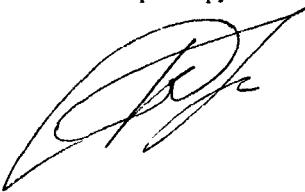


На правах рукописи



ПРИБЫТКОВ Дмитрий Михайлович

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ  
ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ МЕДЬ-ТИТАН

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Воронеж – 2005

**Работа выполнена в Воронежском государственном университете**

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор Ховив Александр Михайлович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук Кецко Валерий Александрович  
кандидат химических наук,  
доцент Шапошник Алексей Владимирович

**Ведущая организация:** Воронежский государственный технический  
университет

Защита состоится 29 ноября 2005 года в 15 часов 00 минут на заседании  
Диссертационного совета Д 212 038.19 в Воронежском государственном университете по адресу: 394006 Воронеж, Университетская пл., д. 1. ауд. \_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан «25 октября 2005 года.

Ученый секретарь Диссертационного совета

Крысин М Ю.

2007-4

2381137

51 62

3

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** темы диссертационной работы определяется тем, что композитные материалы, в том числе и тонкопленочные вызывают значительный интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения современной планарной технологии. Использование тонких пленок в качестве объекта исследований оправдано тем, что сравнительно небольшие вариации состава могут приводить к существенному изменению их физических и химических свойств. То есть реализуется возможность целенаправленного варьирования свойств в нужном направлении.

В последнее время процесс оксидирования полупроводников и металлов изучается достаточно интенсивно ввиду огромной актуальности применения этих оксидов. Тем не менее, до сих пор остается ряд невыясненных вопросов. Не всегда ясно, каков механизм реального процесса и какой поток частиц определяет формирование оксида. Область применения оксидов металлов и оксидов полупроводников в настоящее время – это микро- и наноэлектроника, т.е. оксиды и исходные объекты находятся в виде тонкой пленки.

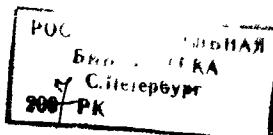
Особенность тонкопленочного состояния практически во всех известных случаях коренным образом изменяет характеристики процесса, вплоть до возникновения соединений в системе металл-кислород, которые, как правило, не образуются при оксидировании массивных материалов. Именно изучение тонких металлических слоев на сегодняшний день наиболее актуальная задача: во-первых, именно тонкие слои являются основой любой современной технологии в производстве интегральных схем; во-вторых, в случае тонких металлических пленок, напыленных на кремний магнетронным методом, удается получить материал с достаточной степенью чистоты; и наконец, снимаются все вопросы, связанные с качеством поверхности образца.

Таким образом, тема диссертационной работы характеризуется высокой степенью актуальности.

**Цель работы:** выявление основных закономерностей формирования оксидных слоев на поверхности тонких пленок сплавов медь-титан в условиях термического, фотонного и лазерного воздействия. Построение основ физико-химической модели, описывающих механизм исследуемых процессов.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- разработка методики магнетронного нанесения тонких слоев титана и сплавов медь-титан, с использованием составной мишени, на подложку из монокристаллического кремния;
- исследование кинетики формирования оксидных слоев на поверхности тонких пленок медь-титан при различном содержании компонентов, как в термическом режиме, так и при воздействии широкополосного фотонного излучения в условиях пониженного давления кислорода;
- изучение фазового состава получаемых оксидных пленок и механизмов их формирования;



- исследование процессов лазерно-термического формирования оксидных слоев на тонких пленках титана и изучение механизма лазерного воздействия среднего ИК-излучения на параметры роста пленки.

**Научная новизна** заключается в том, что впервые исследован процесс формирования оксидных слоев на поверхности поликристаллических пленок состава медь-титан на подложках из монокристаллического кремния как в условиях термооксидирования, так и при широкополосном фотонном воздействии при пониженном давлении кислорода. Установлен механизм низкотемпературного формирования тонкопленочного оксида титана за счет твердофазного взаимодействия металлического титана с оксидами меди. Впервые установлен сложный характер лазерного воздействия среднего ИК-диапазона, заключающейся в смене знака воздействия: ускоряющее на тормозящее, при достижении толщины оксида 40–50 нм.

**Практическая значимость полученных в работе результатов** определяется тем, что тонкие пленки оксидов меди и титана – одни из основных конструкционных материалов, использующихся в качестве защитных и полуизолирующих слоев в различных областях современной технологии.

Особый интерес могут представлять оксидные соединения сплавов медь-титан, поскольку возможно формирование на поверхности пленки оксида титана, обладающего высокой коррозионной стойкостью, в то время как сама пленка за счет примеси меди может обладать высокой проводимостью.

**Достоверность результатов работы** подтверждается применением в работе современных методов исследования, надежной статистической обработкой результатов экспериментов, многократным повторением экспериментов и высокой степенью воспроизводимостью данных. А также совпадением, в частных случаях, полученных результатов с ранее известными из литературы.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

- методика магнетронного напыления с использованием высокоенергетических ионов аргона позволяет с использованием составной мишени получать поликристаллические пленки титана и сплавов титан-медь, заданного состава, характеризующиеся высокой степенью однородности;
- механизм формирования оксидных слоев на поверхности пленок состава медь-титан, заключающейся в твердофазном взаимодействии титана с оксидами меди, что приводит к формированию тонкопленочного оксида титана, который образуется при значительно более низких температурах по сравнению с температурой оксидирования чистого титана. При этом на поверхности медно-титановой пленки формируется слой, состоящий в основном из фазы  $TiO_2$  структуры рутила, характеризующийся высокой коррозионной стойкостью;
- механизм воздействия широкополосного оптического излучения на процесс оксидирования пленок системы медь-титан при пониженном давлении кислорода, основанный на явлении десорбции кислорода под действием оптического излучения и изменением количественного соотношения реагирующих частиц. Результатом воздействия яв-

ляется заметное снижение толщины оксидного слоя на поверхности пленки, который в описанных условиях достигает толщины не более 150 нм, вне зависимости от продолжительности и температуры процесса;

установлен сложный характер влияния лазерного излучения среднего ИК-диапазона на оксидирование тонких пленок титана, проявляющийся в смене знака воздействия: ускоряющее на тормозящее, при достижении толщины оксида 40–50 нм. При этом показана возможность модифицировать состав оксидного слоя, который при лазерном воздействием как основную фазу содержит монооксид титана ( $TiO$ ), в отличии от слоев оксидов, выращенных термическим способом, содержащих как основную фазу  $TiO_2$ .

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и доложены на I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2002» (Воронеж, 2002 г.); X Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-2002) (Москва, 2002 г.), XIII Рос. студ. науч. конф., посвященной 90-летию со дня рождения проф. А.А. Тагер (Екатеринбург 2003 г.); II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2004» (Воронеж, 2004 г.); XI Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-2004) (Москва, 2004 г.); VI Международная конференция «Рост монокристаллов и тепломассоперенос» (Обнинск, 2005 г.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 13 публикациях, в том числе 6 статей опубликовано в рецензируемых научных журналах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 89 наименований. Работа изложена на 84 страницах основного текста, иллюстрирована 19 рисунками и содержит 13 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен анализ известных литературных данных по проблеме представляемой диссертации. Особое внимание уделено рассмотрению модельных представлений о процессе оксидирования меди, титана и кремния, а также анализу некоторых существующих экспериментальных данных о кинетике окисления этих материалов.

Показано, что до настоящего времени наиболее изученными являются модельные представления о процессе оксидирования кремния. Это связано в большей степени с его широким применением в микроэлектронике. Кремний является полупроводником, однако при высоких температурах (при которых происходит его окисление) полупроводниковые свойства кремния не оказывают существенного воздействия на перенос заряда. С этой точки зрения модельные представления о процессе оксидирования кремния можно прилагать для описания процессов окисления металлов.

Одним из основных модельных представлений о процессе оксидирования поверхности твердых тел, в результате которых формируется гетероструктура

типа твердое тело – оксидная пленка, является транспортное. Но относительно недавно стали использовать представления о самоорганизации переходных слоев при росте кристаллов, а также в случае образования новых фаз на поверхности твердых тел. Суть данных теоретических разработок сводится к следующему: на межфазной границе образуется некоторый переходный слой вещества (как правило, сильно разупорядоченный), который по достижении состояния насыщения необходимыми компонентами самоорганизуется, то есть приобретает структуру одной из граничащих фаз. Процесс этот имеет ступенчатый характер, поэтому рост кристалла и подобные явления осуществляются послойно.

**Вторая глава** диссертационной работы посвящена описанию основных экспериментальных методик, использованных в работе.

В качестве метода получения тонких пленок, исследованных в работе, выбрали магнетронное напыление. Этот способ позволяет: во-первых, достаточно просто варьировать состав образцов за счет изменения соотношения площадей распыляемых материалов в композиционной мишени; во-вторых, пленки оказываются достаточно однородными уже после их синтеза за счет смешивания потоков частиц металлов в плазменном разряде. Поэтому, как правило, нет необходимости в длительном гомогенизирующем отжиге.

Напыление исследуемых пленок производили на модифицированной установке УВН-1 при следующих условиях:

для пленок Cu-Ti;

$I_p = 0.5 \text{ A}$  – сила тока;

$U_p = 450 \text{ В}$  – напряжение;

$P_{Ar} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$  – давление аргона в установке;

$\tau = 26 \text{ мин}$  – время напыления;

$V = 0.5 - 0.8 \text{ нм/сек.}$

для пленок Ti:

$I_p = 0.7 \text{ A}$  – сила тока;

$U_p = 550 \text{ В}$  – напряжение;

$P_{Ar} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$  – давление аргона в установке;

$\tau = 36 \text{ мин}$  – время напыления;

$V = 0.5 \text{ нм/сек.}$

После напыления все образцы имели зеркальную поверхность.

Состав каждого получаемого образца контролировался микрозондовым рентген-электронным анализом, обеспечивающим погрешность измерений не хуже 0.05 ат. %.

Поскольку в качестве подложки для формирования пленок выбраны пластины монокристаллического кремния, обладающие высокосовершенной поверхностью, то в качестве одного из методов изучения свойств тонких пленок оказалось возможным применить лазерную эллипсометрию. Как известно, эллипсометрия – единственный способ изучения оптических свойств, который позволяет достичь точности измерений на уровне 0.5 – 1 %, при среднестатистической погрешности не хуже 2 – 2.5 %. Для повышения корректности экспериментальных данных была разработана оптимизационная процедура решения обратной эллипсометрической задачи на основе комплексного метода Бокса. Целевая функция G имеет вид:

$$G = \sum_{\beta=1}^{\infty} [(\psi_e - \psi_i)^2 + (\Delta_e - \Delta_i)^2] = f(n_z, k_z; z = 0, 1, 2),$$

где  $\psi_e$  и  $\Delta_e$  - экспериментальные значения эллипсометрических углов;

$\psi_i$  и  $\Delta_i$  - расчетные (модельные) значения, наиболее близкие к координатам  $\psi_e$  и  $\Delta_e$ . Применение данного способа изучения оптических свойств тонких пленок, а впоследствии и измерение толщины и параметров оксидных слоев, сформированных на их поверхности, позволило существенно увеличить корректность обработки данных эллипсометрического эксперимента.

Для изучения кристаллической структуры тонких пленок и оксидных пленок на их поверхности использовали рентгенофазовый анализ с помощью автоматического дифрактометра ДРОН-4М. Толщину напыленных пленок определяли по ступенькам и сколам с помощью оптического микропроинтерферометра МИИ-4. Количественный состав пленок Cu-Ti определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализа на микроскопе CamScan S4, с абсолютной погрешностью 0,3 %.

В третьей главе диссертации приведены данные об исследовании свойств тонких пленок медь-титан на монокристаллическом кремнии. На первом этапе получали пленки Cu-Ti (45 ат.% Cu) для изучения кинетики окисления данной системы при атмосферном давлении в потоке кислорода при температурах 300, 400 и 450 °C.

Отмечено (рис. 1), что при температурах 300 и 400 °C скорость оксидирования очень аденская и основной рост оксидной пленки наблюдался в течении первых пяти минут оксидирования, а затем значительного роста оксидной пленки не наблюдается, что свидетельствует о том, что растущая оксидная пленка пассивирует процесс оксидирования при температурах 300 и 400 °C.

При температуре 450 °C интенсивный процесс оксидирования наблюдается в течении сорока минут вплоть до полного отслаивания пленки. Что говорит о резкой увеличении скорости процесса оксидирования по сравнению с температурами 300 и 400 °C. На окисленном при 300 °C образце обнаружено несколько фаз: TiO<sub>2</sub> (рутин), Cu<sub>2</sub>O и CuO, с преобладанием рутината. На окисленном при 400 °C образце обнаружено несколько фаз: TiO<sub>2</sub> (рутин), Cu<sub>2</sub>O и CuO, без явного преобладания какой-либо фазы. На окисленном при 450 °C образце обнаружено несколько фаз: TiO<sub>2</sub> (рутин), Cu<sub>2</sub>O и CuO, с преобладанием Cu<sub>2</sub>O. Рассчитаны скорость массопереноса и время самоорганизации элементарного слоя, а также определены эффективные энергии активации отдельных стадий процесса оксидирования (таблица 1).

Таблица 1. Средняя скорость переноса реагентов через оксидную пленку ( $v_c$ , нм/с), время самоорганизации переходного слоя ( $\tau_t$ , с), ЭЭА (кДж/моль) для оксидирования системы титан-медь в кислороде при атмосферном давлении

T, °C	V <sub>c</sub>	τ <sub>t</sub>
300	0,018	468,966
400	0,068	139,344
450	1,567	0,793
ЭЭА	91	23

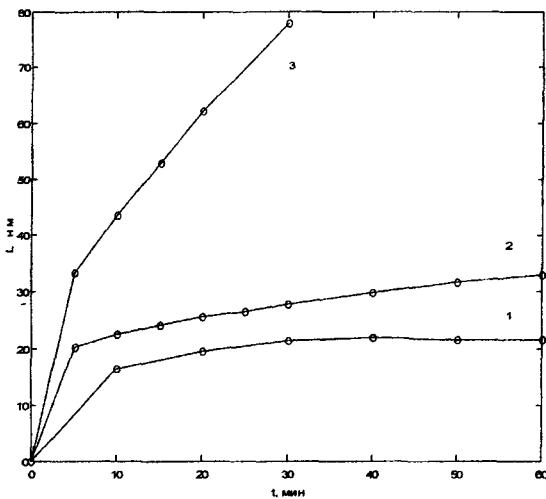


Рис. 1 Кинетические кривые оксидирования пленок системы медь-титан состава 45 ат.% меди 1-573 К, 2- 623 К, 3-673 К.

Таким образом, были получены пленки Cu-Ti различного состава на моноцисталическом кремнии. Изучена кинетика их оксидирования в достаточно широком температурном интервале, исследован состав, полученный после оксидирования пленок. Показано, что при термооксидировании пленок Cu-Ti оксиды титана образуются при низких температурах, при которых окисление титана практически невозможно. Следовательно, механизм формирования этих оксидов обусловлен твердофазным взаимодействием титана с оксидами меди, возможность которого подтверждается термодинамическими расчетами.

На следующем этапе было продолжено изучение процесса оксидирования системы Cu-Ti, но в более широком диапазоне температур и состава.

В настоящей работе были получены и изучены пленки следующего состава: 19,21 ат. % Cu – 80,79 ат. % Ti; 21,61 ат. % Cu – 78,39 ат. % Ti; 29,46 ат. % Cu – 70,54 ат. % Ti; 63,95 ат. % Cu – 36,05 ат. % Ti; 78,98 ат. % Cu – 20,02 ат. % Ti. Данные по кинетике приведены для состава 21,61 ат. % Cu – 78,39 ат. % Ti.

Оксидирование тонких пленок титан–медь проводили в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в кислороде при атмосферном давлении. Температурно-временные интервалы выбирали таким образом, чтобы пленки имели интерференционную окраску, которые составили 150–400 °С, 5–60 мин., соответственно.

Перед проведением окисления измеряли эллипсометрические параметры  $\psi$  и  $\Delta$  каждого образца на трех углах падения с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М.

Затем образец окисляли и проводили аналогичные трехугловые измерения  $\psi$  и  $\Delta$ , после чего образец опять подвергали окислению, таким образом, в работе была использована методика доокисления. Определение оптических параметров исходных образцов необходимо для расчета толщины пленок после окисления и контроля качества поверхности напыленных пленок. Коэффициенты преломления ( $n$ ), коэффициенты экстинкции ( $k$ ) подложки и пленок, а также толщины этих пленок определялись решением обратной задачи эллипсометрии.

На рис.2 представлены кинетические кривые окисления пленок Cu-Ti. При температурах 150 – 350 °C отмечена очень маленькая скорость оксидирования, основной рост оксидной пленки наблюдается в течении первых пяти минут, а затем рост пленки практически прекращается. При температуре 400 °C интенсивный процесс оксидирования наблюдается в течении шестидесяти минут.

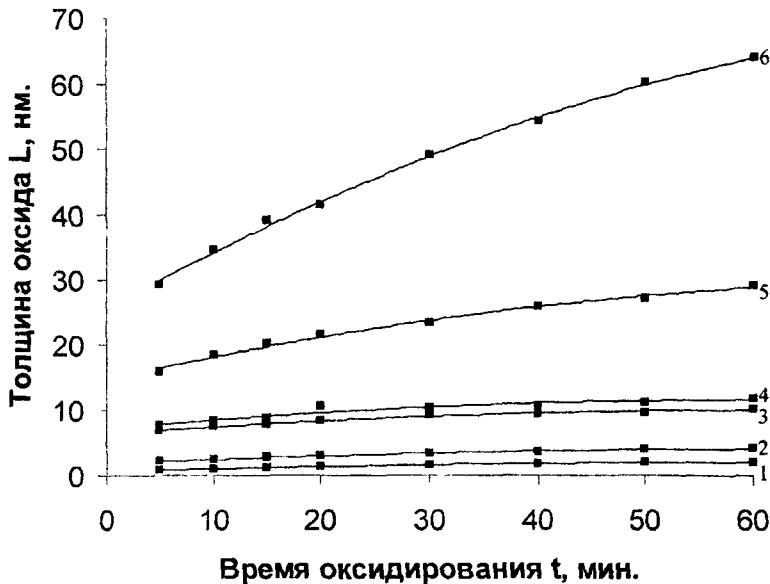


Рис.2. Кинетические кривые оксидирования пленки Cu-Ti/Si, состава 21 61 ат. % Cu, при различных температурах: 1 – 423 K, 2 – 473 K, 3 – 523 K, 4 – 573 K, 5 – 623 K, 6 – 673 K.

Для описания процесса оксидирования была использована линейно-параболическая модель, учитывающая возможность самоорганизации переходных слоев. Основные кинетические параметры рассчитывали по зависимости:

$$L^2 + 2V_e t, L = 2V_e L_0 t,$$

где  $L$  – толщина оксидной пленки, нм.

$t$  – время оксидирования, мин.

$L_0$  – толщина “элементарного” слоя, подвергающегося самоорганизации, нм.

$V_e$  - скорость переноса реагентов через оксидную пленку, нм/мин  
 $\tau_r$  - время самоорганизации переходного слоя, мин.

Результаты расчета представлены в таблице 2, рассчитана также эффективная энергия активации (ЭЭА, кДж/моль).

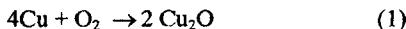
Таблица 2. Кинетические параметры оксидирования пленки состава 21,61 ат. % Cu – 78,39 ат. % Ti: средняя скорость переноса реагентов через оксидную пленку ( $V_e$ ), время самоорганизации переходного слоя ( $\tau_r$ ), эффективная энергия активации (ЭЭА).

T, °C	$V_e$ , нм/с	$\tau_r$ , с
150	0.027	9.864
200	0.084	10.710
250	0.320	10.360
300	0.433	8.772
350	3.653	1.995
400	23.130	0.453
ЭЭА, кДж/моль	60	14

На рисунках 3 – 5 электронные фотографии поверхности и поперечного скола. По данным РФА пленки содержат оксиды титана:  $\beta$ - $TiO$ ,  $Ti_5O_9$ ,  $Ti_2O_3$ . Известно, что при температурах до 400° С титан практически не окисляется, а данные результаты получены в интервале температур 150 – 400° С.

При этом оксиды меди, которые должны образовываться в указанных условиях, мы не обнаружили. Следовательно, нам удалось получить пленку меди, покрытую тонким слоем оксида титана, пассивирующим процесс оксидирования, то есть повысить коррозионную стойкость меди и, по всей видимости, сохранить проводящие свойства меди, что может оказаться весьма полезным для создания металлоразводки на основе гетероструктур Cu-Ti.

В работе предложен следующий механизм окисления пленок Cu-Ti:



где  $\Delta H^0_{298}(TiO_2) = 943,9$  кДж/моль;  $\Delta H^0_{298}(Cu_2O) = -167,36$  кДж/моль;  
 $\Delta H^0_{298}(CuO) = -165,3$  кДж/моль.

Из расчета следует, что  $\Delta H^0_{298}$ (реакции 3) соответствует -609,18 кДж/моль, а  $\Delta H^0_{298}$ (реакции 4) соответствует -613,13 кДж/моль.

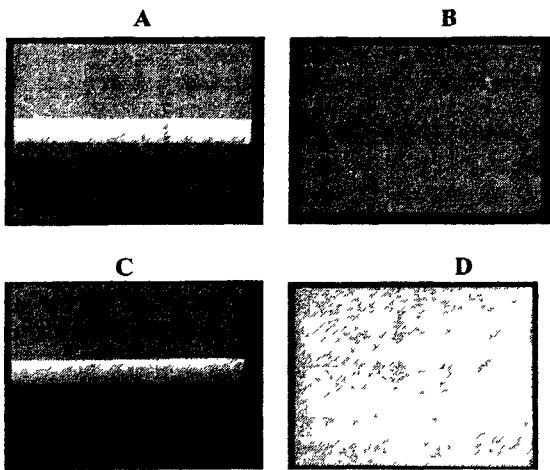


Рис. 3. Электронные фотографии поперечного скола и поверхности пленки состава 19,21 ат. % Cu – 80,79 ат. % Ti до окисления (A и B) и после (C и D). Масштаб: для скола – 1 см = 1 мкм; для поверхности – 1 см = 2 мкм.

Таким образом, образующиеся сначала оксиды меди отдают свой кислород титану, благодаря чему становится возможным окисление титана при более низкой температуре, чем если бы окислялся чистый титан (процесс оксидирования пленок медь-титан при температуре 150 – 400 °С).

Результаты растровой электронной микроскопии приведены на рис. 3-5. При малом содержании меди пленки однородны до и после окисления, при большом – пленки до окисления двухслойные, а после окисления граница между ними становится диффузной.

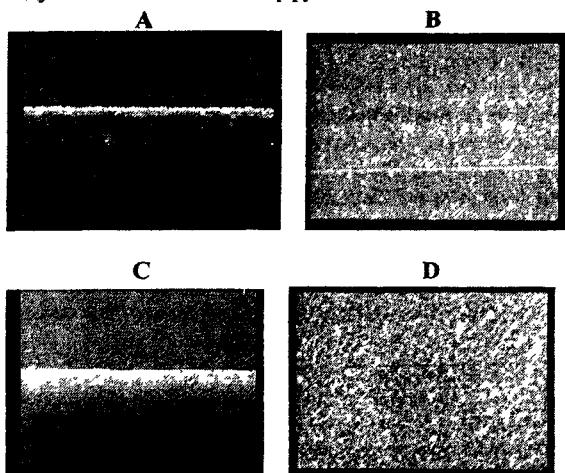


Рис. 4. Электронные фотографии поперечного скола и поверхности пленки состава 63,95 ат. % Cu – 36,05 ат. % Ti до окисления (A и B) и после (C и D). Масштаб: для скола – 1 см = 1 мкм; для поверхности – 1 см = 2 мкм.

На поверхности появляются вкрапления новой фазы, скорее всего это и есть  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  (рис. 3). Образование ингреметаллидов  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  и  $\text{CuTi}_2$  позволяет надеяться на возможность их применения в микроэлектронике в качестве материала для металлической разводки, сочетающего в себе высокую коррозионную стойкость с хорошей электропроводностью. Несмотря на то, что  $\text{TiO}_2$  нами не был обнаружен, мы все-таки позволили себе предположить именно такую рабочую схему протекания окисления, исходя из того, что фазу  $\text{Ti}_2\text{O}_5$  можно, с нашей точки зрения, рассматривать как в значительной степени нестехиометрический  $\text{TiO}_2$ .



Рис. 5. Электронные фотографии поперечного скола (А) и поверхности (В) пленки состава 29,46 ат. % Cu – 70,54 ат. % Ti после оксидирования. Масштаб: для скола – 1 см = 1 мкм; для поверхности – 1 см = 2 мкм.

Далее провели окисление пленок медь-титан (состава 18 ат. % Cu, 27 ат. % Си и 34 ат. % Cu) как в режиме фотонного нагрева при низком давлении кислорода, так и при атмосферном давлении в потоке кислорода. Оксидирование проводили при пониженном давлении кислорода и фотонном нагреве подложек в вакуумной камере установки для фотонного отжига. Во время фотонного отжига пленки располагались двумя способами: "лицом" к источнику излучения – оксидирование происходит под влиянием фотонного излучения, "тылом" к источнику излучения – оксидирование происходит без влияния фотонного излучения. После обработки эллипсометрических данных эксперимента были получены кинетические кривые оксидирования тонкопленочной системы Cu-Ti/Si для составов 18 ат. % Cu, 27 ат. % Cu и 34 ат. % Cu при пониженном давлении кислорода и температуре 400 °C (рис. 6 – 10). На рис. 6 и 7 видно, что скорость оксидирования всех трех составов маленькая. Основной рост оксидной пленки наблюдается в течении первых десяти минут оксидирования, а затем значительного роста оксидной пленки не наблюдается, что свидетельствует о том, что растущая оксидная пленка пассивирует процесс оксидирования при данной температуре. Это справедливо как для пленок обращенных лицевой стороной к лампам, так и для обращенных тыловой стороной к лампам. На рис. 8 – 10 хорошо заметно влияние фотонного излучения ламп накаливания. Толщина оксидного слоя на пленках, обращенных лицевой стороной к лампам, значительно меньше чем на пленках, обращенных тыловой стороной к лампам. Все это свидетельство того, что фотонное излучение резко тормозит процесс оксидирования пленок. В работе предложен механизм, объясняющий замедление окисления титана. Суть его заключается в том, что фотонное излучение смещает равновесие: адсорбция кислорода ⇔ десорбция кислорода с поверхности пленки –

в сторону десорбции. В качестве альтернативы механизму ранее рассматривалась возможность замедления фотостимулированных процессов за счет образования малоактивных форм кислорода. Правда, возникновение подобных форм кислорода возможно только под действием УФ-излучения. Таким образом, наши результаты позволяют однозначно говорить о влиянии ИК-излучения только на десорбцию кислорода.

Для описания процесса оксилирования была также применена теория самоорганизации. Основными параметрами теории самоорганизации являются: средняя скорость переноса реагентов через оксидную пленку ( $V_e$ , нм/мин), время самоорганизации переходного слоя ( $\tau_r$ , мин), рассчитываемые из линейно-параболической зависимости:  $L^2 + 2V_e\tau_r L = 2V_e L_0 t$ .

Результаты расчетов параметров самоорганизации приведены в таблице 4 и 5 для пленок, обращенных лицевой и тыловой стороной к лампам, соответственно.

Таблица 4 Средняя скорость переноса реагентов через оксидную пленку ( $v_e$ , нм/с), время самоорганизации переходного слоя ( $\tau_r$ , с) для оксилирования тонкокомпонентной системы Cu-Ti/Si при пониженном давлении кислорода в условиях фотонного нагрева

Состав, ат. % Cu	Положение относительно ламп	Кинетические параметры оксилирования	
		$V_e$ , нм/сек	$\tau_r$ , сек
18	Лицевой стороной к лампам	0,1320	17,320
27		0,4265	6,328
34		0,9127	5,134

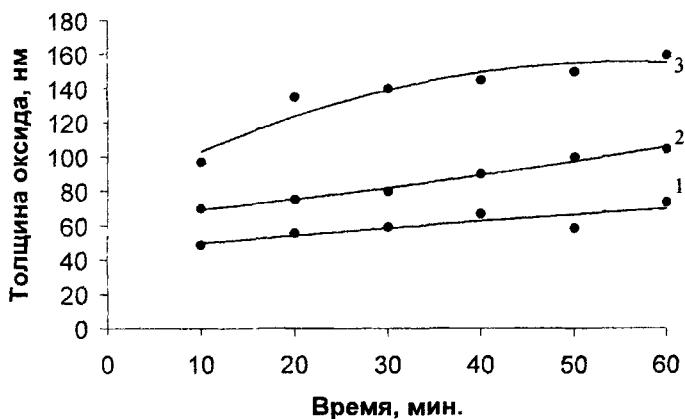


Рис. 6. Кинетические кривые оксилирования системы Cu-Ti/Si, полученная в условиях фотонного воздействия при пониженном давлении кислорода ( $T=400^\circ\text{C}$ ) и обращенная лицевой стороной к лампам: 1 – 18 ат. % Cu, 2 – 27 ат. % Cu, 3 – 34 ат. % Cu.

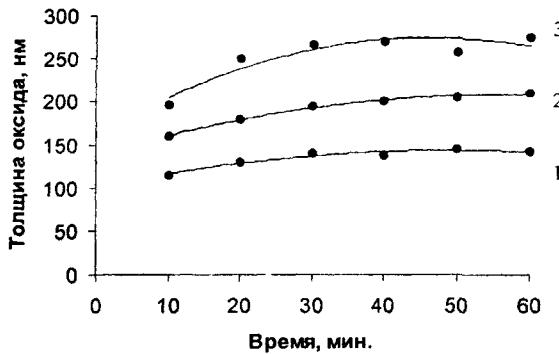


Рис. 7. Кинетические кривые оксидирования системы Cu-Ti/Si, полученная в условиях фотонного воздействия при пониженном давлении кислорода ( $T=400$   $^{\circ}$ C) и обращенная тыловой стороной к лампам: 1 – 18 ат.% Cu, 2 – 27 ат.% Cu, 3 – 34 ат.% Cu.

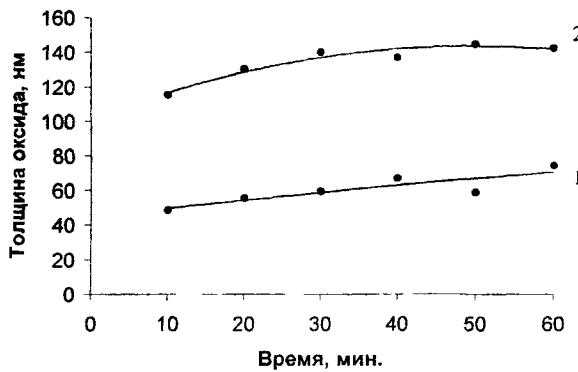


Рис. 8. Кинетические кривые оксидирования системы Cu-Ti/Si состава 18 ат. % Cu, полученная в условиях фотонного воздействия при пониженном давлении кислорода ( $T=400$   $^{\circ}$ C): 1 – лицевой стороной к лампам, 2 – тыловой стороной к лампам.

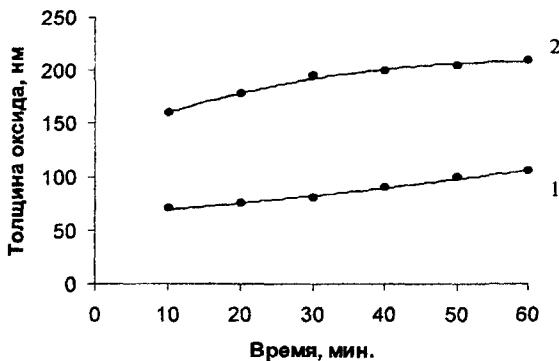


Рис. 9. Кинетические кривые оксидирования системы Cu-Ti/Si состава 27 ат. % Cu, полученная в условиях фотонного воздействия при пониженном давлении кислорода ( $T=400$   $^{\circ}$ C): 1 – лицевой стороной к лампам, 2 – тыловой стороной к лампам.

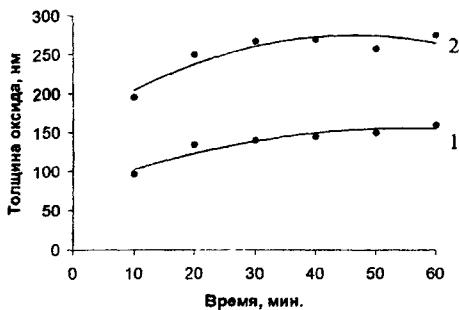


Рис. 10. Кинетические кривые оксидирования системы Cu-Ti/Si состава 34 ат. % Cu, полученная в условиях фотонного воздействия при пониженном давлении кислорода ( $T=400$   $^{\circ}$ C): 1 – лицевой стороной к лампам, 2 – тыловой стороной к лампам.

Таблица 5. Средняя скорость переноса реагентов через оксидную пленку ( $v_e$ , нм/с), время самоорганизации переходного слоя ( $\tau_r$ , с) для оксидирования тонкопленочной системы Cu-Ti при пониженном давлении кислорода в условиях фотонного нагрева

Состав, ат. % Cu	Положение относительно ламп	Кинетические параметры оксидирования	
		$V_e$ , нм/сек	$\tau_r$ , сек
18	Тыловой стороной к лампам	0,3648	15,930
		1,0720	7,167
		1,6440	6,337

Данные о результатах рентгенофазового анализа окисленных пленок Cu-Ti/Si сведены в таблицу 6.

Из таблицы 6 видно, что при данном режиме окисления пленок медь-титан на их поверхности происходит в основном рост оксидов титана, только лишь для составов 27 ат.% Cu и 34 ат % Cu при времени окисления 60 минут появляются оксиды меди, когда пластина обращена лицевой стороной к лампам.

Установлено, что медь и титан оказывают взаимное влияние на скорость окисления исследуемых пленок. Оксиды CuO и TiO<sub>2</sub> зафиксированы при температуре 400 °C, что значительно выше температуры окисления чистой меди и ниже температуры окисления чистого титана. Можно предположить, что при окислении пленок медь-титан имеют место твердофазные процессы взаимодействия титана с оксидами меди, описанные выше.

Таблица 6. Результаты рентгенофазового анализа окисленных пленок Cu-Ti при пониженном давлении кислорода.

Состав пленок, ат. % Cu	Время окисления, мин	Положение пленок относительно ламп	Преобладающая фаза	Следы фаз, присутствующих в образце
18	60	лицом	TiO, TiO <sub>2</sub>	Ti, Cu <sub>2</sub> O
		тылом	TiO <sub>2</sub>	Ti, TiO, CuO
27	60	лицом	CuO, TiO <sub>2</sub>	TiO
		тылом	TiO <sub>2</sub>	Ti, TiO, Cu <sub>2</sub> O
34	60	лицом	Ti, TiO <sub>2</sub> , CuO	Cu <sub>2</sub> O
		тылом	Ti, TiO, TiO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O, CuO

После обработки эллипсометрических данных по окисление пленок медь-титан (состава 18 ат. % Cu, 27 ат % Cu и 34 ат. % ) в печи резистивного нагрева при температуре 400 °C в кислороде при атмосферном давлении были получены кинетические кривые оксидирования системы Cu-Ti (рис. 11).

Отмечено, что скорость оксидирования маленькая, по сравнению со скоростью окисления чистой меди при данной температуре, основной рост оксидной пленки наблюдается в течении первых десяти минут оксидирования, а затем значительного роста оксидной пленки не наблюдается, что свидетельствует о том, что растущая оксидная пленка пассивирует процесс оксидирования при температуре 400 °C. Из рис. 11 видно, что для различных составов скорость оксидирования различна, но после окисления в течении 60 минут толщины оксидных слоев на пленках разного состава примерно одинаковы. Это результат того, что на данном временном этапе большая часть меди в пленках окислилась, провзаимодействовала с титаном, образовавшиеся продукты реакции пространственно разделяют медь, кислород и титан, создавая кинетическое торможение для протекающих твердофазных реакций, а оставшийся титан при данной температуре без меди практически не окисляется.

Для описания процесса оксидирования была применена теория самоорганизации, описанная выше. Основными параметрами теории самоорганизации являются: средняя скорость переноса реагентов через оксидную пленку ( $V_e$ , нм/мин), время самоорганизации переходного слоя ( $\tau_r$ , мин), рассчитываемые из линейно-параболической зависимости:  $L^2 + 2V_e \tau_r L = 2V_e L_0 t$ .

Таблица 7. Средняя скорость переноса реагентов через оксидную пленку ( $v_e$ , нм/с), время самоорганизации переходного слоя ( $\tau_r$ , с), для оксидирования системы медь-титан в атмосфере кислорода при  $400^\circ\text{C}$

Состав, ат. % Cu	Кинетические параметры оксидирования	
	$V_e$ , нм/сек	$\tau_r$ , сек
18	5.63	1.223
27	5.153	1.702
34	3.432	3.45

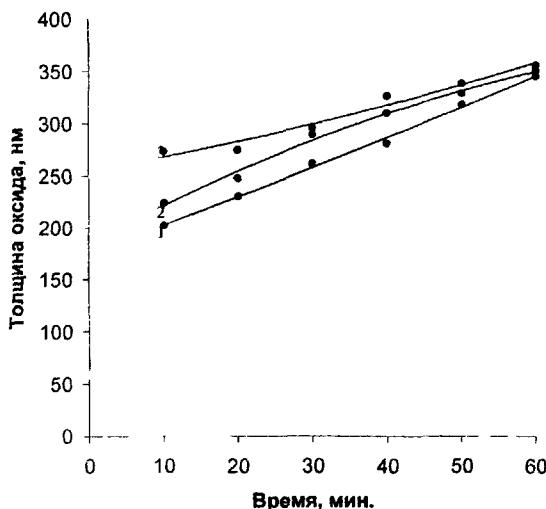


Рис. 11. Кинетические кривые оксидирования системы Сi-Тi, окисленной при  $400^\circ\text{C}$  в печи резистивного нагрева при атмосферном давлении в потоке кислорода: 1 – 18 ат.% Cu, 2 – 27 ат.% Cu, 3 – 34 ат.% Cu.

Методом рентгенофазового анализа было показано, что полученные в ходе напыления пленки состоят из меди и титана и не содержат интерметаллических соединений.

Данные о результатах рентгенофазового анализа окисленных пленок Сi-Ti/Si сведены в таблицу 8.

Из таблицы 8 видно, что при данном режиме окисления пленок медь-титан на их поверхности происходит в основном рост оксидов титана, только лишь

для составов 27 ат.% Cu и 34 ат.% Cu при времени окисления 60 минут появляются оксиды меди.

Установлено, что медь и титан оказывают взаимное влияние на скорость окисления исследуемых пленок. Оксиды CuO и TiO<sub>2</sub> зафиксированы при температуре 400 °C, что также значительно выше температуры окисления чистой меди и ниже температуры окисления чистого титана.

Таким образом, образующиеся сначала оксиды меди отдают свой кислород титану, а уже начиная со времени оксидирования 60 минут при температуре 400 °C для составов 27 ат.% Cu и 34 ат.% Cu, по-видимому, начинается собственно окисление Ti и параллельно окисляется Cu.

Можно предположить, что при окислении пленок медь-титан имеют место твердофазные процессы взаимодействия титана с оксидами меди, описанные выше.

Таблица 8. Результаты рентгенофазового анализа окисленных пленок Cu-Ti/Si при атмосферном давлении кислорода.

Состав пленок, ат.% Cu	Время оксидирования, мин	Преобладающая фаза	Следы фаз, присутствующих в образце
18	10	TiO, TiO <sub>2</sub>	Ti, Cu <sub>2</sub> O
	20	TiO, TiO <sub>2</sub>	Ti, Cu <sub>2</sub> O, CuO
	60	TiO, TiO <sub>2</sub>	Ti, Cu <sub>2</sub> O, CuO
27	10	TiO <sub>2</sub>	Ti, Cu <sub>2</sub> O, CuO
	20	TiO, TiO <sub>2</sub>	Ti, Cu <sub>2</sub> O, CuO
	60	CuO, TiO <sub>2</sub>	Ti, TiO
34	10	Ti	Cu <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub>
	40	TiO <sub>2</sub>	Ti, Cu <sub>2</sub> O, CuO, TiO
	50	TiO <sub>2</sub>	Ti, TiO, CuO
	60	CuO, TiO <sub>2</sub>	Ti, Cu <sub>2</sub> O, TiO

Обнаруженные оксиды меди, как преобладающая фаза, для составов 27 ат.% Cu и 34 ат % Cu при времени оксидирования 60 минут не противоречат нашему предположению о протекающем механизме реакции. В ходе твердофазных превращений образующийся оксидный слой пространственно разделяет титан и оксиды меди, что кинетически затормаживает процесс взаимодействия оксидов меди с титаном. Оксиды меди, не успевшие прореагировать с титаном, дают интенсивный рефлекс преобладающей фазы наравне с оксидами титана.

В конце второй главы подводится итог о том, что толщина оксида на пленках Cu-Ti, окисленных в кислороде при атмосферном давлении, больше толщины оксида на пленках Cu-Ti, окисленных при пониженном давлении кислорода, аналогичного состава. На пленках Cu-Ti, обращенных лицевой стороной к лампам, толщина оксида на порядок меньше чем у пленок аналогичного состава,

окисленных при атмосферном давлении. А у пленок Cu-Ti, обращенных тыловой стороной к лампам, толщина оксида отличается менее чем в два раза по сравнению с пленками аналогичного состава, окисленных при атмосферном давлении. Это можно объяснить фотостимулированной десорбцией кислорода с поверхности пленок, обращенных лицевой стороной к лампам. Для пленок Cu-Ti, обращенных тыловой стороной к лампам, сравнительно небольшая величина толщины оксида объясняется низким давлением кислорода по отношению к атмосферному давлению. Пленки Cu-Ti, обращенные тыловой стороной к лампам, исключают влияние на себя фотонного облучения ламп, то есть в этом случае мы имеем дело с термооксидированием при низком давлении кислорода. Полученные кинетические зависимости роста оксида для этих пленок представляют собой "растянутые" во времени кинетические зависимости роста оксида пленок, термооксидированных при атмосферном давлении.

Сравнивая основные кинетические параметры процесса оксидирования пленок, окисленных при атмосферном давлении и при низком давлении кислорода (табл. №№ 7 и 4, 5, соответственно), видно что с увеличением содержания меди для пленок, окисленных при атмосферном давлении, наблюдается уменьшение общей скорости окисления, а для пленок, окисленных при низком давлении кислорода, наоборот, увеличение общей скорости окисления. Объясняется это протеканием последовательно-параллельных реакций: 1 – взаимодействие меди с кислородом с образованием оксидов меди, 2 – взаимодействие оксидов меди с титаном с образованием оксидов титана, 3 – перенос реагентов к месту протекания реакции. При низком давлении кислорода лимитирующей стадией является взаимодействие меди с кислородом, поэтому с увеличением концентрации меди растет общая скорость реакции (табл. №№ 4 и 5). При атмосферном давлении кислорода первые два этапа реакции протекают очень быстро, и тем быстрее, чем больше содержание меди; лимитирующей стадией является перенос реагентов сквозь образовавшиеся продукты реакции к месту протекания реакции, то есть реакция кинетически затормаживается.

**Четвертая глава** диссертации посвящена описанию исследования процесса лазерно-термического оксидирования тонких пленок титана в атмосфере кислорода.

В результате обработки полученных эллипсометрических данных были построены три пары кинетических кривых, описывающих процесс оксидирования пленки титана при трех различных температурах в двух режимах (рис. 12 – 14).

Скорость оксидирования во всех случаях невелика и основной рост пленки наблюдается в течении первых десяти минут, что свидетельствует о пассивации поверхности титана при данной температуре. Это справедливо как для оксидирования в термическом, так и для оксидирования в лазерно-термическом режимах. Описание процесса оксидирования было проведено в соответствии с формально-кинетической моделью, учитывающей возможность самоорганизации слоев переменного состава.

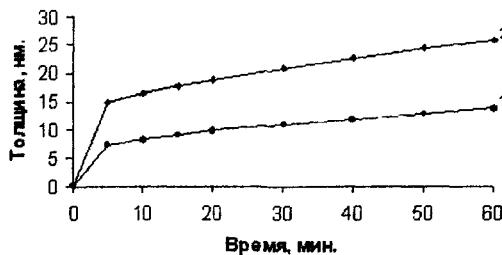


Рис. 12. Кинетические кривые оксидирования пленки титана при 400 °С:  
1 – термический режим, 2 – лазерно-термический режим.

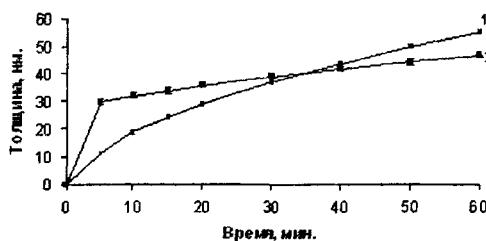


Рис. 13. Кинетические кривые оксидирования пленки титана при 450 °С:  
1 – термический режим, 2 – лазерно-термический режим.

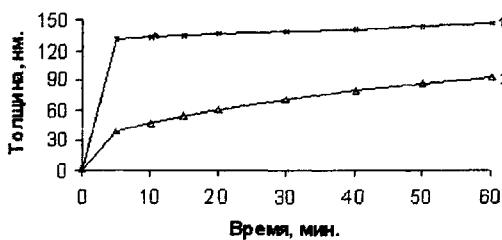


Рис. 14. Кинетические кривые оксидирования пленки титана при 500 °С:  
1 – термический режим, 2 – лазерно-термический режим.

В этом случае основными параметрами являются: средняя скорость переноса реагентов через оксидную пленку ( $V_e$ , нм/мин) и время самоорганизации переходного слоя ( $\tau_r$ , мин), полученные в соответствии с линейно-параболической зависимостью:  $L^2 + 2V_e \tau_r = 2V_e L_0 t$ .

Параметры  $V_c$  и  $t_r$  могут быть определены как величины, кратные  $L_0$ . В первом приближении можно считать, что  $L_0 \approx 1$  нм, что связано с кристаллографическими параметрами растущего оксида титана.

Также были определены эффективные энергии активации как процесса термического, так и лазерно-термического оксидирования с помощью анализа температурной зависимости средней скорости массопереноса и времени самоорганизации. При этом предполагалось, что их зависимость от температуры подчиняется закону Аррениуса. Результаты расчетов приведены в таблице 9. Дифрактограммы окисленных пленок титана представлены на рисунке 15.

Как видно из рисунков 12 – 14, влияние лазерного излучения среднего ИК-диапазона может приводить как к увеличению скорости роста оксидной пленки, так и к ее уменьшению. Так, при 400 °C наблюдается эффект «лазерного ускорения» процесса оксидирования, т.е. в лазерно-термическом режиме оксидная пленка на титане растет быстрее, чем в термическом при той же температуре.

При 450 °C наблюдается смена эффектов «лазерного ускорения» на «лазерное торможение» при толщине оксидной пленки в районе 40 нм. И, наконец, при 500 °C лазерное излучение тормозит процесс во всем временном интервале

Таблица 9. Средняя скорость массопереноса реагентов через оксидную пленку ( $v_e$ , нм/с), время самоорганизации переходного слоя ( $t_r$ , с) и эффективная энергия активации (ЭЭА, кДж/моль) для процесса оксидирования тонких пленок титана в потоке кислорода при атмосферном давлении кислорода как под воздействием лазерного излучения, так и без воздействия лазерного излучения.

Temperatura, °C	Кинетические параметры оксидирования			
	под воздействием лазерного излучения		без воздействия лазерного излучения	
	$V_e$ , нм/сек	$t_r$ , сек	$V_e$ , нм/сек	$t_r$ , сек
400	2,769	2,368	0,8453	3,736
450	7,712	1,766	33,77	0,2602
500	53,44	0,2256	19,49	3,325
ЭЭА, кДж/моль	130	170	140	8,5

Из данных рентгенофазового анализа следует, что при низких температурах оксидирования оксидная пленка в обоих режимах содержит, в основном, оксид титана  $TiO_2$  в структуре анатаза. В районе толщин, соответствующих смене эффектов «лазерного ускорения» на «лазерное торможение», «термический» оксид сохраняет ту же структуру, а «лазерный» - приобретает структуру монооксида титана  $TiO$ . При дальнейшем увеличении температур, а следовательно толщины пленки, и «лазерный», и «термический» оксиды вновь состоят, в основном, из оксида титана  $TiO_2$  (анатаз). Это может быть связано с резонансным поглощением лазерного излучения именно при толщинах оксидной пленки в районе 40 нм. При этом лазерное излучение стимулирует формирование монооксида титана с кубической структурой за счет твердофазного взаимодействия в гетерофазной системе, содержащей фазы тетрагональной структуры  $TiO_2$ ,  $Ti_5O_9$ ,  $Ti_3O_5$  (см. рис.15).

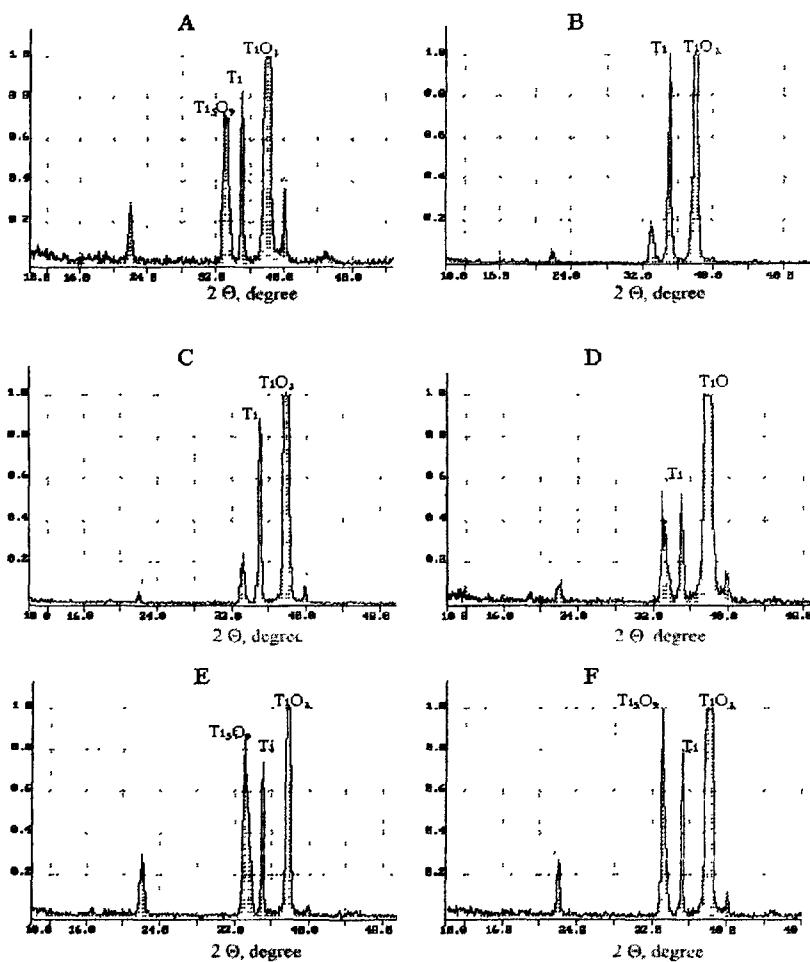


Рис. 15. Дифрактограммы пленок титана, окисленных в термическом (A, C, E) и лазерно-термическом (B, D, F) режимах, при температурах 400 °C (A и B), 450 °C (C и D) и 500 °C (E и F).

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана методика магнетронного напыления с использованием высокоэнергетичных ионов аргона, позволяющая с использованием составной мишени получать поликристаллические пленки титана и сплавов титан-медь, заданного состава, характеризующиеся высокой степенью однородности.
2. Установлен механизм формирования оксидных слоев на поверхности пленок системы медь-титан, заключающийся в твердофазном взаимодействии титана с оксидами меди, который позволяет сформировать тонкопленочный оксид титана, образующийся при значительно более низких температурах по сравнению с температурой окисления чистого титана. Это обуславливает возможность управления составом оксидного покрытия за счет введения в пленки меди добавок титана.
3. Механизм воздействия широкополосного оптического излучения на процесс оксидирования пленок системы медь-титан при пониженном давлении кислорода приводит к снижению толщины оксидного слоя на поверхности пленки, который достигает толщины не более 150 нм, вне зависимости от продолжительности и температуры процесса. Это обусловлено десорбцией кислорода под действием оптического излучения и изменением количественного соотношения реагирующих частиц.
4. Влияние лазерного излучения среднего ИК-диапазона на оксидирование тонких пленок титана имеет сложный характер, проявляющийся в смене знака воздействия ускоряющего на тормозящее при достижении толщины оксида 40–50 нм. При этом состав оксидного слоя, сформировавшегося при лазерном воздействии, в основном содержит монооксид титана ( $TiO$ ), в то время как слой оксида, выращенный термическим способом, содержит в основном фазу  $TiO_2$ .

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Малевская Л.А. Термическое оксидирование тонких пленок медь-титан / Л.А. Малевская, Д.М. Прибытков, Э.А. Долгополова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – т.3, № 4. – с. 388-390.
2. Малевская Л.А. Термооксидирование композитных пленок медь-титан Л.А. Малевская, Д.М. Прибытков // Материалы конференции «ФАГРАН-2002». – Воронеж, 2002 г. – С 311-312.
3. Ховив А. М. Формирование оксидных слоев на поверхности пленок медь-титан / А.М. Ховив, Л.А. Малевская, Д.М. Прибытков // Тезисы докладов X НКРК-2002. – Москва, ИК РАН, 2002. – С. 598.
4. Ховив А.М. Термооксидирование тонких пленок медь-титан / А.М. Ховив, Л.А. Малевская, Д.М. Прибытков, Е.И. Завалишин // Неорганические материалы. – 2004. – т.40, №2. – с. 171-175.
5. Прибытков Д.М. Кинетика термического оксидирования тонких пленок медь-титан; Проблемы теоретической и экспериментальной химии / Д.М. Прибытков// Тезисы докладов. XIII Рос. студ. науч. конф., посвященная

- 90-летию со дня рождения проф. А.А. Тагер, 22-25 апреля 2003 г., Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2003. – 444 с.
6. Малевская Л.А. ИК-спектроскопическое исследование тонких термооксидированных слоев Cu-Ti на кремнии / Л.А. Малевская, Е.С. Логачева, Д.М. Прибытков, С.И. Карпов // Вестник ВГУ: Химия, биология, фармация. – 2003. – №2. – с. 48 – 52.
  7. Ховив А.М. Влияние фотонного излучения на процесс окисления тонких пленок медь-титан на монокристаллическом кремнии при пониженном давлении кислорода / А.М. Ховив, Л.А. Малевская, Д.М. Прибытков // Неорганические материалы. – 2004. – т.40, №10. – с. 1220-1223.
  8. Прибытков Д.М. Оксидирование тонких пленок титана на монокристаллическом кремнии под действием ИК-лазерного излучения / Д.М. Прибытков, Д.А. Ховив // Материалы конференции «ФАГРАН-2004», Воронеж, 10 – 15 октября 2004 г. – С 438-441.
  9. Малевская Л.А. Оксидирование тонких пленок Cu-Ti на монокристаллическом кремнии / Л.А. Малевская, Д.М. Прибытков, О.А. Тархова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2004. – т. 6, №2. – с. 166 – 172.
  10. Прибытков Д.М. Лазерно-термическое окисление тонких пленок титана / Д.М. Прибытков, Д.А. Ховив // XI Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2004. Москва, 13 – 17 декабря 2004 г. – С. 450.
  11. Прибытков Д.М. Лазерно-термическое окисление тонких пленок титана / Д.М. Прибытков, Д.А. Ховив // Поверхность. – 2005. – №5. – С85 – 88
  12. Прибытков Д.М. Лазерно-термическое окисление тонких пленок титана / Д.М. Прибытков, Д.А. Ховив // Материалы VI Международной конференции «Рост монокристаллов и тепломассоперенос», Обнинск, 25 – 30 сентября 2005 г. – С. 150 – 154.
  13. Прибытков Д.М. Лазерно-стимулированное оксидирование тонкопленочного титана / Д.М. Прибытков, Д.А. Ховив, Н.А. Дивакова // Цветные металлы. 9. Специальный тематический выпуск «Наноструктурированные металлы и материалы». – 2005. – С. 30 – 32.

