

УДК 537.226

ОСОБЕННОСТИ ОКСИДИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ОЛОВА В УСЛОВИЯХ ПОНИЖЕННОГО И АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2004 г. А.М. Ховив, В.А. Логачева, О.В. Новикова

Воронежский государственный университет

В настоящей работе исследован процесс оксидирования пленок олова, полученных магнетронным напылением на монокристаллический кремний, в температурном интервале $T=473-673$ К при атмосферном и пониженном давлении кислорода и воздействии широкополосного и монохроматического ИК-излучения среднего диапазона методами РФА, растровой электронной микроскопии и эллипсометрического контроля толщины пленок. Было показано, что при давлении кислорода 0,6 Па оксидирование пленок олова заметно начинается только при температурах выше 473 К. До температуры 573 К ИК-излучение оказывает «замедляющее» действие на рост оксидной пленки за счет стимулирования процесса десорбции физически адсорбированного кислорода с поверхности металлической пленки; при $T = 573$ К толщины оксидов, полученных при воздействии ИК-излучения и без него, почти одинаковы, а при более высоких температурах ИК-излучение стимулирует рост оксидной пленки. Исследование методом РФА состава пленок показало, что в случае воздействия ИК-излучения среднего диапазона, как широкополосного, так и монохроматического не образуется в процессе роста пленки Sn_3O_4 , причем независимо от давления кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие полупроводниковые пленки оксидов олова используются в качестве чувствительных слоев в интегральных датчиках газов для экологического мониторинга, контроля концентрации токсичных и взрывоопасных газов в воздухе [1-4]. Газовая чувствительность, селективность, быстрое действие таких датчиков связаны с электрофизическими характеристиками поликристаллических оксидных пленок олова, которые определяются условиями их формирования [5]. Например, SnO_2 является широкозонным полупроводником, свойства которого резко зависят от давления кислорода и температуры в процессе получения. Попытки объяснить n -тип проводимости в SnO_2 из результатов измерения электропроводности в зависимости от давления кислорода при разных температурах представлены в работе [6]. Авторы предполагают, что проводимость в интервале температур 830-1226 К обусловлена однократно и двукратно заряженными вакансиями кислорода. Противоречие между монополярной проводимостью n -тип и двухсторонней областью гомогенностью фазы SnO_2 разрешено в [7] на основе разработанной модели электрически активных и нейтральных собственных точечных дефектов. Не менее

интересны исследования оксидирования пленок олова в низкотемпературной области. Было показано, что до $T=723$ К существует в пленке по крайней мере 3 фазы: Sn, SnO, SnO_2 , что делает пленку неомогенной [8]. Известно [9], что при давлении кислорода ниже 10^{-2} мм рт.ст. начальное окисление проходит линейно, а продолжительность этой стадии тем больше, чем ниже давление кислорода. На этой стадии кислород растворяется в металле без образования оксидов. Скорость реакции определяется скоростью адсорбции. При достаточно низких давлениях кислорода скорость его адсорбции всегда бывает тем процессом, который ограничивает скорость окисления. В связи с этим представляет интерес изучение процесса окисления структур Sn/Si в условиях пониженного давления кислорода, а так же влияние ИК-излучения на механизм процесса адсорбции-десорбции кислорода на поверхности пленок олова.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки олова получали методом магнетронного распыления аргоном твердой мишени. Перед процессом напыления вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления $0,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Разряд возбуждался в аргоне

не при давлении 0,213 Па, ток разряда составлял 0,25 А при напряжении разряда 450 В. Толщина пленки, равная 200 нм, задавалась током разряда и временем напыления при скорости осаждения олова равной 1,8 нм/с. Термообработку полученных структур осуществляли как в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода при атмосферном давлении, так и в установке фотонного отжига при давлении кислорода 0,6 Па в интервале температур: 473-673 К. В качестве нагревателя в установке фотонного отжига использовали галогенные лампы ЛГ – 220/1000, которые также служили источником широкополосного ИК-излучения. Оксидирование в печи резистивного нагрева проводили при воздействии монохроматического ИК-излучения длиной волны 10,6 мкм, создаваемого CO₂ лазером.

Оптические параметры Ψ и Δ исходных пленок олова и полученных оксидов определялись с помощью эллипсометра марки ЛЭФ-3М-1 на трех углах (45°, 55°, 65°). Для расчета коэффициентов преломления, экстинкции и толщины оксидных пленок была использована программа, работающая в среде математического пакета Matlab 5. Фазовый состав пленок определялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α λ=0,154178 нм). Микроструктуру пленок исследовали на сколах образцов с помощью растрового электронного микроскопа CamScan S4.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние давления кислорода и воздействия широкополосного ИК-излучения исследовалось при термообработке в интервале температур 473 К – 673 К в установке фотонного отжига при давлении кислорода 0,6 Па пленок олова, полученных магнетронным способом. На рис. 1 представлена мик-

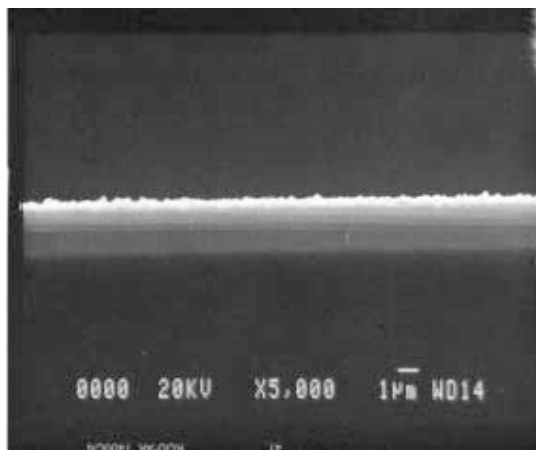


Рис. 1. Микрофотография скола исходной структуры Sn/Si

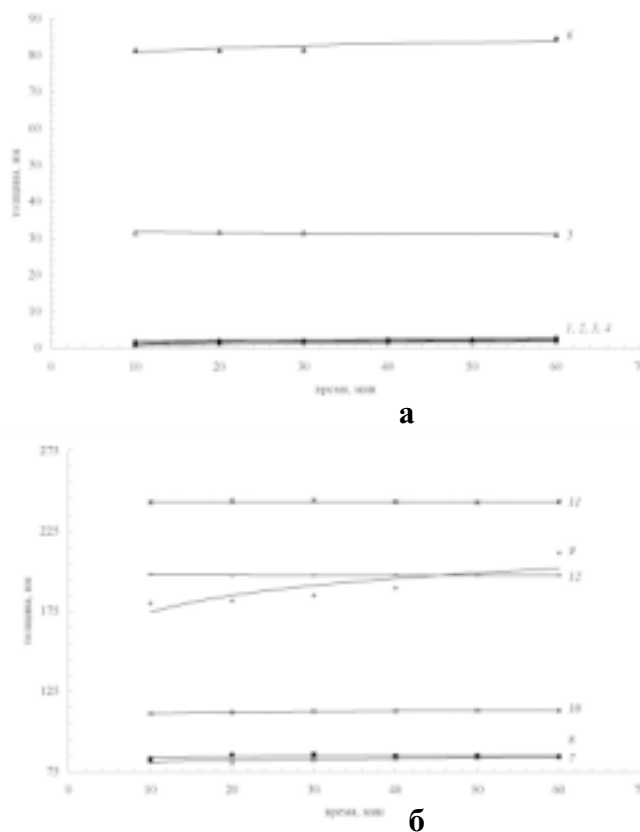


Рис. 2. Кинетические кривые оксидирования олова в структуре Sn/Si: а) 1, 3, 5 – при влиянии ИК излучения, температуры 473 К, 493 К и 523 К, соответственно; 2, 4, 6 – без влияния ИК излучения, температуры 473 К, 493 К и 523 К, соответственно; б) 7, 9, 11 – при влиянии ИК излучения, температуры 573 К, 623 К, 673 К; 8, 10, 12 – без влияния ИК излучения, температуры 573 К, 623 К, 673 К, соответственно

рофотография скола исходного образца Sn/Si, которая демонстрирует поликристаллическую структуру пленки с размерами зерен ~ 0,5 мкм.

Оксидирование пленок олова при пониженном давлении происходит линейно, рис. 2 а, б. Скорость реакции определяется скоростью адсорбции кислорода, потому что при достаточно низких давлениях кислорода скорость его адсорбции всегда бывает тем процессом, который ограничивает скорость окисления. Зависимость толщины оксидной пленки от температуры и времени окисления представлена в таблице 1. При анализе этих данных было замечено, что до температуры 573 К ИК-излучение оказывало «замедляющее» действие на рост оксидной пленки (то есть без воздействия ИК излучения толщина оксида увеличивалась быстрее), при $T = 573$ К, видимо, произошла смена механизма влияния ИК-излучения, так как при этой температуре толщины оксидов, полученных при ИК-излучении и без него, почти

Зависимость толщины оксидных пленок олова от времени оксидирования и температуры при давлении кислорода 0,6 Па

τ, мин	Толщина оксидных пленок олова, нм											
	473 К		493 К		523 К		573 К		623 К		673 К	
	+ИК	-ИК	+ИК	-ИК	+ИК	-ИК	+ИК	-ИК	+ИК	-ИК	+ИК	-ИК
10	0,61	0,99	1,62	1,74	31,48	81,48	81,61	82,71	180,00	111,17	243,00	197,82
20	1,23	1,72	1,71	2,05	31,66	81,48	81,00	85,31	181,65	111,96	243,70	197,36
30	1,33	1,90	1,81	2,12	31,48	81,54	82,54	85,67	184,89	112,61	243,96	197,27
40	1,50	2,10	1,82	2,43	31,23	83,13	83,33	84,66	189,44	112,76	243,28	197,49
50	1,40	2,31	1,96	2,58	31,11	83,93	83,62	84,93	200,36	113,00	242,80	197,33
60	1,79	2,50	2,10	2,74	30,98	84,73	84,36	84,36	211,28	113,00	243,23	197,24

одинаковы, а при более высоких температурах ИК излучение стимулирует рост оксидной пленки.

Обработка результатов эксперимента проводилась в соответствии с линейно-параболическим кинетическим уравнением

$$L^2 + 2V_e \tau_r L = 2VeL_0 t, \quad (1)$$

где L – толщина оксидной пленки; L_0 – толщина «элементарного» слоя, подвергающегося самоорганизации, нм; V_e – скорость переноса реагентов через оксидную пленку, нм/мин; τ_r – время самоорганизации переходного слоя, мин; t – время оксидирования.

Результаты расчетов кинетических параметров приведены в таблице 2 для пленок окисленных под воздействием ИК-излучения и таблица 3 без воздействия широкополосного излучения.

Уравнение (1) достаточно корректно описывает полученные экспериментальные результаты. Коэффициент корреляции во всех случаях оказался не хуже 0,97. В предположении стандартной температурной зависимости, вычисленная эффективная энергия активации составила в случае наличия ИК воздействия 88 кДж/моль, а в отсут-

Таблица 2.

Средняя скорость переноса реагента через оксидную пленку (V_e , нм/сек), время самоорганизации переходного слоя (τ_r , сек), ЭЭА (кДж/моль) для процесса оксидирования олова при воздействии широкополосного ИК-излучения

Температура, К	Кинетические параметры оксидирования	
	V_e , нм/сек	τ_r , сек
473	0,01738	12,78
493	0,009562	77,38
523	0,185	85,83
573	2,382	16,98
623	65,08	1,291
673	0,7439	163,7
ЭЭА, кДж/моль	88	3,9

Таблица 3.

Средняя скорость переноса реагента через оксидную пленку (V_e , нм/сек), время самоорганизации переходного слоя (τ_r , сек), ЭЭА (кДж/моль) для процесса оксидирования олова без воздействия широкополосного ИК-излучения

Температура, К	Кинетические параметры оксидирования	
	V_e , нм/сек	τ_r , сек
473	0,04483	4,439
493	0,03016	23,23
523	2,958	13,55
573	1,09	38,45
623	2,014	27,6
673	0,7894	125,2
ЭЭА, кДж/моль	45	2

Сравнительный анализ фазового состава пленок олова после оксидирования при воздействии и без воздействия ИК-излучения

Т, К	P(O ₂) - атмост ернорное		P(O ₂)=0,6 Па	
	без воздействия излучения CO ₂ лазера (10,6 мкм)	под воздействием излучения CO ₂ лазера (10,6 мкм)	без воздействия широкополосного ИК-излучения	при широкополосном ИК-излучении
573	SnO (тетр.) в-Sn SnO ₂ (орт.) SnO ₂ (тетр.) SnO (орт.2линии)	SnO (тетр.2линии) SnO ₂ (орт.) в-Sn (3линии) SnO ₂ (тетр.) SnO (орт.3линии)	в-Sn (3линии) в-Sn(новая) SnO Sn ₃ O ₄ SnO ₂ б-Sn	в-Sn(3линии) в-Sn(новая)
673	SnO (тетр.2линии) Sn ₃ O ₄ SnO ₂ (орт.2линии) с-SnO (2линии) SnO (орт.4линии) в-Sn	SnO (тетр.2линии) SnO ₂ (орт. 2линии) в-Sn (2линии) SnO (орт.2линии)	Sn ₃ O ₄ в-Sn (2линии) с-SnO SnO ₂ (орт.)	Sn ₃ O ₄ в-Sn (2линии) с-SnO SnO ₂ (орт.)

ствии ИК-излучения 45 кДж/моль. Анализ данных свидетельствует о том, что во всем исследуемых интервалах температуры и времени процесс роста оксидной пленки контролируется переносом олова к внешней границы раздела. Однако, интенсивность потока существенно изменяется при достижении температуры плавления олова. В области этой температуры и происходит смена знака влияния ИК-излучения на скорость образования оксида. Вероятнее всего, этот эффект объясняется изменением концентрации активных центров (свободного олова) на внешней границы раздела. При этом увеличивается концентрация связанного кислорода на этой же границы раздела. Энергия, поглощаемая адсорбированным кислородом, как на участке торможения, так и на участке ускорения, одинакова, только в первом случае этой энергии достаточно для десорбции кислорода с поверхности оксида, а во втором случае нет. Таким образом, дополнительная по отношению к термической энергия ИК-излучения на участке ускорения будет приводить к интенсификации процесса образования структурных единиц оксида олова.

Исследование состава пленок методом РФА показало, что при пониженном давлении кислорода олово начинает заметно окисляться только при температурах выше 473 К. Без воздействия ИК-излучения при T=573 К в пленке были обнаружены следующие оксиды: SnO, Sn₃O₄ и SnO₂, табл. 4. Кроме того, на дифрактограмме детектируются линии олова, которые не были обнаруже-

ны в исходных образцах. Повышение температуры до T=673 К приводит к формированию в пленке в качестве доминирующей фазы Sn₃O₄, рис. 3. При воздействии ИК-излучения до T=573 К окси-

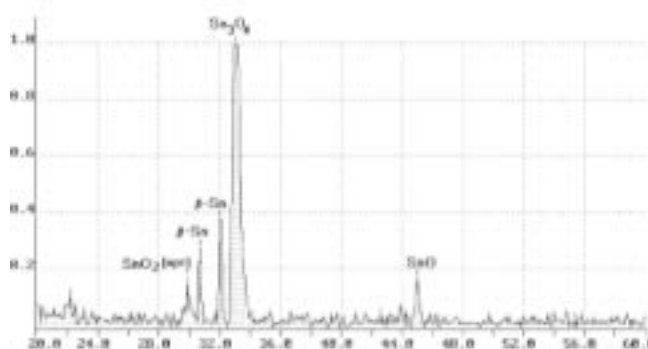


Рис. 3. Спектры РФА после оксидирования Si/Sn при T= 673 К, давлении кислорода 0,6 Па без воздействия широкополосного ИК-излучения

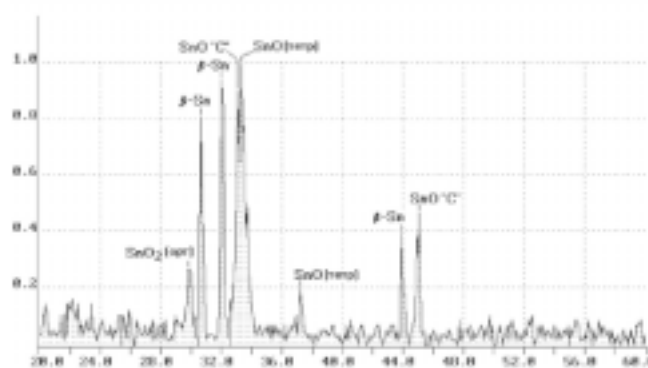


Рис. 4. Спектры РФА после оксидирования Si/Sn при T= 673 К, давлении кислорода 0,6 Па при воздействии широкополосного ИК-излучения

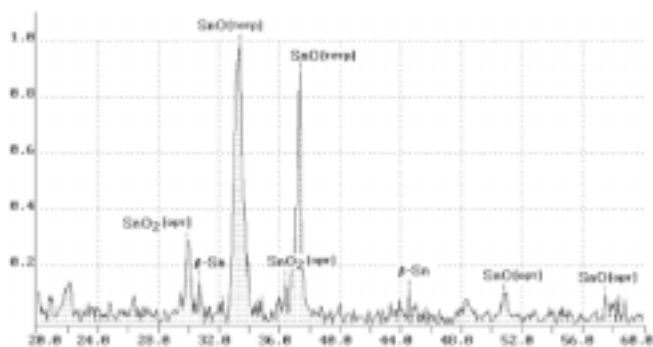


Рис. 5. Спектры РФА Si/Sn после оксидирования в потоке кислорода при T= 673 К при воздействии монокроматического ИК-излучения (10,6 мкм)

ды олова не образуются, а при T=673 К из оксидов обнаруживается в основном SnO и незначительной интенсивности SnO₂, рис. 4.

Исходные структуры Sn/Si подвергались окислению и при атмосферном давлении в потоке кислорода при T₁=573 К и T₂=673 К в условиях воздействия лазерного монокроматического излучения CO₂-лазера (10,6 мкм) и без него. При анализе данных РФА было замечено, что влияние лазерного воздействия на фазовый состав при T=573 К и атмосферном давлении кислорода не выявлено, табл. 4. Но при T=673 К под воздействием лазерного излучения в пленке не обнаруживается фаза Sn₃O₄, которая присутствует во всех окисленных без лазерного воздействия при этой температуре пленках. Основная фаза в пленках SnO тетрагональной структуры и появляется SnO₂ ортогональной структуры, остается неокисленным олово, рис. 5.

Без воздействия лазерного излучения при T=673 К и атмосферном давлении в пленке обнаруживается фаза Sn₃O₄, которая не формируется под воздействием монокроматического ИК-излучения длиной волны 10,6 мкм; основная фаза SnO тетрагональной структуры, кроме того, присутствует SnO₂ ортогональной структуры, α-SnO, SnO ортогональной структуры, β-Sn, рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При давлении кислорода 0,6 Па оксидирование пленок олова заметно начинается только при температурах выше 473 К. До температуры 573 К ИК-излучение оказывает «замедляющее» действие на рост оксидной пленки за счет стимулирования процесса адсорбции физически адсорбированного кислорода с поверхности металлической пленки; при T = 573 К толщины оксидов, полученных при воздействии ИК-излучения и без него, почти одинаковы, а при более высоких тем-

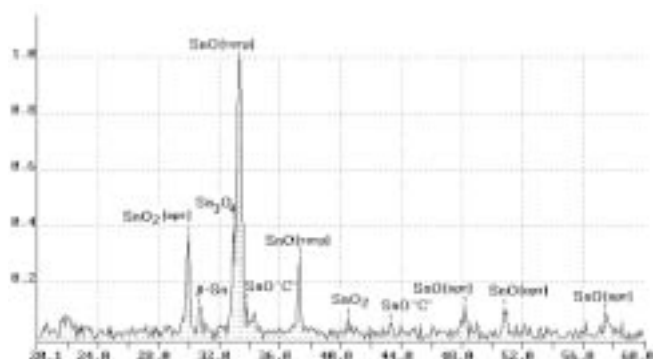


Рис. 6. Спектры РФА Si/Sn после оксидирования в потоке кислорода при T= 673 К без воздействия монокроматического ИК-излучения (10,6 мкм)

пературах ИК излучение стимулирует рост оксидной пленки. Исследование методом РФА состава пленок показало, что в случае воздействия ИК-излучения среднего диапазона, как широкополосного, так и монокроматического не образуется в процессе роста пленки фаза Sn₃O₄, причем независимо от давления кислорода.

Предполагаемый механизм формирования оксидных фаз при термообработке структур Si/Sn в интервале температур: 473–673 К, без воздействия ИК-излучения следующий: Sn + O₂ → SnO, Sn₃O₄; Sn₃O₄ → β-Sn + SnO₂. При воздействии ИК излучения преимущественно формируется SnO: Sn + O₂ → SnO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shim C.H, Lee D.S., Hwang S.L. at all. Gas sensing characteristics of SnO₂ thin film fabricated by thermal oxidation of a Sn/Pt double layer//Sensors and Actuators. B: Chemical. 2002. Vol. 81. Issue 2-3,5. P. 176-181.
2. Васильев Р.Б., Румянцев М.Н., Рябова Л.И. и др. Эффект памяти, управляемой электрическим полем, в гетероструктурах для газовых сенсоров// письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 12. С. 22-29.
3. Акимов Б.А., Албул А.В., Гаськов А.М. и др. Сенсорные свойства по отношению к сероводороду и электропроводность поликристаллических пленок SnO₂(Cu)//ФТП. 1997. Т. 31. № 4. С. 400-404.
4. Chen J.S., Li H.L., Huang J.L. Structural and Co sensing characteristics of Ti-added SnO₂ thin films// Applied Surface science. 2002. V. 7774. P.
5. Snyders R, Wautelet M., Gouttebaron R. at all // Correlation between the gas composition and the stoichiometry of SnO_x films prepared by DC magnetron reactive sputtering // Surface and Coating technology. 2001. V. 142-144. P. 187-191.
6. Rudolph J. Techn. Wis. Abhandl. Osram. 1963. 2. 86.
7. Богданов К.П., Димитров Д.Ц., Луцкая О.Ф. и др. Равновесие собственных точечных дефектов в диоксиде олова//ФТП. 1998. Т. 2. № 10. С. 1158-1160.

8. *Sangaletti L., Depero L.E, Allieri B.* Oxidation of Sn thin films to SnO₂. Micro-Raman mapping and X-ray diffraction studies//J. of Materials Research. 1998. V. 13. Issue 9. P. 2457-2460.

9. *Кюфстад П.* Высокотемпературное окисление металлов. 1969. М.: Мир. Пер. с англ. С. 25-269.