38|$$

que se puede escribir como

$$\overline{\Gamma}_{F_j} = 2\,\Gamma_j\, \mathrm{sh}\left(\frac{\Delta V_j}{k\,T}\right) \qquad |39|$$

Reemplazando obtenemos

$$\overline{\Gamma}_{F_j} = \Gamma_j\, 2\, \mathrm{sh}\left(\frac{F_m\, a_j \cos\theta_j}{2\,k\,T}\right) \qquad |40|$$

Si se supone que

$$F_m\, a_j \cos\theta_j << 2\,k\,T$$

se obtiene

$$\overline{\Gamma}_{F_j} = \Gamma_j \left(\frac{F_m\, a_j \cos\theta_j}{k\,T}\right) \qquad |41|$$

La velocidad media de un átomo en la dirección de $\overline{F}$ vendría dada por el producto del número medio de saltos por unidad de tiempo en la dirección j y la proyección de la

distancia a_j sobre la dirección $\bar{F}$, o sea

$$v_j = \bar{r}_{F_j} \cdot (a_j \text{ proyectada sobre } F)$$

lo que es lo mismo que

$$v_j = \frac{r_j F_m}{k T} (a_j \cos \theta_j)^2 \qquad |42|$$

Hasta ahora sólo se ha tenido en cuenta una dirección de salto (-j y +j). Si dentro del cristal existen s tipos de saltos diferentes, se deben tener en cuenta las s/2 direcciones posibles, con lo que se obtiene

$$v = \sum_{j=1}^{s/2} v_j = \frac{F_m}{2kT} \sum_{j=1}^{s} (a_j \cos \theta_j)^2 r_j \qquad |43|$$

Esta es la expresión de la velocidad medio de los iones sobre los que actúa una fuerza constante $\bar{F}$. Si se introduce la expresión del coeficiente de difusión, que se deduce a partir de la teoría atómica, en la dirección de la fuerza $\bar{F}$

$$D_{(F)} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{s} r_j (a_j \cos \theta_j)^2 \qquad |44|$$

se obtiene para una estructura cristalina cualquiera

$$v = \frac{D F_m}{k T} \qquad |45|$$

que es la ecuación de Nernst-Einstein, donde se ha utilizado el coeficiente de difusión sin correlación.

Con el recurso del uso de radiotrazadores, se puede introducir el coeficiente de difusión de una especie D_i^*

$$D_i^* = f\ D_i$$

donde f tiene en cuenta la correlación posible entre saltos de una misma especie, entonces la ecuación 45 queda

$$v = \frac{D^*\ F_m}{f\ k\ T} \qquad |46|$$

2.4.3. Cálculo del flujo de átomos provocado por una fuerza sinusoidal.

De acuerdo con lo deducido en 2.4.1. y en 2.4.2. se puede expresar la fuerza que actúa sobre el ión como

$$F_x = F_m \cos\theta\ \operatorname{sen}^2\left(\frac{\pi\ x}{a}\right) \qquad |47|$$

y la variación en el potencial será

$$\Delta V = \int_0^{a/2} F_x\ dx = F_m \cos\theta \int_0^{a/2} \operatorname{sen}^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx$$

resolviendo

$$\int_0^{a/2} \operatorname{sen}^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx = \frac{a}{2\pi}\left\{\frac{\pi x}{a} - \frac{\operatorname{sen}\ (2\pi x/a)}{2}\right\}_0^{a/2} =$$

$$= \frac{a}{4}$$

entonces

$$\Delta V = \frac{1}{4} F_m \, a \cos \theta$$

con lo cual las ecuaciones que aparecen en 2.4.2. se modifican de la siguiente manera

$$\overline{\Gamma}_{F_j} = \Gamma_j \left(\frac{F_m \, a_j \cos \theta_j}{2 \, k \, T} \right)$$

$$v_j = \frac{\Gamma_j \, F_m}{2 \, k \, T} \left(a_j \cos \theta_j \right)^2$$

$$v = \Sigma \, v_j = \frac{F_m}{4kT} \Sigma \left(a_j \cos \theta_j \right)^2 \Gamma_j$$

$$v = \frac{D \, F_m}{2kT} \qquad |48|$$

Esta ecuación difiere en un factor dos de la ecuación de Nernst-Einstein debido al valor medio del

$$\operatorname{sen}^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right)$$

a lo largo del camino de integración.
Una fuerza con una dependencia en la periodicidad distinta a la elegida hubiera conducido a otro factor diferente.

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede expresar el flujo neto S de iones debido a la "fricción" electrónica como

$$S = \frac{c \, D \, F_m}{2kT} \qquad |49|$$

donde c es la concentración de iones en el cristal.

Ahora bien, la fuerza neta que actúa sobre un ión en movimiento es

$$\bar{F}_t = \bar{F}_E + \bar{F}_e \qquad [50]$$

donde $\bar{F}_E$ es la fuerza directa del campo eléctrico $\bar{E}$ aplicado y $\bar{F}_e$ es la fuerza ejercida por los electrones. Si se expresa $\bar{F}_t$ como

$$\bar{F}_t = z\, e'\, \bar{E} \qquad [51]$$

en la que se define z e' como la carga efectiva del ión de la siguiente manera, teniendo en cuenta además la ecuación [55]

$$e' = z\, e \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_d N}{\rho N_d} \right) \frac{m_o}{|m^*|} - 1 \right. \qquad [52]$$

con lo que se puede expresar S como

$$S = \frac{c D}{2kT} z\, e \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_d N}{\rho N_d} \right) \frac{m_o}{|m^*|} \right. \qquad [53]$$

$$S = \frac{c D_o \exp(-Q/kT)}{2kT} z\, e \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_d N}{N_d} \right) \right. \qquad [55]$$

De esta ecuación es posible obtener aproximadamente la energía de activación (Q) del proceso. Para ello se debe graficar ln { (v T) J^{-1} } en función de T^{-1}. En reali-

dad se obtendría de la pendiente de esta recta un valor inferior a Q, dado que ρ depende de la temperatura. Por otro lado se debe cumplir que

$$\frac{\rho_d \, N}{N_d}$$

sea aproximadamente independiente de la temperatura, como fuera comprobado experimentalmente por Huntington y col. (5) para el caso del oro. En dicho trabajo se muestra una débil dependencia de e' con la temperatura lo cual genera el valor inferior de Q a partir de la pendiente, como ya hemos mencionado.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de muestras.

3.1.1. Muestras para su observación por MEB.

3.1.2. Muestras para el seguimiento de trazadores radiactivos por el método autorradiográfico.

3.2. Técnica autorradiográfica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de muestras.

Se prepararon dos clases de muestras: la primera de ellas, con el objeto de realizar las observaciones de transporte de materia por microscopía electrónica de barrido (MEB). El otro tipo de conductores se fabricó con el fin de realizar las experiencias con trazadores radiactivos.

3.1.1. Muestras para su observación por MEB.

Se evaporó aluminio 99,999% de pureza de navecillas de tungsteno sobre obleas de silicio (111) monocristalino en un vacío de $\sim 10^{-6}$ Torr. Con el fin de estudiar la influencia del sustrato, se utilizaron obleas de silicio oxidadas (con una capa de óxido crecida, de aproximadamente 8000 Å) y obleas sin oxidar. El espesor del film de aluminio evaporado fue como mínimo de aproximadamente 7000 Å. Los espesores de los depósitos se midieron con un perfilómetro marca Alfastep. La figura 4 muestra un perfil típico logrado con un conductor,
Una vez efectuada la evaporación se procedió a recortar los conductores de 100 µm de ancho y 5 mm de longitud. Para ello se debió confeccionar máscaras adecuadas a partir de placas fotográficas Kodalithe de tamaño de grano muy fino ($\sim$ 1 µm). Luego se cubrió el film de aluminio con una resina fotosensible del tipo de la KTFR (Kodak thin film resin). Se ubicó una máscara sobre la película de resina y se expuso durante un determinado tiempo ($\sim$ 20 seg) a la radiación ultravioleta. De esta forma, las zonas expuestas a la radiación se polimerizan y la resina puede ser revelada (con un solvente a-

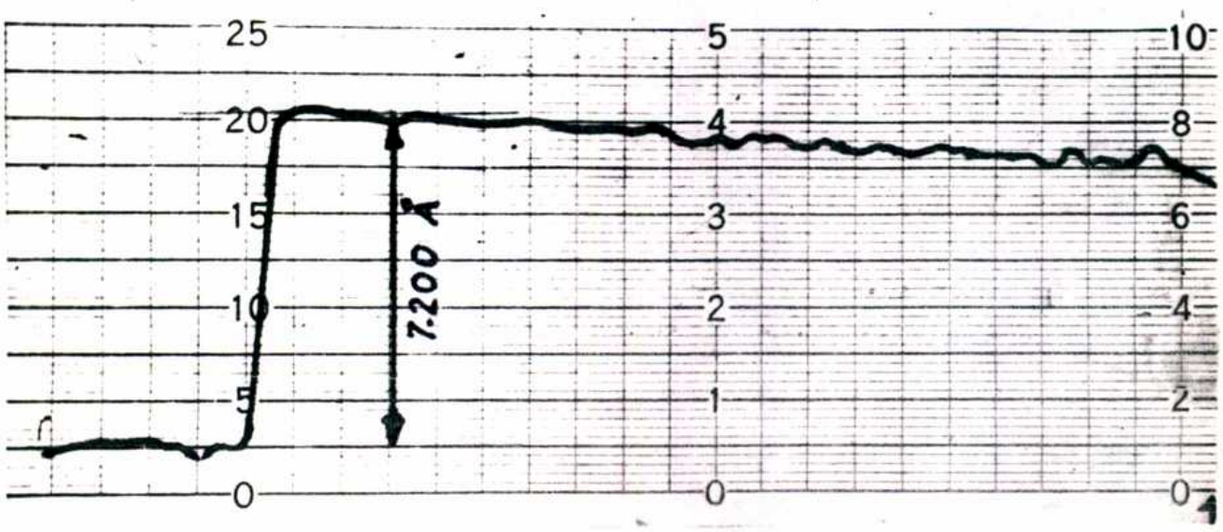
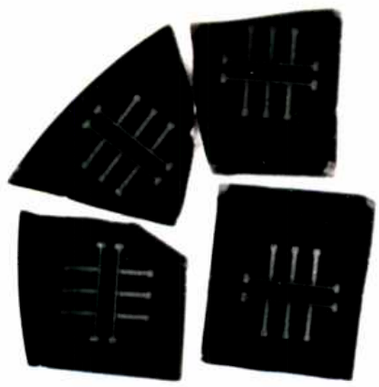


Figura 4. Perfil típico de un conductor logrado con un perfilómetro Alfastep.



11.5 MM

Figura 5: Conductores de aluminio sobre sustratos de Si/SiO_2.

11.5 MM

Figura 6: Máscara utilizada para recortar los conductores de aluminio por fotolitografía.

decuado) obteniéndose el diseño deseado. Se atacó el aluminio con una solución de 400 cc de ácido fosfórico, 25 cc de ácido acético, 25 cc de ácido nítrico y 50 cc de agua desionizada, a 50 °C hasta obtener el conductor perfectamente recortado.

En la figura 5 se pueden observar conductores sobre unos sustratos de silicio oxidado, que están provistos de cabezales para realizar mediciones de la variación de la resistencia en varios sectores a lo largo del mismo. La figura 6 es una fotografía de las máscaras utilizadas en la obtención de las muestras. La figura 7 esquematiza el proceso fotolitográfico que permitió el recortado de los conductores.

Una vez que los conductores fueron obtenidos, se soldaron los contactos (hilos de oro de 25 μm de diámetro) por termocompresión. En la figura 8 vemos el aspecto de las soldaduras por termocompresión.

El esquema de la figura 9 muestra los pasos para la obtención de una soldadura como la que se ve en la figura 8. El hilo de oro pasa a través de un capilar metálico (9a) y es cortado por un soplete pequeño formándose la bolita (9b). Cuando ésta apoya sobre la zona a soldar, desciende el capilar apretando la misma sobre el sustrato y produciendo una bolita deformada de aproximadamente 75 μm de diámetro (9c)(90).

El esquema completo de una muestra para efectuar el "testeo" se observa en la figura 10, el sustrato de silicio es previamente adherido a una plaquita de Al_2O_3 para luego efectuar los contactos externos.

Debemos notar que estas muestras presentan una sección de aproximadamente 7.10^{-7} cm^2 con lo cual, con una corriente de 1 A se obtiene una densidad de corriente eléctrica $J = 1{,}4.10^{6}$ $A.cm^{-2}$. También debemos tener en cuenta que estos conductores son muy delgados y que debido a su adherencia casi perfecta al sustrato de silicio, pueden disipar un altísimo porcentaje de su energía a través

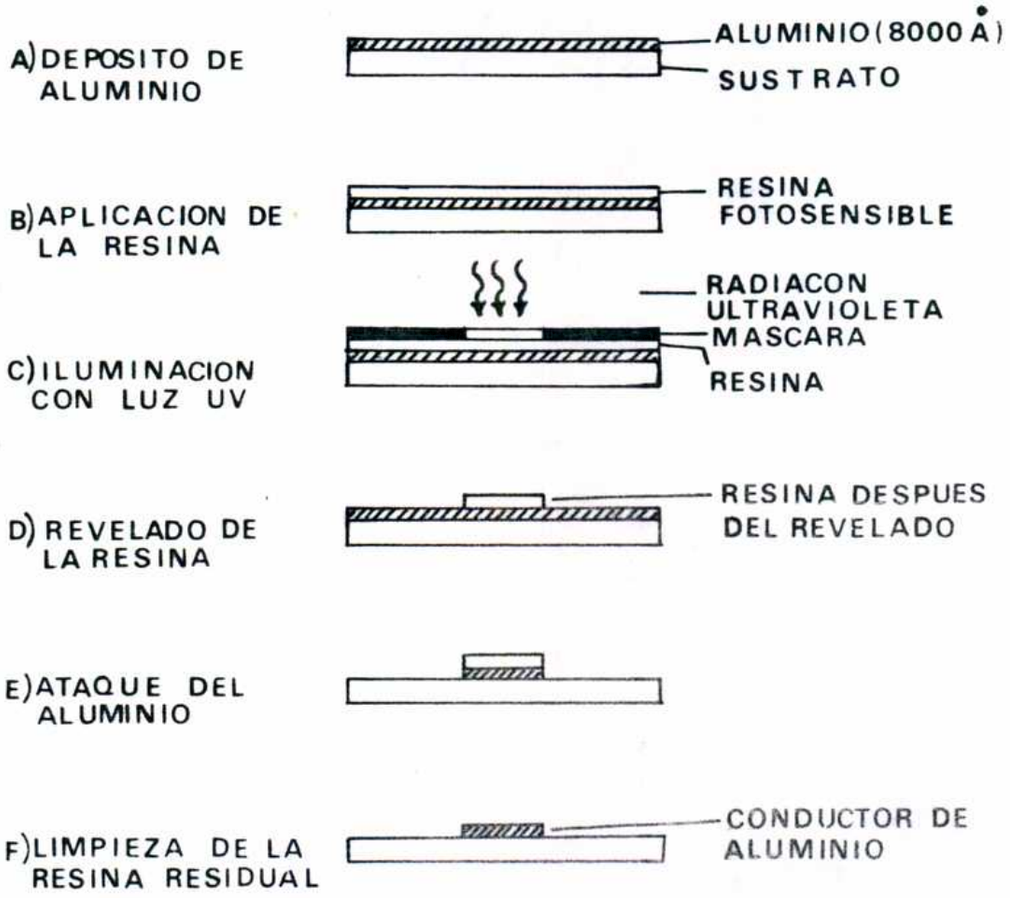


Figura 7: Esquema del proceso fotolitográfico para recorte de conductores de aluminio.

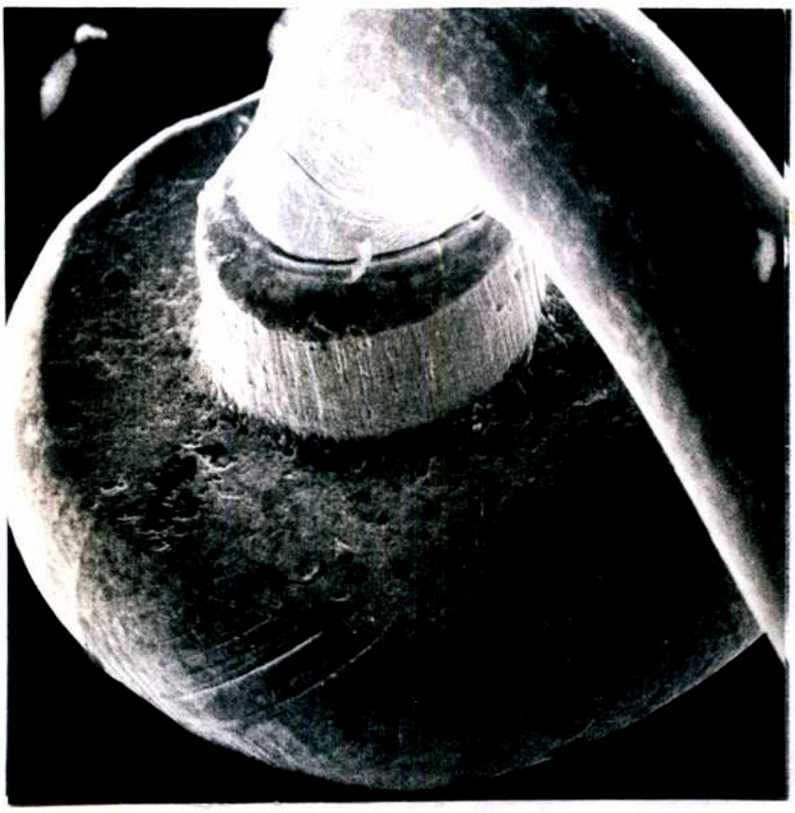


Figura 8: Soldadura de oro por termocompresión sobre un conductor de aluminio. Imagen MEB, modo de electrones secundarios (A= 1240x).

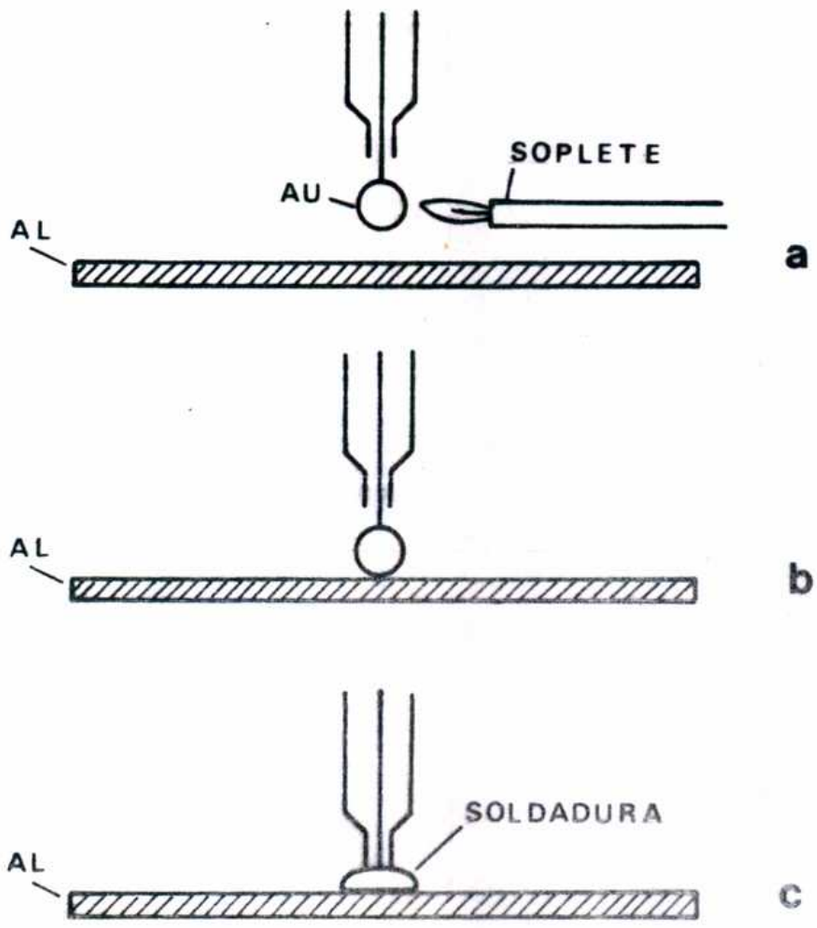


Figura 9: Esquema de los pasos necesarios para la obtención de una soldadura por termocompresión sobre los conductores de aluminio.

10 MM

Figura 10: Conductor de aluminio sobre un sustrato de Si/SiO_2 montado sobre una placa de Al_2O_3 provisto de soldaduras de oro por termocompresión para ser "testeado".

Figura 11: Esquema del dispositivo utilizado para el depósito de Ni^{63} sobre conductores de aluminio.

3.1.2. Muestras para el seguimiento de trazadores radioactivos por el método autorradiográfico.

Con el propósito de poder evidenciar la difusión de iones de aluminio se encaró la preparación de conductores que pudieran ser dopados con algún trazador conveniente. En primer lugar se dejaron de lado los conductores obtenidos según 3.1.1. por sus dimensiones reducidas, ya que sería prácticamente imposible poder obtener buenas autorradiografías.

Se fabricaron entonces, conductores de aproximadamente 1 mm de ancho, 30 mm de longitud y $\sim$ 8000 Å de espesor. Se lograron por evaporación de aluminio en un vacío de $\sim 10^{-6}$ Torr a partir de navecillas de tungsteno y a través de máscaras metálicas. Se utilizaron dos clases de sustratos, porta-objetos de cuarzo y obleas de 50 mm de diámetro de silicio oxidado. Los sustratos de cuarzo no dieron buen resultado ya que por ser tan baja su conductividad térmica, no disipaban la energía del conductor; sin embargo se los empleó en algunas observaciones por microscopía óptica. Se debe tener en cuenta que estas nuevas cintas conductoras poseen una sección del orden de 8.10^{-6} cm^2, con lo cual la corriente eléctrica necesaria para obtener una densidad de corriente del orden de $10^5/10^6$ $A.cm^{-2}$, es mucho mayor que en el caso de las muestras descriptas en 3.1.1. En efecto, se les hizo circular una corriente de 3 a 5 A.

Para el dopaje con material radioactivo se recurrió a dos trazadores, Ni^{63} y Al^{26}. Se eligió en primer lugar el Ni^{63} radiación β muy blanda (0,063 MeV) que lo hace prácticamente ideal para imprimir una placa radiográfica. El inconveniente que presenta es que la observación a realizar es sólo de interés comparativo por cuanto tiene en cuenta la migración del níquel en aluminio, y

no la autodifusión de aluminio provocada por el campo eléctrico. En la Tabla I están las características del Ni* y Al*. No obstante y como veremos en los resultados, el conocimiento del mecanismo de electromigración del níquel en los conductores de aluminio, resultó sumamente positivo para nuestro estudio.

El Ni^{63} se consigue comercialmente como cloruro de níquel (Cl_2Ni^*) en solución acuosa de HCl (marca Amersham). Como el ión cloruro Cl^- ataca al aluminio se utilizó un método para convertir el Cl_2Ni en SO_4Ni en solución acuosa (91). Una vez obtenido éste se depositó electrolíticamente el níquel marcado a partir de dicha solución sobre los conductores de aluminio. En la figura 11 se puede ver el esquema del dispositivo utilizado para efectuar el depósito. Luego de obtenerlo se recoció la muestra durante aproximadamente 2 horas a 500 °C, en vacío (10^{-6} Torr). De esta forma se logró una difusión del depósito de Ni^{63} en el conductor de aluminio pudiendo éste ser probado.

Para obtener muestras dopadas con aluminio radioactivo se tuvo que recurrir a otro método debido a la imposibilidad de depositar aluminio electrolíticamente a partir de una solución acuosa. También el Al^{26} se consigue comercialmente en Amersham como Cl_3Al^* en solución acuosa de HCl. Se introdujeron limaduras de aluminio (99,999%) en dicha solución como portador, aumentando la temperatura de la solución para acelerar los procesos de disolución e intercambio. Las limaduras enriquecidas con Al^{26} fueron evaporadas entonces, en una campana de vacío (10^{-6} Torr) sobre los conductores de aluminio ya obtenidos. Con esta metodología se consiguieron cintas conductoras de aluminio, sobre las cuales se efectuó un depósito de aluminio marcado. En la figura 12a y b puede verse la geometría que se utilizó para la preparación de las mismas. Además se las sometió también a un

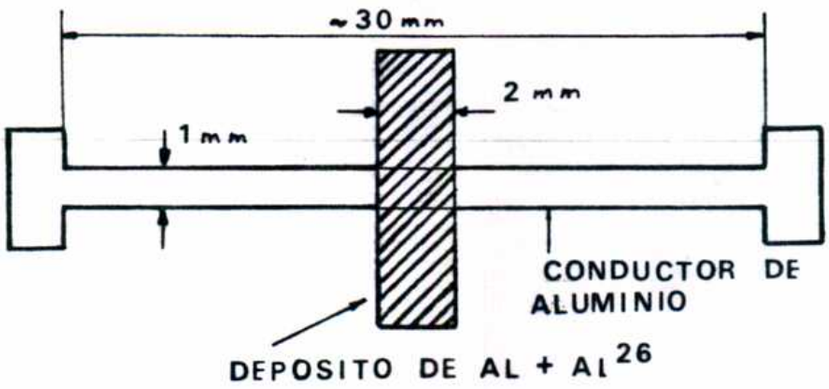


Figura 12a.: Esquema de la geometría del depósito de Al^{26} sobre los conductores de aluminio.

Figura 12b.: Micrografía de un conductor con el depósito de Al^{26} sobre un sustrato de silicio monocristalino oxidado (A= 2x).

recocido de difusión en vacío (10^{-6}Torr) a una temperatura de 500 °C durante 4 horas.

Tabla I: Características de los isótopos empleados

ISOTOPO	λ MEDIA (AÑOS)	RADIACIONES (MeV)
Ni^{63}	85	β^-: .067
Al^{26}	$1,6.10^6$	β^+: 1,16 (CE) γ : 1,83; 1,14

3.2. Técnica autorradiográfica

Esta técnica se basa en la impresión de una placa fotográfica por la radiación de tipo β de elementos radioactivos. Las mejores autorradiografías se obtienen con radiaciones β "blandas" (92), por ejemplo la del Ni^{63}, ya que la radiación es frenada totalmente por la emulsión fotográfica. Para radiaciones "duras" o de mayor energía se pierde resolución en la impresión y el período de exposición debe extenderse considerablemente (del orden de semanas). Es importante seleccionar el tipo de placa fotográfica adecuada, ya que del espesor y tamaño de grano de la emulsión depende la resolución obtenida. Para el presente trabajo se utilizaron placas Kodak para microscopía electrónica (EM), de tamaño de grano muy fino (< 1 µm). También se realizaron experiencias con placas Kodak AR-10 para autorradiografías (stripping films). Estas están constituídas por una película plástica muy delgada, con la emulsión fotográfica depositada sobre ella. Con este tipo de película se logra un excelente contacto entre la muestra y la emulsión. El tamaño de grano es inferior al micrón por lo cual la sensibilidad es baja. Mediante el uso de estas películas se pueden resolver 20 µm aproximadamente.
Otras placas igualmente empleadas fueron las placas Nucleares de Agfa que tienen tamaño de grano inferior al de las Kodak AR-10.
Con las placas Kodak EM la resolución es del orden de 30-40 µm, la sensibilidad es considerablemente mayor que en las anteriores, característica que hay que tener en cuenta cuando se trabaja con Al^{26} dado los largos tiempos de exposición requeridos (entre 50 y 150 días).
En las figuras 13a y 13b se comparan dos autorradiografías de la misma muestra; la 13a ha sido obtenida con placa Kodak EM con 6 días de exposición, y la 13b con

Kodak AR-10 y empleando 12 días de exposición. Debido a la baja sensibilidad de esta última y a la radiación β "dura" del Al^{26} (que también tiene radiación γ) que no es frenada totalmente por el film, se decidió usar películas Kodak EM.

En la figura 14 puede observarse un esquema del dispositivo utilizado para lograr un buen contacto película-muestra durante la exposición de las autorradiografías. Este dispositivo se coloca en un desecador totalmente pintado de negro en vacío de bomba mecánica (10^{-1} Torr) y se mantiene el conjunto a 5 °C durante la exposición. De esta forma se asegura que la difusión térmica sea despreciable durante este último periodo.

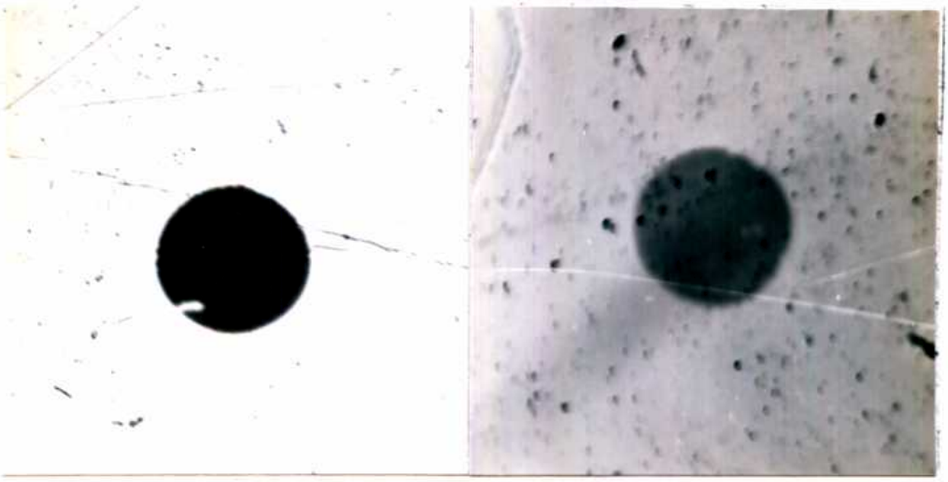


Figura 13 a: Autorradiografía tomada con película Kodak EM - tiempo de exposición 6 días.
b: Autorradiografía tomada con películas AR-10 - tiempo de exposición 12 días.

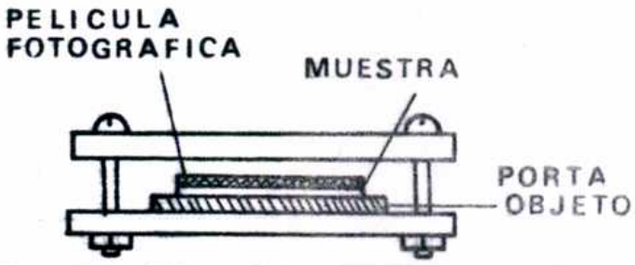


Figura 14. Esquema del dispositivo empleado para la obtención de autorradiografías.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Experiencias de electromigración.
4.2. Reacciones en las soldaduras Au-Al.
4.3. Observaciones por MEB.
4.4. Medición del TMR. Curva (TMR) = f (T^{-1}). Energía de activación del proceso.
4.5. Dopado de conductores de aluminio con Ni^{63} (autorradiografías).
4.6. Dopado de conductores de aluminio con Al^{26} (autorradiografías).
4.7. Obtención de curvas de concentración en función de la distancia de migración por medio de microdensitometría.
4.8. Resultados obtenidos de las curvas microdensitométricas.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Experiencias de electromigración.

Todas las muestras fueron "testeadas" sumergiéndolas en un baño termostatizado de aceite de siliconas (Dow Corning 705) de alto vacío, ya que este material es inerte con respecto a la muestra y presenta gran estabilidad a la temperatura de trabajo.
El rango de temperaturas en el que se realizaron las experiencias fue de 100 °C hasta 250 °C. Además se debe destacar que estando los conductores de aluminio sumergidos en aceite de siliconas durante el "testeo", se inhibe la formación de Al_2O_3 en los bordes de los conductores que había sido detectada como lo muestra la figura 15 durante "testeos" al aire, por un gran aumento local de temperatura (93, 94).
La temperatura del baño se aseguró con un $\Delta T = \pm 5$ °C. Para el "testeo" se usó una fuente de tensión continua Hewlett-Packard que regulaba corriente con una variación del 1%. Se trabajó en el rango de $10^5/10^6$ $A.cm^{-2}$. La temperatura de las muestras se midió mediante una microtermocupla de hierro-constantán ubicada como indica la figura 16. La diferencia entre la temperatura real del conductor y la medida experimentalmente resulta despreciable, ya que haciendo un simple cálculo de la conducción de calor a través de la oblea de silicio, se comprueba que ésta es menor que 1 °C. Supongamos (teniendo en cuenta la figura 16) que la mitad de la potencia entregada al conductor se disipa hacia el silicio, entonces, planteando la ecuación de Fourier para la conducción de calor a través de dicha oblea, tenemos

Figura 15: Micrografía MEB de un conductor de Al "testeado" al aire y la presencia de Al_2O_3 (A- 600x).

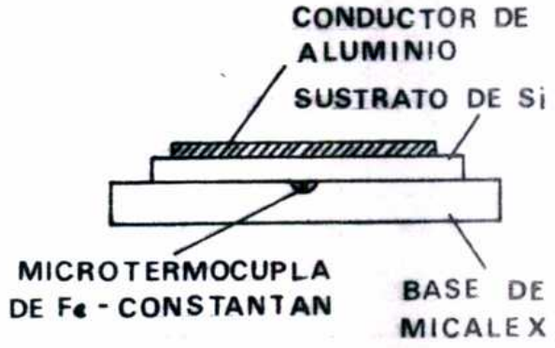


Figura 16. Esquema del dispositivo para efectuar el "testeo" de las muestras y medir su temperatura.

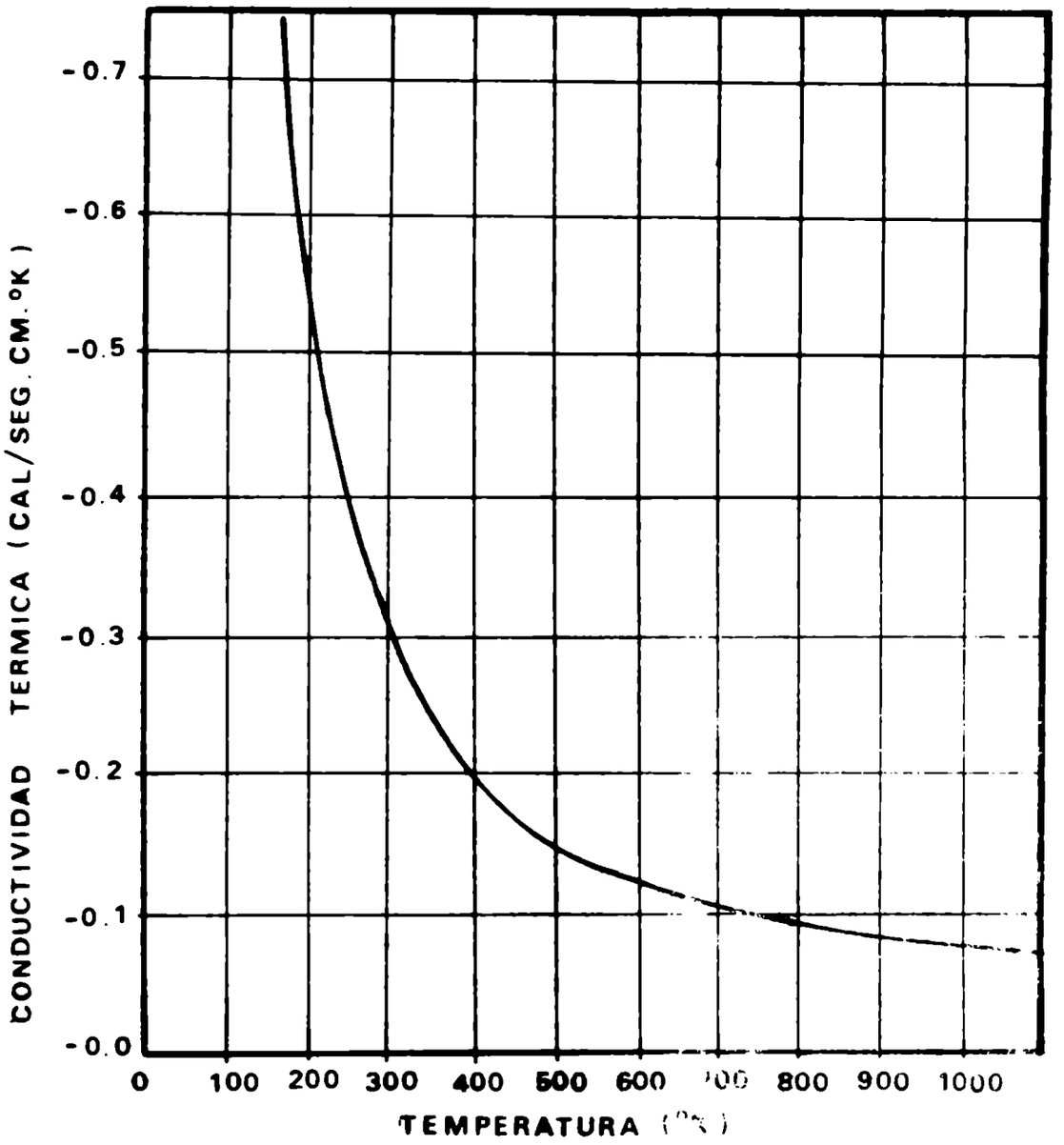


Figura 17. Curva de conductividad térmica en función de la temperatura (ref. 95), de la cual se estimó la conductividad térmica del silicio a la temperatura de trabajo.

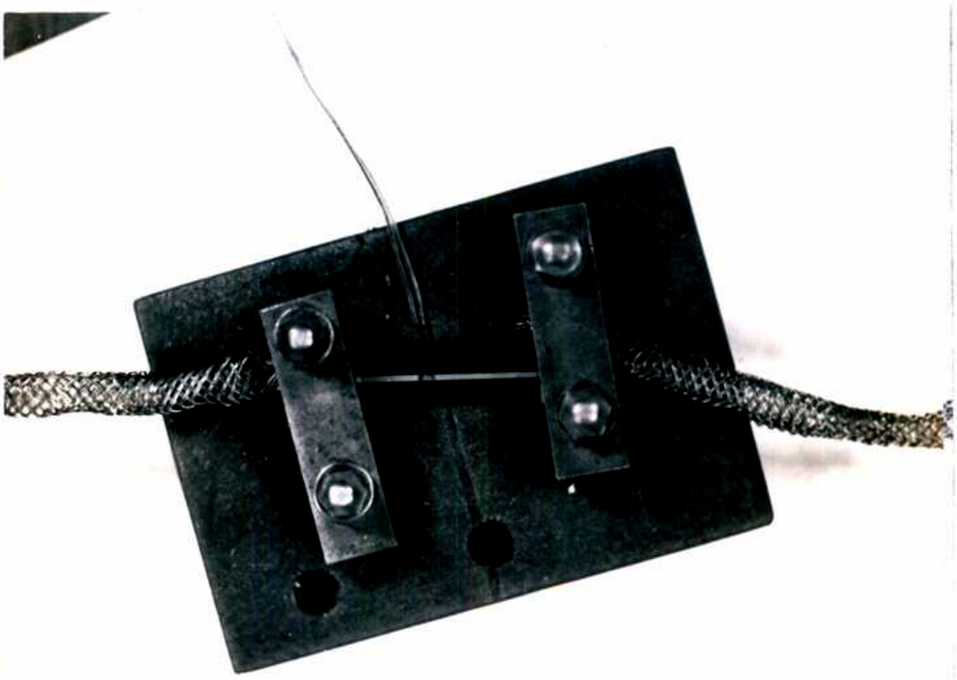


Figura 18. Fotografía del dispositivo usado para el "testeo" de las muestras.

$$P = \frac{\delta Q}{\delta \tau} = -\lambda F \frac{dT}{dx}$$

el coeficiente de conducción λ del silicio se obtiene de la figura 17 (λ = 0,17 cal.(s.cm.°C)$^{-1}$) en donde se desprecia la capa de óxido de 8000 Å de espesor. La superficie del conductor (F) es $\sim$ 0,3 cm^2; el espesor de la oblea de silicio es dx $\simeq 3.10^{-2}$ cm y la potencia entregada al conductor es P = 10 watts. Con estos datos resulta

$$\Delta T \simeq 0,7 \text{ °C}$$

Los contactos en las muestras para las observaciones por MEB fueron realizados con hilos de oro por termocompresión, asegurando un buen contacto óhmico. En cuanto a las muestras para autorradiografías se recurrió a una barra de bronce que ejercía presión sobre una malla de cobre, como indica la figura 18.
La oblea de silicio se ubicó sobre un sustrato aislador de Micalex rectificado para asegurar su planaridad. Para medir la corriente que circulaba por el conductor se utilizó el procedimiento de medir la diferencia de potencial con un milivoltímetro de alta precisión sobre una resistencia patrón Hewlett-Packard de (0,01 0,0001)
El aumento de temperatura debido a la circulación de corriente eléctrica por el mismo no es revelante. Por ejemplo para una muestra "testeada" a 16 watts el aumento de temperatura fue de aproximadamente 10 °C, lo cual no produce en promedio una temperatura del conductor que supere los 150°C de las condiciones de trabajo de los CI. No obstante, localmente los aumentos de temperatura pueden ser mayores que el valor reportado y aún permitir la formación de Al_2O_3 como ya se mencionó.

En las muestras para su observación por MEB, de la potencia entregada fue del orden de 1,5 watts el aumento de temperatura fue del orden del error de medición de esta magnitud.

El equipo que mantenía el baño a una temperatura dada, consistió en un calefactor con termostat, provisto de un agitador magnético para evitar un gradiente de temperatura en el aceite de siliconas.

4.2. Reacciones en las soldaduras Au-Al.

Como ya se mencionó el pasaje de altas densidades de corriente afecta las soldaduras Au-Al, no sólo por el efecto de la migración que tiene lugar por la presencia de un campo eléctrico, sino por el aumento localizado de temperatura que favorece la formación de compuestos intermetálicos.

En la figura 19 puede observarse una microscopía por MEB de una soldadura de oro sobre un conductor de aluminio. Luego del pasaje de una alta densidad de corriente (10^6 $A.cm^{-2}$) se puede apreciar en la figura 20 el estado final de la soldadura. Este deterioro puede ser atribuído además de la influencia del pasaje de corriente al efecto Kirkendall, como consecuencia de los diferentes coeficientes de difusión. El coeficiente de difusión del oro en aluminio a $\sim$ 180 °C es aproximadamente $1,3.10^{-15}$ $cm^2.s^{-1}$ (96) y el del aluminio en el oro es $2,4.10^{-18}$ $cm^2.s^{-1}$ (96 bis). (Ver apéndice A).

Para determinar los compuestos intermetálicos que se generan en la interfase Au/Al, se realizó una experiencia (89) con el fin de simular una soldadura de oro por termocompresión sobre un film de aluminio. Para ello se utilizó una máquina de ensayos universales Instron a la temperatura de 350 °C y empleando una presión de aproximadamente 7500 psi (condiciones en que se efectuan las soldaduras por termocompresión). El par Au/Al así obtenido fue pulido normalmente a la interfase y analizado en una microsonda electrónica de Castaing. En la figura 21 puede observarse una de las curvas típicas obtenidas del análisis con la microsonda, en el cual se han determinado la composición de los compuestos intermetálicos presentes ($AuAl_2$, Au_2Al, Au_5Al_2, Au_4Al).

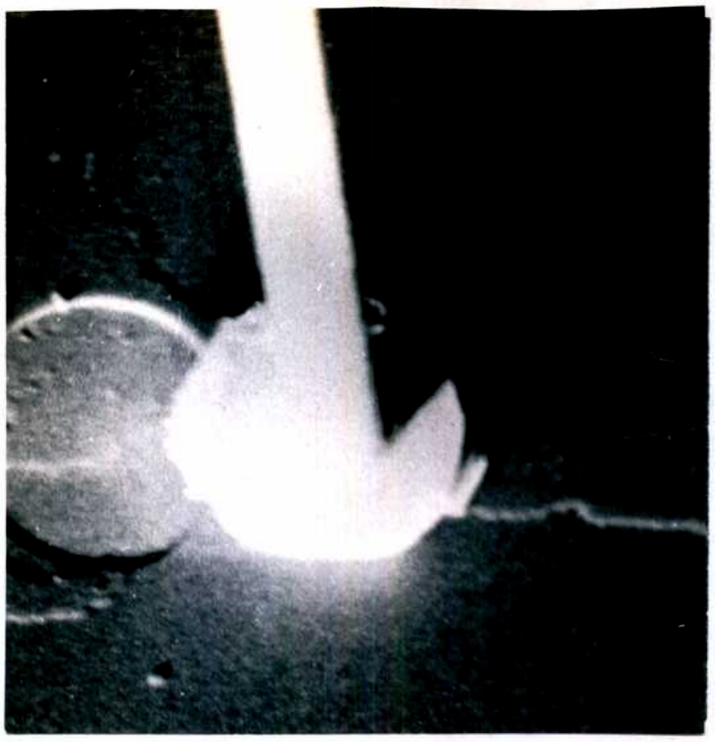


Figura 19. Aspecto de una soldadura de Au sobre un conductor de aluminio. Micrografía MEB. (A = 350x)

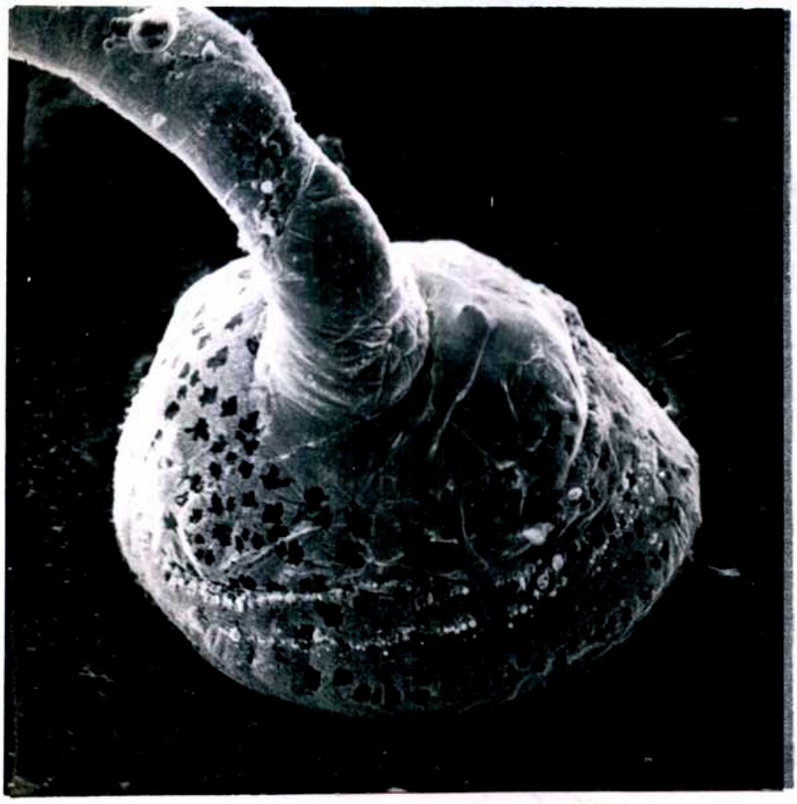


Figura 20: Micrografía por MEB del estado final de una soldadura de oro luego del pasaje de una alta densidad de corriente (A= 720x).

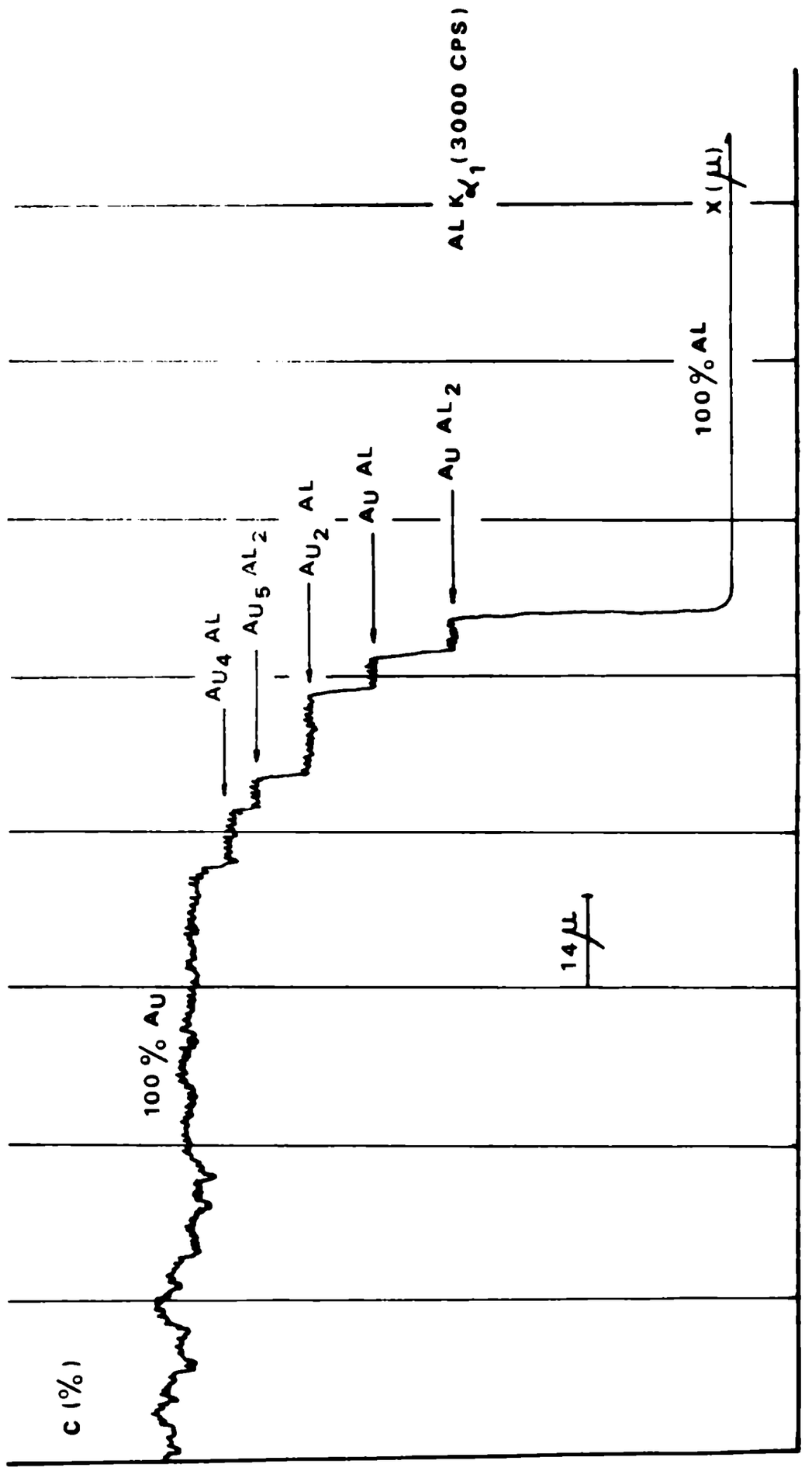


Figura 21. Diagrama obtenido del análisis con la microsonda electrónica de un par Au/Al.

4.3. Observaciones por microsconía electrónica de barrido (MEB).

Con el fin de verificar el transporte de materia se realizaron observaciones de conductores ya sometidos a la electromigración por MEB. Para ello se usó el microscopio Jeol JS-3 del CONICET y el MEB Philips 500 de la CNEA, empleando el modo de electrones secundarios y un potencial acelerador de los electrones entre 10 y 25 KV. En la figura 10 se puede observar un conductor de los utilizados para este estudio. En las figuras 22 y 23 se ven sucesivamente un conductor antes del "testeo" y luego de 50 horas de prueba con una densidad de corriente de $1,4.10^{6}$ $A.cm^{-2}$ y a una temperatura de 150 °C. Se nota inmediatamente la aparición de agujeros en la zona del cátodo. En la figura 24 se puede apreciar uno de estos agujeros con mayor aumento y en la figura 25 puede verse como se aglomera el material formando "hillocks" en el extremo opuesto del conductor. Los "hillocks" aparecen fundamentalmente alineados (figura 25) lo cual justifica también que se hallan en borde de grano. Las observaciones por MEB permitieron comprobar que los agujeros se producen preferencialmente en los escudetes de unión de tres granos. Estas micrografías evidencian sin lugar a dudas la existencia del fenómeno de electromigración.

Además pudo observarse la reacción existente entre el aluminio y el silicio. En la figura 26 pueden apreciarse las figuras de ataque triangulares producidas por la mencionada reacción que es activada térmicamente (ataque por fusión). La geometría triangular de estos "etch-pits" de fusión se debe a la orientación (111) del monocristal de silicio que sirve de sustrato de

Figura 22. Micrografía por MEB de un conductor de Al antes del "testeo".(A= 400x).

Figura 23. Micrografía por MEB de un conductor de Al luego del pasaje de una densidad de corriente de $1,4.10^{6} A.cm^{-2}$.(A=400x).

Figura 24: Agujero producido en el conductor de la figura 23 por el pasaje de corriente (A= 10.000x).

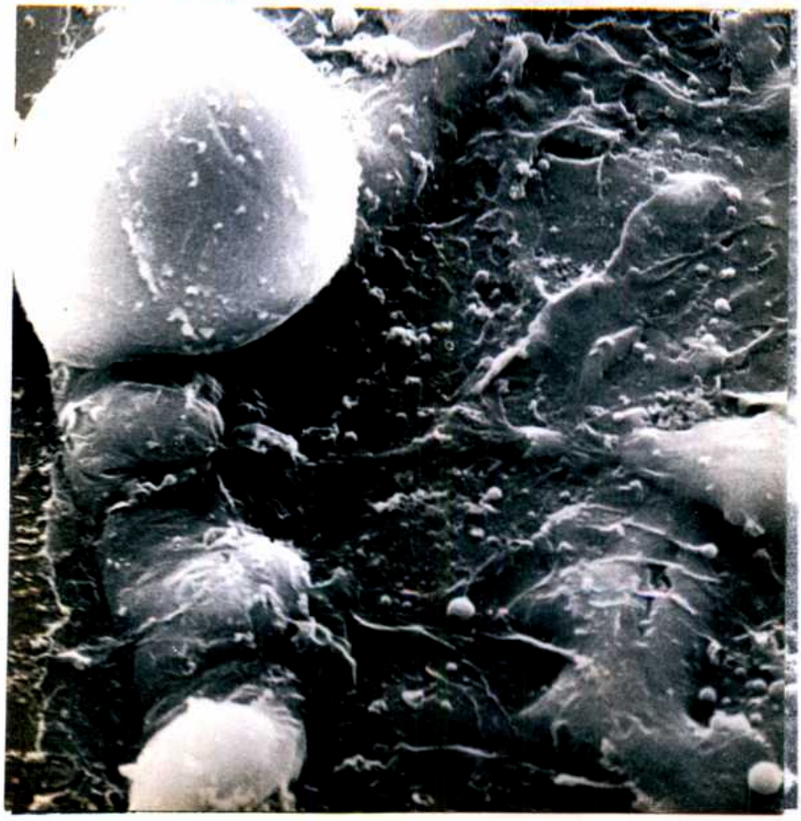


Figura 25: Aglomeración de material formando "hillocks" producida por el pasaje de corriente (A= 10.000x).

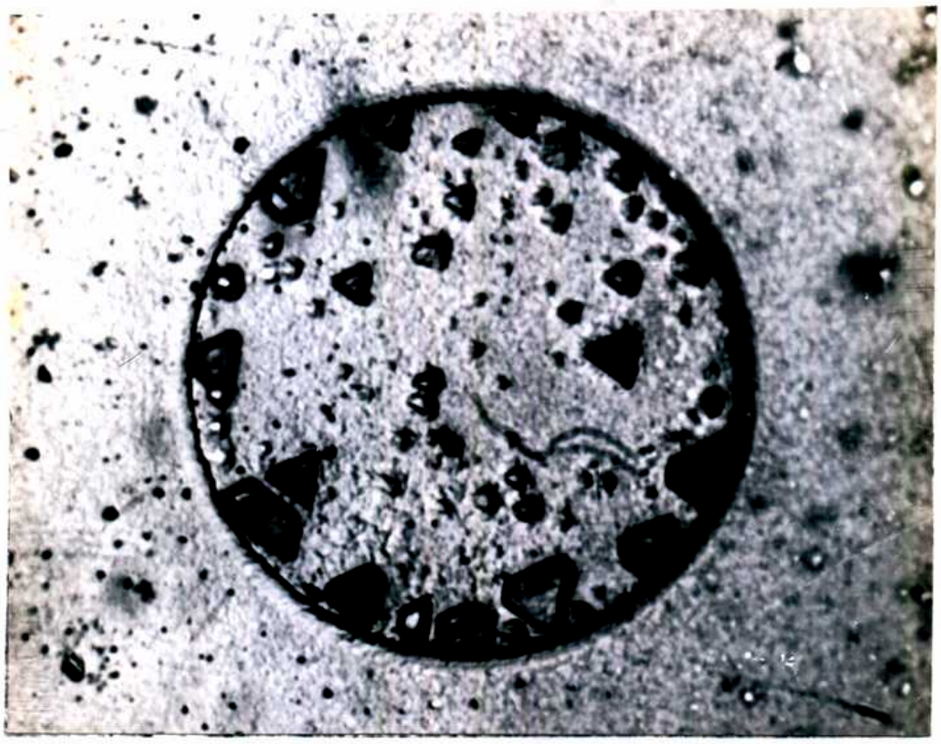


Figura 26. Conductor de aluminio sobre una ventana circular abierta en la película de SiO_2 del sustrato de silicio. Dentro de la ventana el Si reacciona con el Al produciendo figuras de ataque triangulares (etch-pits). Este mecanismo es activado térmicamente y sus efectos se observan luego de "testeos" a altas densidades de corriente (10^6 $A.cm^{-2}$). Micrografía óptica (A= 700 x).

la cinta conductora de aluminio.

Los bordes del triágulo sobre un plano {111} corresponden a las intersecciones de estos planos con los de la familia {110}. Estos últimos resultan energéticamente más favorables que los {111} para ser atacados por algunos agentes químicos. En este caso el ataque (molten-etching) se produce por formación de una aleación con el aluminio de bajo punto de fusión dado que el sistema Al-Si presenta en eutéctico a 577 °C (97). Recordemos que los planos {111} son los de mayor compactación en la estructura cúbica centrada en las caras, tipo diamante del silicio (98).

Estas figuras de corrosión no se producen evidentemente cuando los conductores de aluminio se depositan sobre monocristales de silicio oxidado.

McCaldin y col. (99) han comunicado resultados sobre la difusión del silicio del sustrato en el aluminio, dando lugar a precipitados de silicio en la matriz de aluminio.

4.4. Medición del tiempo de ruptura (TMR). Curva TMR = f (T^{-1}). Energía de activación del proceso.

Como estudio complementario del trabajo principal, se realizaron mediciones del TMR de conductores de aluminio "testeados" en iguales condiciones(150 °C y 10^6 $A.cm^{-2}$), y depositados sobre diferentes sustratos; los resultados del mencionado estudio se pueden observar en la tabla II (100). En dicha tabla se nota que los conductores de aluminio puro sobre Si/SiO_2 tienen un TMR mayor que aquellos obtenidos sobre silicio; indudablemente la capa de óxido protege al silicio impidiendo su reacción con el aluminio como vimos en 4.3.

El TMR de conductores de aluminio dopados con níquel aumentó en un factor de diez. Este resultado puede explicarse por el mecanismo de migración que tiene lugar durante la electromigración· si el níquel migra preferencialmente al borde de grano del aluminio bloqueando la autodifusión de éste a través de sus propios bordes de grano.
La figura 27 muestra el gráfico del TMR en función de T^{-1} para conductores de aluminio enriquecidos con níquel. Si aceptamos como válida la suposición de Black (50) que la divergencia del flujo iónico debida a gradientes térmicos dentro del conductor es proporcional al cuadrado de la densidad de corriente J resulta

$$Div\ S \propto J^2\ T^{-2}\ D_o\ exp\ (-Q/kT)$$

se podría escribir entonces

$$(TMR)^{-1} \propto J^2\ exp\ (-Q/kT) \qquad |54|$$

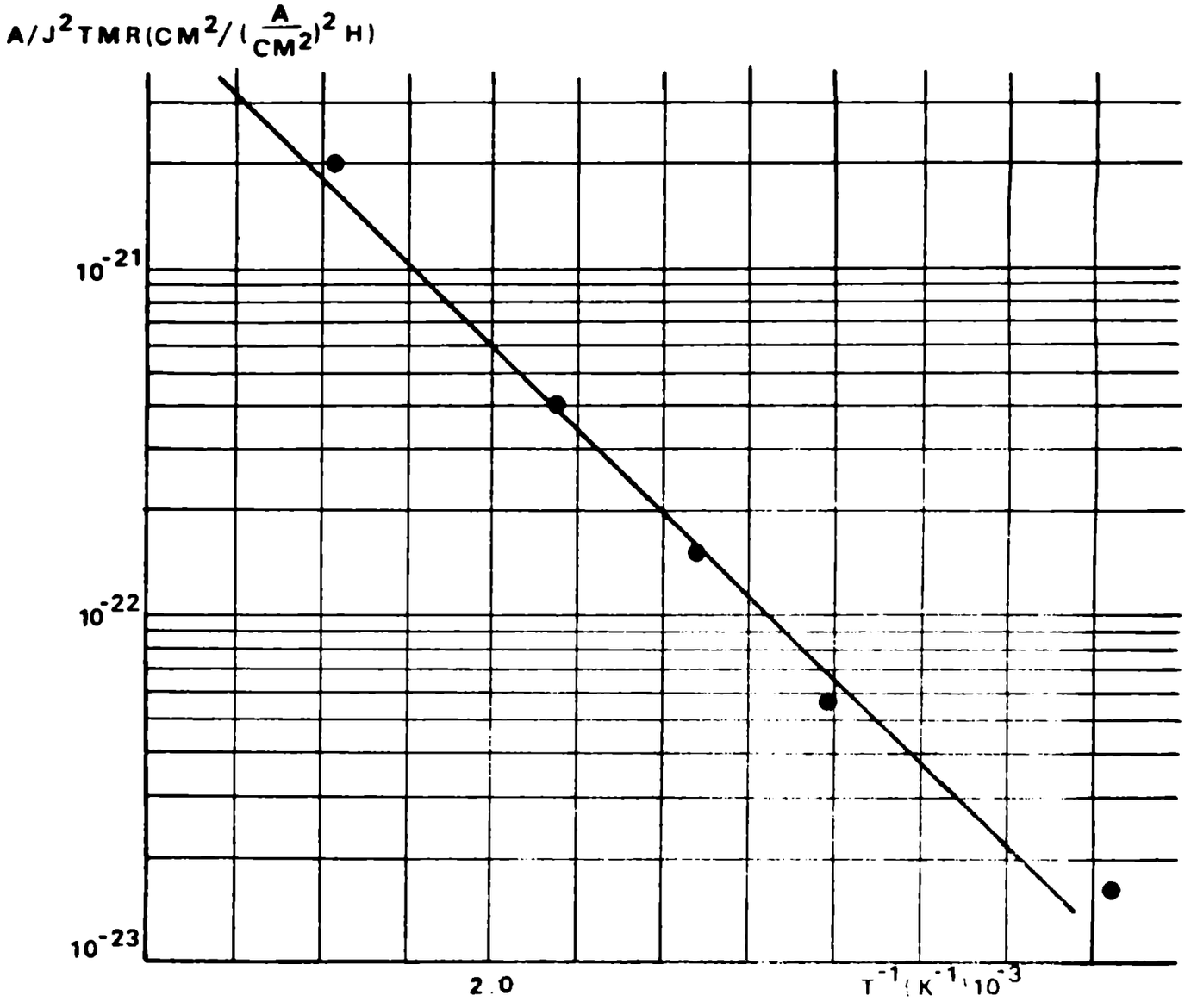


Figura 27: Gráfico TMR en función de T^{-1} para un conductor de aluminio dopado con níquel.

En consecuencia de la pendiente del gráfico log (TMR) en función de T^{-1} puede evaluarse la energía de activación del proceso. En el presente trabajo resultó

$$Q = (28,5 \pm 2,0)\ Kcal.mol^{-1}$$

que es del orden de la energía de activación para la difusión de níquel a través de bordes de granos en aluminio tomada de la literatura (101).
Este resultado es una prueba adicional del mecanismo propuesto en el presente estudio.
Existe una relación entre el TMR y la presencia de defectos en el borde del conductor. Cuando éste presenta pequeñas hendiduras por un recorte fotolitográfico deficiente, al disminuir la sección del conductor, aumenta localmente la densidad de corriente y se produce al mismo tiempo un gradiente térmico. El TMR disminuye en consecuencia rápidamente. En esa zona es frecuente la formación de Al_2O_3 por el aumento localizado de la temperatura (figura 15).
Un aporte interesante para la evaluación de la distribución de la temperatura en el conductor durante el pasaje de corriente lo constituye la micrografía de la figura 28 que ha sido tomada con un microscopio óptico y película Kodak sensible al infrarrojo. Las zonas brillantes resultan en la copia las de mayor temperatura. El conductor de la figura está depositado sobre un portaobjeto de cuarzo.

Tabla II: TMF de conductores tratados a 150°C, a los cuales se aplicó una densidad de corriente de 10^6 A.cm^{-2}.

Conductor	Sustrato	TMF (horas)	Sustrato	TMF (horas)
Al puro	Si(111)	35	Si/SiO_2	50
Al dopado con 700 ppm de Ni.	Si(111)	282	Si/SiO_2	489

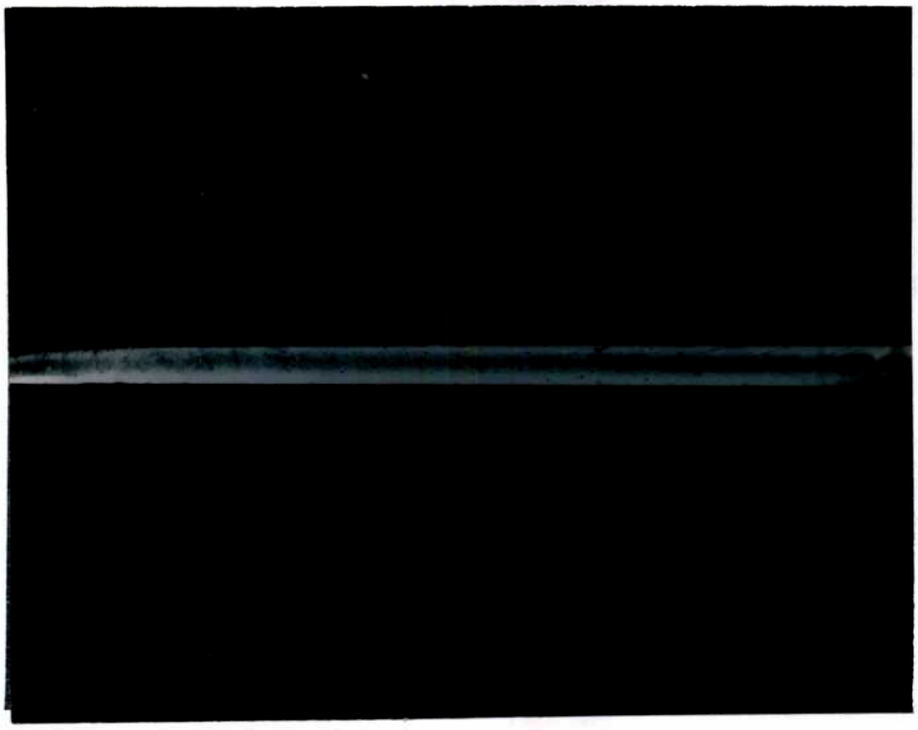


Figura 28. Micrografía de un conductor de aluminio tomada durante el "testeo" al aire con una película sensible al infrarrojo y donde se puede ver la distribución de temperatura. Las zonas claras indican una temperatura mayor que las zonas oscuras. (A= 5x).

4.5. Dopado de conductores de aluminio con Ni^{63}. (Autorradiografías)

Con el fin de visualizar el proceso de migración bajo los efectos del campo eléctrico aplicado a los conductores de aluminio, se depositó una gota de Ni^{63} a partir de una solución acuosa de sulfato de Ni*, tal como se mencionó en 3.1.2. Se obtuvieron así una serie de autorradiografías de muestras "testeadas" en las condiciones T = 150°C y J = 10^5 $A.cm^{-2}$.

En la figura 29 se pueden observar las autorradiografías seriadas. La 29a muestra el conductor antes del "testeo". La 29b luego de 290 horas y la 29c después de 480 horas de prueba.

Estas autorradiografías son muy nítidas debido a la radiación β "blanda" del trazador empleado, que lo hace ideal para este tipo de estudio. Además se utilizaron placas nucleares con una resolución mejor que 20 μm. Se han podido resolver en consecuencia límites de grano de gran desorientación, como se observan en las autorradiografías mencionadas.

Sin embargo, como lo que se quiere estudiar es el mecanismo de la autodifusión del aluminio en aluminio bajo la acción del campo eléctrico externo, se prosiguió el trabajo usando como trazador Al^{26}.

Las autorradiografías de Ni^{63} evidenciaron que el mecanismo propuesto de difusión intergranular preferencial no es desacertado y contribuyen en forma complementaria aunque fehaciente a comprobarlo.

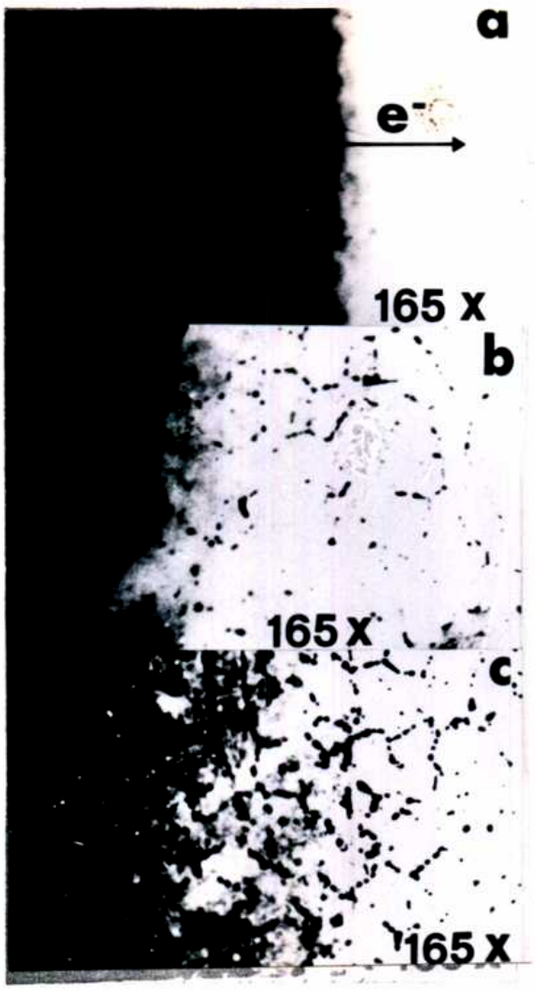


Figura 29: a.- Autorradiografía de un conductor de aluminio dopado con Ni^{63} antes del "testeo".

b.- Luego de 290 hs., con una densidad de corriente $J = 10^5 A.cm^{-2}$ y a 150°C.

c.- Después de 480 hs. de prueba y en las mismas condiciones anteriores.

4.6. Dopado de conductores de aluminio con Al^{26}. (Autorradiografías)

Para lograr "marcar" un conductor de aluminio con Al^{26} se realizaron varias experiencias, con resultados negativos, y ante la imposibilidad de depositar electrolíticamente el aluminio se recurrió al otro método ya descripto (ver 3.1.2.).
La figura 30 muestra una serie de autorradiografías de un conductor de aluminio al cual se le depositó directamente una gota de Cl_3Al^*. Como puede apreciarse, la autorradiografía es de baja resolución, además de haberse atacado la película de aluminio. La figura 30a es la autorradiografía tomada antes del "testeo" y la de la figura 30b luego de 100 horas a T = 150 °C y J = 10^5 $A.cm^{-2}$.
Si bien es evidente el desplazamiento del material marcado en la dirección del flujo electrónico su baja resolución no permite un estudio profundo.

Posteriormente se uso el método descripto en 3.1.2. para obtener un depósito de Al^{26} sobre aluminio lográndose en este caso, excelentes resultados.
Las figuras 31 y 32 muestran autorradiografías de conductores de aluminio marcados con Al^{26} según el procedimiento anterior. Es observable la migración del material radioactivo en la dirección del flujo electrónico.
Las condiciones son las siguientes

Figura 31: 504 horas; T = 175 °C y J = 3.10^5 $A.cm^{-2}$
Figura 32: 330 horas; T = 185 °C y J = 5.10^5 $A.cm^{-2}$

La exposición de la autorradiografía de la figura 31 fue de 60 días y la de la figura 32 fue de 120 días.
En las figuras 33 y 34 se pueden observar que el ennegre-

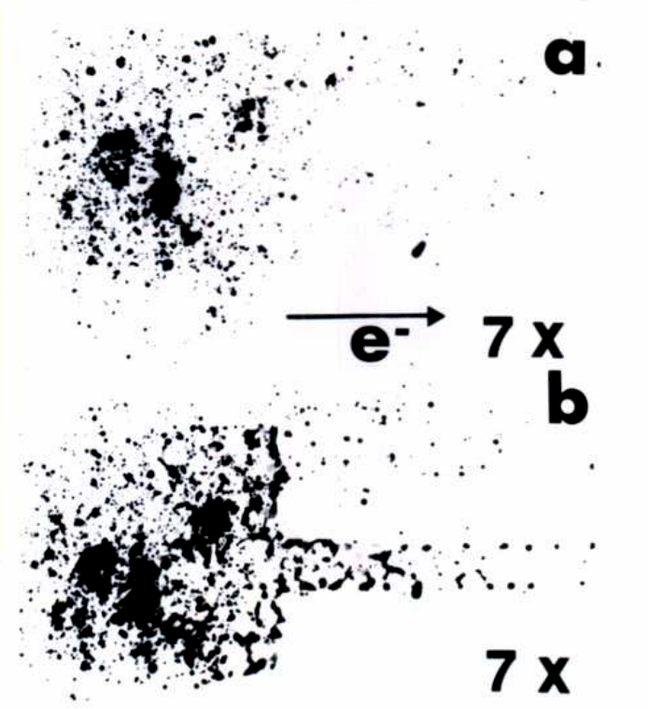


Figura 30: a.- Autorradiografía de un conductor de aluminio al cual se le depositó una gota de Cl_3Al^* antes del "testeo".
b.- Luego de 100 hs. de prueba con una densidad de corriente $J=10^5$ $A.cm^{-2}$ y T=150°C.

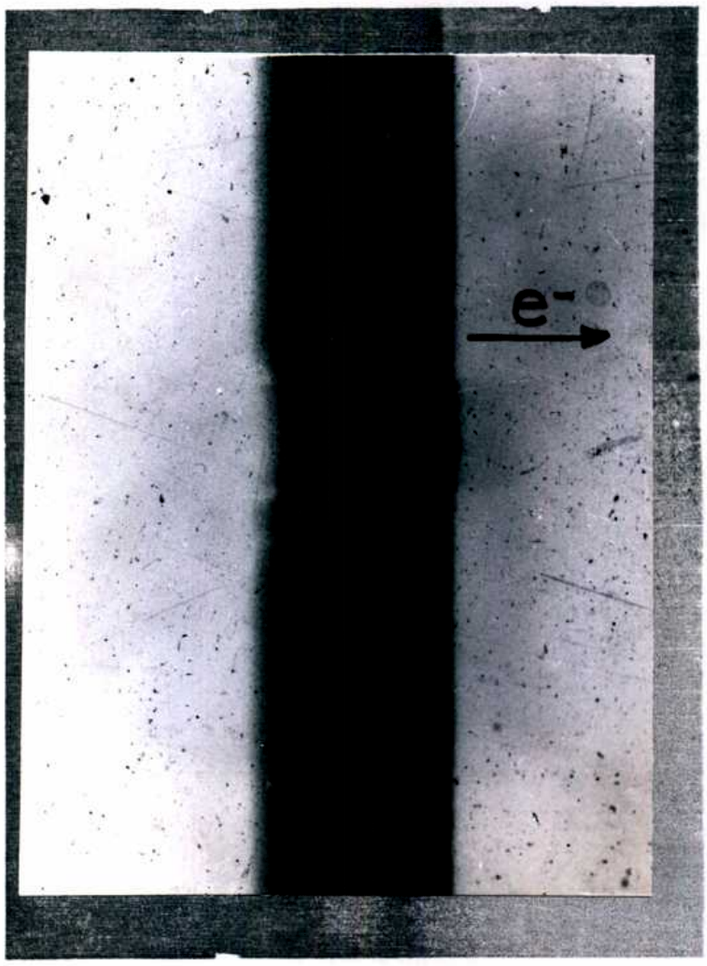


Figura 31. Autorradiografía de un conductor de aluminio dopado con Al^{26} "testeado" durante 504 horas a 175 °C y J = 3.10^5 $A.cm^{-2}$. (A = 13x)

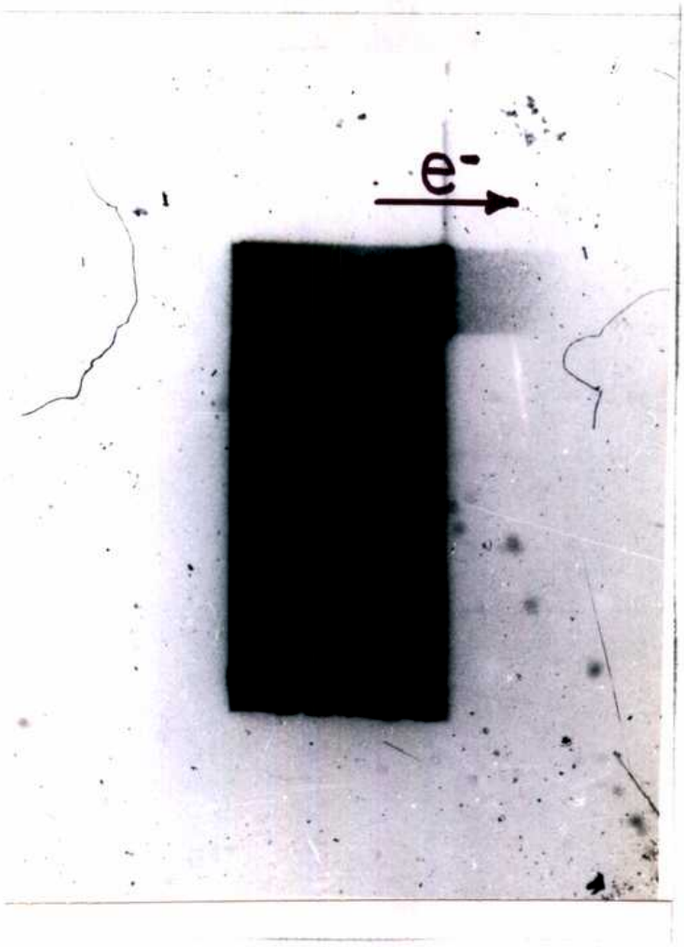


Figura 32. Autorradiografía de un conductor de aluminio dopado con Al^{26} "testeado" durante 330 horas, a 183 °C y J = 3.10^5 $A.cm^{-2}$. (A = 10x).

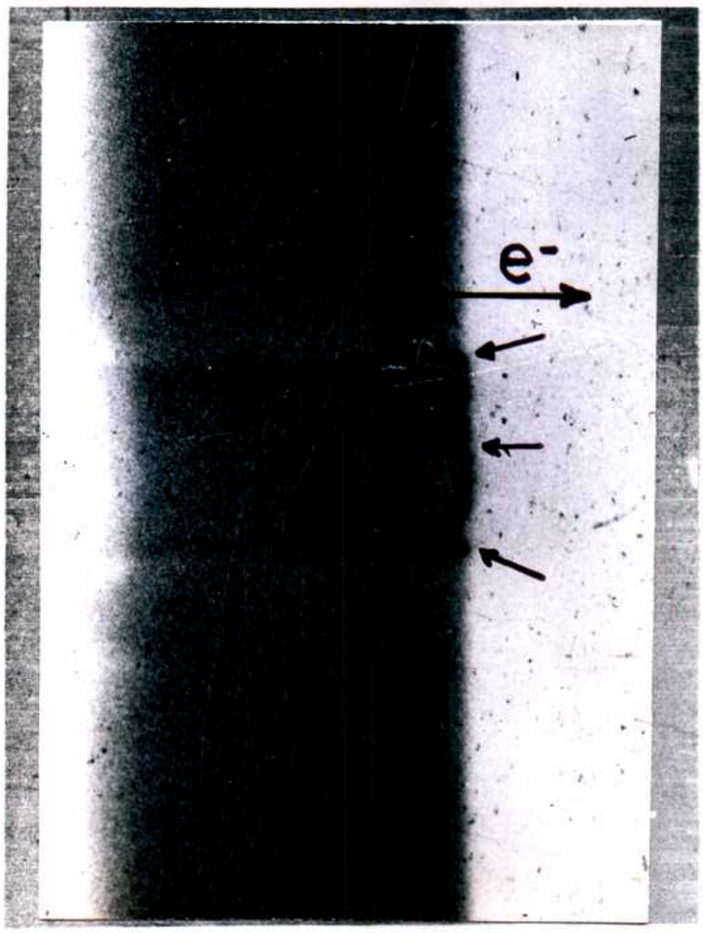


Figura 34. Detalle de la autorradiografía de de la figura 31. Se puede observar un ennegrecimiento preponderante en las zonas marcadas con una flecha. (A = 25x).

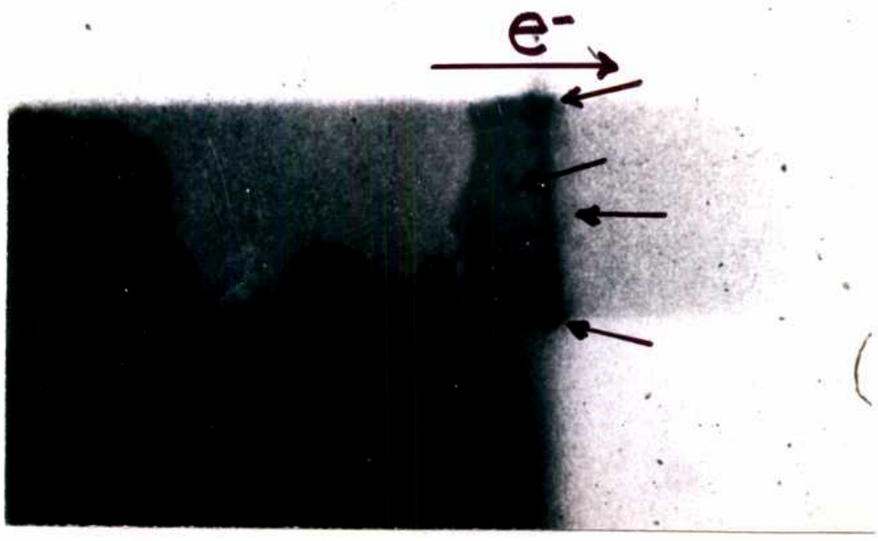


Figura 33. Detalle de la autorradiografía de la figura 32 en la cual se observa un ennegrecimiento no homogéneo (indicado por las flechas), y que es atribuído a la difusión por borde de grano. (A = 28x).

cimiento de las autorradiografías no es homogéneo, lo cual hace suponer que la difusión del Al^{26} en el conductor de aluminio se realiza a través de caminos preferenciales (bordes de grano).

Es de destacar la aglomeración de material radioactivo en los bordes del conductor, y junto a la interfase que limita la zona con aluminio marcado del resto del conductor (ver figura 33, indicada por una flecha). Esta aglomeración la atribuímos a un mayor flujo electrónico por los bordes externos del conductor, lo cual implicaría una migración mayor de los iones de aluminio por esa zona, en concordancia con Blech (102) que observó el fenómeno por microscopía electrónica de transmisión.

4.7. Obtención de curvas de concentración en función de la distancia de migración por medio de microdensitometría.

Se obtuvieron curvas de ennegrecimiento a partir del perfil de difusión de las autorradiografías por medio de un microdensitómetro de doble haz marca Joyce. De acuerdo con Seibel (103) el ennegrecimiento de la película es directamente proporcional a la concentración de material radioactivo. Las curvas de ennegrecimiento (∝ concentración) en función de la distancia pueden transformarse en verdaderas curvas de concentración. Para ello se emplean gotas del material radioactivo en solución (con diferentes diluciones) depositadas juntas con micropipetas de precisión sobre un portaobjetos obteniendo una única autorradiografía de todas ellas. Estos "standards" permitieron la calibración de las curvas microdensitométricas.

La aplicación de un microdensitómetro para lograr curvas es posible dado el tamaño relativamente grande de las muestras (1 mm de ancho y 30 mm de largo) (Apéndice B). Otros investigadores no pudieron emplear este método debido a las reducidas dimensiones de las muestras estudiadas (32).

Utilizando la formulación propuesta para la electromigración de películas de oro por Tai y col. (31), que es una modificación del método clásico de Fisher para la difusión intergranular (33), se logró una buena concordancia cualitativa entre las curvas experimentales y las teóricas. Un análisis de la formulación de Tai puede encontrarse en el apéndice C.

A partir de las autorradiografías obtenidas se lograron varios perfiles de ennegrecimiento (∝ concentra-

ción) en función de la distancia, mediante desplazamientos paralelos del haz del microdensitómetro (separados 0,2 mm uno del otro) con el objeto de disminuir posibles inhomogeneidades de la película. Se trazó una curva promedio de los varios perfiles obtenidos y se empleó un método de suavizado (104). En las figuras 35 y 36 se ven dos de estas curvas correspondientes a las autorradiografías de las figuras 31 y 32 respectivamente.

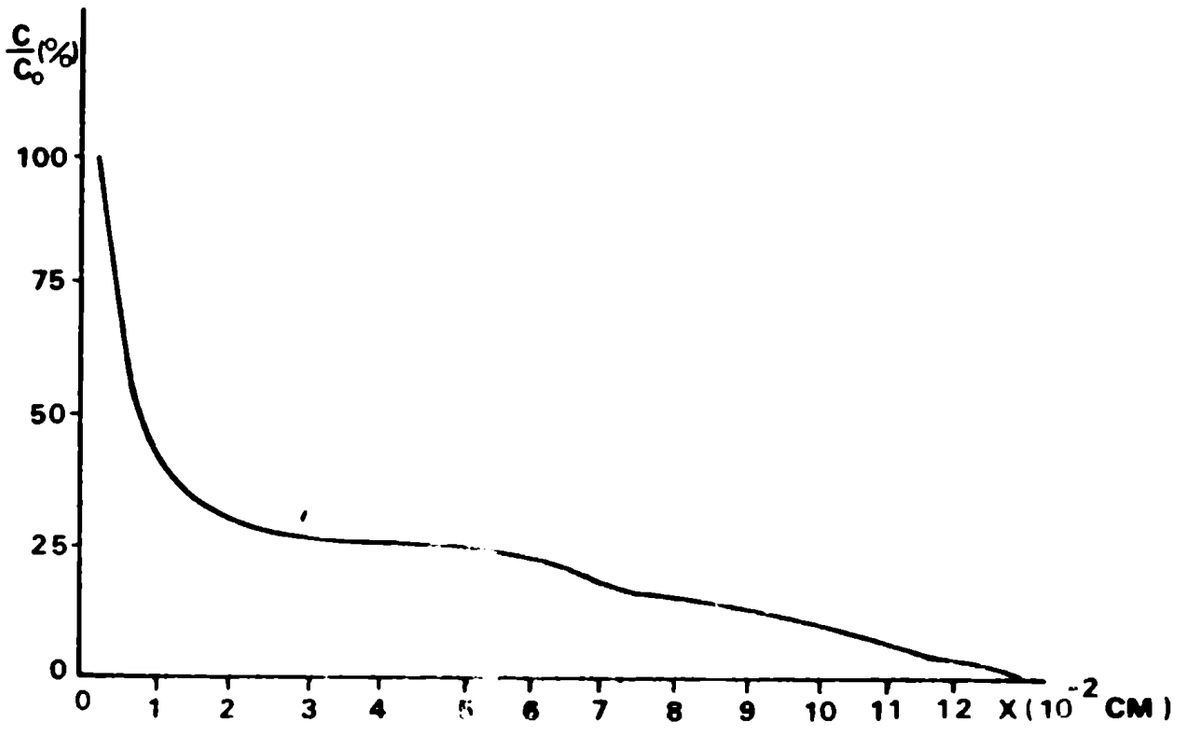


Figura 35: Gráfico de la relación porcentual entre la concentración en un punto dado y la concentración inicial en función de la distancia de penetración, obtenido de la autorradiografía de la figura 31 empleando un microdensitómetro y el graficador de una computadora Apple II-plus.

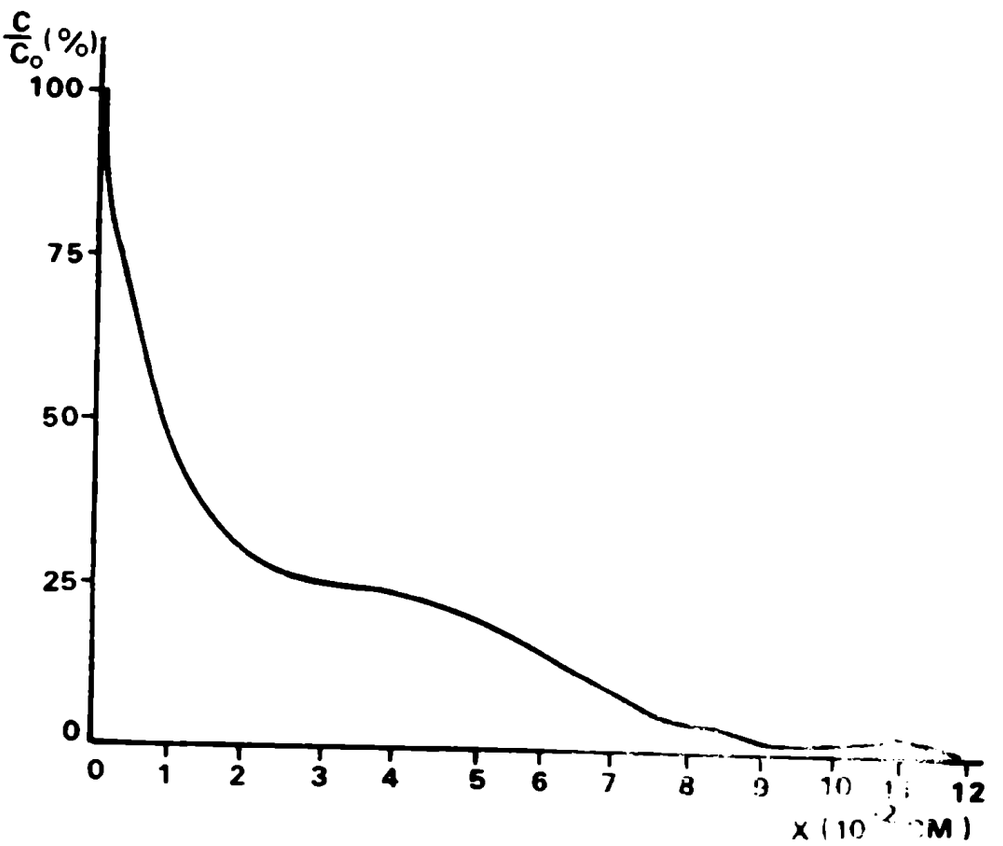


Figura 36: Gráfico de la relación porcentual entre la concentración en un punto dado y la concentración inicial en función de la distancia de penetración, obtenido de la autorradiografía de la figura 32 empleando un microdensitómetro y el graficador de un computadora Apple II-plus.

4.8. Resultados obtenidos de las curvas microdensitométricas.

Las velocidades medias de los iones v en los conductores a 175 y 183 °C, durante el proceso de electromigración fueron estimadas a partir de gráficos experimentales.
Se tomaron varios puntos de las curvas (alrededor de 50 puntos para cada curva) y luego haciendo un promedio pesado se obtuvo un valor de la velocidad media de los iones del orden de $3{,}2.10^{-8}$ $cm.s^{-1}$ a 183 °C y de $1{,}8.10^{-8}$ $cm.s^{-1}$ a 175 °C. Estos valores son comparables a los hallados por otros autores (52).
En la figura 37 se observa un gráfico de

$$v\ T\ J^{-1}\ (m^3\ °K\ A^{-1}\ s^{-1}) = f\ (T^{-1})\ (°K)$$

obtenido del trabajo de Rosenberg (52) para conductores de aluminio puro de grano de grande (> 1 µm). Los conductores utilizados en el presente trabajo fueron recocidos durante varias horas a temperaturas de aproximadamente 500 °C (ver sección 3.1.2.) lográndose un tamaño de grano grande (> 1 µm), según observaciones realizadas por MFB. En el mencionado gráfico han sido incluídos los resultados del presente estudio para 175 °C y 183 °C, encontrándose un buen acuerdo experimental.
Es de hacer que no se han comunicado hasta el presente valores de la velocidad media de los iones en conductores de aluminio medidos mediante el empleo de trazadores radioactivos.

Se comprobó que no existe ajuste posible entre las curvas experimentales de este trabajo y las del modelo de Tai. Este hecho es extensible a los resultados de estos autores (Tai y col.) quienes no intentaron ajus-

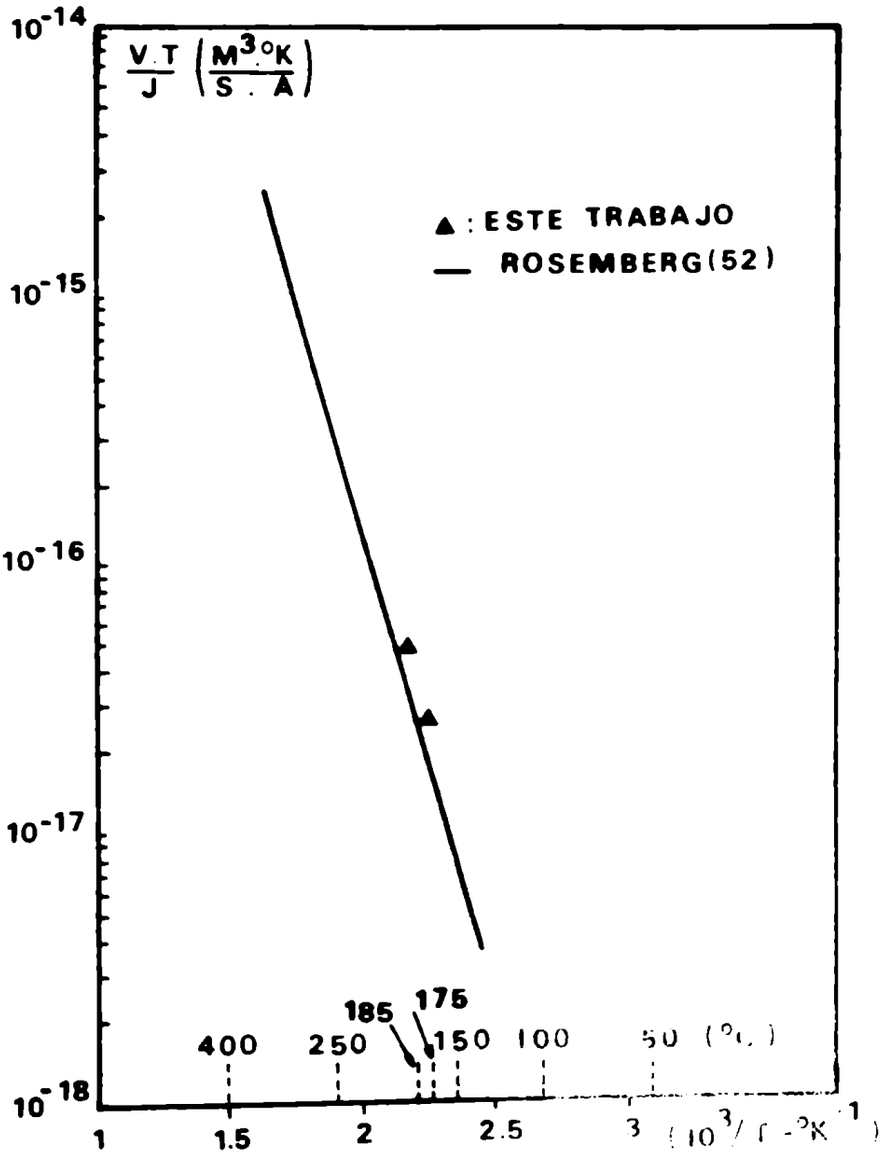


Figura 37: Gráfico de la relación $V.T.J^{-1}$ en función de T^{-1} reportado por ROSENBERG (52) donde se han marcado los puntos experimentales obtenidos en el presente trabajo

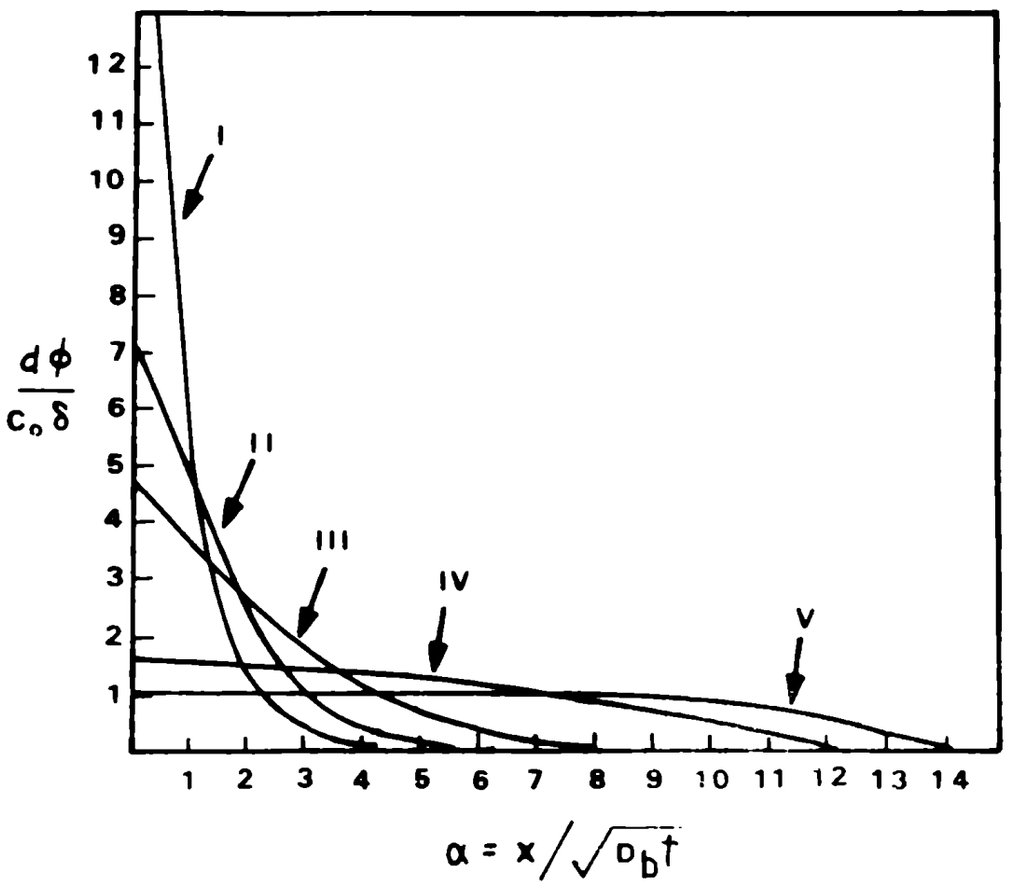


Figura 38: Gráfico de la magnitud $\frac{d}{C_0}\frac{\phi}{\delta}$ en función de $x.(D_b t)^{-1/2}$ (donde ϕ es la concentración en un punto dado; d, el tamaño promedio de los granos en el film de C_0, la concentración inicial; δ, el ancho de los bordes de grano; x, la profundidad de penetración; D_b, el coeficiente de autodifusión en borde de grano del oro y t el tiempo) reportado por TAI (52). Las curvas fueron obtenidas a temperatura constante la cual decrece de I a V.

tar sus propios resultados experimentales con el modelo por ellos propuesto. No obstante la figura 38 muestra que la curva teórica (IV)según el modelo de Tai predice la presencia de un"plateau"a temperaturas bajas. Dicho "plateau"también se observa en las curvas experimentales halladas en este trabajo (ver figuras 35 y 36). La curva correspondiente a 175 °C muestra un"plateau"más evidente que la correspondiente a 183 °C. Esta última correspondería a una curva intermedia entre la (I) y la (IV) logradas según el modelo de Tai (figura 38). Esta concordancia cualitativa entre los resultados del presente estudio y el modelo teórico mencionado refuerza la hipótesis propuesta de que la electromigración es un proceso difusional gobernado por la autodifusión en borde de grano.

Se utilizó el modelo de Boltaks (105) para la difusión "forzada" en borde de grano, con el fin de estimar el coeficiente de autodifusión de aluminio por borde de grano a la temperatura de trabajo (~ 180 °C). Este coeficiente no figura en la literatura ya que no ha sido determinado experimentalmente hasta el presente. Mediante el modelo de Boltaks (cuya formulación se ha resumido en el apéndice D) se ajustaron sólo los dos extremos de la curva experimental, obteniéndose un valor aproximado para el coeficiente de autodifusión de aluminio por borde de grano (D_b) del orden de 7.10^{-10} $cm^2.s^{-1}$. El coeficiente de autodifusión de aluminio en volumen a 450 °K es $1,4.10^{-17}$ $cm^2.s^{-1}$ (106). Si consideramos la ley semi-empírica que la energía de activación para la autodifusión en borde de grano (Q_b) es aproximadamente la mitad de la energía de activación para el proceso en volumen (Q_v) (33), puede considerarse que el coeficiente D_b de difusión en borde de grano estimado está dentro del orden del que podría deducirse a partir del coeficiente de difusión en volumen.

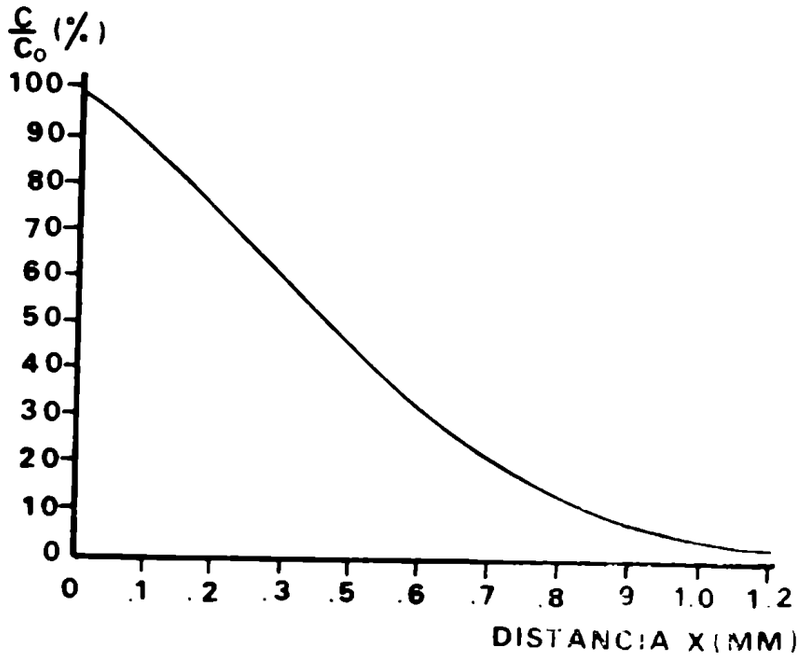


Figura 39: Gráfico de la relación porcentual entre la concentración en un punto dado y la concentración inicial en función de la distancia de penetración, obtenido usando el modelo de BOLTAKS (1953) con el fin de estimar la velocidad media de los iones y el coeficiente de autodifusión de aluminio por borde de grano.

En la figura 39 puede observarse la curva correspondiente al modelo de Boltaks (105) utilizando los valores de las magnitudes anteriormente estimadas, o sea la velocidad media de los iones v y el coeficiente de autodifusión de aluminio por borde de grano D_b.

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Se efectuó un estudio exhaustivo de la bibliografía del tema de electromigración desde sus orígenes a principio de siglo hasta la actualidad detectándose la importancia de este fenómeno y la necesidad de aclarar algunos puntos controvertidos sobre su mecanismo. De este estudio se dedujo la importancia académica del tema, ya que se trata de un interesante problema de conducción electrónica en metales y de difusión "forzada" por cortocircuito. En cuanto a su importancia tecnológica, ésta es puesta de manifiesto por el tiempo medio de ruptura (TMR) corto de los conductores metálicos de los circuitos integrados sometidos a electromigración. Varias decenas de trabajos aparecidos en la década del '70 las fallas que se generan como consecuencia de este proceso y señalan algunas soluciones empíricas sin profundizar en el mecanismo del fenómeno.
Recién en los últimos cinco años aparecieron un par de trabajos abocados a dilucidar el mecanismo involucrado en el proceso.

En el presente trabajo se realizaron experiencias de electromigración en conductores delgados (7000-8000 Å) de aluminio puro evaporados, recortados por técnicas fotolitográficas, dopados con Ni^{63} Al^{26} en las condiciones de trabajo extremas de los circuitos integrados (densidades de corriente de 10^5-10^6 A.cm^{-2} y temperaturas entre 150 y 250 °C).

Como consecuencia de la electromigración se constató por primera vez en conductores de aluminio un neto transporte de materia en la dirección del flujo electró-

nico, por medio de autorradiografías de alta resolución. Este hecho comprobaría la teoría expuesta por Huntington (5), según la cual la fuerza proveniente del intercambio de momento lineal entre los electrones de conducción y los iones de aluminio sería superior en módulo a la fuerza coulombiana producida por el campo eléctrico externo aplicado.

Se midió el TMR de los conductores (que está ligado a la perfección de los mismos) determinándose un TMR diez veces mayor en conductores de aluminio dopados con $\sim$ 700 ppm de níquel que en los conductores de aluminio puro. De la variación del TMR con la temperatura ($TMR \propto T^{-1}$) se obtuvo una energía de activación ($Q = 28,5$ Kcal.mol^{-1}) para el proceso de electromigración en conductores de aluminio dopados con níquel que es del orden de la energía de activación para la difusión intergranular del níquel en aluminio.

Se efectuaron procesos de electromigración de Ni^{63} (emisor β) y Al^{26} (emisor β y γ) en conductores de aluminio y se siguió el proceso mediante autorradiografías de alta resolución. Por primera vez se ha podido observar la distribución del material dopante en borde de grano después del proceso de electromigración.

Se determinaron sobre cada autorradiografía numerosas curvas microdensitométricas del ennegrecimiento (o concentración) en función de la distancia. Después de proceder a su suavizado se utilizaron dichas curvas para estimar los valores medios de las velocidades de los iones de aluminio en el conductor ($v \approx 3,2.10^{-10}$ m.s^{-1} y $v \approx 1,8.10^{-10}$ m.s^{-1}) para las condiciones de trabajo

especificadas anteriormente y que estan en concordancia con los resultados de otros autores (52). Es la primera vez que estos valores han sido obtenidos mediante el uso de trazadores radioactivos (Al^{26}).
También se usaron dichas curvas para estimar un coeficiente aproximado de autodifusión de aluminio en borde de grano a $\sim$ 180 °C para lo cual se empleó el modelo de Boltaks ($D_b \approx 7.10^{-10}\ cm^2.s^{-1}$). Este dato que no puede cotejarse con experiencias de la literatura puede, en cambio, compararse con buen acuerdo con el calculado por expresiones semi-empíricas.

De todo lo anterior se concluyó que el proceso de electromigración produce un transporte de materia en la dirección del flujo electrónico y a través de los bordes de grano. Si el material de base está donado, al bloquearse estos corto-circuitos el proceso se inhibe proveyendo una interesante solución al problema tecnológico de rotura de los circuitos por coalescencia de agujeros.

Otros temas relacionados tratados se refieren a las reacciones producidas en el conductor durante el proceso. Si la sección de éste disminuye por defectos de recorte fotolitográficos se produce un aumento localizado de la densidad de corriente que contribuye a su rotura.
Existe también un calentamiento localizado que perjudica al conductor por formación de Al_2O_3. La distribución inhomogénea de temperatura en el conductor fue comprobada por micrografía con películas sensibles al infrarrojo. El aluminio interacciona con el silicio y por elevación local de la temperatura produce figuras de ataque por fusión local.

Otro problema relacionado con el comportamiento de los conductores sometidos al pasaje de una densidad de corriente elevada es el de las soldaduras por termocompresión de oro-aluminio en los terminales del conductor. Se comprobó la presencia de varios compuestos intermetálicos cuya composición se determinó con la microsonda electrónica de Castaing. En los procesos difusionales del sistema oro-aluminio se observó por MEB un fuerte efecto Kirkendall debido a las diferencias de velocidad de migración de ambos elementos.

Esta tesis muestra fehacientemente que la solución de un problema tecnológico como la inhibición del proceso de electromigración de aluminio implica no sólo una solución empírica sino un aporte original en el campo de la investigación aplicada y una profundización del conocimiento científico de los mecanismos que rigen el proceso.

APENDICE A

Efecto Kirkendall

En un par de difusión AB se puede medir mediante el uso de radiotrazadores D^{AB}_{A*} y D^{AB}_{B*} que son los coeficientes de autodifusión de los trazadores A* y B* en la aleación AB respectivamente.
Estos dos coeficientes pueden usarse para obtener los coeficientes intrínsecos de difusión de A y B (difusión de A y B característica de las movilidades de los átomos de A y B en un gradiente químico y una composición dados). La relación entre D_A y D_B con los coeficientes de autodifusión en la aleación AB esta dada por las relaciones de Dehlinger (33)

$$D_A = D^{AB}_{A*} \left(1 + \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial \log N_A} \right)$$

$$D_B = D^{AB}_{B*} \left(1 + \frac{\partial \log \gamma_B}{\partial \log N_B} \right)$$

donde γ_A y N_A son el coeficiente de actividad y la fracción atómica del elemento A en la aleación AB (lo mismo vale para B).

El coeficiente de interdifusión en el par AB viene dado por

$$\tilde{D} = N_B D_A + N_A D_B \qquad \text{ó}$$

$$\tilde{D} = (N_B D^{AB}_{A*} + N_A D^{AB}_{B*}) \cdot \left(1 + \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial \log N_A} \right)$$

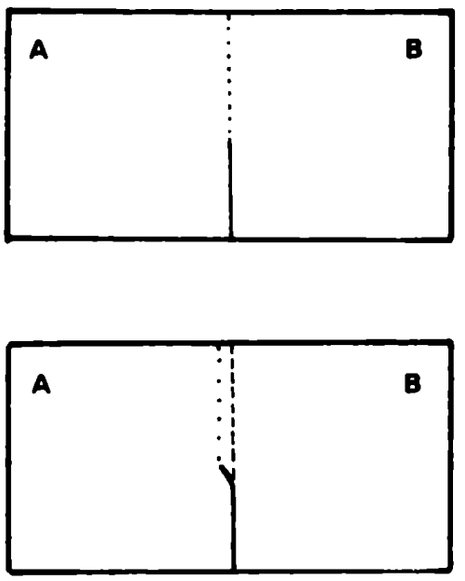


Figura A-1. Esquema de un par de difusión Al para evidenciar el fenómeno de Kirkendall.

ya que por la relación de Gibbs-Duhem

$$\frac{\partial \log \gamma_A}{\partial \log N_A} = \frac{\partial \log \gamma_B}{\partial \log N_B}$$

El flujo de vacancias se puede escribir como el balance entre el flujo de átomos A y B (pero con signo negativo)

$$J_V = - (J_A + J_B) = (D_A - D_B) \frac{dn_A}{dx}$$

donde n_A es la fracción molar de átomos de A.

Si $D_A > D_B$ el número de átomos A que salen de A (figura A1) hacia B es mayor que el número de átomos de B que entran a la zona A. La salida rápida de átomos de A deja tras de si vacancias que no son ocupadas a igual velocidad por átomos de B. Las vacancias sobresaturan llegando a coalescer y a generar poros. Estos poros siempre se alinean detrás del frente de difusión del elemento de difusión más rápida. Si se hubiera colocado algún tipo de marca en el plano de separación d del par AB (por ejemplo hilos muy delgados de un material que no reaccione químicamente con la aleación AB) se observará un corrimiento de dichos marcadores en la dirección del difusor más rápido (o sea A).
Esta tipo de fenómeno se conoce con el nombre de efecto Kirkendall.
Midiendo la velocidad con que las marcas se mueven es posible determinar los coeficientes D_A y D_B.

APENDICE B

Microdensitómetro Joyce-Loebl:

Este equipo está diseñado para realizar tareas de investigación y análisis de rutina que requieran medidas de densidades ópticas o distancias en placas fotográficas o transparencias.
El principio de operación está basado en dos haces de la misma fuente de luz que son enviados alternativamente a un fotomultiplicador. Si en uno de los haces hay diferencia de intensidad respecto del otro, el fotoconductímetro produce una señal. Luego de la etapa amplificadora, un servomotor mueve un atenuador óptico que reduce la diferencia de intensidad a cero. Uno de los haces se hace pasar a través de la muestra lográndose entonces mediante el sistema mencionado relacionar la posición del atenuador con la densidad de la muestra punto por punto.
La mesa graficadora y la muestra están movidas por otro servomotor con velocidad inversamente proporcional a la variación de la densidad.
El gráfico puede ser ampliado respecto del tamaño de la muestra mediante el mecanismo de acople entre la mesa graficadora y el soporte de la muestra, que está basado en brazos rígidos con relaciones variables de hasta 500:1.

APENDICE C

Modelo de Tai para la difusión por borde de grano (31).

Teniendo en cuenta la Figura C-1 se plantea la segunda ley de Fick para este caso particular. De acuerdo con (31) la ecuación general de conservación de la masa para la difusión por borde de grano resulta:

$$\frac{\delta C_b}{\delta t} = D_b \frac{\delta^2 C_b}{\delta x^2} - v_b \frac{\delta C_b}{\delta x} + 2 \frac{D_v}{\delta} \nabla C_v \Big|_{y=0} \cdot \hat{y} \qquad (*)$$

donde C_b= concentración de la especie difundente en el borde de grano.

C_v= concentración de la especie difundente en volumen.

D_b= coeficiente de difusión en borde de grano.

D_v= coeficiente de difusión en volumen.

v_b= velocidad media de los iones por el borde de grano.

v_b está relacionada con parámetros ya definidos de la siguiente manera:

$$v_b = \left(\frac{D_b}{kT}\right) Z^* e g j \qquad (50)$$

Con Z^*: valencia efectiva del ión.

e : carga electrónica.

g : resistividad.

j : densidad de corriente eléctrica

Se supone además que $v_b >> v_v$, con v_v : velocidad media de los iones en volumen.

Tai y col (31) resolvieron la ecuación (*) con las siguientes condiciones de contorno:

$$c_v(x, y, t = 0) = 0 \qquad c_b(x, t = 0) = 0 \quad (x > 0)$$
$$c_b(x = 0, t) = C_o \qquad c_b(x = \infty, t) = 0$$
$$c_v(x = 0, y, t) = C_o \qquad c_v(x = \infty, y, t) = 0$$
$$c_b(x, t) = c_v(x, 0, t)$$

La solución resultante es

$$c_b(x,t) = c_o \exp\left(\frac{v_x}{2D_b}\right) \left\{ \exp \left| - \frac{x}{\delta} \left(\frac{D_v}{D_b}\right)^{1/2} \right| \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{(4D_b t)^{1/2}}\right) + \right.$$

$$+ \frac{x}{(D_b)^{1/2}} \int_{\frac{x}{D_b^{1/2}}}^{\infty} \operatorname{erfc}\left(\frac{w}{2(t)^{1/2}} \right) \left(w^2 - \frac{x^2}{D_b}\right)^{-1/2} .$$

$$. \exp\left(- \frac{D_v^{1/2}}{\delta} w \right) \begin{cases} h_a(w) \\ h_b(\ ) \end{cases} dw$$

donde para $\frac{v^2}{4D_b} - \frac{D_v}{\delta^2} > 0$:

$$h_a(w) = -\left(\frac{v^2}{4D_b} - \frac{D_v}{\delta^2}\right)^{1/2} J_1 \left| \left(\frac{v^2}{4D_b} - \frac{D_v}{\delta^2}\right)^{1/2} (w^2 \qquad {}^{1/2} \right|$$

J_1 es la función de Bessel de orden uno

y para $\frac{v^2}{4D_b} - \frac{D_v}{\delta^2} < 0$:

$$h_b(w) = \left(\frac{D_v}{\delta^2} - \frac{v^2}{4D_b}\right)^{1/2} I_1 \left| \left(\frac{D_v}{\delta^2} - \frac{v^2}{4D_b}\right)^{1/2} \left(w^2 - \frac{x^2}{D_b}\right)^{1/2} \right|$$

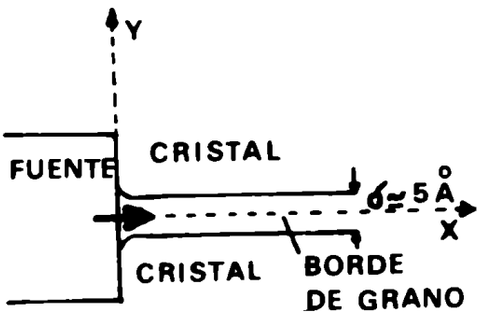


Figura C-1. Esquema utilizado por Tai para su tratamiento de la difusión en borde de grano y que es similar al esquema empleado por Fisher.

I_1 es la función modificada de Bessel de orden uno.

Para $\frac{V^2}{4D_b} = \frac{D_v}{\delta^2}$ se obtiene la solución ya encontrada por Boltaks (105).

Cuando se mide un perfil, lo que se tiene en realidad es un promedio entre C_b y C_v, lo cual implica que la concentración promedio $\phi(x,t)$ estará dada por:

$$\phi(x,t) = \frac{2}{d}\left(\frac{\delta}{2} c_b(x,t) + \int_o^{d/2} c_v(x,y,t)dy\right)$$

$$= \phi_1 + \phi_2$$

con $\phi_1 = \left(\frac{\delta}{d}\right) c_b(x,t)$

y $\phi_2 = c_o \frac{2(D_v)^{1/2}}{d} \exp\left(\frac{v_x}{2D_b}\right)\left(\int_o^t \frac{1}{(\pi w)^{1/2}} \exp\left|-\frac{x^2}{4D_b w} - \frac{x}{\delta}\left(\frac{D_v}{D_b}\right)^{1/2}\right|\right.$

$$.dw \pm \frac{x}{(D_b)^{1/2}} \int_o^t \frac{dw}{(\pi w)^{1/2}} \cdot \int_{\frac{x}{D_b^{1/2}}}^{\infty} \exp\left|-\frac{u^2}{4w} - \left(D_v\right)^{1/2} \cdot u\right).$$

$$.\left(\left|\frac{v^2}{4D_b} - \frac{D_v}{\delta^2}\right|\right)^{1/2}(u^2 - \frac{x^2}{D_b})^{-1/2} \cdot \left[I_1\left|\left(\frac{v^2}{4D_b} - \frac{D_v}{\delta^2}\right)^{1/2}\right.\right.$$

$$.(u^2 - \frac{x^2}{D_b})^{1/2}\Big| \text{ ó}$$

$$\left.\left.I_1\left|\left(\frac{D_v}{\delta^2} - \frac{v^2}{4D_b}\right)^{1/2}(u^2 - \frac{x^2}{D_b})^{1/2}\right|\right\}du\right) \text{ con } (-) \text{ para } J_1 \text{ y } (+) \text{ para } I_1.$$

APENDICE D

Modelo de Boltaks para la difusión forzada desde una fuente constante en un cuerpo semi-infinito (105).

Si un campo externo impone un cierta velocidad V a las partículas difundentes, se puede plantear la primera ecuación de Fick como

$$J = - D \frac{N}{x} + N V \qquad D1$$

donde N es la concentración de partículas que difunden. La segunda ley de Fick es, en consecuencia,

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - V \frac{\partial N}{\partial x} \qquad D2$$

Las condiciones de contorno para este caso son

$$N(0,t) = N_o \quad ; \quad N(x,0) = 0 \qquad D3$$

si introducimos la función

$$N^*(x,t) = N_o - N(x,t) \qquad D4$$

las condiciones de contorno se convierten en

$$N^*(x,0) = N_o \quad ; \quad N^*(0,t) = 0 \qquad D5$$

Resolviendo la ecuación D2, se obtiene

$$N^*(x,t) = (2\sqrt{\pi D t})^{-1} \int_0^{\infty} \{N^*(\xi,0) \cdot$$

$$\cdot \exp\left[- \frac{\{\xi - (x - Vt)\}^2}{4 D t} \right] + N_1^*(-\xi,0) \cdot$$

$$\cdot \exp-\left[\frac{\xi + (x-Vt)}{4 D t}\right]^2 \} d\xi \qquad D6$$

$N_1^*(-\xi,0)$ es la extensión de la condición inicial en la región negativa.

La solución de D6 para $N(x, t)$ es

$$N(x, t) = \frac{No}{2} \left[\left(1-\text{erf} \frac{x - Vt}{2\sqrt{Dt}}\right) + \right.$$

$$\left. + e^{V/D^X} \left(1 - \text{erf} \frac{x + Vt}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]$$

Para el caso de difusión en borde de grano usamos como D el coeficiente de difusión en borde de grano.

Lic. GUILLERMO E. VON STABZEWSKI

[redacted] WALSOE de RECA

6. BIBLIOGRAFIA

1. F. Skaupy. Z.Phys.Chem., 58, pp 560, (1907).
2. K.E. Schwarz. Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen. Leipzig (1940).
3. H. Wever y W. Seith. Z. Elektrochem., 59, (1955).
4. G.M. von Staszewski y N.Walsöe de Reca. Actas de la Asociación Física Argentina, Rosario, Diciembre 1975.
5. H.B. Huntington y A.R. Grone, J.Phys.Chem, vol. 20, No. 1/2, pp 76, (1961).
6. C. Bosvieux y J. Friedel, J.Phys.Chem.Solids, vol. 23, pp 123, (1962).
7. R.V. Penney, J.Phys.Chem.Solids, vol. 25, pp 335, (1964).
8. H. Gilder y D. Lazarus, Phys.Rev., vol. 145, No. 2, pp.507, (1966).
9. Th. Heumann y H. Meiners, Z.Metallkde., Bd. 57, H. 7, S. 571, (1966).
10. S.M. Klotsman, A.N.Timofeyev y I. Trakhtenberg, Fiz. metal.metalloved., 16, No. 4, pp 611, (1963).
11. S.M. Klotsman, A.N. Timofeyev y I. Trakhtenberg, Phys. stat.sol., 18, pp.847, (1966).
12. P.S. Ho y H.B. Huntington, J.Phys Chem.Solids, vol. 27, pp 1319, (1966).
13. C.J. Gallagher, J.Phys.Chem.Solids, 3, pp 82, (1957).
14. B.I. Boltaks, G.S. Kulikov y R.Sh. Malkovich, Sov Phys.Solid-State, 2, pp 2134, (1961).
15. B.I. Boltaks et al. , Sov.Phys.Solid-State, 6, pp 1181, (1964), citado en (13).
16. D.H. Laananen y W. Nowak, Rev.Sci.Instr., vol. 40, No. 3, pp 422, (1968).
17. P.B. Ghate, Appl.Phys.Lett., vol 11,No. 1, pp 14, (1967).
18. B. Selikson, Proc.IEEE, pp 1594, (Sept. 1969).
19. H.B. Huntington, Trans.Metall.Soc.AIME, vol.245,pp

2571, (1969).
20. T. Hartman y J.C. Blair, IEEE Trans. on ED, vol. ED 16, No. 4, pp 407, (1969).
21. V. Frank, E. Manghi y N.E. Walsöe de Reca, Interam. Meet. on Mat.Tech.,S.Pablo,Brasil, Ed. Texas,USA, pp 425, (1978).
22. V. Frank, E. Manghi y N.F. Walsöe de Reca, Patente de Invención 274.734, RA (1982).
23. J. Devaney, Scanning Electron Microscopy, pp 419, (1970).
24. E. van der Voort y P. Guyot, Phys.stat.sol.(b), 47, pp 465, (1971).
25. R.E. Hummel y H.M. Breitling, Appl.Phys.Lett., vol. 18, No. 9, pp 373, (1971).
26. P.S. Ho y L.D. Glowinski, Z. Naturforsch., vol. 26 a, No. 1, (1971).
27. H.M. Breitling y R. Hummel, J.Phys.Chem.Solids, vol. 33, pp 845, (1972).
28. J.C. Blair et al., J.Appl.Phys., vol. 43, No. 2, pp 307, (1972).
29. B.J. Klein, J.Phys.E.Metal.Phys., vol. 3, pp 691, (1973).
30. B.N. Agarwala, IBM Corp.Poughkeepsie, N.Y. 12602, Internal Report (1976).
31. K.L. Tai y M. Ohring, J.Appl.Phys., 48, pp 28, (19).
32. K.L. Tai y M. Ohring, J.Appl.Phys., 48, pp 37, (19).
33. Y. Adda y J.Philibert. "La diffusion dans les solides", Presses Universitaires de France, vol. II (1966), pp 6 2.
34. R.E. Hummel y W.A. Sleeny, Phys.stat.sol.(a), 2, K.1, (1970).
35. H.R. Patil y H.B. Huntington, J.Phys.Chem.Solids, vol. 31, pp463, (1970).
36. G.L. Hofman y A.G. Guy, J.Phys.Chem.Solids, vol 33, pp 2167, (1972).
37. M. Ohring y P.H. Sun, Thin Solid Films, 8, pp 455, (1971).

38. R.E. Hummel, Thin Solid Films, 13, pp 175, (1972).
39. J.C. Anderson, Thin Solid Films, 12, pp 1-15, (1972).
40. S.S. Lau, Thin Solid Films, 14, pp 87, (1972).
41. H. Basseches y D. Gerstenberg, Thin Solid Films, 12, pp 295, (1972).
42. G.J. van Gurp, J.Phys.Chem.Solids, vol. 38, pp 627, (1977).
43. M.Y. Hsieh, H.B. Huntington y R.N. Jeffery, Cristal Lattice Defects, vol. 7, pp 9, (1977).
44. H. Nakajima y K. Hirano, Phys.stat.sol.(a), 43, K 57, (1977).
45. S.M. Spitzer y S.Schwartz, IEEE Trans.on ED, vol ED 16, No. 4, pp 348, (1969).
46. S.M. Spitzer y S. Schwartz, J.Electrochem.Soc.Electrochem.Sci., vol 116, No. 10, pp 1368, (1969).
47. J. Black, IEEE Trans. on ED, vol. ED-16, No. 4, pp 338, (1969).
48. R. Risnes y V. Sollien, Internal Report, Institut of Physics, University of Oslo, Blinder, Norway, (1969).
49. I.A. Blech y E.S. Meieran, J.Appl.Phys., vol 40, No. 2, pp 485, (1969).
50. J. Black, Proc. IEEE, vol. 57, No 9, pp 1587, (1969).
51. C. Lane, Metall.Trans., vol. 1, pp713, (1970).
52. R. Rosenberg, Appl.Phys.Lett., vol. 16, No. 1, pp 27, (1970).
53. I. Ames, F.M. D'Heurle y R.E. Horstman, IBM J.Res. Develop., pp 461, (July 1970).
54. M.J. Attardo y R. Rosenberg, J.Appl.Phys, vol. 41 No. 6, pp 2381, (1970).
55. J.C. Blair, P.B. Ghate y C.T. Haywood, Appl.Phys. Lett., vol. 17, No. 7, pp 281, (1970).
56. B.N. Agarwala, M.J. Attardo y A.P. Ingraham, J.Appl. Phys., vol. 41, No. 10, pp 3954, (1970).
57. J.C. Pieri, J. Bagnol, E. Berger y R. Jouty, J.Mat. Sci., 6, pp 1192, (1971).
58. F.M. D'Heurle, Proc.IEEE, vol. 59, No. 10, pp 1439,

(1971).

59. F.M. D'Heurle y A. Gangulee, AIME Symposium on Grain Boundary Diffusion, Detroit, Oct. 1971 (Plenum Press).
60. F.M. D'Heurle, N.G. Ainslie, A. Gangulee y M.C. Shine, J.Vac.Sci. and Tech., Vol. 9, No. 1, pp 289, (1971).
61. F.M. D'Heurle, Metall.Trans.,vol. 2, pp 683, (1971).
62. B.N. Agarwala, B. Patnaik y R. Schnitzel, J.Appl. Phys., vol. 43, No. 4, pp 1487, (1972).
63. J.K. Howard y R.F. Ross, Appl.Phys.Lett., vol. 18, No. 8, pp 344, (1971).
64. A.J. Gonzalez y E. Philofsky, Proc.IEEE, vol. 59, No. 10, pp 1429, (1971).
65. E. Hall, E. Philofsky y A. Gonzalez, Tech.Report. Motorola, Inc. Phoenix, Arizona (1971).
66. M.C. Shine y F.M. D'Heurle, IBM J.Res.Develop, pp 378, (Sept. 1971).
67. S. Madder y S. Herd, Thin Solid Films, 10, pp 3[illegible], (1972).
68. S.J. Horowitz e I.A. Blech, Mater Sci.Eng., 10, pp 169, (1972).
69. A. Gangulee y F.M. D'Heurle, Appl Phys.Lett., vol. 19, No. 3, pp 76, (1971).
70. G.J. van Gurp, Appl.Phys.Lett., [illegible]9, No. 11, [illegible] 476, (1971).
71. G.S. Prokop y R.R. Joseph, J.Appl Phys., vol. 43, No. 6, pp 2595, (1972).
72. R.E. Hummel y H. Breitling, Atomic Transport in Solids, Ed. A. Lodding and T. Lagerwall, Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, [illegible] 12[illegible], (1971).
73. M.J. Attardo, R. Rutledge y R.C. [illegible]ack, J.Appl.Phys., vol. 42, No. 11, pp 4343, (1971).
74. E. Berger et al., C.R. Acad.Sc.Paris, t. 277, SC, pp 1307, (1973).
75. A. Bobbio y O. Saracco, Thin Solid Films, 17, pp S

13, (1973).
76. A. Learn, J.Appl.Phys., vol. 44, No. 3, pp 1251, (1973).
77. J.K. Howard, J.Appl.Phys., vol. 44, No. 5, pp 1997, (1973).
78. J.K. Howard y R.F. Ross, Thin Solid Films, 14, pp 119, (1972).
79. J. Weise, Thin Solid Films, 13, pp 169, (1972).
80. L. Braun, Microelectr. & Reliabil., vol. 13, pp 215, (1974), Pergamon Press.
81. K. Kemmochi y K. Hirano, Thin Solid Films, 25, pp 353, (1975).
82. S.P. Sim, Proc. NATO ASI on Non destructive Analysis in Semicond. & Devices, Frascati, (1978).
83. K.V. Reddy, F. Bénière, D. Kostopoulos y J. LeTraon, J.Appl.Phys, vol. 50, No. 4, (1979).
84. W. Kleinn, Z.Metallkde., vol. 79, No. 9, pp 615, (1981).
85. A. Mogro-Campero, J.Appl.Phys., vol. 53, No. 2, pp 1224, (1982).
86. P.S. Ho, J.Appl.Phys., vol. 49, No. 5, pp 2735, (1978).
87. J.R. Lloyd y S. Nakahara, Thin Solid Films, 83, 2 pp 208, (1981).
88. C. Kittel, "Introduction to Solid-State Physics", 5th. Edition, John Wiley & Sons, N.York, (1976).
89. D. Pines, Solid-State Physics, Advances in Research and Appl., vol. 1, Academic Press, (1955).
90. G.M. von Staszewski y N.E. Walsöe de Reca, Comunicación Científica, No. 85, CITEFA, (1974).
91. J.I. Franco, Informe Interno, CITEFA, (1976).
92. C. Leymonie, "Les traceurs radioactifs en Métallurgie Physique", Dunod, Paris, (1960).
93. E. Cavanagh, J.I. Franco y N.E. Walsöe de Reca, Jan. J.Appl.Phys.,vol. 15, No. 9, pp1603, (1976).
94. E. Cavanagh, J.I. Franco y N.E. Walsöe de Reca, Jan.

J.Appl.Phys.,vol. 15, No.10, pp 1877, (1976).

95. A. Goldsmith y col., eds. Handbook of Thermophysical Proper. of Solid Mat., vol 1, Macmillan Co. New York, (1961).

96. S. Fujikawa y K. Hirano, Diff.Data, No. 1, pp 12 (1971).

96bis. R.L. Fogel'son y N.N. Trofimva, Diff.Data, vol. 21, pp 28, (1980).

97. M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys". 2nd. Edition, McGraw-Hill Book Co., N.York, (1958).

98. A.M. Bado y C. Gerosi, Comunicación Científica, CITEFA, No. 50, (1976).

99. J. McCaldin y H. Sankur, Appl.Phys.Lett.,vol. 20, No. 4, pp 171, (1972).

100. G.M. von Staszewski y N.F. Walsöe de Reca, Solid-State Electr., vol. 23, pp481, (1980).

101. C.M. Libanatti y N.F. Walsöe de Reca, Mem.Sci.Rev. Metall., LIV (3), pp 169, (1962).

102. I. Blech et al., Handbook of Thin Film Technology, L. Maissel y R. Glang, Eds., McGraw-Hill Book Co. USA, (1970).

103. G. Seibel, These de Doctorat, Université de Paris, (1963).

104. P.K. Warme, Curve Fitter, Interactive Microware, Inc. (1980).

105. B.I. Boltaks, "Diffusion in Semiconductors", Academic Press, N. York, (1963).

106. T.S. Lundy y J.F. Murdock, J.Appl.Phys. vol pp 1671, (1962).

7.AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi sincero reconocimiento a la Dra. N.E. WALSÖE de RECA por su permanente estímulo y por brindarme su valiosa experiencia en el tema a lo largo de todo el trabajo de tesis y a todos los miembros del PRINSO (Programa de Investigaciones en Sólidos del CONICET) quienes me han apoyado siempre con su buena voluntad, amistad y conocimientos.

Quisiera agradecer en particular:

- al Dr. Rodolfo ACUÑA de la Empresa Aluar por la bibliografía que me suministró sobre este tema de trabajo y por su aceptación para formar parte del Jurado de esta Tesis,

- al Dr. Eduardo CASELLI de FACN (UBA) quien como Consejero de Estudios me ha brindado siempre su apoyo y adecuados consejos,

- al Sr. Juan Isidro FRANCO por su ayuda en el método de deposición de Al^{26} y por sus comentarios sobre este trabajo,

- al Dr. F.N. REYNOLD del Post Office Research Cent. (U.K.) por su valiosa discusión de este tema en sus comienzos.,

- al Dr. N.D. STOJADINOVIC por haber seleccionado y discutido parte de los resultados que aquí se exponen para el trabajo de revisión internacional sobre Electromigración en el Journal Microelectron. & Reliat.,

- al Sr. Tco. Cosme FREZZOTTI por su ayuda en el diseño y la construcción de dispositivos electromecánicos empleados en esta Tesis,

- a la Srta. Tca. Graciela PAOLA por su colaboración en el laboratorio fotográfico,

- al Sr. Tco. Raúl D'ELIA por los dibujos técnicos,

- al Sr. Florentino M. FERNANDEZ por su asistencia en la compilación de esta Tesis,

- a la CNEA que me facilitó el microscopio electrónico de barrido Philips 500 y de la microsonda electrónica de Castaing,

- al CONICET por el empleo del microscopio electrónico de barrido Jeol 35,

y para finalizar quiero expresar quiero expresar mi agradecimiento a CITEFA donde desarrollo mis tareas de investigación desde octubre de 1972.

8. INDICE

1. INTRODUCCION.....1

2. TRATAMIENTO TEORICO.....15
2.1. Movimiento de los electrones en un metal.....16
2.2. Cálculo de la transferencia de momento a un defecto de la red.....23
2.3. Fuerza actuante sobre un defecto debido a la interacción con los electrones.....30
2.4. Cálculo del flujo iónico provocado por la fuerza actuante.....37
2.4.1. Variación de la fuerza F con la posición.....37
2.4.2. Cálculo de la velocidad media de los iones bajo la acción de una fuerza constante.....37
2.4.3. Cálculo del flujo de átomos provocado por una fuerza sinusoidal.....42

3. PARTE EXPERIMENTAL.....46
3.1. Preparación de las muestras.....47
3.1.1. Muestras para su observación por MEB.....47
3.1.2. Muestras para el seguimiento de trazadores radiactivos por el método autorradiográfico.....55
3.2. Técnica de autorradiografía.....59

4. RESULTADOS Y DISCUSION.....62
4.1. Experiencias de electromigración.....63
4.2. Reacciones en la soldadura Au-Al.....69
4.3. Observaciones por MEB.....72
4.4. Medición del TMR - Curva(TMR)=f(T^{-1}).....77
Energía de activación del proceso
4.5. Dopado de conductores de aluminio con Ni^{63} (autorradiografías).....82
4.6. Dopado de conductores de aluminio con Al^{26} (autorradiografías).....84
4.7. Obtención de curvas de concentración en función de distancia de migración por medio de microdensitometría.....91
4.8. Resultados obtenidos de las curvas microdensitométricas.....95

5. CONCLUSIONES.....101

APENDICE A - Efecto Kirkendall.....106

APENDICE B - Microdensitómetro Joyce-Loebl.....109

APENDICE C - Modelo de TAI (31) para la.....110
difusión por borde de grano

APENDICE D - Modelo de Boltaks para la
difusión forzada desde una
fuente constante en un cuerpo
semi-infinito (105).....114

6. BIBLIOGRAFIA.....116

7. AGRADECIMIENTOS.....122

8. INDICE.....124