

锡薄膜等温氧化研究^{*}

吴广明[†] 王 珏 汤学峰 顾 牡 陈玲燕 沈 军

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(1999 年 8 月 16 日收到; 1999 年 9 月 17 日收到修改稿)

采用电子束蒸发制备金属锡薄膜, 将其在 250—400℃ 温度范围内进行等温氧化, 研究锡薄膜的热氧化动力学机制. 采用台阶仪、扫描电子显微镜、俄歇电子能谱仪和 X 射线衍射仪等方法研究锡薄膜氧化过程中厚度、组分、结构等演变. 实验结果表明, 在 250—400℃ 温度范围内, 锡膜氧化后氧化层按抛物线规律生长, 转变活化能为 0.34 eV, 锡膜氧化受到氧扩散机制的控制. 研究得到氧化层的生长首先从形成 SnO 相开始, 随着氧化的深入, SnO 相分解形成 Sn₃O₄ 相, 最后转变为 SnO₂ 相的热氧化机理.

PACC: 8160; 6855; 6470F

1 引 言

金属锡薄膜的热氧化不仅可用以制备透明导电二氧化锡薄膜、气体传感器、太阳能电池等, 而且还可研究金属薄膜热氧化生长的动力学机制. Sinha 等人^[1]报道了金属锡薄膜的氧化, 研究发现在 450—500℃ 下氧化的薄膜由导电的多晶 SnO₂ 组成. Sen 等人^[2]则利用俄歇电子能谱(AES)和透射电子显微镜(TEM)研究了在 100 kPa 的干氧中锡箔 200℃ 氧化 12 h 形成了 SnO, 进一步热处理变成 SnO₂. 而 Singh 等人^[3]则采用快速等温氧化和传统热处理分别得到了单相 SnO₂ 和锡的混合氧化物. 另一方面, 软 X 射线激光衰减膜的波段使用范围已要求从“水窗”开始, 为此必须研究 3.0 nm 到 8.0 nm 波段 X 射线激光衰减膜. 金属银衰减膜虽然在使用波段上符合要求, 但银的密度较大, 衰减率较小的膜难以制备, 需要寻找较轻的符合上述要求的金属材料. 其中金属锡衰减膜是一种很好的候选材料之一, 但是薄膜的氧化对衰减性能有非常明显的影响. 因此, 需要深入地研究金属锡薄膜的氧化行为.

到目前为止很少见到有关研究金属锡薄膜的氧化机制的报道. 本文采用电子束蒸发制备锡薄膜, 采用台阶仪、AES、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍

射仪(XRD)等方法, 研究薄膜在 250—400℃ 温度范围内的氧化膜生长规律及其氧化机理.

2 实验过程

在不锈钢镀膜机上, 采用电子束在气压低于 5×10^{-3} Pa 高真空中, 蒸发金属锡颗粒(纯度为 99.99%)到清洁的载波片上, 制备锡薄膜. 基片与蒸发源相距 25 cm, 蒸发速率控制在 1—2 nm/s, 薄膜厚度和蒸发速率由石英晶体振荡器控制. 为了保证膜厚均匀, 薄膜沉积期间旋转基片.

将刚制备的薄膜放在密闭的计算机控制的烘箱(Schoeder Nabertherm TM, Model L3 S17, Germany)中进行氧化, 烘箱内腔体体积约为 80 mm × 80 mm × 80 mm, 烘箱温控精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$, 氧化温度从 250 变到 400℃, 在每个温度下进行等温热处理, 氧化气氛为空气. 采用快热快冷氧化方法. 所谓快热即当炉温达到所需温度时将样品放入炉中; 所谓快冷即当氧化结束时将样品取出炉子, 置于空气中冷却. 薄膜厚度增长由 α -台阶仪测量, 测量精度为 ± 2 nm. 氧化层分别采用俄歇能谱仪(PHI 550 ESCA/SAM)和 X 射线衍射仪(Philips PW1700, 使用 CuK α 射线)测试. 表面形貌采用扫描电子显微镜(Leica Combridge S360 SEM)观测.

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号 863-410-3-9)资助的课题.

[†]E-mail: dengpohk@online.sch.cn

3 实验结果

3.1 氧化层的生长

图 1 给出了不同温度下氧化的氧化层厚度随时间的变化. 可以发现在所研究的温度范围内, 氧化层生长很好地符合抛物线性生长规律.

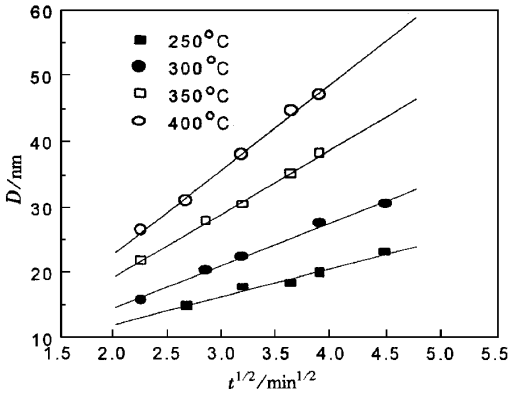


图 1 不同温度下氧化生长厚度随时间的变化

按照 Wagner 理论模型^[4,5], 氧化层厚度随时间的变化可用下式表示:

$$D^2 = k_r t = k_{op} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

式中 $k_r = k_{op} \exp(-E_a/kT)$. 此式给出了抛物线性生长规律, 而且抛物线速率常数 k_r 与温度满足 Arrhenius 关系. k_{op} 表示为抛物线速率频率因子, E_a 是热活化能.

从图 1 和 (1) 式计算出抛物线速率常数 k_r , 列于表 1.

表 1 不同温度下各氧化时间的抛物线速率常数 k_r 及其平均值/
(nm^2/min)

时间/min	250℃	300℃	350℃	400℃
5	—	49.38	93.59	138.80
7	31.11	—	—	136.23
8	—	51.10	96.64	—
10	31.16	50.11	92.37	143.77
13	25.53	—	93.94	152.29
15	26.52	50.09	96.16	147.68
20	26.71	46.31	—	—
平均	28.21	49.40	94.54	143.75

抛物线速率常数平均值 k_r 与热氧化温度 T 的关系如图 2, 它们满足 Arrhenius 方程, 即

$$k_r = 4.724 \times 10^4 \exp(-0.336 \text{ eV}/kT).$$

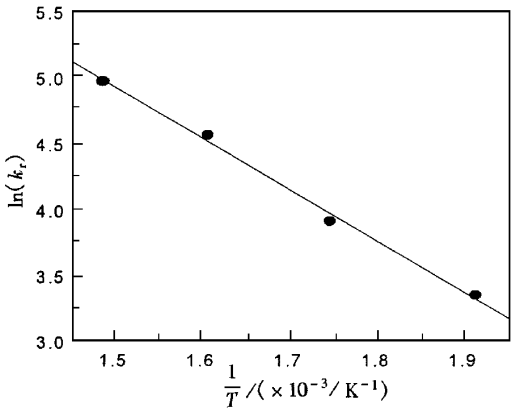


图 2 抛物线速率常数 k_r 和热氧化温度关系曲线

此式揭示了频率因子 k_{op} 和活化能 E_a 分别为 $4.724 \times 10^4 \text{ nm}^2/\text{min}$ 和 0.336 eV .

3.2 氧化层 XRD 分析

图 3 是锡膜在 300°C 下分别热氧化 4 min 和 25 min 后氧化层的 X 射线衍射图. 从图中发现, 锡膜刚刚氧化时仅形成少量 SnO 相, 大部分锡未氧化, 如图 3(a). 氧化 25 min 后, 情况发生了极大的变化, 氧

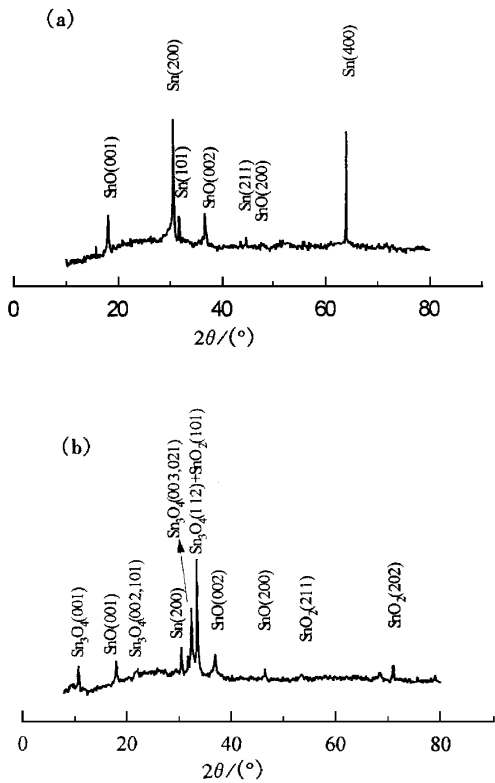
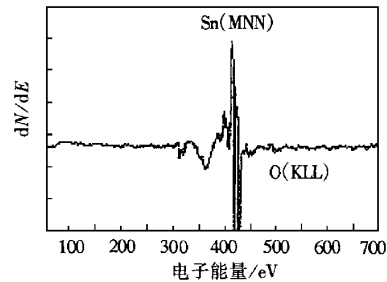


图 3 锡膜 300°C 下热氧化 4 min (a) 和 25 min (b) 后薄膜 XRD 图谱

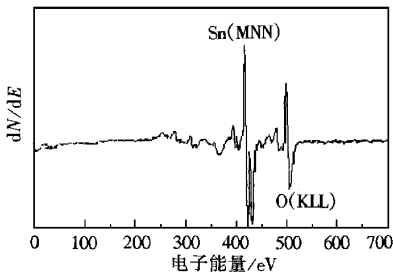
化层由 Sn_3O_4 , SnO_2 , SnO 相组成的混合相,而且 Sn_3O_4 相占主要成分,衍射峰比较强,说明晶粒较大.

3.3 俄歇能谱(AES)分析

图 4 示出了 300℃ 热氧化前后表面的俄歇电子图谱(AES).氧化前表面几乎不存在氧峰(见图 4 (a)).热氧化 5 min 后 500 eV 附近的氧峰明显出现



(a)



(b)

图 4 300℃ 氧化前(a)和后(b)表面的 AES

(如图 4(b)).随着热氧化的进一步进行,氧峰越来越强.图 5 是 300℃ 氧化 25 min 后氧化层中氧和锡原子百分含量随深度的变化曲线.在氧化层的纵向,

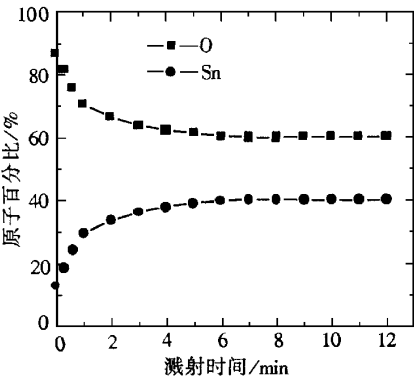


图 5 氧化物组分随深度的变化

表面氧原子含量很高,之后是稳定的氧化层, O/Sn 的原子比约为 1.52.由此测量出的 O/Sn 原子比与 XRD 的结果基本一致.

3.4 扫描电镜分析

图 6 给出了金属锡膜 300℃ 氧化后氧化层表面的 SEM 照片.可以看出氧化层由氧化物晶粒组成,晶粒尺度在几十到几百 nm 之间,这与 XRD 谱衍射峰比较尖锐一致.另一方面,晶粒之间是疏松的多孔结构,这种结构利于氧的扩散.

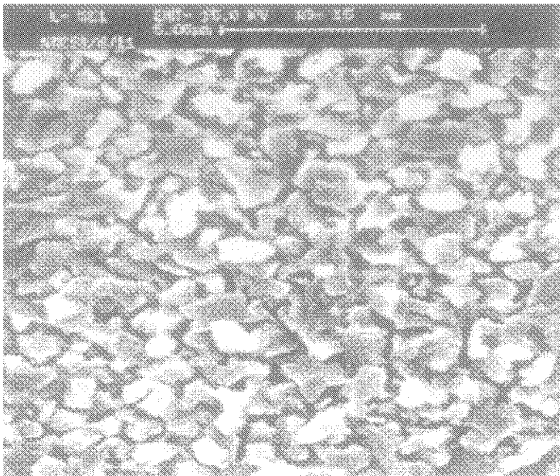


图 6 300℃ 氧化后表面的 SEM 照片

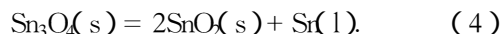
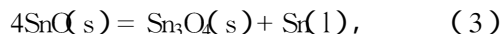
4 结果讨论

金属锡薄膜氧化生长的这种抛物线形规律可采用在金属与氧化层以及氧化物与气相界面上发生的电化学反应模型^[4,6]来很好地解释.对于表面疏松多孔结构的氧化锡层(如图 6),气态氧分子能够迅速地通过多孔通道向内扩散到金属表面,并与其直接化合,在金属表面上形成氧化物^[6].因此锡薄膜的氧化生长受氧扩散氧化的控制.

有关金属锡氧化的活化能数值至今未见报道.我们认为本文测得的锡氧化活化能是合理的.首先,按照 Cabrera-Mott 氧化理论^[7],氧化的活化能由两部分组成,其一部分是与金属和氧化层间的原子迁移扩散势垒有关,其二部分是由氧化层内原子迁移扩散的势垒决定的.氧化锡层的多孔结构极易使氧、锡原子快速地扩散迁移,跃迁势垒比较低.对于氧扩散控制的氧化过程,则活化能很低^[8].另一方面,氧化活化能还与各种实验参数(如氧化方法、气氛、薄膜的制备方法、厚度等)有关.如 GaAs 热氧化活化

能随参数的变化可从 3.0 eV 降到 0.32 eV^[5]. Cr, Fe 等金属的热氧化活化能也如此^[8,9].

金属锡薄膜氧化形成的氧化物通常由 SnO, Sn₃O₄, SnO₂ 等^[1-3]相组成. 从图 3(a) 的 XRD 图谱可知, 刚氧化的薄膜仅形成 SnO 相, 表明锡膜的氧化首先从形成 SnO 相开始. 随着氧化的深入进行, SnO 相的衍射峰相对强度变弱, 而且出现了 Sn₃O₄, SnO₂ 相, 如图 3(b) 所示. 这种现象在 Sinha^[1], Sen^[2]等人的研究中也发现过. 这可能由 SnO 的特殊性能引起的^[3]. SnO 结构中存在着孤对轨道, 孤对轨道间的排斥使得 SnO 具有层状结构, 而且孤对轨道的存在也意味着 SnO 的键合容量远未达到饱和. SnO 的这种晶体和电子态结构决定了其是热不稳定和化学不稳定材料. 另一方面, 在密闭容器中, 随着热氧化的深入进行, 氧含量不断降低. 在这种缺氧气氛中, SnO 的不稳定性促进其容易分解^[3]. 因此, 在锡膜的氧化过程中, 可以认为发生了以下系列反应:



因此, 氧化物最终可能为 SnO₂ 和 Sn 的混合相, 但是从 XRD 图 3(b) 中发现, 氧化物中不仅存在 SnO, Sn₃O₄, 而且 SnO₂ 的衍射峰较少, 且弱. 这可能一方面在于 SnO₂ 相尚未完全结晶, 以非晶形式存在, 另一方面, 可能在于上述反应还未彻底进行.

5 结 论

通过本文得到: 在 250—400℃ 温度范围内, 锡膜氧化后氧化层按抛物线规律生长, 转变活化能约为 0.34 eV. 锡膜氧化受到氧扩散机制的控制, 氧化层的生长首先从形成 SnO 相开始, 随着氧化的深入, SnO 相分解形成 Sn₃O₄ 相, 最后由 Sn₃O₄ 相再转变为 SnO₂ 相.

- [1] N. P. Sinha, M. Misra, *Thin Solid Films*, **101**(1983), L33.
- [2] S. K. Sen, S. Sen, C. L. Bauer, *Thin Solid Films*, **82**(1981), 157.
- [3] R. Singh, P. Chon, F. Radpour, *J. Appl. Phys.*, **66**(6)(1989), 2381.
- [4] O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, *Oxidation of Metals and Alloys* (Butterworths, London, 1962), p. 82.
- [5] J. Kucera, K. Navratil, *Thin Solid Films*, **191**(1990), 211.
- [6] K. M. Ralls *et al.*, *An Introduction to Materials Science and Engineering*, John Wiley, 1976, translated by Fan Yudian *et al.*, Science Press, 1982, p. 277 (in Chinese) [K. M. 罗尔斯等, 范玉殿等译, 材料科学与材料工程导论, 科学出版社, 1982, p. 277].
- [7] A. Atkinson, *Rev. Mod. Phys.*, **57**(1985), A37.
- [8] G. Salomonsen, N. Norman, O. Lønseth, T. G. Finstad, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**(1989), 7843.
- [9] M. Martin, W. Mader, E. Fromm, *Thin Solid Films*, **250**(1994), 61.

ISOTHERMAL OXIDATION OF TIN FILMS*

WU GUANG-MING WANG JUE TANG XUE-FENG GU MU CHEN LING-YANG SHEN JUN

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Received 16 August 1999; revised manuscript received 17 September 1999)

ABSTRACT

The growth kinetics of the oxide film and oxidation mechanism on tin films prepared by the electron-beam evaporation in the temperature range of 250—400℃ by an isothermal process were investigated. Based on an X-ray diffraction, auger electron spectrum, scanning electron microscope and alpha-step instrument, the evolution of the structure, composition, morphology and thickness of the oxide on tin films has been studied. In the studied temperature region, the growth of the oxide film was found to obey a parabolic growth-rate law with an activation energy of about 0.34 eV, and is controlled by the oxygen diffusion from the loose oxide. It is concluded that the growth of the oxide begins from the formation of a SnO phase, with the increase of the oxidation time, the SnO phase decomposes and a Sn₃O₄ phase forms due to the SnO thermal and chemical unstability, and the deeper oxidation transfers the Sn₃O₄ phase to a SnO₂ phase.

PACC: 8160; 6855; 6470F

* Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 863-410-3-9).