

Meritve električne upornosti v tankih plasteh Cr med oksidacijo

Electrical Resistivity Measurement in Thin Cr Films during Oxidation

Cvelbar A.¹, P. Panjan, B. Navinšek, T. Mrdjen, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, Ljubljana
A. Zalar, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana

Oksidacijo tankih plasti Cr med gretjem pri 700°C v kisiku smo sproti opazovali s spremembo električne upornosti. Augerjevi globinski prerezi ohlajenih vzorcev se dobro ujemajo z debelinami oksida, izračunanimi iz meritev upornosti. Oksidacija poteka parabolčno s konstanto $2,3 \times 10^{13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Ključne besede: tanke plasti, krom, električna upornost, oksidacija

Oxidation of thin Cr films at 700°C in oxygen was in situ monitored by the continuous electrical resistivity measurement. Auger depth profiles of samples after heat treatment agree well with results of resistivity measurement. Oxidation kinetics is parabolic with the parabolic constant of $2.3 \times 10^{13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Key words: thin films, chromium, electrical resistivity, oxidation

1. Uvod

Oksidacijo najpogosteje spremljamo z merjenjem teže (termogravimetrija). Težava tega načina je majhna občutljivost pri nizkih temperaturah, kjer se v plast vgradi le malo kisika in je sprememba mase ustrezno majhna. To omejitve lahko včasih učinkovito odstranimo z uporabo druge tehnike - merjenja električne upornosti. Pri tej tehniki lahko občutljivost nastavimo z začetno debelino plasti: čim tanjša je plast, tem manjše spremembe na površini bomo zaznali.

2. Poskus

Plasti Cr z debelino 464 nm smo nanegli v plazemskem naprševalniku Sputron pri tlaku argona 0,2 Pa na keramične podlage velikosti 10 x 10 mm s prej izdelanimi kontaktnimi blazinicami. Električno upornost smo merili s štirižično tehniko z ojačevalnikom s fazno sklenjeno zanko, in sicer sproti med gretjem vzorca v cevni peči, ki smo jo prepihovali s kisikom.

Vzorci smo oksidirali različno dolgo pri temperaturi 700°C. Po gretju smo jim s spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES) določili globinske prereze, ki smo jih primerjali z rezultati meritev upornosti.

3. Rezultati

Meritve smo izvedli na kromu, ki je zaradi dobrih zaščitnih lastnosti nastalega oksida v literaturi pogosto obdelan¹. Plasti Cr smo oksidirali pri temperaturi 700°C. Rezultati meritev upornosti med gretjem so predstavljeni na **sliki 1**. Vzorce smo grelj sistematično (različno dolgo), da bi lahko

čim bolj temeljito primerjali obe merilni tehniki. Globinski potek koncentracije kisika za vse grete vzorce je predstavljen na **sliki 2**.

Ko Cr plast oksidira, se na površini iz kroma in kisika tvori Cr₂O₃. Zaradi oksidacije površine se celotna prevodnost plasti manjša. Dogajanje lahko opišemo z dvema vzporednima uporoma in sicer s kromovo tanko plastjo, ki se s časom tanjša ter z oksidno plastjo, ki se debeli. Ker ima oksid ogromno specifično upornost v primerjavi s kromom, lahko njegov prispevek k celotni upornosti zanemarimo in oksidacijo opišemo kot tanjšanje debeline prevodne plasti kroma

$$R_{\text{plasti}} = (\rho_{\text{Cr}} l) / (w d_{\text{Cr}}), \quad (1)$$

kjer je ρ_{Cr} specifična upornost kroma, l , w in d_{Cr} pa dolžina, širina ter debelina preostale kromove plasti. Tako lahko iz meritev upornosti izračunamo debelino preostale plasti ter debelino oksida². V modelu moramo upoštevati tudi vpliv temperaturnega koeficienta upornosti med segrevanjem na končno temperaturo - določiti moramo vrednost upornosti, ki bi jo imel vzorec na tej temperaturi, če ne bi oksidiral. To vrednost določimo s potekom upornosti pri nižjih temperaturah, kjer oksidacije še ne zaznamo, ki ga projeciramo na končno temperaturo. Delo je lažje, če uporabljamo normirano upornost - trenutno vrednost upornosti, deljeno z začetno vrednostjo pri sobni temperaturi ter k_{TCR} , ki predstavlja vpliv temperaturnega koeficienta upornosti:

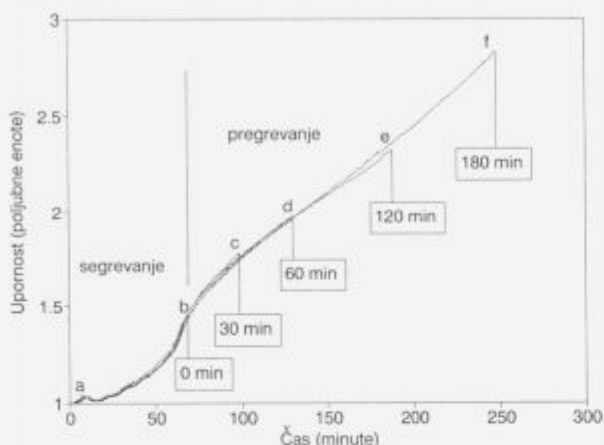
$$R_n = R / (k_{\text{TCR}} R_{\text{RT}}) = d_{\text{RT}} / d_{\text{Cr}}, \quad (2)$$

Normirana upornost je enaka razmerju med začetno in trenutno debelino plasti Cr. Iz enačbe (2) lahko izračunamo debelino preostale plasti, iz nje pa debelino porabljenih plasti, ki je sorazmerna debelini oksida. Trenutna debelina oksida je:

$$d_{\text{ox}} = k_{\text{TCR}} d_{\text{RT}} (1 - 1/R_n) \quad (3)$$

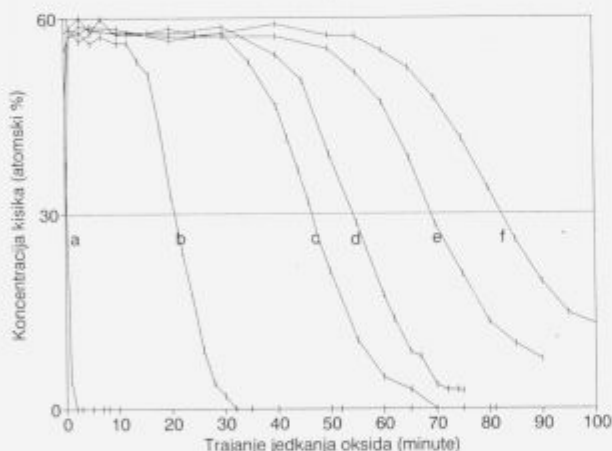
¹ mag. Andrej CVELBAR, dipl. inž. elektrotehn.,
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

Sorazmernostni faktor k , je odvisen od snovi, ki oksidira in je za krom 2,07. Izračunane debeline oksida v odvisnosti od normirane upornosti smo primerjali s časi jedkanja, v katerih je koncentracija kisika v Augerjevem globinskem prerezu padla na polovico. Primerjava je podana na **sliki 3**.



Slika 1: Odvisnost električne upornosti Cr plasti med toplotno obdelavo. Posamezni vzorci so bili greti na 700°C 0 b), 30 c), 60 d), 120 e) oziroma 180 f) minut. Enake črke na slikah 1, 2 in 3 označujejo iste vzorce

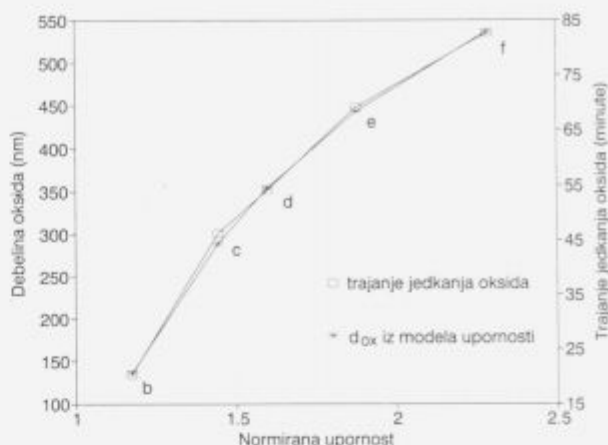
Figure 1: Electrical resistivity of Cr thin film during heat treatment. Samples were annealed at 700°C for 0, 30, 60, 120 and 180 minutes, respectively. The same letters in figures 1, 2 and 3 correspond to the same samples



Slika 2: Augerjev globinski potek kisika za nesegret vzorec a) ter za vzorce grete na 700°C 0 b), 30 c), 60 d), 120 e) oziroma 180 f) minut

Figure 2: Auger depth profile of oxygen for the as deposited sample a) and for the sample annealed at 700°C for 0 b), 30 c), 60 d), 120 e) and 180 f) minutes, respectively

Vidimo lahko, da se oba poteka dobro pokrivata, kar pomeni, da so rezultati obeh tehnik sorazmerni. Absolutne točnosti nismo mogli preveriti, ker ne poznamo točne hitrosti jedkanja oksida med Augerjevo analizo.



Slika 3: Primerjava iz upornosti izračunane debeline oksida in časa jedkanja kisika pri istih vzorcih v odvisnosti od normirane upornosti teh vzorcev ob koncu gretja. Posamezni vzorci so bili greti na 700°C 0 b), 30 c), 60 d), 120 e) oziroma 180 f) minut

Figure 3: A comparison between the oxide thickness calculated from the resistivity and the oxide etching time for the same sample as a function of the normalised resistivity at the end of the heat treatment. The samples were annealed at 700°C for 0 b), 30 c), 60 d), 120 e) and 180 f) minutes, respectively

Ker smo upornost merili neprekinjeno, lahko izračunamo debelino oksida v vsaki točki oziroma lahko opazujemo potek rasti oksida v odvisnosti od časa. V literaturi je omenjena parabolična rast oksida nad 700°C³, zato smo poskušali na meritve napeti funkcijo, kjer raste debelina oksida sorazmerno s korenem časa:

$$R_o = 1 / (1 - ((k_p \sqrt{t} - t_0) / (k_p d_{RT}))), \quad (4)$$

V tej enačbi je k_p konstanta parabolične oksidacije, t_0 pa časovni zamik, ki upošteva, da se je oksidacija začela malo pred temperaturo gretja. Najboljše ujemanje smo dobili pri parabolični konstanti z vrednostjo $2,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Temperatura predstavljenih meritev je veliko nižja od temperatur večine študij¹, vendar pa temperaturna odvisnost njihovega povprečja, prenesena na našo temperaturo, da zelo podobno vrednost. Omeniti je potrebno, da se sicer rezultati paraboličnih konstant v literaturi razlikujejo za štiri velikostne razrede.

4. Sklep

Meritve električne upornosti nam omogoča sprotno zasledovanje dogajanja v tanki plasti med oksidacijo. Z uporabo modela je mogoče izračunati debelino oksida. Rezultati upornosti so bili preverjeni z neodvisno metodo.

Literatura

- ¹ P. Kofstad, High temperature corrosion, Elsevier Appl. Sci., London, 1991, 389
- ² A. Cvelbar, B. Čuk, P. Panjan, B. Navinšek, A. Zalar, Vacuum (England), v tisku
- ³ K. P. Lillerud and P. Kofstad, J. Electrochem. Soc. 127, 1980, 2397-2409