

## ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ И ДИФФУЗИОННЫХ КОНСТАНТ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК

*М.И. Арзуов, Ф.В. Бункин, Н.А. Кириченко,  
В.И. Конов, Б.С. Лукьянчук*

Предложен динамический способ определения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в далекой инфракрасной области и термодиффузионных констант окислов металлов, основанный на измерении температуры металла в процессе его нагрева излучением в окислительной атмосфере.

В ряде задач физики тонкослойных покрытий важную роль играет точное измерение оптических и термодиффузионных констант окисных пленок. Традиционные методы определения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, основанные на измерении интенсивностей отраженного и проходящего электромагнитного излучения [1, 2], трудоемки и в ряде случаев не могут обеспечить необходимой точности (например, в далекой инфракрасной области). Кроме того, оптические константы тонких пленок на поверхности металлов могут несколько отличаться от оптических констант самих окислов. Это связано с тем, что решетка компактных тонких окисных пленок подстраивается под решетку металла [3]. Значительные трудности вызывает также достаточно точное измерение термодиффузионных констант окислов [3, 4].

Идея предлагаемого в данной работе метода состоит в следующем. В процессе нагрева излучением металла в окислительной атмосфере на его поверхности происходит рост окисной пленки. В образующейся при этом слоистой системе "окисел + металл" наблюдаются интерференционные явления, динамика которых весьма чувствительна к значениям оптических констант компонент. Это позволяет, как показано ниже, определить сами оптические константы с помощью температуры металла в процессе его нагрева. По значениям же температуры в интерференционных минимумах легко вычислить и термодиффузионные константы окисла.

Для термически тонкой пластины скорость изменения температуры  $T$  под действием излучения постоянной мощности  $P$  равна

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P}{mc_0} A, \quad (1)$$

где  $A$  — поглощательная способность слоистой системы "металл + окисная пленка",  $m$  — масса,  $c_0$  — удельная теплоемкость металлической мишени. В формуле (1) мы пренебрегли влиянием теплотерь, учет которых не представляет сложностей при экспериментальном определении истинной зависимости  $A(T)$  [5].

Поглощательная способность  $A$  выражается через значения оптических характеристик окисла металла. Для случая нормального падения излучения имеем [1, 6]

$$A(x) = 1 - |R|^2, \quad R = \frac{r_{12} e^{-2i\psi} + r_{23}}{e^{-2i\psi} + r_{12} r_{23}}, \quad (2)$$

где  $\psi = \frac{\omega}{c} x \sqrt{\epsilon} = \frac{1}{2}(\beta + ia)x$ ,  $r_{12} = \frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}}$ ,  $r_{23} = \frac{r_{12} - r_{13}}{r_{12} r_{13} - 1}$ ,

$$1 - |r_{13}|^2 = A_0.$$

$\omega$  — частота излучения,  $c$  — скорость света,  $x$  — толщина окисной пленки,  $r_{12}, r_{13}$  — амплитудный коэффициент отражения от окисла и металла, соответственно,  $A_0$  — поглощательная способность металла без окисной пленки (для хороших проводников справедливо выражение [6]),  $r_{13} = -1 + 0,5A_0(1 - i)$ ,  $A_0 \ll 1$ ,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость окисла,  $\sqrt{\epsilon} = n + ik$ ,  $a = 2k\omega/c$  — коэффициент поглощения окисла,  $\beta = 2n\omega/c$ .

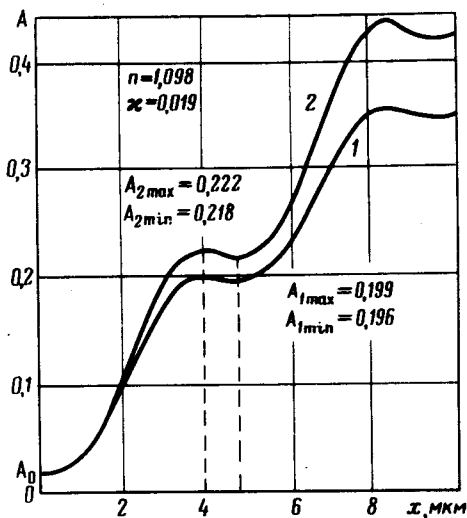


Рис. 1. Теоретическая зависимость  $A(x)$ . Кривая 1 построена по формуле (2), а кривая 2 — по формуле (4).

Рост толщины  $x$  окисной пленки описывается уравнением [3, 4]

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{x} e^{-T_D/T}, \quad (3)$$

где  $T_D$  — энергия активации диффузии иона кислорода (или металла) в слое окисла, величина  $d$  связана с коэффициентами диффузии ионов через слой окисла [3].

Поглощательная способность  $A(x)$  слоистой системы характеризуется наличием осцилляций (рис. 1), связанных с интерференционными

явлениями в слое окисла. Эти осцилляции проявляются в зависимости  $A(T)$  и наблюдались экспериментально при измерении величины  $dT/dt$  [5]. Пример экспериментальной зависимости  $A(T)$  для окисления меди под действием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера приведен на рис. 2.

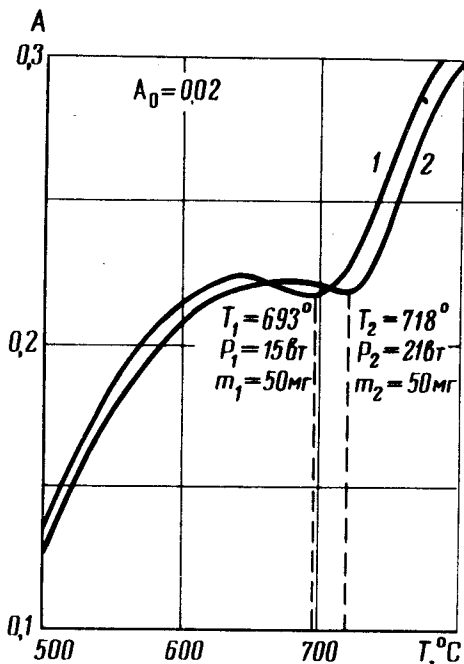


Рис. 2. Экспериментальные зависимости  $A(T)$ , снятые при разных мощностях падающего излучения

Для большинства окислов металлов в далекой инфракрасной области выполняется условие  $\kappa \ll n$ . Поэтому первые осцилляции характеризуются малым значением оптической толщины ( $\beta x \ll 1$ ). В этом приближении для функции  $A(x)$  нетрудно получить выражение

$$A(x) = \frac{n^2 A_0 + 2\kappa(\beta x - \sin \beta x)}{n^2 + (1 - n^2) \sin^2 \frac{\beta x}{2}} \quad (4)$$

Из (4) следует, что значение функции  $A(x)$  в точке первого минимума  $A_1$  и первого максимума  $A_2$  есть

$$A_1 = A_0 + \frac{4\pi\kappa}{n}, \quad A_2 = n^2 A_0 + 2n\alpha x_1,$$

где  $x_1$  — первый корень уравнения

$$\operatorname{tg} \frac{\beta x}{2} = \frac{1 - n^2}{2} \left( \beta x + \frac{n^2 A_0}{2\kappa} \right).$$

Отсюда видно, что по значениям  $A_1$  и  $A_2$  легко определяются величины  $n$  и  $\kappa$ :

$$n = \sqrt{\frac{A_2}{A_0 + (A_1 - A_0)z/\pi}}, \quad \kappa = \frac{n^2}{4\pi} (A_1 - A_0), \quad (5)$$

где  $z$  — первый положительный уровень уравнения

$$\pi \frac{A_2 - A_0}{A_1 - A_0} = z - \operatorname{tg} z$$

Для определения термодиффузионных констант  $d$  и  $T_D$  следует воспользоваться уравнением, вытекающим из (1) и (3)

$$\int_{T_H}^T dT \exp\left(-\frac{T_D}{T}\right) = \frac{P}{mc_0 d} \int_0^x x A(x) dx, \quad (6)$$

где  $T_H$  — начальная температура.

Определяя температуры  $T_1$  и  $T_2$ , соответствующие одной и той же точке минимума поглотительной способности  $A(T)$  при разных мощностях  $P_1, P_2$  и массах мишени  $m_1, m_2$ , можно найти энергию активации диффузии  $T_D$ . Как правило, для первых экстремальных точек выполняются условия  $T << T_D$ ,  $T - T_H \gg T_H$ ,  $T/T_D$ , что позволяет получить из (6) соотношение

$$T_D = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left[ \frac{P_2 m_1}{P_1 m_2} \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

Зная величину  $T_D$ , по формуле (6) легко определить и величину  $d$ . В точке минимума  $A(T)$  интеграл в правой части уравнения (6) представляет легко вычисляемую константу. Тогда

$$d = \frac{P}{mc_0 T_D} \left( \frac{T_D}{T_{min}} \right)^2 \exp\left( \frac{T_D}{T_{min}} \right), \quad \mu = \int_0^{x_{min}} x A(x) dx. \quad (8)$$

Наконец, заметим, что зависимость  $A(T)$  позволяет определить и толщину окисной пленки (ср. рис. 1, рис. 2).

Рассмотренная методика была использована для экспериментального определения оптических и термодиффузионных констант окисла  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Медная полированная пластинка с размерами  $\approx 3 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$  облучалась непрерывным  $\text{CO}_2$ -лазером с мощностью  $\approx 20 \text{ вт}$ . Величина  $T(t)$  определялась с помощью термопары хромель-алюмель, зачеканенной в пластинку с тыльной стороны. Сигнал  $y(t) = dT/dt$  регистрировался при помощи дифференцирующей RC цепочки с постоянной времени  $\approx 10^{-2} \text{ сек}$ . Оба сигнала одновременно записывались на шлейфовом осциллографе

Н-115, как во время нагрева мишени, так и во время ее охлаждения, что позволяло учесть тепловые потери [5]. Значение  $A(T)$  определялось с помощью суммирования амплитуд сигналов  $\gamma(t)$  на кривых нагрева и охлаждения при одинаковой температуре  $T$ . Характерные кривые  $A(T)$  приведены на рис. 2. Отсюда по формулам (5) получаем для окисла  $\text{Cu}_2\text{O}$   $n = 1,1$ ,  $\kappa = 0,019$ , что хорошо согласуется с литературными данными [2]. Серия экспериментов для различных образцов давала значение  $n = 1,09 + 1,21$ ,  $\kappa = 0,019 + 0,023$ . Такой разброс определялся, в основном, степенью чистоты поверхности пластины. Значение  $T_d \approx 10000\text{K}$ , определенное по формуле (7) соответствует низкотемпературному ( $T \lesssim 550^\circ\text{C}$ ) закону окисления меди [4]. Величину  $d$  в рассматриваемом эксперименте по формуле (8) определять нельзя, поскольку в области  $T \approx 550 + 600^\circ\text{C}$  начинается переход к высокотемпературному закону окисления меди [3, 4], что сильно искажает значение предэкспоненциального множителя в (3).

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность А.И.Барчукову за полезные обсуждения результатов работы.

Физический институт  
им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
13 февраля 1978 г.

## Литература

- [1] М.Борн, Э.Вольф. Основы оптики, М., изд. Наука, 1972.
- [2] Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series, vol.8, N. J., 1972.
- [3] К.Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности, т. 2, М., ИИЛ, 1963.
- [4] О.Кубашевский, Б.Гопкинс. Окисление металлов и сплавов, М., изд. Metallurgia, 1965.
- [5] М.И.Арзуов, В.И.Конов, В.В.Костин, С.М.Метев, А.С.Силенок, Н.И.Чаплиев. Препринт №152, ФИАН СССР, 1977.
- [6] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Электродинамика сплошных сред, М., ГИТТЛ, 1957.