

ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ

A.C. Сидоркин, А.М. Ховин

Воронежский государственный университет,
394693, Воронеж, Россия
(Поступило в Редакцию 14 декабря 1994 г.)

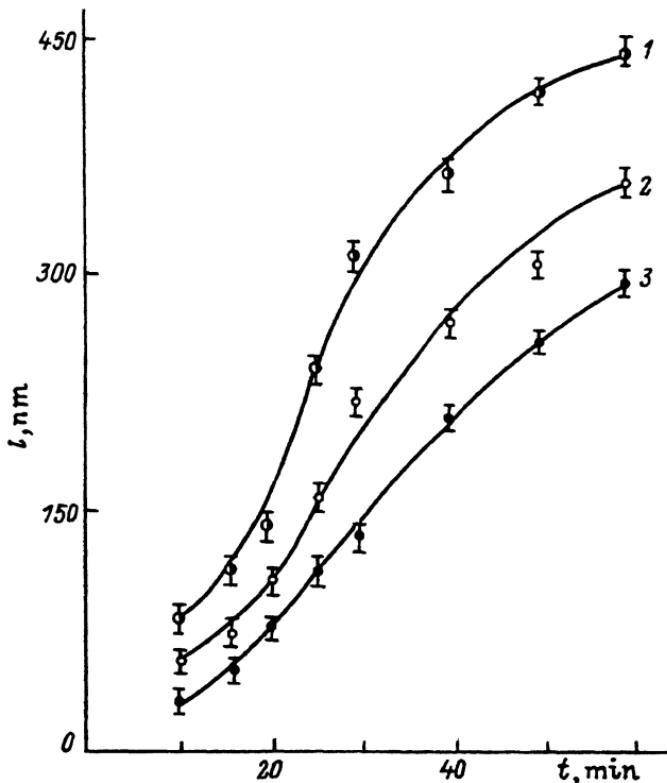
Лазерно-стимулированные процессы, происходящие в приповерхностном слое твердых тел при контакте с окисляющей атмосферой, на протяжении ряда лет привлекают к себе внимание многих исследователей [1–3].

В данной работе представлены результаты по лазерному оксидированию поликристаллической меди под действием непрерывного лазерного излучения ближнего и среднего ИК-диапазонов. В качестве источников излучения были использованы твердотельный лазер (длина волны излучения — 1.064 μm) и CO₂-лазер (длина волны излучения — 10.6 μm). Плотность мощности в обоих случаях варьировалась от 5 до 100 W/cm², диаметр пучка составлял 8–10 mm. Образцы представляли собой диски диаметром 15 mm и толщиной 5 mm, приготовленные из меди марки МО и химико-механически полированные с одной стороны. Качество подготовки поверхности контролировали с помощью лазерного эллипсометра ЛЭМ-2, добиваясь воспроизводимости эллипсометрических углов на уровне $\Psi = 42^\circ$ и $\Delta = 151^\circ$, что соответствует табличным значениям для данного материала [4].

Эксперимент был проведен по следующей схеме. Образцы помещались в печь резистивного нагрева, реактор которой продувался кислородом со средним расходом 40 l/h. Температура печи задавалась с помощью блока регулировки ВРТ-2, обеспечивающего точность поддержания режима ± 2 K. На полированную поверхность образца направляли лазерное излучение. В области лазерного воздействия возникал термический перегрев образца, составляющий 15–20 K и контролируемый хромель-алюмелевой термопарой, приведенной в тепловой контакт с медью непосредственно в области воздействия. Такая экспериментальная схема позволила избежать значительных температурных градиентов в приповерхностной области образца, возникающих при лазерном облучении без применения предварительного нагрева. Кроме того, в этом случае снижается порог плотности мощности излучения, необходимый для оксидирования меди.

В качестве эталонного процесса использовали стандартное термооксидирование меди, проведенное в той же экспериментальной установке. Причем температуру печи в каждой серии задавали равной таковой в области лазерного воздействия. Исследованный температурный интервал составил 423–523 K, интервал времени — 10–60 min.

Толщины полученных оксидных пленок контролировались с помощью лазерного эллипсометра ЛЭМ-2, позволяющего обеспечить погрешность измерений не хуже ± 3.0 nm. Диапазон толщин оксидных пленок составил 30–500 nm. Состав полученных оксидов определяли с помощью электронографии.



Зависимость толщины оксидной пленки на меди от времени в различных режимах оксидирования.

1 — термооксидирование, 2,3 — оксидирование при облучении лазерным излучением с длиной волны 1.064 и 10.6 μm соответственно.

Во всем исследованном интервале времени и температуры процесса формирования оксида меди толщины пленок, полученные при облучении лазерным излучением, были меньше, чем в термическом режиме. В качестве примера на рисунке приведена зависимость толщины оксида на поверхности меди от времени оксидирования при температуре 463 К. Таким образом, обнаруживается эффект лазерного «торможения» роста пленок, насколько нам известно, наблюдавшийся впервые.

Структура оксидных пленок на меди, полученных в лазерном и термическом режимах оксидирования

t, min	Режим		
	Термический	Лазерный, $\lambda = 10.6 \mu m$	Лазерный, $\lambda = 1.064 \mu m$
10	Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu ₂ O
20	CuO	Cu ₂ O	Cu ₂ O
30	CuO	Cu ₂ O/CuO	Cu ₂ O
40	CuO	CuO	Cu ₂ O
50	CuO	CuO	CuO
60	CuO	CuO	CuO

Электронографические исследования полученных пленок показали, что состав оксида меди меняется с толщиной (см. таблицу). Во всех случаях сначала образуется оксид Cu_2O , а с увеличением толщины — CuO . Однако в лазерном режиме пленка со структурой Cu_2O сохраняется в более значительном интервале времени роста. На наш взгляд, это может объяснить лазерное «торможение» оксидирования по сравнению с термооксидированием. Вероятно, лазерное излучение стимулирует образование оксида со структурой Cu_2O и препятствует росту оксида CuO . Легче всего это проиллюстрировать на примере транспортной модели. Известно, что оксидирование меди контролируется электромиграцией ионов Cu^+ к внешней границе раздела оксидная пленка-газ во внутреннем электрическом поле, где и локализована реакционная область [5]. Внутреннее электрическое поле в пленке возникает вследствие различной подвижности электронов и ионов меди в оксиде. С ростом толщины оксида вследствие диффузионных ограничений поток ионов меди истощается и структура растущего оксида изменяется с Cu_2O на CuO . Лазерное излучение, поглощаясь в приповерхностном слое меди, увеличивает концентрацию электронов, способных проникнуть в оксид, и тем самым стимулирует электронный перенос через оксидную пленку, что в свою очередь приводит к росту напряженности внутреннего поля. Таким образом, условия благоприятные для образования Cu_2O сохраняются дольше, чем при термооксидировании меди. Если учесть, что структура Cu_2O более плотная в кристаллографическом смысле, чем структура CuO , то толщина пленки, выращенной при воздействии лазерного излучения должна быть меньше, чем в случае термооксидирования. Это также объясняет и тот факт, что более жесткое излучение ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$) эффективней «тормозит» рост пленки, чем мягкое ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$), при одинаковой плотности мощности, как это следует из данных рисунка.

Список литературы

- [1] Boyd I.W., Wilson J.B. West J.L. Thin Solid Films **83**, 2, 173 (1981).
- [2] Бушуев В.А., Петраков А.П. ФТГ **35**, 2, 355 (1993).
- [3] Угай Я.А., Ховив А.М., Барсукова Л.В., Назаренко И.Н. ДАН СССР **298**, 670 (1988).
- [4] Кей Д., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М. (1962). 537 с.
- [5] Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М. (1969). 392 с.