

# Oxid félvezetők illetve szigetelő oxidok előállítás, felületanalitikai, szerkezeti és funkcionális vizsgálata

Kovács Krisztina Éva

Értekezésem a (i) kémiai gázérzékelőként alkalmazni kívánt félvezető SnO<sub>2</sub> rétegek, (ii) szilárd elektrolit kondenzátorok dielektrikum rétegeként használt, nióbbiumon kialakított szigetelő oxidok, valamint a (iii) Ti-Al intermetallikus vegyületeken képződött termikus oxidok anyagi és funkcionális tulajdonságaira vonatkozó tudományos eredményeimet foglalja össze.

Az ALE eljárással, 500°C-on, 1 mbar háttérnyomás mellett, 0.2-90 Ωcm fajlagos ellenállású, a sztöchiometriktól megközelítő összetételű, laterálisan homogén, polikristályos, texturált óndioxid (SnO<sub>2</sub>) rétegeket állítottam elő a reaktánsok dózisének (SnCl<sub>4</sub>: 0.65-3 mg/ciklus, H<sub>2</sub>O: 0.2-12 mg/ciklus) és az öblítés időtartamának (200-10000 ms) alkalmas megválasztásával, illetve additívok (oxigén, ózon, *n*-hexán) hozzáadásával. Az SnO<sub>2</sub> réteg fajlagos ellenállásának megváltozása a donor típusú oxigénvakanciák számának- és az ugyancsak donorként ható klór szennyező mennyiségének változásával, illetve az eltérő szemcseszerkezettel magyarázható. Az ellenállást csökkentő klórszennyezés beépülése visszaszorítható az SnCl<sub>4</sub> mennyiségének csökkentésével, valamint az öblítési időtartam meghosszabbításával. Az SnCl<sub>4</sub> hidrolízisét inert gáz (N<sub>2</sub>) helyett oxigén vivőgázban végezve az SnCl<sub>4</sub> oxidációja nem járul hozzá az SnO<sub>2</sub> réteg kialakításához. Az oxigén beépül a rétegbe és javítja annak sztöchiometriáját. Vízzel helyett víz-ózon reaktáns keverék alkalmazásával előállított rétegek oxigéntartalma növelhető, de csak a texturáltság rovására. A réteg texturáltságát hexán hozzáadása növelte, ugyanakkor szén nem épült be az oxidba.

Az anódos oxidációval (1wt% o-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 65°C, V<sub>f</sub>=10-40 V) nióbbiumon kialakított oxidrétegek összetételének mélységi változásából (SIMS), valamint a mért szívárgási áram értékek összevetése alapján megállapítottam, hogy 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. Az anódos oxidáció állandó áramú szakaszában elsősorban a nióbbium-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.

Megállapítottam, hogy vákuumban (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 nióbbium-pentoxid réteg vastagsága csökken, a fém/oxid határfelület környezetében szuboxidok képződnek, a réteg teljes mélységében pedig oxigénvakanciák alakulnak ki. 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 ismételt anódos oxidációját követően a szuboxidok ismét közel sztöchiometrikus pentoxidá oxidálódnak, és a réteg oxigéntartalma homogénebbé válik.

Az analitikai vizsgálatok eredményeire alapozva modellt alkottam, amellyel megmagyarázható az oxidréteg kapacitásának pozitív előfeszítés hatására bekövetkező változása, a szívárgási áram alakulása közvetlenül az anódos oxidáció, hőkezelés és az ismételt anódos oxidáció után.

A Ti-Al intermetallikus vegyületek oxidációs mechanizmusát *in situ* vizsgáltam alacsony oxigénaktivitás mellett ( $p(\text{O}_2) < 5 \times 10^{-10}$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-7}$  mbar) 25-1000°C között. Méréseim a korábbi vizsgálatok kiterjesztését jelentik a hőmérséklettartományt illetően. XPS-módszerrel igazoltam, hogy az 50 at%-nál nagyobb Ti tartalmú Ti-Al rendszerekben 900°C-ig a Ti megnövekedett aktivitásának köszönhetően kedvezményezett a TiO képződése, az oxidációs reakció által indukált szegregáció a Ti felületi feldúsuláshoz vezet. Az oxigénkínálat növelésével a magasabb oxidációs fokú Ti-oxidok a Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> is megjelennek és a TiO<sub>2</sub> válik dominánssá. Szemben a korábbi irodalmi állításokkal [Mencer, 1991], kísérletileg igazoltam, hogy a kristályos Ti-Al rendszer oxidálása során a vizsgált hőmérséklettartományban keletkező Al-oxid nem megy át amorf-kristályos fázisátalakuláson. Az Al 2p fotoelektron csúcs kémiai eltolódásából és a felületi összetétel kvantitatív vizsgálatával igazoltam, hogy 1000°C körüli hőmérsékleten Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> keverékkoxid fázis jelenik meg. Felületi oxidrétegben ezt a vegyületet még nem detektálták. A hőkezelés után az oxigén mélységi eloszlását vizsgálva bizonyítottam, hogy az 1000°C alatti hőkezelések során nem keletkezik passzíváló hatású oxidréteg, az 1000°C-on képződő Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 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 oxigén parciális nyomáson végrehajtott hőkezelés következtében.