

**OXID FÉLVEZETŐK ILLETVE SZIGETELŐ OXIDOK
ELŐÁLLÍTÁSA, FELÜLETANALITIKAI,
SZERKEZETI ÉS FUNKCIONÁLIS VIZSGÁLATA**

PhD téziszfüzet

KOVÁCS KRISZTINA ÉVA

TÉMAVEZETŐ: DR RÉTI FERENC

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM, ATOMFIZIKA TANSZÉK
2003**

1. Bevezetés

Az automatizálásra és miniatürizálásra épülő tömegtermelés korszakában, az egyre erősödő piaci verseny hatására az ipar egyre növekvő figyelmet szentel az előállított eszközök élettartamának növelésére és minőségének javítására. Ezek szempontjából nagy jelentőséggel bír a funkcionális anyagok finomszerkezete és összetétele, amelyet ma már gondosan tervezett technológiai lépések sorozatával alakítanak ki. Sok esetben az egyes technológiai lépések hatására bekövetkezett, illetve a működés során az anyagban végbemenő összetételi és szerkezeti változások felelősek az adott eszköz stabilitásának, megbízhatóágának csökkenéséért. A szerkezet és összetétel, illetve a funkcionális tulajdonságok összefüggésének kutatása ezért alkalmazási szempontból nagyon fontos, de tudományosan is tartogat érdekességeket. Korábban a fémek felületén képződő oxidok sokáig csak mint káros, vagy legfeljebb passzív komponensei voltak a technológiai anyagoknak. Passziváló hatásuk manapság egyre nagyobb hangsúlyt nyer az eszközök tervezésénél, és egyre gyakrabban funkcionális anyagként kerülnek alkalmazásra. Mindkét szempontból nagy jelentőséggel bír az oxidok sztöchiometriája. Munkám középpontjában ennek felületanalitikai vizsgálata állt, egy funkcionális (szenzor), egy passzív (dielektrikum) és egy passziváló oxidréteg esetében.

Értekezésem a *(i)* kémiai gázérzékelőként alkalmazni kívánt félvezető SnO_2 rétegek, *(ii)* szilárd elektrolit kondenzátorok dielektrikum rétegeként használt nióbiumon kialakított szigetelő oxidok, valamint a *(iii)* Ti-Al intermetallikus vegyületeken képződött termikus oxidok anyagi és funkcionális tulajdonságaira vonatkozó tudományos eredményeimet foglalja össze. Munkám során modell mintákat is állítottam elő az oxidban illetve a fém/oxid határfelületen bekövetkező változások tanulmányozásához, de a valós technológiai folyamatból kivett mintákat is vizsgáltam.

2. Célkitűzések

Jelen értekezés célja egyrészt a bevezetőben említett három műszaki területen alkalmazott fém/oxid rendszerekben végbemenő változások mechanizmusának, illetve ezek hatásának felderítése. Másrészt célul tűztem ki az adott fém/oxid rendszeren alapuló eszköz funkcionális sajátságainak javítását, optimalizálását. Mindezek a következőképp fogalmazhatók meg az egyes tématerületek esetén:

- Tervezett tulajdonságokkal bíró SnO_2 vékonyréteg előállítása atomi réteg epitaxiával.
- Nagy stabilitású és megfelelő elektromos sajátságokkal rendelkező (nagy kapacitású, kis szivárgási áramú) nióbium alapú szilárd elektrolit kondenzátorok fejlesztéséhez alapkutatói eredményekkel való hozzájárulás.
- Ti-Al intermetallikus vegyületek oxidációs mechanizmusának leírása alacsony oxigénaktivitás esetén. Nagy Ti tartalmú Ti-Al intermetallikus vegyületek oxidációs ellenállóképességének javítása.

3. Alkalmazott kísérleti módszerek

3.1. Az oxidrétegek előállítására használt eljárások:

félvezető ón-dioxid: atomi réteg epitaxia (ALE)

szigetelő nióbbium-pentoxid: anódos oxidáció

termikus oxidok Ti-Al intermetallikusok felületén: felületanalitikai berendezés vákuumterében végzett *in situ* oxidáció

3.2. Az alkalmazott analitikai (összetétel- és szerkezetvizsgáló) módszerek, funkcionális vizsgálatok

Az előállított oxidok rétegvastagságát sík minták esetén UV-VIS spektroszkópiával, RBS méréssel, illetve a porózus testek esetén a töretfelületen végzett elektronmikroszkópiás analízis segítségével állapítottam meg. A szerkezeti-, valamint a rétegvastagságban végbemenő változások jellemzéséhez felhasználtam (az oxidok mélységi homogenitás vizsgálatánál meghatározott) az oxidrétegek átporlasztásához szükséges időket is. Az oxidrétegek összetételét (főbb komponensek százalékos megoszlását) és az összetevők kémiai állapotát röntgen fotoelektron-spektroszkópiával (XPS) állapítottam meg. A kis mennyiségben jelen lévő szennyezőket szekunderion-tömegspektroszkópiás (SIMS) módszerrel határoztam meg és összehasonlításképp az adott oxidban a fémre vonatkoztatott SIMS ionhozam arányokat adtam meg. A rétegek laterális homogenitásának vizsgálatakor több pontban rögzítettem a felület elektrongerjesztéses Auger-elektron spektrumát (AES) és a fémekre vonatkoztatott AES intenzitás arányokat adtam meg. Az oxidrétegek mélységi homogenitását Ar^+ -porlasztás segítségével felvett XPS, illetve AES mélységi analízisekkel, valamint SIMS mélységi profilok segítségével határoztam meg.

A rétegek fázisösszetételét, kristályosságát, valamint texturáltságát Röntgen-diffrakció (XRD) méréssel állapítottam meg. Az oxidok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM), illetve atom-erő mikroszkópiával (AFM) vizsgáltam.

A félvezető oxidrétegek elektromos ellenállását négytűs módszerrel mérték. A porózus testek fajlagos felületét Kr-adszorpcióval határozták meg. A kiindulási anyagok tömbi összetételét induktívan csatolt plazmával működő optikai emissziós spektroszkópiával (ICP-OES) állapították meg.

Munkámat nagyrészt a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BUTE) Atomfizika Tanszékén (felületanalitika, elektromos mérések), illetve a Helsinki Műszaki Egyetemen (ALE, SIMS, XRD, AFM, UV-VIS, elektromos mérések) végeztem. Egyes mérésekért köszönetet mondok az MTA-MFA-nak (XRD, RBS), az MTA-KKK-nak (fajlagos felület meghatározás), a BUTE Általános és Analitikai Kémiai tanszékének (tömbi összetétel meghatározás), illetve a Karlsruhei Egyetemnek (SEM).

4. Új tudományos eredmények

4.1. Laterálisan homogén, texturált, tervezett tulajdonságú ón-dioxid - SnO₂ - vékonyrétegek előállítását atomi réteg epitaxiával (ALE)

1. Kísérletileg megállapítottam, hogy az ALE eljárással 0.2-90 Ωcm fajlagos ellenállású, a sztöchiometriát megközelítő összetételű, laterálisan homogén, polikristályos, texturált óndioxid (SnO₂) rétegek állíthatók elő a reaktánsok dózisének (SnCl₄: 0.65-3 mg/ciklus, H₂O: 0.2-12 mg/ciklus) és az öblítés időtartamának (200-10000 ms) alkalmas megválasztásával, illetve additívok (oxigén, ózon, *n*-hexán) hozzáadásával [1, 5, 6].
 - 1.a. Megállapítottam, hogy az ellenállást csökkentő klórszennyezés beépülése visszaszorítható az SnCl₄ mennyiségének csökkentésével, valamint az öblítési időtartam meghosszabbításával.
 - 1.b. Megállapítottam, hogy – víz helyett – víz-ózon (H₂O + O₃) reaktáns keverék alkalmazásával előállított rétegek oxigéntartalma növelhető, de csak a texturáltság rovására.
 - 1.c. Megállapítottam, hogy az oxid sztöchiometriája javul oxigén vívógázt alkalmazásakor (nitrogén helyett). Az oxidépülés ilyenkor is az SnCl₄ (g) hidrolízisének eredménye.
 - 1.d. Megállapítottam, hogy a réteg texturáltságát hexán hozzáadása növelte, ugyanakkor szén nem épült be az oxidba.

4.2. Nióbium anódos oxidációja, az oxid hőkezelése és ezek hatása az oxid összetételére és elektromos sajátságaira

2. Az anódos oxidációval (1wt% o-H₃PO₄, 65°C, V_f=10-40 V) kialakított oxidrétegek összetételének mélységi változásából (SIMS), valamint a mért szivárgási áram értékek összevetése alapján az alábbiakat állapítottam meg [4]:
 - 2.a. Az oxidrétegek összetételének mélységi homogenitása függ a formálófeszültség nagyságától (10-40V). A magasabb formálófeszültséggel előállított rétegben az oxigén eloszlása inhomogénebb, az oxigéntartalom folyamatosan nő a fém/oxid határfelület felé.
 - 2.b. Az oxidáció állandó áramú szakaszában elsősorban a nióbium-pentoxid réteg vastagsága nő. Az állandó feszültségű tartományban döntő módon a képződött oxid sztöchiometriája javul (az oxigénvakanciák betöltődnek), de emellett az oxidréteg vastagsága is növekszik.
3. Megállapítottam [4], hogy vákuumban (5×10⁻⁵ mbar, 390°C, 30 perc), illetve szintetikus levegőben (270-320°C, 60 perc) végzett hőkezelés hatására az anódos oxidációval előállított oxidrétegben az oxigén eloszlása inhomogénebbé válik. A nióbium-pentoxid réteg a fém/oxid határfelület közelében bomlik, vastagsága csökken. A fém/oxid határfelület környezetében szuboxidok képződnek, a réteg teljes mélységében pedig oxigénvakanciák alakulnak ki. A szuboxid képződés vákuumban sokkal kifejezettebb, mint levegőben. A redukció során felszabaduló illetve a külső levegőből bekerülő oxigén hatására megnő a réteg szabad oxigéntartalma. A 320°C alatti levegőben elvégzett hőkezelés hatása reverzibilis, a hőkezelt oxidrétegek az ismételt anódos oxidációt követően a szuboxidok ismét közel sztöchiometrikus pentoxidá oxidálódnak, és a réteg oxigéntartalma homogénebbé válik.

4. Az egyes technológiai lépések szerkezetre és összetételre gyakorolt hatásának vizsgálata után tanulmányoztam a kondenzátorok funkcionális tulajdonságainak (kapacitás, szivárgási áram) függését a technológiai paraméterektől. A 2. és 3. tézispontokban megfogalmazott eredményekre alapozva modellt alkottam ezen összefüggések értelmezésére, ami az alábbiakban foglalható össze [7]:
 - 4.a. Az anódos oxidációval előállított Nb₂O₅ rétegek kapacitása pozitív előfeszítés hatására (0-6 V) jelentős mértékben csökken. Ez azzal értelmezhető, hogy az elektromos tér hatására (i) oxigénionok, illetve (ii) a semleges oxigénvakanciák ionizációja következtében keletkező elektronok lépnek át a Nb/Nb-oxid határfelületen, lecsökkentve ezzel a polarizációs töltések számát.
 - 4.b. A levegőben végzett hőkezelés (320°C, 60 perc) következtében az oxid kapacitása gyakorlatilag függetlenné válik az előfeszítéstől, a szivárgási áram pedig többszörösére nő. A nióbbium pentoxid réteg bomlásának következtében (2. tézispont) az oxidréteg belsejében megnő az oxigénionok és az oxigénvakanciák koncentrációja, és ez az oxigénion-transzport növekedéséhez vezet. A fém/oxid határfelület felé irányuló megnövekedett oxigénion-transzport részben (i) pótolja a határfelületen átlépő oxigénionokat, másrészt elősegíti az (ii) ionizálódott oxigénvakanciák semlegesítődését.
 - 4.c. A hőkezelt oxidrétegek ismételt anódos oxidációja után a kapacitás ismét számottevő mértékben függ az előfeszítés nagyságától, a szivárgási áram viszont az anódos oxidáció után mért érték alá csökken. Az ismételt anódos oxidáció hatásának megfelelően (2. tézispont) az oxigénion-transzport mértéke csökken, a kapacitás előfeszítés hatására bekövetkező változása megfelel a 4.a. pontban leírtaknak.

4.3. Ti-Al intermetallikus vegyületek oxidációs mechanizmusának vizsgálata alacsony oxigénaktivitás mellett

5. Kísérletileg XPS-módszerrel igazoltam [2], hogy az 50 at.%-nál nagyobb Ti tartalmú Ti-Al rendszerekben ($p(\text{O}_2) < 5 \times 10^{-10}$ mbar, $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-5}$, 5×10^{-7} mbar) 900°C-ig a Ti megnövekedett aktivitásának köszönhetően kedvezményezett a TiO képződése (az Al oxidációban való részvétele pedig gátolt), és az oxidációs reakció által indukált szegregáció a Ti felületi feldúsuláshoz vezet. Az oxigénkínálat növelésével a magasabb oxidációs fokú Ti-oxidok a Ti₂O₃, TiO₂ is megjelennek és a TiO₂ válik dominánssá. Méréseim a korábbi vizsgálatok kiterjesztését jelentik a hőmérséklettartományt (25-1000°C) illetően.
6. Szemben a korábbi irodalmi állításokkal [Mencer, 1991], kísérleti eredményeim megmutatták [2], hogy a kristályos Ti-Al rendszer oxidálása során, az oxidációt minden hőmérsékleten oxidálatlan felületről indítva, (a vizsgált hőmérséklettartományban) a keletkező Al-oxid nem megy át amorf-kristályos fázisátalakulásra.
7. Az Al 2p fotoelektron csúcs kémiai eltolódásából és a felületi összetétel kvantitatív vizsgálatával igazoltam [2, 3], hogy 1000°C körüli hőmérsékleten Al₂TiO₅ fázis jelenik meg. Felületi oxidrétegben ezt a vegyületet még nem detektálták.

[Mencer, 1991]

D.E. MENCER JR., T.R. HESS, T. MEBRAHTU, D.L. COCKE, D.G. NAUGLE, J. Vac. Sci. Technol. A **9** (1991) 1610

8. A 900 °C alatti hőkezelések ($p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-10} - 5 \times 10^{-5}$ mbar) során nem keletkezik passzíváló hatású oxidréteg. Megmutattam azonban [3], hogy az 1000°C körül megjelenő Al_2TiO_5 jelentős mértékben gátolja az oxigén bediffundálását a fémes fázisba. Eredményeim alapján magyarázható, hogy a Ti-Al ötvözetek oxidációval szembeni ellenállóképessége miért növekszik meg a magas hőmérsékletű, kis nyomású hőkezelés következtében.

5. Az eredmények alkalmazása

A bevezetőben említettek szerint munkám egyértelműen alkalmazások által motivált, és alapkutatási eredményeim hozzájárultak kémiai gázérzékelők és szilárd elektrolitos kondenzátorok fejlesztéséhez. Az előbbi a L. Niinistövel – a BME tiszteletbeli professzorával – együttműködésben, utóbbi az EPCOS AG-nál Heidenheimben folyó eszközfejlesztési program keretében folyt. A Ti-Al oxidációs vizsgálatok szintén az EPCOS megbízásából folytak, de eredményei a – kondenzátor-fejlesztésen túl – a Ti-Al, mint könnyűfém ötvözet felhasználhatóságát is befolyásolhatják (pl. repülőgépiparban).

6. Az értekezés témaköréhez tartozó saját közlemények

A tézisekhez szorosan kapcsolódó nemzetközi folyóiratcikkek

1. M. Utriainen, K. Kovács, J. M. Cambell, L. Niinistö, F. Réti: *Controlled electrical conductivity in SnO₂ thin films by oxygen or hydrocarbon assisted atomic layer epitaxy* J. Electrochem. Soc. **146**(1), 189-193 (2000).
2. K. Kovács, I. V. Perczel, V. K. Josepovits, G. Kiss, F. Réti and P. Deák: *In situ surface analytical investigation of the thermal oxidation of Ti-Al intermetallics up to 1000 °C* Appl. Surf. Sci. **200**, 185-195 (2002)
3. K. Kovács, V. K. Josepovits, G. Kiss, H. Zillgen, P. Deák: *Passivation of TiAl intermetallics by a mixed oxide, Al₂TiO₅* Phys. Stat. Sol. (a) **193**(1), R1-R3 (2002)
4. K. Kovács, G. Kiss, M. Stenzel, H. Zillgen: *Anodic oxidation of niobium sheets and porous bodies and heat-treatment of the Nb/Nb-oxide system* J. Electrochem. Soc. 150/8, B361-B366 (2003)

A tézisekhez szorosan kapcsolódó, nemzetközi konferenciakiadványban megjelent cikkek

5. K. Kovács, M. Utriainen, E. B. Várhegyi, L. Niinistö, F. Réti: *Modification of the properties of tin dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy at 500 °C* Proceedings of the 5th Nexuspan Workshop On Microsystem Technology, ed. V. Snitka [Technologia, Vilnius, 1998] pp.158-161.
6. K. Kovács, M. Utriainen, Cs. Dücső, E. B. Várhegyi, M. Ádám, L. Niinistö, F. Réti: *Gas sensitive SnO₂ films by atomic layer epitaxy* Proceedings of the 6th Nexuspan Workshop on Microsystem Technology, eds. V. Székely, K. Tarnai, I. Bársony, V. Timár-Horváth [BME, Budapest, 1999] pp. 89-91.
7. M. Stenzel, H. Zillgen, K. Kovács, G. Kiss: *Bias voltage dependence of the capacitance of anodised niobium* Proceedings of the 16th European Passive Components Conference CARTS-Europe 2002,

A témakörben publikált más referált folyóiratcikkek

8. G. Kiss, K. Kovács, I. V. Perczel, V. K. Josepovits, M. Fleischer, H. Meixner, F. Réti: *Impedance spectroscopic studies of the electric conduction in polycrystalline β-Ga₂O₃* J. Electrochem. Soc. **147**(7), 2644-46 (2000).
9. G. Kiss, E. B. Várhegyi, J. Mizsei, O. H. Krafcsik, K. Kovács, G. Négyesi, B. Ostrick, H. Meixner, F. Réti: *Examination of the CO/Pt/Cu layer structure with Kelvin probe and XPS analysis* Sensors and Actuators B **68**, 240-43 (2000).
10. Z. Pintér, Z. Sassi, S. Kornelly, Ch. Pion, I. V. Perczel, K. Kovács, R. Bene, J. C. Bureau, F. Réti: *Thermal behaviour of WO₃ and WO₃/TiO₂ gas sensor materials* Thin Solid Films, **391**, 243-246 (2001).
11. G. Kiss, O. Krafcsik, K. Kovács, V. K. Josepovits, M. Fleischer, H. Meixner, P. Deák, F. Réti: *Impedance spectroscopic and SIMS studies of β-Ga₂O₃/O₂ interaction* Thin Solid Films **391**, 239-242 (2001)