

Al₃Ti Formation By Diffusion Of Aluminum Through Titanium

Dr. Sallamah Abou Alshamlat*

(Received 26 / 8 / 2021. Accepted 23 / 12 /2021)

□ ABSTRACT □

In this research, some new aspects of thermal interactions in Al/Ti bilayers contaminated with oxygen of interface have been studied.

After annealing process at 460 °C the Al₃ Ti phase has been formed at interface where some Al atoms diffused through Ti layer in order to build phase on free surface.

During this process the Al quantities on free surface are comparable with the same quantities at the interface but the center profile nucleation of Al/Ti at interface are inappropriate. Therefore ,the competition between both growths profile and diffusion of Al to free surface.

When the completely cover reaches at interface with Al/Ti, then the Al diffusion towards free surface become little.

Keywords: Thermal Interactions, thin films, annealing, diffusion.

* Associate Professor, Physics Department, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.
sallamahshamlat@gmail.com

تشكل الطور Al_3Ti خلال انتشار الألمنيوم في التيتانيوم

د. سلامة أبو الشملات*

(تاريخ الإيداع 26 / 8 / 2021. قُبِلَ للنشر في 23 / 12 / 2021)

□ ملخص □

لقد درسنا بعض الجوانب الجديدة للتفاعلات الحرارية في طبقات Al/Ti الثنائية المشوبة بالأوكسجين عند السطح الفاصل، حيث يتشكل الطور Al_3Ti عند السطح الفاصل بعد عملية التلدين عند درجة حرارة $460\text{ }^\circ\text{C}$ ، كما ينتشر Al من خلال Ti ليشكل مركباً على السطح الحر، ويمكن أن تكون كمية الألمنيوم على السطح الحر كبيرة كما هي عليه على السطح الفاصل، وكذلك تكون عملية التنوية المركزية والنمو الجانبي لـ Al/Ti عند السطح البيني غير ملائمين، وهذا يسبب منافسة بين النمو الجانبي لـ Al_3Ti عند السطح الفاصل البيني Al/Ti وانتشار Al إلى السطح الحر، وبمجرد الحصول على تغطية كاملة من خلال Al_3Ti عند السطح الفاصل البيني يصبح انتشار Al عند السطح ضئيلاً.

الكلمات المفتاحية: التفاعلات الحرارية، الأفلام الرقيقة، التلدين، الانتشار.

* أستاذ مساعد - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية
sallamahshmlat@gmail.com

مقدمة

الألمنيوم والتيتانيوم معدنان يستعملان بشكل واسع في صناعة الإلكترونيات الدقيقة. إن تفاعل الطبقتين Al/Ti خلال التلدين الحراري قد دُرِسَ على نطاق واسع [1-7]. توجد اختلافات واضحة بين النشرات العلمية. إن طاقة التنشيط الأساسية المقاسة لصيغة المركب Al_3Ti خلال التلدين تتغير مثلاً بين eV (2.0 و 1.6). إن كمية معتبرة من الألمنيوم يمكن أن تنتشر عبر طبقة التيتانيوم خلال التلدين الحراري وتظهر النتيجة على شكل طبقتين من الألمنيوم وليس طبقة واحد [1-5,11]. تتشكل طبقة واحدة $Al-Ti$ على سطح التيتانيوم الحر، والأخرى عند السطح الفاصل $Al-Ti$. لكن التجربة وبعكس كل التحريات السابقة نجد أن الطبقة العلوية هي التيتانيوم. تبيّن هذه الدراسة أن ظهور طبقة أكسيد فلم على السطح البيني $Al-Ti$ هو شرط ضروري للحصول على سطح الألومنياد. طبقة الأكسيد هذه تمنع تنوية مركب الألومنياد على السطح البيني بدون قطع انتشار الألمنيوم إلى رقائق تيتانيوم.

أهمية البحث وأهدافه

قمنا من خلال هذا العمل بدراسة الطبقة السطحية لأفلام الألمنيوم تيتانيوم والمشاباة بالأكسجين. عند تعريض أفلام Al/Ti لتحمية حرارية عند الدرجة $460^\circ C$ نلاحظ تشكيل المركب Al_3Ti عند السطح الفاصل بين الألمنيوم والتيتانيوم (السطح البيني). وبالإضافة إلى ذلك تنتشر ذرات الألمنيوم عبر ذرات التيتانيوم ليتشكل مركب جديد على سطح العينة. إن كتلة الألمنيوم على السطح الحر يمكن أن تكون بنفس حجم السطح البيني. والنمو الجانبي للمركب Al_3Ti غير مرغوب به. مما ينتج عن هذا تنافس بين النمو الجانبي للمركب Al_3Ti على سطح العينة Al/Ti وانتشار ذرات الألمنيوم على نفس السطح. يصبح انتشار ذرات الألمنيوم على السطح ضئيلاً وذلك عندما تصبح هناك تغطية كاملة للمركب Al_3Ti عند السطح البيني.

القسم التجريبي

الركائز المستخدمة في هذا العمل هي $\langle 111 \rangle Si$ الرقائق التي ينمو عليها حرارياً أكسيد SiO_2 . باتباع إجراء التنظيف القياسي يتم تبخر الطبقات الثنائية من الألمنيوم والتيتانيوم بهذا الترتيب. الجملة هو عبارة عن مبخر حزمة الكترونية بمضخة خالية من الزيت يبلغ ضغط الركيزة حوالي $5 \times 10^{-8} Torr$ ويتم الاحتفاظ بضغط بحد أقصى $1 \times 10^{-6} Torr$ و $6 \times 10^{-7} Torr$ خلال تبخر الألمنيوم والتيتانيوم على التوالي مباشرة قبل أن تترسب الطبقتين ويتبخر التيتانيوم للحصول على الأكسجين. يتم ترسب طبقة نموذجية من 600 nm من الألمنيوم بمعدل 30 nm/min . وتترسب بالتالي طبقة من التيتانيوم بمعدل 200 nm بمعدل سرعة 50 nm/min . لدراسة دور الأكسجين في السطح البيني تعرّض بعض العينات للأوكسجين بين طبقات الألمنيوم والتيتانيوم المترسبة.

نقدم الغاز عند الضغط 1 atm ، ومنتظر لفترة تتراوح بين 1-5 دقيقة لنؤكسد طبقة الألمنيوم المترسبة حديثاً. بعد ذلك تضخ الحجرة إلى 5×10^{-8} Torr قبل أن يتبخر التيتانيوم بعد الإجراء الروتيني للحصول على الوضع المسبق الموصوف أعلاه. الغاز المستعمل لأكسدة العينة هو إما هواء (عندما يكون غير ممدد) أو أكسجين. يتم تليدين العينات المودعة فوراً بدرجة حرارة تتراوح بين $400-550$ °C لمدة 15-420 min. الضغط في فرن التليدين الخالي من الهواء حوالي 2×10^{-7} Torr. لتقليل ضغط الأكسجين المتبقي بشكل كبير يتم لف العينات في رقائق تيتانيوم يتم إزالة الشحوم من رقائق التيتانيوم بسماكة 0.025 mm (نقية بنسبة 99.7%) هذه الرقائق يتم تنظيفها (إزالة الشحوم عنها) بالتتابع في TCE والأسيتون والميثانول. تنظف بعد ذلك كيميائياً في HF المخفف، وتستعمل حالاً بعد ذلك لتغليف العينات قبل تحميل العينات في الفرن يتم تفريغ القوارب بدرجة حرارة 700 °C لمدة عشر دقائق.

النتائج والمناقشة

في التجارب التي أجريت على التليدين الحراري لطبقتين معدنيتين وغالباً ما يكون من الصعب جداً تقييم دور الإشابة على التفاعلات الملاحظة. وهذا صحيح بشكل خاص من أجل طبقات Al/Ti الثنائية، توجد اختلافات هامة بين القيم المعدة لطاقة التفعيل (التنشيط) عند تشكيل طور Al_3Ti التي تنمو عند السطح الفاصل، ومن المحتمل أن يكون التفعيل (التنشيط) العالي لـ Al و Ti مع الأوكسجين مرتبطاً بهذا التماسك، ولقد تبين مؤخراً أن الطبقات الثنائية المكونة من فيلم Al مع فيلم Ti المترابطة (Al/Ti) التي شوب سطحها الفاصل بالأوكسجين، ينتشر بعض الألمنيوم Al عبر التيتانيوم المغطى مشكلاً مركباً على السطح، بالإضافة إلى ذلك تتشكل طبقة الألمنيوم أيضاً عند السطح الفاصل. ويتشكل المركب البيني فقط في العينات التي لم يتم إشابتها ، وقد لوحظ أيضاً مثل هذه النواة التفضيلية عند السطح الحر أثناء نشاط الأفلام المعدنية ذات طبقة الركيزة السيليكونية، ولقد أظهرنا في هذا الاتصال تأثير الأوكسجين الفاصل على التتوية ونمو الطبقات المتفاعلة عند كل من السطح البيني، و سطح طبقة Ti.

نقترح نموذجاً لشرح العلاقة بين تشكل الألمنيويد عند السطح البيني، وتشكل طبقة مركب عند السطح الحر، حيث أن الركائز المستخدمة في هذا العمل هي رقائق السيليكون Si التي يتشكل عليها حرارياً أكسيد السيليكون SiO_2 ، ويكون جملة الترسيب عبارة عن مبخّر حزمة إلكترونية مزود بمضخة خالية من الزيت.

يبلغ ضغط الركيزة حوالي 5×10^{-8} Torr، وتبقى الضغوط كحد أعظمي 1×10^{-6} Torr و 6×10^{-7} Torr خلال تبخر Al و Ti على التوالي، و لإشابة السطح البيني بعد ترسيب فلم Al نقوم بإدخال الهواء عند ضغط مساوٍ 1 atm ، ومنتظر مدة من 1s حتى 5min لأكسدة طبقة الألمنيوم المترسبة حديثاً، يتشكل Al_2O_3 بسماكة 1-4 nm على سطح Al، ثم يتم ضخ الحجرة إلى 5×10^{-8} Torr، حيث يتم تبخير Ti أولاً للحصول على الغاز المتبقي ثم على فيلم Al.

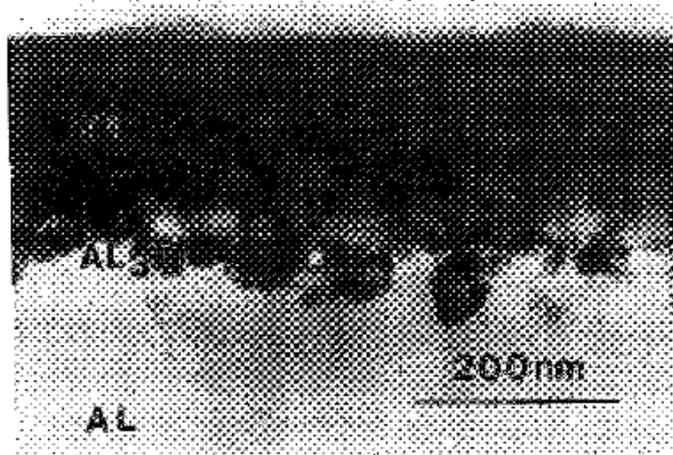
في جميع عيناتنا يوجد Ti على السطح العلوي لـ Al . وهذا معاكس العينات المستخدمة في جميع التجارب المذكورة سابقاً، ويتم تليدين العينات المعرضة لدرجة حرارة متساوية عند درجات حرارة تتراوح من 400 إلى 550 °C لمدة 15-420 دقيقة، أكثر من اللازم في النتائج القابلة للتكرار. من المهم أن يتم نقل العينات خلال بضع دقائق من

حجرة التبخير إلى فرن التلدين المفرغ، ويتم تلدينها خلال بضع ساعات، حيث يبلغ الضغط في فرن التلدين المفرغ حوالي $2 \times 10^{-7} Torr$.

للتقليل الإضافي من ضغط الأوكسجين المتبقي يتم لف العينات برفائق Ti، ولقد تمت دراسة بعض العينات بواسطة مطيافية الالكترن النافذ، يمثل الشكل (1-a) صورة مجهرية ذات مقطع مستعرض لعينة $SiO_2/Al/Ti$ المشوية كما تم ترسيبها، ويوضح الشكل (1-b) عينة مطابقة بعد أقل من 5 min من التلدين بالتفريغ عند $460^\circ C$ ، وتكون الفجوات مرئية على السطح البيني، وقد لوحظ وجود فجوة بينية مماثلة في التفاعلات الحرارية للبنى السيليكونية/المعدنية.



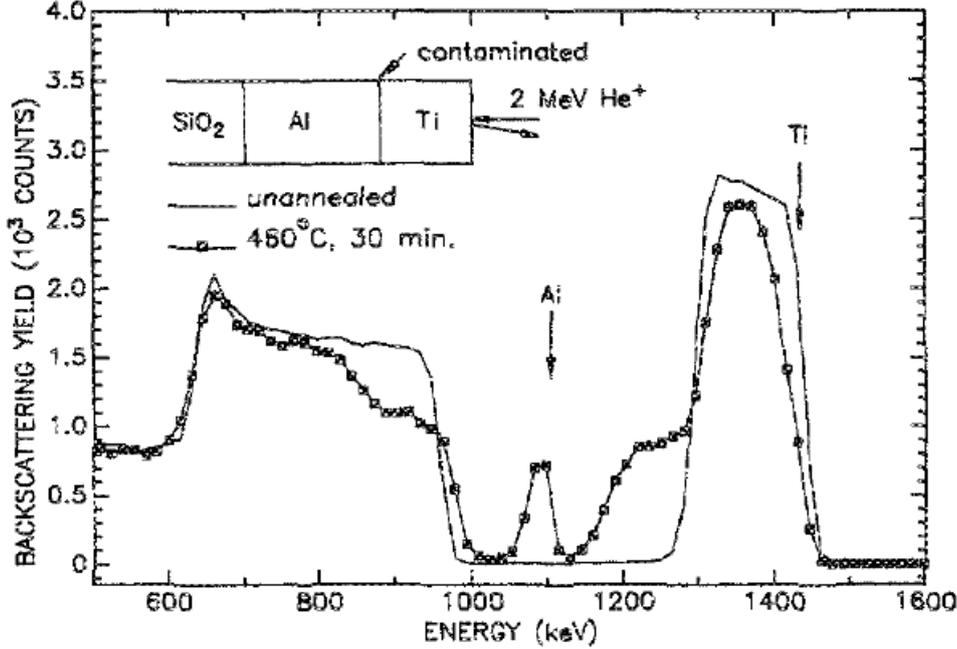
(a)



(b)

الشكل (1): صورة مجهرية لإلكترون الناقلية لعينات $SiO_2/Al/Ti$
 (a): عينات مرسبة (b): بعد التلدين الحراري عند $460^\circ C$ لمدة 5 دقائق

يتم التعرف على طور Al_3Ti بوضوح في تلك الفجوات عن طريق حيود الإلكترون، ويرتبط توجه طور Al_3Ti بتوجيه حبيبات Al التي يخترق فيها المركب، لا تظهر عملية التئوبية أكثر من اللازم بشكل تفضيلي عند حدود حبيبات Al، ومع ذلك يمكننا أن نخطئ في تفسيرنا بحقيقة أن حبيبات Al تنمو مع زمن التلدين، وقد تم تضمين طور Al_3Ti في طبقة Al، ومن بين التفسيرات المحتملة أن Ti وليس Al هي من الأنواع المتحركة السائدة (المسيطر) في هذه الفجوات.



الشكل (2): طيف التبعثر المرند للطبقة الثنائية $Al(600nm)/Ti(200nm)$ مع سطح بيني قبل (الخط) وبعد (المربعات) 30min الملائمة عند درجة حرارة $460\text{ }^\circ\text{C}$ (الحزمة الواردة طبيعية، الزاوية العملية المشاهدة للتبعثر 170°)

يوضح الشكل (2) صورة مجهرية إلكترونية عرضانية المقطع لعينة مشوية بعد المعالجة الحرارية عند $460\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة 30 min، وعلى عكس العينة الملائمة لمدة 5 min (الشكل (1-a)) فإن الرواسب تكون مرئية بوضوح على السطح (السهم). وسيكون من المفيد للإتمام الحصول على صورة مجهرية مقابلة للعينات دون أي تلوث بطبقة Ti وهذا الشرط يكون صعب التحقيق وبدلاً من ذلك يعتمد على الصور المجهرية لعينات ثنائية الطبقة مع Al من الأعلى.

لقد تم نشر الصورة المجهرية لعينات $SiO_2/Ti/Al$ النظيفة المفترضة من قبل Wittmer, Le Goues, Huang، للعينات الملائمة عند درجة $460\text{ }^\circ\text{C}$ ، تكشف الصورة التغطية الكاملة للسطح البيني Ti من خلال مركب Al_3Ti . يمكن فهم نتيجة الشكل (1) نوعياً إذا قمنا بنمذجة المنطقة البينية كفيلم أكسيد مدفون رقيق جداً يفصل بين طبقات Al و Ti كما هو موضح تخطيطياً في الشكل (2)، ويمكننا بعد ذلك تفسير الصورة المجهرية للإلكترون النافذ بافتراض أن:

1- يحتفظ الأكسيد بسلامته أثناء التلدين الحراري.

2- يربط طور Al_3Ti بشكل ضعيف (متوسط) طبقة الأكسيد.

(عادةً ما يربط المعدن طبقة الركيزة المعدنية بشكل أكثر سهولة من طبقة الركيزة الأكسيد المستقرة جداً).

يستنتج الافتراض الثاني هذا من ملاحظة أنّ زاوية التلامس لـ Al_3Ti على السطح الفاصل هي أكبر من 90° (انظر الشكل (1))، ووفقاً لنظرية التنوية التقليدية فإنّ العمل الذي يُعلم النواة بالحجم الحرج للطور الجديد على طبقة الركيزة والتي تكون غير مرطبة أعلى من طبقة الركيزة التي تكون مرطبة. إضافة إلى ذلك، فإنّ الحبيبات أثناء نموها تحاول تقليل الطاقة الحرة للسطح إلى الحد الأدنى، وتتم إعاقة النمو الجانبي، ولقد تمّت ملاحظة جميع هذه الميزات في الشكل (1-b) و (1-c). بالاعتماد على بنية طبقة Al_3Ti البينية فإنّ وجود الأوكسجين عند السطح البيني Al/Ti يغير أيضاً نقل Al .

نلاحظ في الشكل (2) وجود مركّب على السطح بعد التلدين المفرغ لمدة 30 min عن $460^\circ C$ ، يتم التعرف على هذا المركب عن طريق حيود الإلكترون على أنّه Al_3Ti مع احتمال وجود بعض Al الذي لا يوجد إلا إذا كان السطح البيني مشوباً بالأوكسجين، وللنظر في نقل Al بطريقة كمية فقد تمّ تلدين العديد من العينات لمدة 30 min عند درجة حرارة $460^\circ C$ ، وتمّ تمييزها باستخدام مقياس طيف تبعثر He المرتد، وقد كان الاختلاف المقصود الوحيد بين هذه العينات هو درجة الإشابة في السطح البيني، كما تمّ الحفاظ على أكبر عدد ممكن من البارامترات (المعاملات) الأخرى (معدلات التبخر، السماكة، الضغوط المتبقية، التغليف) ثابتة في هذه التجربة وذلك لتقليل المتغيرات.

Reference

- [1]. LITA, A.E.; MILLER, A.J.; NAM, S.W. *Counting near-infrared single-photons with 95% efficiency*. Opt. Express 2008, 16, 3032–3040.
- [2]. LITA, A.E.; CALKINS, B.; PELLOCHOU, L.A.; MILLER, A.J.; NAM, S.W. *High-Efficiency Photon-Number-Resolving Detectors based on Hafnium Transition-Edge Sensors*. AIP Conf. Proc. 2009, 1185, 351–354.
- [3]. FUKUDA, D.; FUJII, G.; NUMATA, T.; AMEMIYA, K.; YOSHIZAWA, A.; TSUCHIDA, H.; FUJINO, H.; ISHII, H.; ITATANI, T.; INOUE, S.; et al. *Titanium superconducting photon-number-resolving detector*. IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011, 21, 241–245.
- [4]. LOLLI, L.; TARALLI, E.; PORTESI, C.; MONTICONE, E.; RAJTERI, M. *High intrinsic energy resolution photon number resolving detectors*. Appl. Phys. Lett. 2013, 103, 041107.
- [5]. TINKHAM, M.; EMERY, V. *Introduction to Superconductivity, 2nd ed.*; Dover Publication: New York, NY, USA, 1996.
- [6]. GILDEMEISTER, J.M.; LEE, A.T.; RICHARDS, P.L. *A fully lithographed voltage-biased superconducting spiderweb bolometer*. Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 868–870.
- [7]. TARALLI, E.; PORTESI, C.; LOLLI, L.; MONTICONE, E.; RAJTERI, M.; NOVIKOV, I.; BEYER, J. *Impedance measurements on a fast transition-edge sensor for optical and near-infrared range*. Supercond. Sci. Technol. 2010, 23, 105012.
- [8]. S. MCCORMICK, G. MORE@ELD, A. MCCORMICK, M. McCormick, *TAPP Database of Thermochemical and Physical Properties*, ES Mikroware, 2234 Wade Court, Hamilton, OH 45013, USA, 1994.
- [9]. FROMM, E. GEBHARDT, E. (Eds.), *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer, Berlin, 1976, 402.
- [10]. ZHANG, M.-X. HSIEH, K.-C. DEKOCK, J. CHANG, Y.A. *Scripta Metall. Mater.* 27, 1992, 1361.
- [11]. D'HEURLE, M. ANFITEATRO, D. D. DELINE, V. R. AND FINSTAD, T. G. *Thin Solid Films*. 128,107 (1985).