

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ В УСТАНОВКЕ САВТОМАТИЧЕСКИМ ЭЛЛИПСОМЕТРОМ

© 2004 В.А. Логачева, О.В. Новикова, М.В. Марчуков, А.А. Чуриков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.10.07

Методом автоматической лазерной эллипсометрии установлено, что при оксидировании тонких пленок олова и железа на монокристаллическом кремнии наблюдается ступенчатый характер роста оксидной пленки. Механизм стабилизации толщины оксида олова в некотором интервале времени определяется накоплением металлического олова в оксиде и при достижении критической концентрации самоорганизацией всего объекта к структуре SnO. В случае оксидирования железа при достижении необходимого пересыщения в переходном слое происходит его "самоорганизация" с образованием Fe₂O₃. Этот вывод прямо подтверждает рентгенофазовый анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достаточно часто используются представления о самоорганизации переходных слоев при росте кристаллов, а также в случае образования новых фаз на поверхности твердых тел [1-5]. 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 дискретный, поэтому рост кристалла и подобные явления осуществляются послойно. Теорию самоорганизации логично применить к оксидированию металлов: рост оксидной пленки оказывается ступенчатым, и увеличение ее толщины соответствует протяженности элементарного слоя оксида. Основной особенностью поставленной таким образом задачи является то, что нет необходимости учитывать движение границы раздела. В каждом элементарном акте процесса прирост толщины пленки происходит лишь при выполнении описанных условий. Надо отметить, что наряду с хорошо разработанной теорией о самоорганизации переходных слоев отсутствует экспериментальное подтверждение ступенчатого роста пленки в структуре металл-собственный оксид. Целью представленной работы было привлечение

возможностей автоматической эллипсометрии к изучению роста оксидных пленок олова и железа, которая позволяет регистрировать параметры оксидной пленки непосредственно в ходе ее получения, и, следовательно, может дать детальную информацию о механизме процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки олова и железа на монокристаллическом кремнии получали методом магнетронного распыления твердой мишени в аргоне. Перед напылением вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления $0,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Разряд возбуждался в аргоне при давлении 0,213 Па. Толщины металлов задавались током разряда и временем напыления и составляли 200 нм для олова и 10000 нм для железа.

Для изучения процесса оксидирования использовалась установка термообработки со встроенным в рабочую камеру автоматическим эллипсометром [6]. Образец помещался горизонтально на медный контактный нагреватель, и камера продувалась кислородом из баллона при среднем расходе O₂ 30 л/час. Эксперимент проводили в интервале температур от 463 до 593 К. Температура нагревательного элемента поддерживалась автоматически и контролировалась двумя термодарами хромель-копель. Встроенный в камеру бескомпенсаторный эллипсометр с вращающимся анализатором работает по нулевой методике. Лазерное излучение (632,8 нм) вначале

проходит деполаризатор, состоящий из двух оптических элементов -- линейного поляризатора и четвертьволновой фазовой пластинки (компенсатора), смонтированных таким образом, что плоскость пропускания линейного поляризатора и ось наибольшей скорости компенсатора ориентированы под углом 45° между собой. В этом случае излучение лазера превращается в циркулярно поляризованное. Далее свет проходит линейный поляризатор с азимутом 45° к плоскости падения и модулируется механическим модулятором с частотой 1000 Гц.

Отраженный от исследуемого образца свет попадает на анализатор (линейный поляризатор), совершающий прерывистое движение вокруг своей оси в одном направлении с остановками через каждые 45° . Технически это достигается применением 8-позиционного мальтийского механизма с внешним зацеплением. Анализатор закреплен на оси мальтийского креста. За один оборот мальтийского креста производится шесть измерений интенсивности отраженного от образца поляризованного света двумя группами по три измерения в каждой их них, оставляя при этом две остановки в качестве временных интервалов между группами. Далее все три интенсивности усиливаются и регистрируются на ленте самопишущего потенциометра.

Фазовый состав пленок определялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α , $\lambda=0,154178$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установка автоматического эллипсометра позволяет регистрировать оптические параметры через каждые 15 секунд. На рисунке 1 представлены ки-

нетические кривые оксидирования олова при $T = 463$ К и $T = 473$ К. При температуре 463 К оксидная пленка растет по линейному закону, её толщина изменяется незначительно до 20 нм. При температуре 473 К оксидная пленка растет по линейно-параболическому закону до толщины 93 нм. При температурах, близких к температуре плавления олова ($T_{\text{пл}} = 505$ К) (рис. 2), на кинетических кривых наблюдается стабилизация толщины оксидной пленки: при $T = 493$ К на 37 минуте толщина пленки составляет 16 нм, при $T = 505$ К толщина остается неизменной в течение 32 минут, при $T = 513$ К та же толщина пленки не меняется в течение 12 мин. Затем толщина оксидного слоя изменяется скачкообразно до насыщения. При $T = 533 - 593$ К (рис. 2, 3) характер роста оксидной пленки олова снова подчиняется линейно-параболическому закону.

Данные РФА пленок после оксидирования в течение часа, приведённые в таблице 1, показывают, что при $T = 463$ К и $T = 473$ К основной фазой является $\beta\text{-Sn}$, так же присутствует SnO ; при $T = 493$ К фаза SnO преобладает над $\beta\text{-Sn}$. Вблизи температуры плавления олова ($T = 505$ К) обнаружены фазы: Sn_3O_4 , SnO и $\beta\text{-Sn}$. При $T = 513$ К основная фаза SnO и присутствует $\beta\text{-Sn}$, при $T = 533$ К основной фазой является SnO . Эта тенденция сохраняется и при более высоких температурах.

Методом РФА был проведен анализ фазового состава пленки на стадии стабилизации толщины пленки, результаты которого представлены в таблице 2. При температурах 493 К, 505 К, 513 К основная фаза Sn_3O_4 , которая может образовываться в результате реакции: $4\text{SnO} \rightarrow \text{Sn} + \text{Sn}_3\text{O}_4$.

Механизм стабилизации толщины оксидной

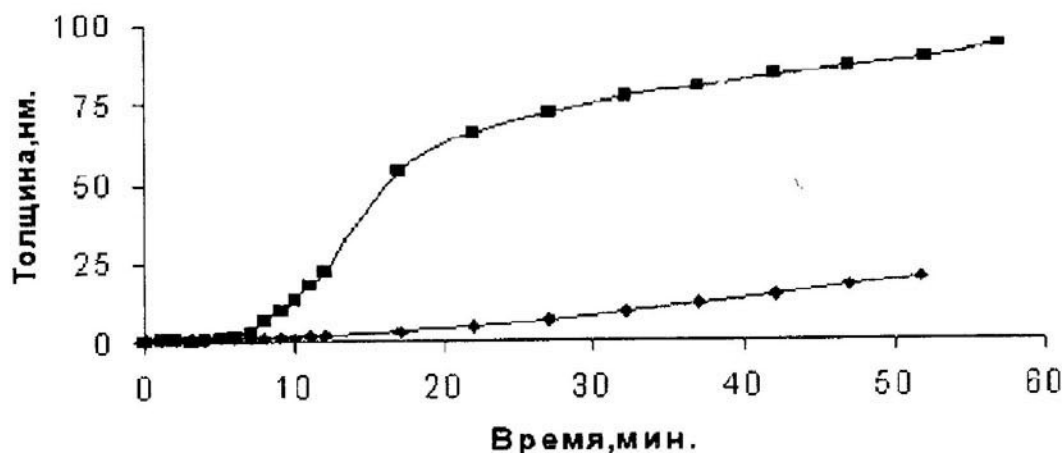


Рис. 1. Кинетические кривые оксидирования олова в потоке кислорода при температурах: $T=463-473$ К.

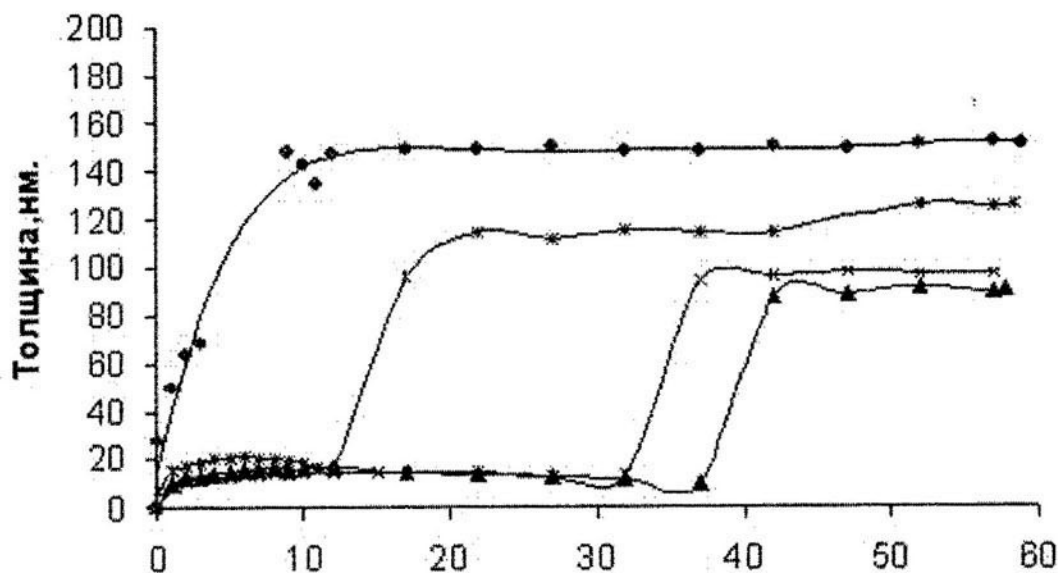


Рис. 2. Кинетические кривые оксидирования олова в потоке кислорода при температурах: $T=493 - 533$ К.

Таблица 1

Фазовый состав пленок олова после оксидирования в течение часа в установке с автоматическим эллипсомером

Т, К	Фазовый состав
463	β -Sn (6 линии) SnO (6 линии)
473	β -Sn (4 линии) SnO (4 линии)
493	SnO (2 линии) β -Sn (4 линии)
505	Sn_3O_4 SnO (2 линии) β -Sn (4 линии)
513	SnO (4 линии) β -Sn (3 линии)
533	SnO (2 линии) β -Sn (5 линии)
553	SnO (3 линии) β -Sn

Таблица 2

Фазовый состав оксидных пленок олова на стадии стабилизации их толщины

Т, К	Время стабилизации роста оксидной пленки, мин	Фазовый состав
493	37	Sn_3O_4 SnO (2 линии) β -Sn (2 линии)
505	32	Sn_3O_4 SnO (2 линии) β -Sn
513	12	Sn_3O_4 SnO (2 линии) β -Sn

пленки олова в некотором интервале времени является результатом накопления металлического олова в оксиде. А и при достижении критической концентрации происходит самоорганизация всего объекта к структуре SnO. Использование представлений о самоорганизации в данном случае вполне оправдано, поскольку из гетерогенного состояния на основе олова и Sn_3O_4 система самопроизвольно

переходит в состояние SnO, что сопровождается общим повышением порядка. При этом процесс можно считать безактивационным в том смысле, что общий выигрыш в энергии перекрывает энергетические затраты, необходимые для его протекания. Это утверждение подтверждается тем обстоятельством, что процесс образования SnO экзотермичен.

Результаты расчетов кинетических параметров

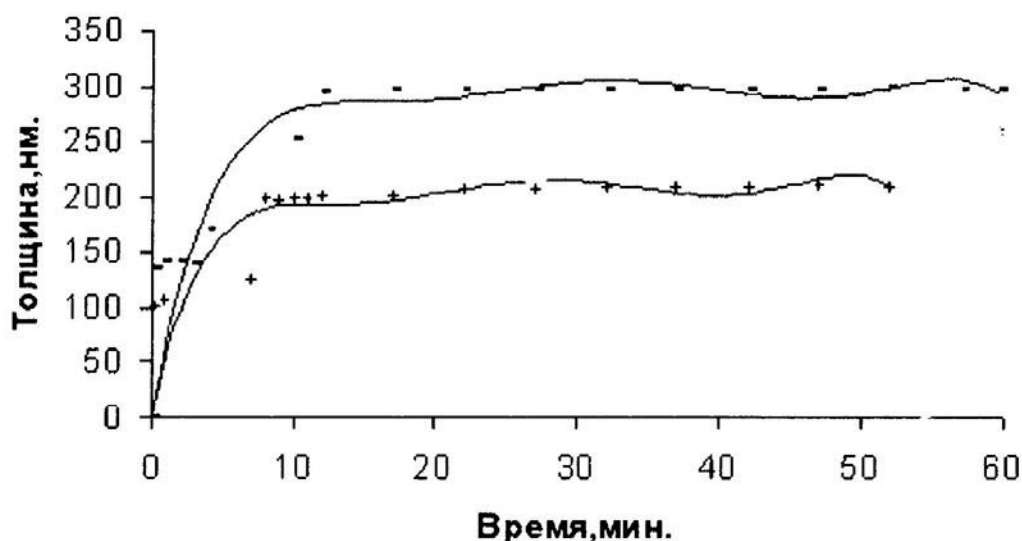


Рис. 3. Кинетические кривые оксидирования олова в потоке кислорода при температурах: $T=553-593$ К.

были проведены в соответствии с линейно-параболическим кинетическим уравнением [2]:

$$L^2 + 2Ve\tau_r L = 2VeL_0 t,$$

где L — толщина оксидной пленки; L_0 — толщина “элементарного” слоя, подвергающегося самоорганизации, нм; Ve — скорость переноса реагентов через оксидную пленку, нм/мин; τ_r — время самоорганизации переходного слоя, мин; t — время оксидирования (таблица 3). Как видно, уравнение достаточно корректно описывает полученные экспериментальные результаты, коэффициент корреляции во всех случаях оказался не хуже 0.97. В предположении стандартной температурной зави-

симости вычисленная эффективная энергия активации составила 120 кДж/моль.

Кинетическая кривая роста оксида железа в структуре Fe/Si при $T=477$ К в течение 60 минут представлена на рис. 4. На графике можно выделить области, где рост оксида почти останавливается, и области “мгновенного” увеличения толщины пленки. Таким образом, данную кинетическую кривую можно охарактеризовать как “ступенчатую”. Главной особенностью роста оксидной пленки является то, что, как таковая, химическая реакция в данных условиях отсутствует, так как образование оксидных фаз происходит в слоях уже имеющих как минимум структуру твердых растворов кислорода в Fe. Переходные слои имеют высокую концентрацию точечных дефектов и, следовательно, хорошо растворяют мигрирующие в их направлении частицы реагентов. Когда становится термодинамически выгодным образование оксидной фазы, происходит скорее “фазовый” переход, чем химическое взаимодействие между компонентами системы. Таким образом, можно сказать о самоорганизации границы раздела, то есть переходный слой самопроизвольно переходит в термодинамически более устойчивую форму. Были получены следующие значения основных кинетических параметров: $Ve = 10,67$ нм/мин и $\tau_r = 7,75$ мин.

Исходя из кинетического уравнения, рост оксидной пленки включает в себе несколько этапов. Во-первых, миграция частиц железа сквозь оксидную пленку в направлении границы раздела. Второй этап заключается в образовании твердых ра-

Таблица 3

Средняя скорость массопереноса реагентов через оксидную пленку (V_e , нм/с), время самоорганизации переходного слоя (τ_r , с) и эффективная энергия активации (ЭЭА, кДж/моль) для процесса оксидирования тонких пленок олова в потоке кислорода

Температура, К	Кинетические параметры оксидирования	
	V_e , нм/с	τ_r , с
463	0,5541	8,669
473	1,962	12,43
533	97,73	0,4256
553	147,2	0,532
593	412,6	0,2104
ЭЭА, кДж/моль	120	74

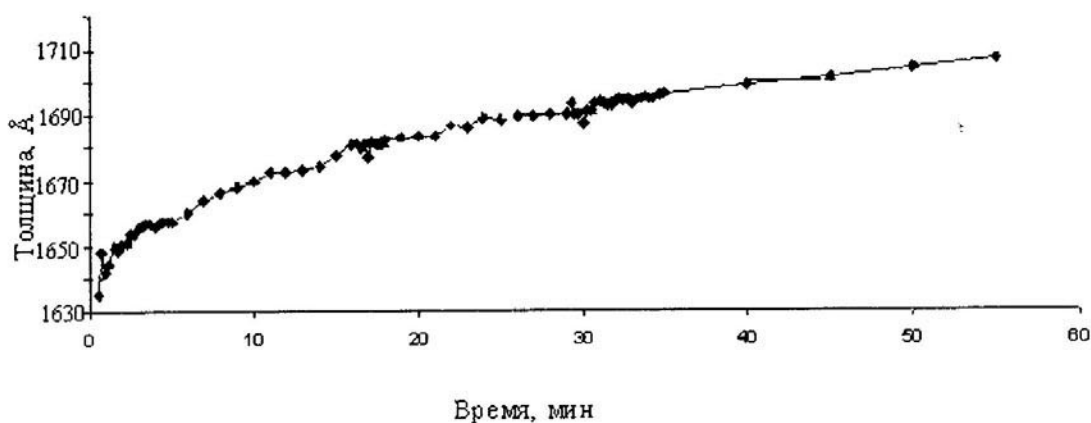


Рис. 4. Кинетические кривые оксидирования железа в потоке кислорода при температуре $T=473$ К.

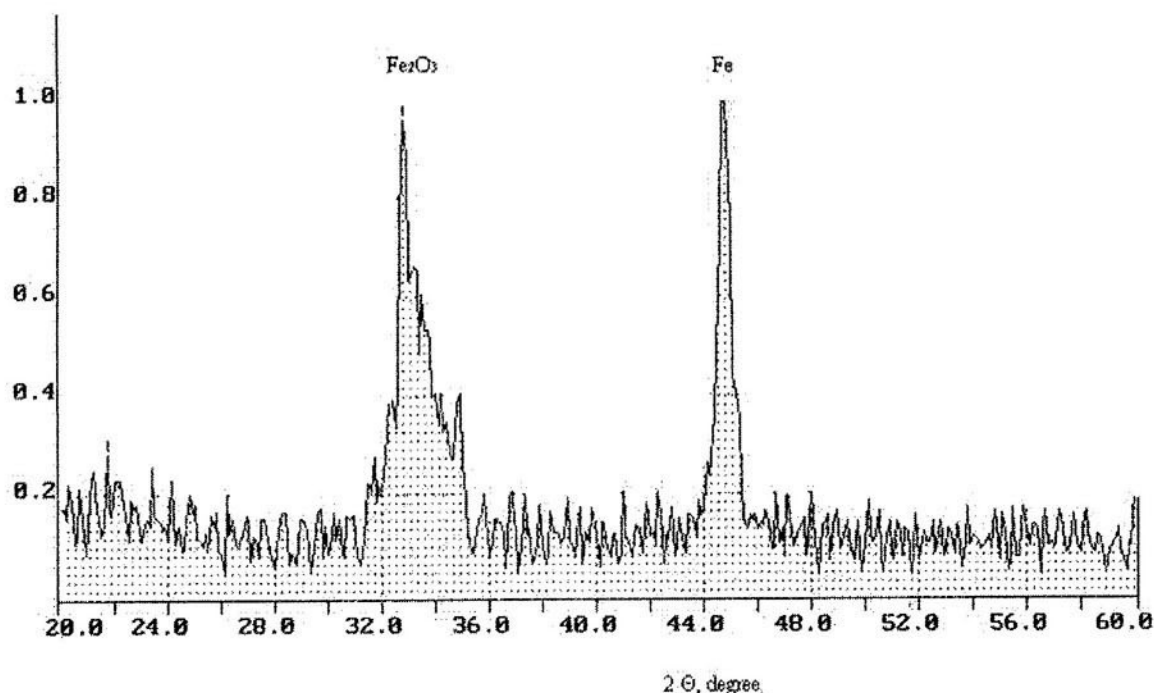


Рис. 5. Дифрактограмма пленки после оксидирования структуры Fe/Si при $T=473$ К в течение 60 мин.

створов кислорода в железе. При достижении необходимого пересыщения в переходном слое происходит его “самоорганизация” с образованием Fe_2O_3 , что подтверждается данными РФА, представленными на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом автоматической лазерной эллипсометрии установлено, что при оксидировании тонких пленок олова и железа на монокристаллическом кремнии наблюдается ступенчатый характер роста оксидной пленки. Механизм стабилизации толщины оксида олова в некотором интервале време-

ни определяется накоплением металлического олова в оксиде и при достижении критической концентрации самоорганизацией всего объекта к структуре SnO. В случае оксидирования железа при достижении необходимого пересыщения в переходном слое происходит его “самоорганизация” с образованием Fe_2O_3 . Этот вывод прямо подтверждает рентгенофазовый анализ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ховив А. М., Назаренко И. Н., Малевская Л. А. Термическое оксидирование кремния с учетом самоорганизации переходного слоя на межфазной

границе раздела // Неорганические материалы. 1997. Т. 157. № 11. С. 1194-1199.

2. Назаренко И. Н. Физико-химическая модель оксидирования полупроводников и металлов. Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж. 1997. 73 с.

3. Ретинский С. М. О самоорганизации межфазных границ кристаллических полупроводников // Поверхность. 1995. № 7-8. С. 12-19.

4. Кукушкин С. А. Самоорганизация при зарождении многокомпонентных пленок // ФТТ. 1995. Т. 37. № 7. С. 2127-2132.

5. Кукушкин С. А. Кинетика зарождения однокомпонентных пленок из расплавов и растворов // ЖТФ. 1995. –Т. 65, Вып. 6. С. 169-175.

6. Урывский Ю. И., Лаврентьев К. А., Седов А. Н. и др. Современные проблемы эллипсометрии. Новосибирск. 1980. С. 71-78.