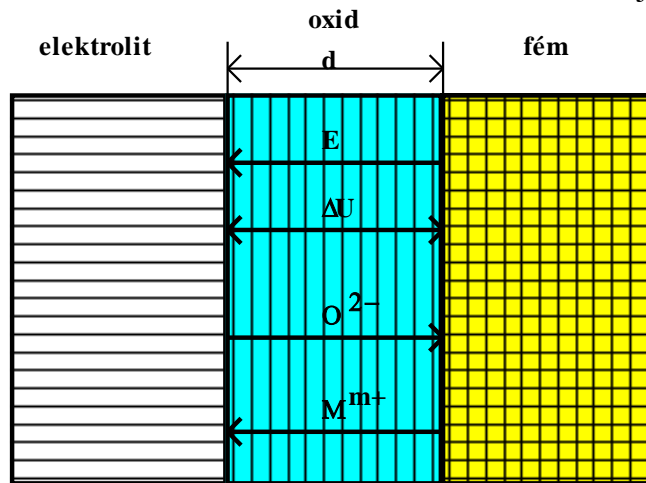


Elektrokémiai rétegválasztás (anódos oxidáció)

Az anódos oxidáció elmélete:

Anodizálásnak (anódos oxidációnak, illetve oxid formázásnak) az alábbi eljárást nevezzük: egy fémet híg sav ([foszforsav](#), [oxálsav](#), [kénsav](#), [krómsav](#) stb.) vizes oldatában anódként kapcsolják (pozitív pólus) az áramkörbe. Ekkor vízbontás játszódik le, az anódon oxigén, a katódon pedig hidrogén fejlődik. A fejlődő oxigén azonnal reagál az anódként kapcsolt fémmel, és egy vékony oxidréteget hoz létre a fém felületén. A további oxidnövekedés feltétele az, hogy vagy az oxigén ionok (O_2^-) át tudjanak jutni a keletkező oxidrétegen az anód felületéhez (ahol az oxidáció végbemegy), és/vagy az anódfém ionjai (M^{m+}) mozogjanak az elektrolit felé. Ebben az esetben a reakció a növekedő oxid/elektrolit határfelületen játszódik le. Az alábbi ábrán az anódos oxidáció modellje látható.

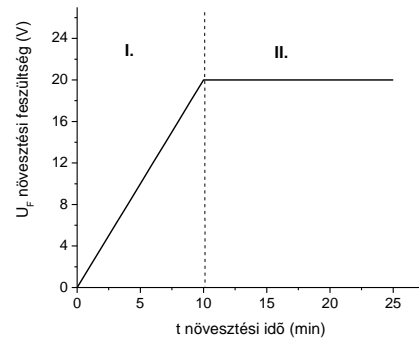
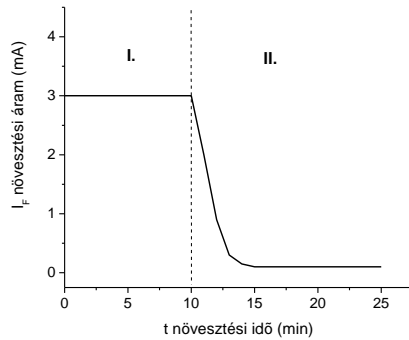


A növekedés sebességét az ionok áthaladási sebessége határozza meg az oxidban és így az elektromos térerőtől, következésképpen, az oxidon eső feszültségtől függ. Általában feltételezik azt, hogy az elektródákra adott feszültség teljes egészében az oxidrétegen esik, a legtöbb esetben azonban nem szabad figyelmen kívül hagyni a feszültesítést az elektroliton és az elektrolit-oxid fázishatáron, különösen nagyon vékony oxidrétegek esetében. A híg sav szerepe az, hogy növelje az elektrolit vezetőképességét és ezáltal csökkentse az elektroliton eső feszültséget. A réteg keménysége a fürdő hőmérsékletétől és a használt sav típusától függ. Az oxidréteg vastagsága lineárisan függ a növesztési feszültségtől:

$$d = (U - U_0) / E \quad \text{ahol}$$

- d** a növesztett oxid vastagsága
- U** az alkalmazott feszültség
- U_0** az a feszültség, ahol a rétegnövekedés megindul, és
- E** az elektromos térerősség

Az alábbi ábrákon látható egy tipikus anódos oxidnövesztés feszültség-idő (U_F-t) és áram-idő (I_F-t) görbéi.



Az oxidnövesztés I. szakaszában megy végbe az oxid tényleges növekedése (a növesztési áram konstans és az oxidon eső feszültség a növesztési idő függvényében lineárisan nő). A II. szakaszban (a növesztési áram exponenciálisan csökken és az oxidon eső feszültség konstans) az oxidban levő hibahelyek begyógyulása megy végbe.

Az anódos oxidációt általában az alábbi célokból alkalmazzák:

- korrózióval szembeni ellenállás növelése (pl. Ti implantátumok oxidálása),
- felületi keménység növelése (pl. Al),
- felületi színezés (pl. a Ti oxidálásával aransárga szín érhető el),
- felületi kenés növelése,
- adhézió növelése, és
- elektrolit kondenzátorok (pl. Al, Ta, Nb) nagyon vékony dielektrikumának létrehozására.

Feladat: 3 különböző Nb lemezen növeszten oxidokat 1 tömeg%-os H_3PO_4 vizes oldatában, $60^\circ C$ -on, $U_F=20, 40, \text{ és } 80V$ feszültség és $I_F=5 \text{ mA}$ mellett. A növesztés során számítógéppel gyűjtse az U_F, I_F növesztési paramétereket az idő függvényében, majd ábrázolja a növesztési görbéket. Mérje meg az oxid elektromos paramétereit (C : kapacitás, R : soros ellenállás, I : szivárgási áram) és ez alapján minősítse a növesztett oxidokat. Számításokkal becsülje meg a növesztett oxidok vastagságát. Rajzolja fel a C kapacitást az $1/V_F$ függvényében.

A számításokhoz szükséges adatok:

Faraday állandó = 96494 C/mol

1 mol Nb_2O_5 tömege = $2 \cdot 93 + 5 \cdot 16 = 266g$, azaz 2db Nb és 5db O atomsúlyának összege

Nb_2O_5 fajsúlya $\rho = 4,55 \text{ g/cm}^3$

Nb és Nb_2O_5 törésmutatója $n_{Nb} = 2,8-2,9$; $n_{Nb_2O_5} = 2,3$

vákuum permittivitása: $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$

Nb_2O_5 dielektromos állandója $\epsilon_{Nb_2O_5} = 41$

fény hullámhossza $\lambda(\text{kék}) = 400-500\text{nm}$, $\lambda(\text{zöld}) = 500-570\text{nm}$, $\lambda(\text{sárga}) = 570-590\text{nm}$, $\lambda(\text{narancs}) = 590-630\text{nm}$, $\lambda(\text{vörös}) = 630-580\text{nm}$

Tervezett mérési feladatok kivitelezésének sorrendje:

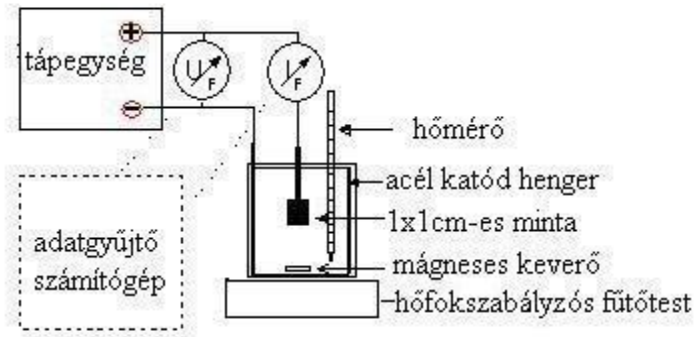
1. Anódos oxidációhoz szükséges kísérleti elrendezés összeállítása.

Kösse össze a tápegységet a mintabefogóval és az - adatgyűjtést végző METEX típusú - áram és feszültség mérőkkel az alábbi ábra szerint. Állítsa be a tápegységen a kívánt növesztési áram- és feszültségkorlátokat az alábbi sorrendben:

- az áramkorlát értéke 5mA, melyet a tápegység „rövidre zárt állapotában” a CURRENT gomb segítségével lehet beállítani,
- a feszültségkorlát értékei 20, 40 ill. 80V, melyeket a tápegység „szakadt állapotában” a VOLTAGE gomb segítségével lehet beállítani.

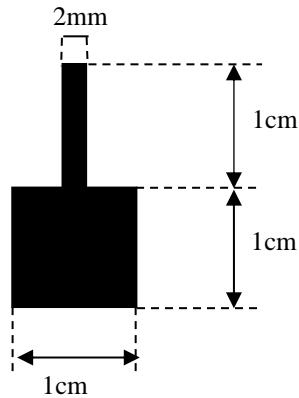
A nagyobb pontosság elérése érdekében a feszültség és áramkorlát értékeit ne a tápegység kijelzőjén, hanem a METEX műszereken olvassa le.

Ezután kapcsolja le a tápfeszültséget és fűtse fel az elektrolitot minta nélkül 60°C-ra az elektrolit folyamatos keverése mellett.



2. Mintaelőkészítés (mintadarab kivágása és tisztítása).

Vágjon ki 3 darab, 1x1 cm méretű, 2 mm széles 1 cm hosszú árambevezető sinnel rendelkező mintadarabot a nagy tisztaságú Nb lemezből az alábbi ábra szerint. A kivágott mintákat „egyensze ki” csipesszel, majd alkoholban való forralással tisztítsa: a mintákat a forrásban lévő alkoholból vegye ki, szárítsa meg az alkohol gőzében, végül helyezze szűrőpapírra.



3. A 3 darab Nb lemez oxidálása 3 különböző feszültség (20, 40, 80 V) mellett.

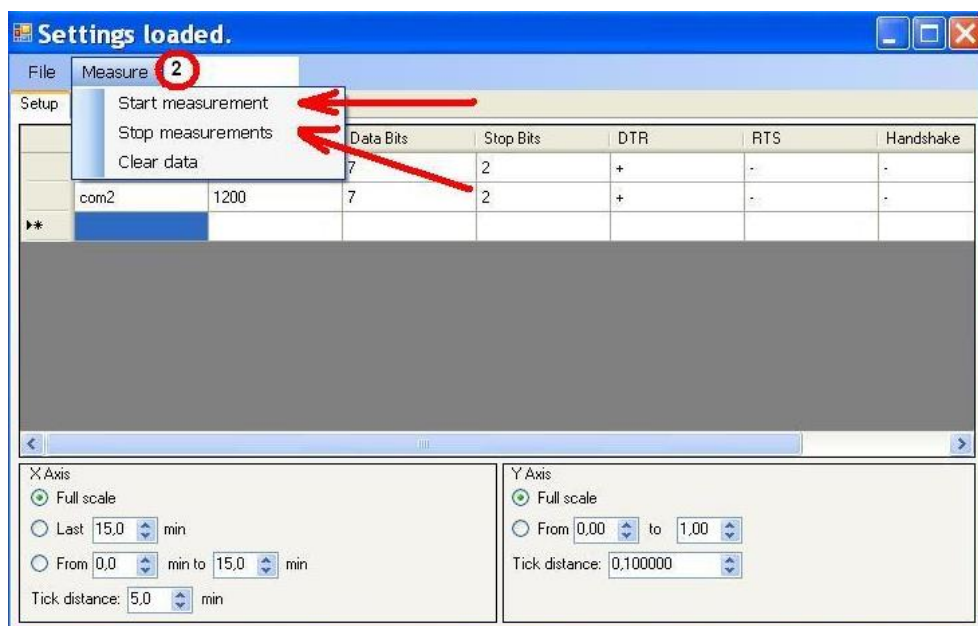
A kivágott és megtisztított mintát fogja be a mintabefogóba és eressze le olyan mélyen, hogy az 1x1 cm-es felület teljesen belemerüljön az oldatba, de a mintabefogót ne érje el az elektrolit.



Indítsa el a növesztési paraméterek (U_F , I_F) számítógépes adatgyűjtését, majd ezután kapcsolja fel a tápfeszültséget és végezze el az oxidnövesztést egymásután mindhárom mintán. Az oxidnövesztéseket legalább addig végezze, amíg az áram értéke 0.5mA (a beállított áramkorlát egy tizede) alá nem csökken.

A mérési adatokat a METEX.exe nevű program segítségével gyűjtse. Az adatgyűjtés gyakorisága 2 másodperc legyen, melyet a MEASURE menüpontban lehet beállítani. Az adatgyűjtés a START MEASUREMENTS ill. STOP MEASUREMENTS menüparancsokkal indítható el ill. állítható le. A gyűjtött mérési adatok táblázatos formában a DATA, grafikus formában pedig a GRAPH menüpontban tekinthetők meg. A grafikus megjelenítéshez tartozó

tengelybeállítások a SETUP menüben adhatók meg. A gyűjtött mérési adatok a FILE / SAVE DATA menüpontban menthetők el ASCII formátumban.



4. Növesztési görbék (U_F -t, I_F -t) ábrázolása számítógép segítségével a gyűjtött mérési adatok alapján.

A gyűjtött és lementett mérési adatok feldolgozása a számítógépen megtalálható, Origin nevű program segítségével végezhető el.

5. Oxidvastagság számítása a növesztés során átfolyt töltés alapján.

Rajzolja fel az U_F -t I_F -t görbékét mindhárom mintára, majd integrálva az I_F -t görbékét számítsa ki a növesztéshez felhasznált (átfolyt) Q töltésmennyiséget ($Q[\text{Coulomb}] = I \cdot t$ [Amper·sec]). Az I_F -t görbe integrálását addig az időpontig végezze, amíg az áram értéke eléri a beállított áramkorlát egytizedét. Az átfolyt töltésmennyiség alapján – a Faraday törvény felhasználásával – határozza meg a növesztett oxidrétegek vastagságát. A Faraday törvény szerint egy mol súlynyi 1 vegyértékű anyag képződéséhez a Faraday állandóval megegyező töltésmennyiség szükséges. A felületi durvaság miatt a felület meghatározásánál vegye a látszólagos felület 1,5-szeresét.

Minta a számításhoz: egy $A=7 \text{ cm}^2$ felületű Nb-on 2 perc alatt $I_F=6,3 \text{ mA}$ árammal ibolyakék színű oxid nőtt, az átfolyt töltés $Q=6,3 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 2 \cdot 60 \text{ sec} = 7,56 \cdot 10^{-1} \text{ C}$.

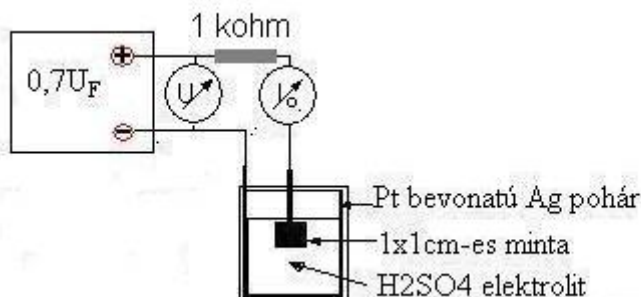
Egy Nb_2O_5 molekula képződéséhez 5 darab 2 vegyértékű ($5 \cdot 2 = 10$) oxigén szükséges, így egy mol mennyiségű, azaz 266 g oxid képződéséhez $10 \cdot 96494 = 9,65 \cdot 10^5 \text{ C}$ töltés szükséges. Esetünkben $7,56 \cdot 10^{-1} \text{ C} / 9,65 \cdot 10^5 \text{ C} = 7,8 \cdot 10^{-7}$ molnyi, azaz $m = 266 \cdot 7,8 \cdot 10^{-7} = 2,0748 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ tömegű oxid képződött.

Ennek térfogata $V = m/\rho$ alapján $V = 2,0748 \cdot 10^{-4} / 4,55 = 4,56 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$.

Az oxid vastagsága a $d = V/A$ alapján $d = 4,56 \cdot 10^{-5} / 7 = 6,51 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 6,51 \cdot 10^{-5} \text{ mm} = 65,1 \text{ nm}$

6. Minták ismételt tisztítása valamint az elektromos minősítő vizsgálatokhoz szükséges mérési elrendezések összeállítása.

A mintát öblítsék le ioncserélt vagy desztillált vízben, majd szárítsák meg szűrőpapíron. Állítsák össze a minta szivárgási áramának mérésére alkalmas kapcsolást az alábbi ábra szerint. A mintával sorosan kapcsolt, 1 k Ω értékű ellenállásnak áramkorlátozó szerepe van. A megtisztított és megszáritott mintát fogja be a mintabefogóba és eressze le olyan mélyen, hogy az 1x1 cm-es felület teljesen belemerüljön a mérőelektrolitba (30tömeg%-os H₂SO₄ vizes oldata), de a mintabefogót ne érje el az elektrolit.



7. Oxidréteg minősítése (szivárgási áram ill. soros ellenállás és kapacitás meghatározása) 0,7·U_F feszültséget a mintára kapcsolva 1, 2, 5 és 10 perc elteltével mérjék le az I₀ szivárgási áram értékét.

Ezután a mintatartó pozitív (anód) és negatív (katód) pólusait csatlakoztassa az impedancia mérő piros ill. fekete mérőbefogóihoz (ügyeljen a polaritásra!) és mérjék meg a minta soros kapacitását és ellenállását. A méréshez használt villamos helyettesítőkép a CIRCUIT MODE felirat alatt található gombok segítségével adható meg (AUTO / soros helyettesítőkép / párhuzamos helyettesítőkép). A mérendő paraméterek (esetünkben C és R) a CIRCUIT MODE felirat felett található nyilak segítségével választható ki. A mérési frekvencia 120Hz legyen, mely a SPOT FREQ gomb segítségével adható meg. A mérés során használjon egy 2V nagyságú egyenáramú előfeszítést, mely a SPOT BIAS gomb segítségével állítható be. A

váltoáramú mérőjel amplitúdója 1V legyen, mely az OSC LEVEL gomb segítségével adható meg.

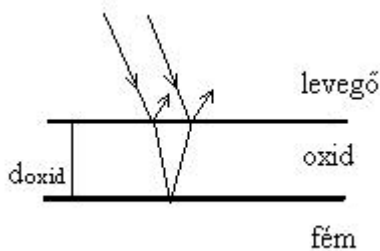


8. Oxidvastagság becslése az oxidréteg kapacitása alapján.

A síkkondenzátorokra érvényes $C = \epsilon \epsilon_0 A / d_{ox}$ összefüggés alapján számolja ki az oxid vastagságát, ahol A a minta tényleges felülete (a felületi durvaság miatt vegye a látszólagos felület 1,5-szeresét).

9. Oxidvastagság becslése a minta színe alapján.

Gondosan öblítse le és szárítsa meg a mintákat. Állapítsa meg a színüket. Az Nb_2O_5 szintelen és átlátszó, az oxidált minták színét az oxid felületéről és az oxidon áthaladó és az oxid-fém határfelületről visszaverődő fényhullám interferenciája okozza. Az azonos fázisban érkező hullámok erősítik, a különbözőben érkezők gyengítik egymást.



Az oxid színe és vastagsága között az alábbi összefüggés áll fenn, amennyiben az:

$$n_{fém} > n_{oxid} > n_{levegő}$$

$$2 \cdot n_{Nb_2O_5} \cdot d_{ox} = k \cdot \lambda, \quad \text{ahol } k=1, 2, 3, \dots$$

innen

$$d_{ox} = k \cdot \lambda / 2 \cdot n_{Nb_2O_5}$$

Az ibolyakék színű oxidra $\lambda(\text{ibolyakék}) = 400 \text{ nm}$, és $k=1$ (azaz első sorozatbeli interferencia szín esetében) $d_{ox} = 1 \cdot 400 / 2 \cdot 2,3 = 86,9 \text{ nm}$.