

ИССЛЕДОВАНИЯ РОСТА ОКИСИ ХРОМА НА ПЛЕНКАХ ХРОМА,  
НАГРЕВАЕМЫХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 673 К*Е. Идчак и Е. Олешкевич*

Проведены эллипсометрические исследования системы пленок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на  $\text{Cr}$  в области спектра 450–650 нм. Пленки хрома нагревали в атмосфере кислорода и в воздухе при температуре 673 К. На основе эллипсометрических измерений определены оптические постоянные, толщины и показатель преломления пленок окиси хрома на хrome для разного времени окисления (от 0.5 до 20 ч при температуре 673 К). Установлено, что независимо от атмосферы окисления (кислород, воздух) на поверхности хрома образуется пленка окиси хрома, толщина которой увеличивается во времени по логарифмическому закону. Показатель преломления окиси хрома растет с увеличением толщины пленки окиси и достигает постоянной величины начиная с толщины порядка 30 нм.

Хром и пленки хрома применяются в электронной промышленности ввиду ограниченной растворимости хрома в большинстве изоляторов и металлов, кислотностойкости, а также высокого удельного сопротивления.

Исследований, касающихся окисления хрома и пленок хрома, относительно мало [1–5]. Эти исследования являются важными и интересными как с точки зрения познания, так и возможности практических применений в системах металл–диэлектрик.

В работе приводятся результаты исследований пленок хрома, подвергнутых процессу окисления при температуре 673 К в атмосфере воздуха и кислорода. Эти исследования проводились методом эллипсометрии в видимой области спектра (450–650 нм). Структуру и фазовый состав определяли с помощью электронной микроскопии, а также электроно- и рентгенографии.

## Экспериментальная часть

Исследуемую систему пленок окиси хрома на хrome получали следующим образом. На отполированную и тщательно очищенную подложку из стекла ВК-7 путем термической возгонки из молибденовой лодочки со скоростью около 2 нм/с в безмасляном вакууме порядка 4 мкПа ( $3 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст.) наносили пленки хрома толщиной 90 нм. Пленки хрома нагревали в прямоочной печи при температуре 673 К в атмосфере кислорода и в воздухе. Время нагревания составляло 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 ч. Эллипсометрические измерения пленок как до нагревания, так и после каждого нагревания проводились эллипсометром, описанным в работе [6]. По показаниям анализатора и поляризатора эллипсометрические углы  $\Delta$  и  $\phi$  вычислялись по формулам эллипсометрии [7, 8]. Измерения были проведены для 9 длин световой волны видимой области спектра (450–650 нм), а также для углов падения лучей 65, 70, 72.5, 75° с целью увеличения точности определения показателя преломления и толщины пленки окиси хрома.

## Результаты и обсуждение

Эллипсометрические измерения проводились в воздухе. Известно [1, 2], что на поверхности хрома, подвергнутого действию атмосферы, образуется пассивная пленка естественного окисла толщиной  $1.5 \div 5$  нм. Поэтому оптические константы пленок хрома, которые служили в качестве подложки для пленок окиси хрома, вычислялись при учете этой естественной пленки окиси. При расчетах принимали взятое из литературы значение показателя преломления окиси хрома 2.23, а толщина пленки окиси хрома составляла 5 нм. Получаемые результаты для оптических констант пленок хрома (вычисляемые как среднее значение, полученное для четырех углов падения) приведены на рис. 1. Видно, что показатель преломления и коэф-

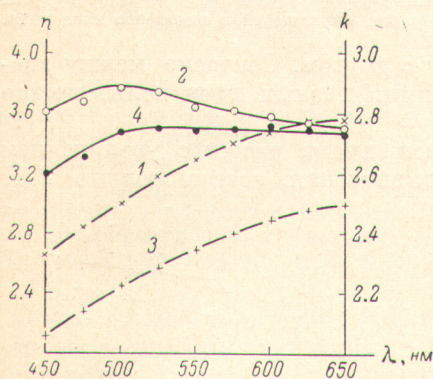


Рис. 1. Зависимость оптических констант металлической подложки от длины волны света.

1 —  $n$ , 2 —  $k$  при учете естественной пленки окиси с параметрами  $n=2.23$ ,  $d=5$  нм; 3 —  $n$ , 4 —  $k$  без учета существования естественной пленки.

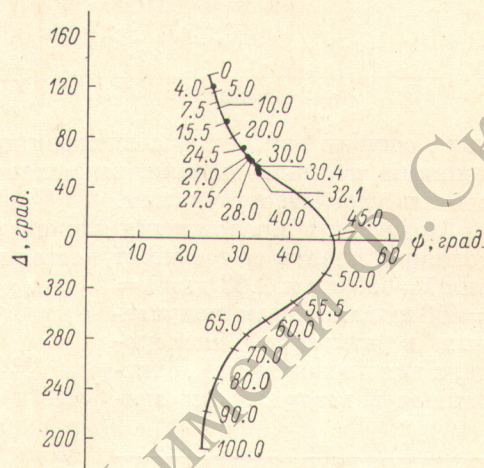


Рис. 2. Зависимость экспериментальных значений эллипсометрических углов  $\Delta$  и  $\psi$  от толщины пленки окиси хрома с подобранной к ней эллипсометрической кривой ( $\varphi=70^\circ$ ,  $\lambda=550$  нм, образец, окисляемый в атмосфере кислорода).

Кружки — экспериментально измеренные эллипсометрические углы, цифры около них — толщины пленки окиси хрома в нм. Сплошная кривая вычислена теоретически ( $n=2.45$ ). Цифры около сплошной кривой обозначают толщину пленки окиси хрома в нм.

фициент поглощения чистого хрома имеют более высокие значения, чем полученные из эллипсометрических измерений без учета естественной пленки окиси. Значения оптических констант чистого хрома использовались в расчетах констант окисленных пленок хрома.

Структура пленок хрома до их окисления исследовалась рентгенографически. На рентгенограмме обнаружена только одна дифракционная линия, соответствующая межплоскостным расстояниям (110). Значение  $d_{110}$  составляло 0.2037 нм, что соответствует регулярной  $\alpha$ -форме объемно-центрированной структуры металлического хрома.

Затем пленки хрома подвергались нагреванию в течение определенного времени при температуре 673 К в атмосфере кислорода или в воздухе. После каждого нагревания измерялись углы  $\Delta$  и  $\psi$  для системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на Cr для вышеупомянутых четырех углов падения и всей видимой области спектра. Результаты эллипсометрических измерений  $\Delta$  и  $\psi$  как функции времени нагревания (толщины пленки) представлены на рис. 2. Была сделана попытка подогнать к результатам эксперимента теоретическую кривую при разных значениях показателя преломления пленки окиси хрома. Наилучшее согласие экспериментальных результатов с теорией было получено для значения показателя преломления окиси хрома 2.45 для  $\lambda=550$  нм (рис. 2, сплошная кривая).

Принимая, что система  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на  $\text{Cr}$  состоит из однородных и изотропных пленок для различных продолжительностей окисления хрома, из эллипсометрических измерений были вычислены с помощью специальной программы на ЭВМ [9] показатели преломления и толщина пленок окиси хрома для 9 длин волн и четырех углов падения. В качестве оптических постоянных хрома принимались значения, полученные при учете естественной пленки окиси. Значения показателей преломления и толщины, полученные для четырех углов падения, в преде-

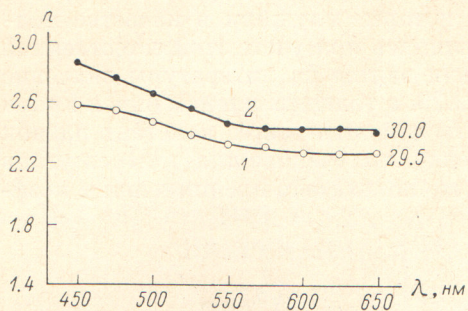


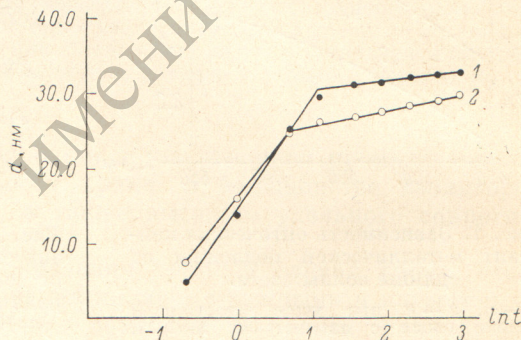
Рис. 3. Спектральная зависимость показателя преломления пленок окиси хрома на хrome.

1 — образец, окисляемый в воздухе; 2 — образец, окисляемый в атмосфере кислорода.

лах ошибок измерений совпадают друг с другом. Согласно между значениями толщины пленки, вычисленной для разных длин волн, можно считать удовлетворительным.

Показатель преломления пленок окиси хрома растет с увеличением толщины пленки и достигает постоянного значения, составляющего 2.41 для  $\lambda=650$  нм и 2.88 для  $\lambda=450$  нм для пленок, полученных в атмосфере кислорода, а для пленок хрома, окисленных в воздухе, эти зна-

Рис. 4. Зависимость толщины окиси хрома от времени окисления при температуре 673 К. 1 — образец, окисляемый в воздухе; 2 — образец, окисляемый в атмосфере кислорода.



чения соответственно составляют 2.40 для  $\lambda=650$  нм и 2.98 для  $\lambda=450$  нм. Уменьшение показателя преломления с уменьшением толщины пленки свидетельствует об увеличении пористости очень тонких пленок окиси хрома ( $d < 30$  нм).

Спектральная зависимость показателя преломления пленок окиси хрома на хrome представлена на рис. 3, из которого видно, что пленки окиси хрома на хrome в этом спектральном интервале имеют нормальную дисперсию.

Зависимость толщины пленок окиси хрома от продолжительности окисления при 673 К приведена на рис. 4. Видно, что она растет по логарифмическому закону, причем скорость окисления хрома в первоначальной стадии окисления ( $t \leq 1$  ч в атмосфере кислорода и 2 ч в воздухе) гораздо больше, чем в последующем.

#### Литература

- [1] E. J. Alessandrini, V. Brusica. *J. Vacuum Sci. and Technol.*, 9, 83, 1972.
- [2] R. M. Hill, C. Weaver. *Trans. Farad. Soc.*, 54, 1140, 1958.
- [3] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew. *J. Electrochem. Soc.*, 104, 334, 1957.
- [4] D. J. Young, M. Cohen. *J. Electrochem. Soc.*, 124, 775, 1977.
- [5] D. J. Young, M. Cohen. *J. Electrochem. Soc.*, 124, 769, 1977.
- [6] E. Idczak, E. Oleszkiewicz, K. Zukowska. *Raport 249 Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej*, 1976.
- [7] R. H. Smith. *Surface Sci.*, 16, 34, 1969.
- [8] М. М. Горшков. *Эллипсометрия*. «Сов. радио», М., 1974.
- [9] E. Idczak, E. Oleszkiewicz, K. Zukowska. *Optica Applicata*, 9, 47, 1979.