

TEORIJA RASTI KOVINSKIH OKSIDNIH PLASTI

Uroš Cvelbar^a, Miran Mozetič^a, Miha Čekada^b

^aInštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana

^bInstitut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

Theory of the metal oxide growth

ABSTRACT

The article deals with growth of metal oxides and general oxidation theory. According to the theory there are three types: linear, logarithmic and parabolic. The ideal case is the parabolic growth, where the growing oxide layer is compact without any micro- or macrocracks and thicker than 10 nm. This growth model can be easily described by diffusion that explains also the Wagner oxidation model. A more sophisticated model includes also the temperature dependence. Similar results for parabolic growth come from the diffusion on grain boundaries. Results of linear or logarithmic growth are presented, but the real case is actually the combination of all three models, depending on different parameters. The oxidation is very useful in modern industry that is why some new examples are presented.

POVZETEK

Članek obravnava rast kovinskih oksidnih plasti in splošno teorijo oksidacije. Glede na tip oksidacije oz. oksidno plast, ki nastaja pri njej, delimo rast oksidnih plasti na tri vrste: linearno, logaritemsko in parabolično rast. V idealnem primeru, ko je nastala oksidna plast debelejša od 10 nm in kompaktna ter brez mikro- ali makrorazpok, velja parabolična rast. To rast plasti najpreprosteje opišemo z enostavnim difuzijskim modelom, pojasni pa jo tudi Wagnerjev model oksidacije. Pri tem je podana tudi povezava s temperaturo. Podobno rešitev rasti dobimo tudi za difuzijo po meji zrn. Prikazana je tudi linearna in logaritemska oksidacija. V primeru realnega primera gre največkrat za kombinacije vseh teh rasti z različnimi parametri. Podani pa so tudi nekateri novejši primeri iz praktične uporabe rasti oksidacije.

1 UVOD

Nezaščitene površine kovin reagirajo s plini iz okolice. Pravimo, da korodirajo. Hitrost korozijske reakcije je odvisna od vrste trdnine in plina, temperature in tlaka, hrapavosti ter kristaliničnosti površine. Korozija vključuje tudi oksidacijo, ki je v splošnem izraz za odvzemanje elektronov. V tem smislu obstaja mnogo oksidantov. V našem primeru pa bo oksidacija pomenila spajanje s kisikom.

Obstojnost kovin v danih okoliščinah je zelo pomembna in je predmet številnih raziskav. Če želimo oksidacijo preprečiti ali kontrolirano izvajati, moramo najprej ugotoviti, zakaj in kako poteka. Številni oksidni sistemi še niso dovolj obdelani, da bi poznali povezave med parametri. Eden od vzrokov je ta, da je pri oksidaciji parametrov zelo veliko. Drugi razlog pa zadeva eksperimentalni del. Če želimo priti do sistematičnih rezultatov, moramo imeti dobro določene eksperimentalne razmere in moramo dobro poznati lastnosti preskusnih vzorcev.

Pri oksidaciji kovine opazujemo neposredno spajanje s kisikom le na začetku. Potem na površini nastane oksidna plast, ki loči kovino od kisika. Kako poteka nadaljnja oksidacija, je odvisno od lastnosti oksidne plasti. Ta je lahko gosta in neporozna in je ovira za potek oksidacije. Oksidacija se v tem primeru upočasni. Oksid pa je lahko tudi porozen in ne ovira nadaljnje hitre oksidacije. Oksidacija na oksidni plasti,

ki raste, poteka z difuzijo ionov in elektronov preko plasti ali napak v njeni kristalni strukturi. Tako je za razumevanje rasti oksidne plasti potrebno dobro poznanje difuzije.

Oksidacijo pogosto preučujemo na tankih kovinskih plasteh. Delno zaradi tega, ker s tankimi kovinskimi prevlekami prekrivamo najrazličnejše površine, delno pa zato, ker ima preučevanje oksidacije na tankih plasteh nekatere prednosti pred masivnimi kovinskimi vzorci. Ena takih prednosti je, da rast oksidnih plasti spremljamo tako, da merimo njeno upornost. Metoda je preprosta in poceni. Za analizo takih plasti je zelo primerna tudi Augerova elektronska spektroskopija (AES). Metoda temelji na spektroskopiji Augerovih elektronov, ki jih emitira trdna snov ob vzburjanju z različnimi delci, največkrat elektroni. Ker je izstopna globina Augerovih elektronov le okoli 1 nm, lahko s to metodo zelo natančno določimo sestavo vzorca trdne snovi prav na površini. Če želimo določiti sestavo v plasti, ki je debelejša od izstopne globine Augerovih elektronov, si pomagamo z ionskim jedkanjem. Najprej izmerimo sestavo v zgornji plasti (reda velikosti 1 nm), potem vzorec jedkamo, izmerimo sestavo in tako naprej. Tako dobimo sestavo vzorca v debelejši plasti. Metoda AES natančno (na okoli 1 nm) pove o sestavi vzorca, ni pa posebej občutljiva na kemično stanje elementov v tanki plasti. Kemično stanje (npr. razlikovanje med različnimi vrstami oksidov) nam da metoda XPS oziroma ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Tudi v tem primeru je metoda izjemno površinsko občutljiva (prav tako kot AES). Tudi pri tej metodi si pomagamo z jedkanjem, vendar se je potrebno zavedati, da lahko ioni spremenijo prvotno kemično stanje elementov.

Za določanje kemičnih stanj elementov v nekoliko debelejših plasteh je odlična metoda EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) v načinu TEY (Total Electron Yield). Preiskovalna globina je v tem primeru 10 nm do 100 nm. Oksidne plasti, debele 100 nm – 1000 nm, dobro karakteriziramo z EXAFS-luminiscenco, še debelejšše (1 μm - 10 μm) pa z EXAFS-apsorpcijo.

2 Teorija oksidacije

Gonilna sila za oksidacijo kovine s plinom je sprememba proste entalpije $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ki jo dobimo kot razliko tvorbenih prostih entalpij reaktantov in produktov. Če je $\Delta G < 0$, oksidacija poteka spontano, oksid pa je obstojen. V nasprotnem primeru ($\Delta G > 0$) do oksidacije v termodinamsko ravnovesnih sistemih ne pride, morebiten oksid pa se spontano reducira v kovino. V vmesnem primeru ($\Delta G = 0$) je sistem v ravnovesju. Vse to velja za termodinamsko ravnovesne ali kvaziravnovesne sisteme. Pri neravnovesnih sistemih pa ta teorija odpove. Izjemno neravnovesno stanje je kisikova plazma. S plazmo zlahka tvorimo nestabilne okside, npr. PtO, AgO, AuO.

Oksidacija kovine (nitrida, karbida,..) se začne z adsorpcijo kisikovih molekul na površino. Najprej se oksid tvori na energijsko ugodnih mestih, kot so napake na površini. Oksidni otoki se širijo, dokler ne prekrijejo celotne površine. Nastane oksidna plast, ki onemogoča neposredni stik med kovino in kisikom (slika 1).

V vakuumski tehniki oziroma fiziki pa oksidacijo obravnavamo malo drugače. Na sliki 2 je prikazan značilen potencial kovina-oksida. Ničla potenciala velja za molekulo O₂ z energijo enako nič daleč od površine. Molekula O₂, ki se približuje atomsko čisti površini kovine, najprej čuti šibak (Van der Waalsov) privlačni potencial (fizisorpcija) in se v ta potencial ujame, presežek energije pa odda trdni snovi v obliki fononskih ekscitacij. Ker je globina potencialne jame za fizisorpcijo majhna (reda 0,01 eV) lahko molekula O₂ to jamo zaradi statističnih fluktuacij zapusti (se desorbira). Molekula kisika, ki je bolj »vroča« (ali zaradi temperature ali zaradi tega, ker je v višjem vibracijskem stanju) se lahko tudi disociativno kemisorbira. V tem primeru premaga potencialno pregrado med fizisorpcijo in kemisorpcijo. Atomi se adsorbirajo v globoki jami kemisorpcije in ostanejo tam čvrsto vezani. Presežek energije spet prevzame trdna snov v obliki fononskih ekscitacij.

Če se vrnemo h klasičnemu opisu oksidacije, je nadaljnji potek odvisen od t. i. Pilling-Bedworthovega razmerja (PBR). Definirano je kot kvocient volumnov enega mola oksidne plasti in ustreznega števila molov



Slika 2: Potencial molekule O₂ (ravna črta) in potencial samo enega atoma O (črtkana črta). Potencial molekule je kombinacija fizisorpcijskega in kemisorpcijskega potenciala pri disociativni adsorpciji O₂ na kovinah.

neoksidirane plasti. Pove nam torej nekaj o kvaliteti nastalega oksida. Če oksidacijsko reakcijo kovine M zapišemo kot:

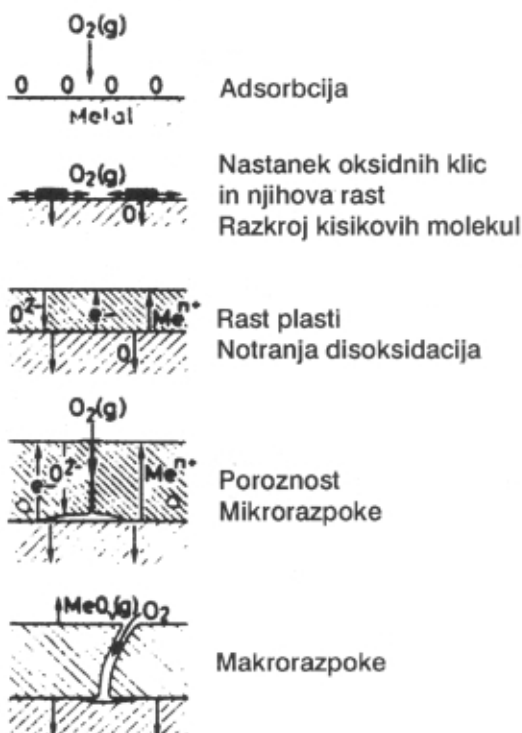


potem o tem, ali bo nastal oksid porozen ali ne, odloča PBR, ki je tu razmerje med volumnom nastalega oksida V_{M_aO_b} in volumnom za nastanek tega oksida porabljene kovine V_{aM}:

$$PBR = \frac{V_{M_aO_b}}{V_{aM}} = \frac{M_{M_aO_b}}{aM_M} \frac{\rho_M}{\rho_{M_aO_b}}$$

Pri tem je M kilomolska masa, ρ pa ustreznost gostota. Če je PBR < 1, se v oksidni plasti pojavijo natezne napetosti. Če so te napetosti prevelike, torej če je PBR dosti manjše od 1, nastanejo v plasti razpoke, ki ponovno omogočijo direkten stik neoksidirane plasti s kisikom. Če je PBR > 1, pride v oksidni plasti do tlačnih napetosti, ki jih tanka plast lažje prenese. Nastala oksidna plast bo torej ostala nepoškodovana in zaščitila spodaj ležečo kovino pred nadaljnjo oksidacijo. Seveda je ne bo popolnoma ustavila, saj bo oksidacija potekala naprej z difuzijo, kar pa je bistveno počasnejše. Toda če je PBR preveliko oz. veliko večje od ena, postanejo tlačne obremenitve prevelike in povzročijo nastanek razpok ter mehurčkov, oksidna plast se začne luščiti [1].

Če obstaja direkten stik med neoksidirano plastjo in kisikom, raste oksidna plast linearno s časom. Kot rečeno, se to zgodi, če je Pilling-Bedworthovo razmerje manjše od 1 ali veliko večje od 1. Če med kovinsko plastjo in kisikom ni direktnega stika, gre za difuzijski proces in oksidacija poteka parabolično s časom. Poleg linearne in parabolične rasti oksidne plasti obstaja še več manj pogostih mehanizmov, pri čemer sta pomembna dva. Prvi je preskok iz paraboličnega v linearni način (breakaway oxidation), do katerega pride, ko se zaradi naraščajoče debeline oksidne plasti povečajo notranje napetosti do te mere, da prične plast pokati. To se zgodi tedaj, ko je PBR okoli 2. Drugi pomemben mehanizem je upočasnjevanje parabolične rasti. Nastanek votlin v plasti ali nastanek razpok, ki ležijo vzporedno s podlago, ovira difuzijo kationov



Slika 1: Shematično prikazan postopek oksidacije kovine. Najprej imamo adsorpcijo kisikovih molekul na površino kovine, ki se na njej razgrajujejo in prične se oksidacija ter rast oksida. Pri rasti se pojavljajo različni defekti, kot so poroznost, mikrorazpoke in makrorazpoke, ki so odvisni od kvalitete nastale plasti oksida [3].

oz. anionov skozi oksidno plast in s tem zavira oksidacijo. Podoben efekt ima tudi tvorba zmesi oksidov.

3 Teorija rasti

Oksidacija čiste kovine je najenostavnejši primer oksidacije. Reakcija

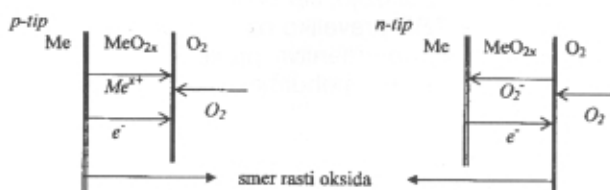


je v resnici proces več reakcij:

- adsorpcije kisika na kovino: $O_2(g) \rightarrow O_2(ads)$
- disociacije kisika: $O_2(ads) \rightarrow O + O$
- ionizacije kovinskih atomov: $M \rightarrow M^{x+} + xe^-$
- transporta elektronov od meje kovina/oksid do meje oksid/kisik
- ionizacije kisikovih atomov: $O + e^- \rightarrow O^-$
- transporta ionov kovine od meje kovina/oksid do meje oksid/kisik ali transporta ionov kisika v nasprotni smeri
- tvorbe oksida: $M^{x+} + xO_2^- \rightarrow MO_{2x}$

Pri nekaterih oksidacijah imamo še dodatne reakcije, npr. pri oksidaciji nitrida imamo še razgradnjo nitrida, difuzijo dušika proti površini, tvorbo molekule dušika in desorpcijo molekule v okolje.

Kovinski oksidi so polprevodniki (razen nekaterih izjem, kot sta npr. Al_2O_3 in TiO_2), rast oksidne plasti pa je odvisna od ionske prevodnosti. Oksidi tipa p (npr. Cu_2O) imajo primanjkljaj kationov (kovinskih atomov). Za ohranitev nevtralnosti je v oksidu enako število elektronskih vrzeli. Masni tok so kovinski kationi, ki se premikajo po kationskih vrzelih. Kovinski ioni se gibljejo od meje kovina/oksid proti površini, kjer s kisikom iz zraka tvorijo oksid. Kationske vrzeli se seveda gibljejo v nasprotni smeri. Oksidna plast v oksidu tipa p raste navzven. Razmere v polprevodniku tipa n (npr. ZnO) so obrnjene. Tu imamo primanjkljaj anionov in ionski transport pomeni gibanje kisikovih anionov od površine proti kovini. Oksid nastaja na meji kovina/oksid, tako da oksidna plast pri tipu n raste navznoter.



Slika 3: Slika prikazuje dva različna tipa oksidacije kovine: p-tip (levo) in n-tip (desno).

3.1 Enostaven difuzijski model

Prvi grobi približek za opis oksidacije dobimo, če privzamemo, da je oksidacija difuzijski proces, kjer gradient koncentracije C povzroča masni tok J :

$$J = -D \text{grad } C \quad (1)$$

Iz kontinuitetne enačbe sledi z eliminacijo toka difuzijska enačba (za naš primer vzemimo enodimenzionalno obliko):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

Ker se oksidacija začne z adsorpcijo in vezavo kisika na površino, potem pa se širi v notranjost, je robni pogoj $C(0,t)=C_0$. Rešitev difuzijske enačbe (2) je potem:

$$C(x,t) = C_0 \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (3)$$

kjer je $\text{erf}(x) = 1 - \text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ verjetnostni integral.

Debelino oksidne plasti lahko definiramo kot koren povprečnega kvadrata porazdelitve (3):

$$d = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \frac{\int_0^\infty x^2 C(x,t) dx}{\int_0^\infty C(x,t) dx} = \sqrt{\frac{4Dt}{3}} = K\sqrt{t} \quad (4)$$

Debelina oksidne plasti v preprostem difuzijskem modelu torej narašča parabolično s časom.

3.2 Wagnerjeva teorija oksidacije

Wagnerjev model oksidacije upošteva naslednje predpostavke:

- skozi oksid se gibljejo kovinski kationi, kisikovi anioni, elektroni in vrzeli
- ioni potujejo skozi oksid neodvisno od elektronov
- kovina in oksid sta na njuni meji v termodinamskem ravnovesju, isto velja za mejo oksid/kisik
- gonilna sila za oksidacijo je gradient kemijskega potenciala.

V razpravi se še omejimo na monokristal. Ker se gibljivosti posameznih delcev razlikujejo, pride že na začetku do ločitve naboja in nastane električno polje, ki preprečuje nadaljnje ločevanje nabojev. Sistem kmalu doseže stacionarno stanje, ko skupni električni tok preneha.

Gostota toka i -tih delcev je sorazmerna gradientu koncentracije:

$$j_{i1} = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (5)$$

pri čemer velja za difuzijsko konstanto Einsteinova relacija:

$$D_i = \frac{k_B T v_i}{z_i e_0} \quad (6)$$

kjer je T temperatura, k_B Boltzmanova konstanta, v_i gibljivost delcev i in $z_i e_0$ njihov naboj, kjer je e_0 osnovni naboj. Kemijski potencial i -tih delcev (specifična prosta entalpija) je odvisen od njihove koncentracije:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i \quad (7)$$

Gostota toka i -tih delcev je potem:

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{(z_i e_0)^2} \frac{d\mu_i}{dx} \quad (8)$$

ki je le bolj prikladna oblika izraza (5); gibljivost smo nadomestili s prevodnostjo $\sigma_i = v_i c_i z_i e_0$. Poleg gostote toka zaradi gradienta kemijskega potenciala je treba zapisati še gostoto toka zaradi gradienta električnega potenciala:

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{(z_i e_0)^2} \frac{d\Phi}{dx} \quad (9)$$

Celotna gostota toka delcev i je vsota tokov (5) in (9) in je enaka:

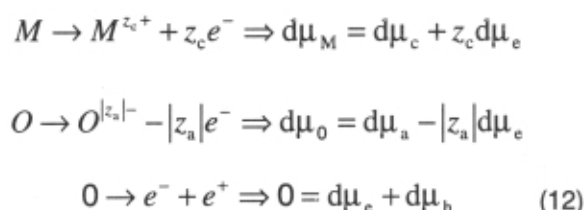
$$j_i = -\frac{\sigma_i}{(z_i e_0)^2} \left(\frac{d\mu_i}{dx} + z_i e_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) \quad (10)$$

Integral izraza v oklepaju imenujemo elektrokemijski potencial.

Treba je še zapisati gostoto električnega toka $I_i = z_i e_0 j_i$ za vse štiri delce: katione (c), anione (a), elektrone (e) in vrzeli (h). Za lažje delo definiramo še transportno število t_i ($\sigma_i = \sigma t_i$):

$$\begin{aligned} I_c &= -\frac{\sigma t_c}{z_c e_0} \left(\frac{d\mu_c}{dx} + z_c e_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) \\ I_a &= -\frac{\sigma t_a}{|z_a| e_0} \left(\frac{d\mu_a}{dx} - |z_a| e_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) \\ I_e &= -\frac{\sigma t_e}{e_0} \left(\frac{d\mu_e}{dx} - e_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) \\ I_h &= -\frac{\sigma t_h}{e_0} \left(\frac{d\mu_{he}}{dx} + e_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

Kot že rečeno, mora biti celoten električni tok oz. vsota vseh tokov enaka nič ($\sum I_i = 0$). Za naslednje tri ravnotežne reakcije: ionizacija kovine, ionizacija kisika in nastanek para elektron/vrzeli, veljajo naslednje zveze med kemijskimi potenciali:



Upoštevati je potrebno še Gibbs-Duhemovo identiteto $-SdT + Vdp - \sum m_i d\mu_i = 0$, ki je totalni diferencial relacije $G - \sum m_i \mu_i = 0$. Za naš primer ($dT = 0$, $dp = 0$) velja:

$$c_c d\mu_c + c_a d\mu_a = 0 \quad (13)$$

Upoštevati moramo še, da je plast električno nevtralna:

$$z_c c_c = |z_a| c_a \quad (14)$$

Če iz enačb (11-14) izločimo kemijske potenciale delcev in električni potencial, dobimo enačbo za gostoto električnega toka ionov:

$$I_{\text{ion}} = I_c + I_a = \frac{\sigma}{|z_a| e_0} t_{\text{ion}} t_{\text{el}} \frac{d\mu_O}{dx} \quad (15)$$

kjer smo definirali ionsko ($t_{\text{ion}} = t_c + t_a$) in elektronsko ($t_{\text{el}} = t_e + t_h$) transportno število. Naboj, ki ga delci »prinesejo« v molekulo $M_a O_b$, je enak $b|z_a|e_0 = a z_c e_0$. Število molekul oksida na enoto površine (n), ki nastane na časovno enoto, je kar enako gostoti številskega toka ionov:

$$\frac{dn}{dt} = j_{\text{ion}} = \frac{I_{\text{ion}}}{b|z_a|e_0} = \frac{\sigma}{b(z_a e_0)^2} t_{\text{ion}} t_{\text{el}} \frac{d\mu_O}{dx} \quad (16)$$

Do tu je izpeljava govorila le na splošno o kationih in anionih. Ker gre pri oksidaciji za relacijo med kovino in kisikom, kisikov ion pa ima naboj 2-, je naboj aniona $|z_a|=2$. Za kisik velja še zveza $d\mu_O = d\mu_{O_2}/2$. Če še izrazimo kemijski potencial kisika z delnim tlakom kisika kot v enačbi (7) $d\mu_{O_2} = k_B T d \ln p_{O_2}$, dobimo:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\sigma}{8b e_0^2} t_{\text{ion}} t_{\text{el}} k_B T \frac{d \ln p_{O_2}}{dx} \quad (17)$$

Če enačbo integriramo po koordinati in po delnem tlaku kisika po celotni globini oksidne plasti, dobimo:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{\Delta x} \frac{k_B T}{8b e_0^2} \int_{p_1}^{p_2} \sigma t_{\text{ion}} t_{\text{el}} d \ln p_{O_2} \quad (18)$$

kjer je Δx debelina oksidne plasti, p_1 in p_2 pa sta delna tlaka kisika na meji kovina/oksid in oksid/kisik.

Če nadomestimo število molekul nastalega oksida n z debelino oksidne plasti x , lahko enačbo (18) integriramo po času. S tem pa dobimo parabolično odvisnost:

$$x^2 = kt + C \quad (19)$$

Pomembna ugotovitev je, da nam Wagnerjeva teorija potrdi parabolično odvisnost, ki jo dobimo že z enostavnim difuzijskim približkom.

Če je material polikristaliničen, se vrednosti transportnih konstant, kot sta gibljivost in prevodnost, na mejah kristalnih zrn razlikujejo od vrednosti za monokristal. Zaradi večjega števila ionskih praznin je ionska prevodnost večja, kvalitativno pa razlike ni.

3.3 Arrheniusov diagram

Kot smo že omenili, so v polprevodniku tipa p nosilci ionskega toka kovinski kationi. Ker je difuzija termično aktiviran proces, je konstanta parabolične oksidacije iz enačbe (19) eksponentno odvisna od temperature, kar potrjujejo tudi eksperimenti [3]:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (20)$$

Tu je E_a aktivacijska energija za difuzijo kationov (višina potencialne pregrade na difuzijski poti), k_0 pa povežemo s številom difuzijskih poti, ki omogočajo oksidacijo. Eksponentni del nam pove verjetnost, da ima kation energijo, višjo od potencialne pregrade. V polprevodniku tipa n velja enaka zveza za anione.

V Arrheniusovem diagramu, ki kaže logaritem konstante parabolične oksidacije v odvisnosti od inverzne temperature, določa naklon dobljene premice kar aktivacijsko energijo za difuzijo. Seveda moramo imeti meritvi pri vsaj dveh različnih temperaturah.

3.4 Linearni in logaritemski potek oksidacije

Že na začetku smo omenili, da poleg paraboličnega zakona rasti plasti poznamo tudi linearni in logaritemski zakon rasti. V praksi lahko nastaja oksid na kovini na več načinov, ki med oksidacijo v zaporedju prehajajo drug v drugega. Nastajanje oksida opišemo s tem, da povemo, kako narašča debelina oksidne plasti ali pa masa vzorca s časom. Seveda je tak opis mogoč le, če ne nastajajo hlapljivi oksidi.

Linearni zakon oksidacije rasti je v nasprotju z že omenjenim paraboličnim zakonom, ki izraža difuzijsko kontroliran proces, pri katerem difuzija ionov skozi oksidno plast upočasni oksidacijo. Z debelino plasti narašča difuzijska razdalja, oksidna plast zaščiti kovino in oksidacijska hitrost se zmanjša. Pri linearnem zakonu, kjer je PBR manj od ena, nastaja porozna oksidna plast, ki poka. Dostop kisika do površine zaradi tega ni omejen, zato se oksidacijska hitrost s časom ne zmanjšuje. Hitrost rasti oksida je v tem primeru določena s hitrostjo reakcije med kovino in kisikom v danih razmerah. To zapišemo kot:

$$\frac{dx}{dt} = k_L \quad \text{oz.} \quad x = k_L t \quad (21)$$

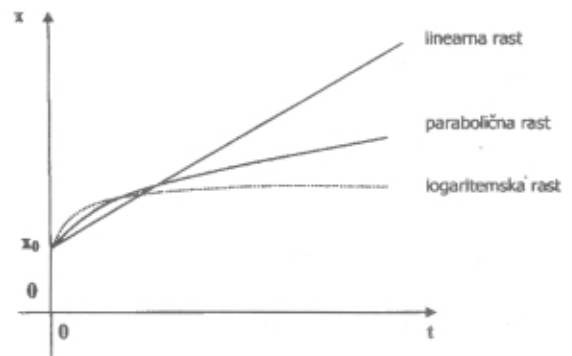
pri čemer je t čas oksidacije, k_L pa linearna konstanta hitrosti oksidacije.

V začetnih fazah oksidacije ne opazimo paraboličnega zakona oksidacije, temveč logaritemskega. Med kisikovimi anioni na površini oksida in med kovinskimi kationi na površini kovine se vzpostavi električno polje (reda velikosti 1 V), ki je učinkovito, dokler debelina oksida ne preseže 10 nm. Zaradi polja kationi in anioni

zapustijo svoja mesta in hitro difundirajo skozi plast (model Cabrera-Mott). Hitrost prenosa elektronov skozi oksidno plast določa hitrost difuzije in tudi oksidacije. Oksidacijo ponazarja enačba:

$$x = k_e \ln(at + 1) \quad (22)$$

Včasih se med samo oksidacijo spremeni struktura oksida. Posledica je sprememba zakona rasti oksida ali sprememba oksidacijske hitrosti. Če oksid izmenično ohlajamo in segrevamo, pride do pokanja in posledica je linearna rast. Pokanje pa je posledica tega, da je temperaturni razteznostni koeficient kovine navadno precej večji od temperaturnega koeficienta oksida.



Slika 4: Trije tipi rasti oksidnih plasti. Logaritemska kinematika se večinoma nanaša na tanke oksidne plasti pri nizkih temperaturah in pomeni le majhen prispevek k zaščiti pred korozijo. Graf prikazuje odvisnost rasti debeline oksidne plasti $x_{ox}(t)$ od časa t .

4 Praktična uporaba

Rast oksidnih plasti je postala v zadnjih letih zelo pomembna v industriji ravnih zaslonov, kjer želimo doseči lahke, nizkonapetostne, energijsko učinkovite zaslone, kot so OLED (organic light-emitting displays). Pri teh zaslonih namreč potrebujemo prozorne prevodne oksidne anode in trajno vlažnost plastike zaradi vakuumsko nanosenih molekul. Vlažnost je učinkovito rešena z Battelle-Barixerovo pregrado za vlago, oksidna plast pa je za zagotavljanje pravilne stehiometrije tanke plasti z visoko prevodnostjo in prosojnostjo, nanosena pri visokih temperaturah podlage. Take lastnosti oksidnega filma zagotavlja indij-kositrov oksid (ITO) pri sobni temperaturi na polietilen tereftalatni podlagi z uporabo naprševanja iz tarče ITO v argonovi plazmi z nizko koncentracijo kisika, ki zagotavlja nizko upornost in prosojnost v območju vidne svetlobe do 80 %.

Oksidacija je tudi ena izmed primarnih operacij obdelave površin v tehnologiji uporabe silicija. Plast silicijevega oksida se namreč uporablja za pasivizacijo površine silicija, zaščito pred difuzijo in ionsko implantacijo, kot dielektrična plast in vmesna plast med podlago in drugimi materiali, kot so kemični ali biosenzorji. Kot primer uporabe tanke plasti silicijevega dioksida si pogledjmo novi tip tranzistorja, iz katerega je sestavljen

novi procesor Intela, imenovan Terahertz ali Pentium 4. Arhitektura procesorja teče na multi-teraherčni hitrosti z nizko porabo energije, sami tranzistorji pa so velikosti od 20 nm do 30nm, torej po velikosti zmanjšani za 30 % do 50 % od starih. Na površini silicija velikosti nohta pride okoli 42 milijonov takih tranzistorjev. Tanka plast silicijevega dioksida je ena od treh novosti pri izdelavi procesorjev. Njena naloga je predvsem preprečevanje toka iz izvira do odtoka, ko je tranzistor izključen. To je problem, ki se je pojavil z zmanjševanjem tranzistorjev. Oksidna plast deluje kot izolator, onemogoča in reducira tok za 100-krat. Dodatna plast povečuje upornost, zato je potrebna višja napetost in posledično večja moč. Ta problem je rešen s stanjšanjem plasti izvira in odtoka, ki zmanjša tudi upornost za 30 % ter daje elektronom večjo gibljivost pri nižji moči. Ker je oksidna plast tanka, je tudi odporna proti alfa delcem iz atmosfere, kar povečuje stabilnost procesorskega delovanja.

Oksidne plasti so zelo uporabne v vakuumistiki, kjer se na primer uporabljajo kot zaščita površine nerjavnega jekla AISI 304L, iz katerega so sestavljeni vakuumski sistemi /4,6,12/. Problem je namreč desorpcija vodika, ki je posledica topnosti vodika v jeklu. V ultravisokovakuumskih sistemih, narejenih iz nerjavnega jekla, namreč vodik prehaja iz jekla v vakuum in s tem omejuje doseg ultravisokega vakuumu. Ta pojav so poizkusili omejiti z različnimi prevlekami, toda najučinkovitejši način zaščite so oksidne plasti, ki delujejo kot potencialna pregrada za difuzijo in desorpcijo vodika.

5 SKLEP

Rast oksidnih plasti se je v industriji uveljavila že pred nekaj deset leti, v zadnjem času pa pridobiva na pomenu predvsem pri rasti tankih plasti. S potrebnim tanjšanjem oksidnih plasti se pojavlja tudi potreba po večjem nadzoru same reakcije, kjer želimo dobiti nekaj atomov debele plasti, ki nam rabijo kot izolatorji, dielektriki ali polprevodniki. Za rast takih plasti pa klasične kemijske metode niso več dovolj natančne, zato se povečuje uporaba različnih plazemskih metod oksidacije. Te tehnologije niso pomembne zgolj za rast oksidnih plasti, temveč tudi za selektivno odstranjevanje materialov v nanoinženirstvu. Pri nadzoru rasti oksidnih plasti moramo poleg vseh zunanjih para-

metrov poznati predvsem teorije rasti oksidnih plasti, ki so bile predstavljene v tem članku.

6 LITERATURA

- /1/ Brubaker G.R., Phipps P.B.: Corrosion Chemistry. Chicago: ACS symposium, 1979
- /2/ Čekada M.: Fizikalne lastnosti Cr-Ta-N tankih plasti. Ljubljana: dipl. delo, 1997
- /3/ Kofstad P.: High temperature corrosion. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1988.
- /4/ Surev S. et al., The metal-oxide interface: growth and structure of thin oxide layers on metal surfaces. JVC-9, Book of abstracts, junij 2002
- /5/ Vehovar L.: Korozija kovin in korozijsko preskušanje. Ljubljana: samozal., 1991
- /6/ Vesel A., Mozetič M., Zalar A.: Oxidation of AISI 304L stainless steel surface with atomic oxygen, Applied Surface Science 9382 (2002), 1-10
- /7/ West A.R.: Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons, 1985
- /8/ Bonham C., et al: Controlled deposition of Indium thin oxide on plastic substrates. EMLS, Interfacial Chemistry and Engineering, Annual Report, 2000
- /9/ Korobov V., Leibovitch M., Shapira Y.: Structure and conductance evolution of very thin oxide films. Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 18, 2290-2292
- /10/ Van der Zant H.S.J. et al: Thin-film growth of the change-density-wave oxide $Rb_{0.3}MoO_3$. Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 26, 3823-3826.
- /11/ Kofstad P.: Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides. John Wiley & Sons, 1972
- /12/ Fromm E., Grajewski V., Uchida H.H.: Mechanisms of metal film oxidation in the pressure range 10^{-10} to 1 bar O_2 . Plasma Surface Engineering, Gramisch-Partenkirchen, 1989
- /13/ Hanyi L., Wang F., Shenlong Z., Xia B.: Oxide formation of K38G superalloy and its sputtered micrograined coating. Surface and Coatings Technology, 63 (1994) 105-114
- /14/ Mukhambetov D. G., Chalaya O. V.: On the mechanism of self-deceleration of the thin oxide film growth. Journal of Vacuum Science & Technology A, 20 (2002) 3, 839-842
- /15/ Ishikawa I.: In-depth concentration profile equation for cations in thin oxide film under the inverse logarithmic growth law of low-temperature oxidation. Thin Solid Films, 282 (1996) 1-2, 117-119
- /16/ Leibbrandt G., Hooders G., Habraken F.: Thin oxide film growth on Fe(100). Physical Review Letters, 68 (1992) 12, 1947-1950
- /17/ Gibson B.C., Williams J.R., Fromhold A. T. Bozack M. J., Neely W. C.: The interaction of atomic oxygen with thin copper-films. Journal of Chemical Physics, 96 (1992) 3, 2318-2323
- /18/ Shul R J., Pearton S.J.: Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques. Heidelberg, Springer-Verlag, 2000
- /19/ Intels Tetrahertz Transistor Architecture, Intel Backgrounder /URL:http://www.intel.com/research/silicon/