

# ВПЛИВ НАГРІВАННЯ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК З ОКСИДУ НІОБІЮ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ КОНДЕНСАТОРАХ

**Чубукін Олександр Сергійович,**

к.техн.н., доцент

**Шестопал Денис Олександрович,**

студент

Харківський національний університет радіоелектроніки  
м. Харків, Україна

**Вступ.** Структурні неоднорідності у робочому шарі електронного пристрою, наприклад, у діелектричному шарі конденсатора, знижують якість електронної техніки. Це пояснюється тим, що інтегральні електрофізичні параметри електронних пристроїв визначаються локально зміненими властивостями робочого шару діелектрика, які можуть відрізнятися від властивостей основної його частини. Наприклад, рівень струмів витоку конденсатора може визначатися провідністю локальних дефектних місць у діелектричному шарі, а не рівнем провідності досконалого діелектрика.

З іншого боку, структурні неоднорідності можуть бути чинником зниження надійності виробів електронної техніки. Це проявляється у тому, що локальні зміни електрофізичних параметрів у той чи інший бік від оптимальних значень можуть призвести до інтенсифікації процесів, що в цілому погіршують роботу електронних пристроїв.

Наприклад, локальне посилення електропровідності в діелектричному шарі тягне за собою розігрів дефектного місця, що, у свою чергу, посилює локальну провідність діелектрика і призводить до його теплового пробою.

Одним із методів виявлення дефектних місць у діелектричних плівках є метод електрографії, який дозволяє візуалізувати ці місця.

Електрографія використовується для вивчення структурних неоднорідностей твердих тіл, які декоруються продуктами спеціально

підбраного фізичного процесу з наступною візуалізацією віддекорованих місць за допомогою відповідних способів спостереження.

**Мета роботи.** Дослідження електропровідних властивостей плівок з оксиду ніобію  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  системи  $\text{Nb-Nb}_2\text{O}_5$  шляхом аналізу просторового розподілу неоднорідностей на відпалених зразках електрографічним методом.

**Матеріали та методи.** Для виготовлення плівок з оксиду ніобію  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в якості підкладки використовувалась ніобієва фольга марки НВЧ товщиною 0,05 мм, яка попередньо піддавалася наступній обробці:

Вакуумний відпал ( $10^{-3}$  Па) протягом 1 години при температурі  $2000^\circ\text{C}$ ,

Механічне полірування,

Травлення у суміші сірчаної, азотної та плавикової кислот у співвідношенні 6:3:2

Електрохімічне полірування у суміші сірчаної та плавикової кислот (10:1) з використанням графітового катода.

Після кожної операції зразки промивали в дистильованій воді.

Підготовлені таким чином зразки зазнавали анодного окислення в 0,2% розчині фосфорної кислоти. Анодування проводилося за змішаним двостадійним режимом (спочатку гальваностатичного, потім вольстатичного). У такому режимі окиснення товщина анодної плівки становила приблизно 200нм. Потім зразки поміщалися у вакуумну установку (вакуум до  $10^{-4}$  Па), де вони зазнавали ізотермічного відпалу при температурі  $300^\circ\text{C}$ . Після кожних 2 годин відпалу з вакуумної установки виймався 1 зразок. Надалі на кожен з них проводилося електролітичне осадження міді з використанням електроліту наступного складу: 110г  $\text{CuSO}_4$  +25  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 літр води. Осадження міді проводилося при напрузі 0,5 - 1В та струмі 10-20мА. Результати осадження досліджувалися з допомогою металографічного мікроскопа.

**Результати та обговорення.**

### **1. Початковий стан зразків**

Після анодного окислення зразки, що являють собою ніобієву підкладку з оксидною плівкою  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , мають однорідне по всій площі забарвлення за

рахунок інтерференції світла в прозорому оксиді. Крізь прозорий шар оксиду у світловому мікроскопі добре видно зернинну структуру полікристалічної ніобієвої фольги. Причому межі зерен утворюють комірчастий візерунок зістиківаних між собою багатокутників з прямолінійними сторонами.

Витримка такого зразка протягом 10-30 хвилин в електролітичній ванні не призводить до осадження частинок міді на поверхні оксиду, принаймні, в межах роздільної здатності оптичного мікроскопа при збільшенні в 100 разів. Іноді спостерігаються поодинокі частинки міді (1-2 частинки на  $\text{см}^2$ ), які утворюються у місцях випадкових грубих дефектів оксидного шару. В інших місцях оксид виявляється досить однорідним діелектриком.

## **2. Слабовідпалені зразки.**

Відпал зразків при температурі  $300^\circ\text{C}$  протягом 20-30 хвилин не призводить до будь-яких змін результатів електроосадження, характерних для вихідного стану: так само можна спостерігати випадкові островці міді, які при збільшенні часу експонування в електроліті збільшуються у розмірі. Однак, нові місця осадження міді, як правило, не з'являються.

## **3. Зістарені зразки.**

При збільшенні часу відпалу зразка при температурі  $300^\circ\text{C}$ , з наступним поміщенням його в електроліт і прикладанням до нього негативного потенціалу, на поверхні оксиду з протягом часу експонування починають осаджуватися частинки міді, помітні в оптичному мікроскопі. Продовження процесу електролізу призводить до утворення суцільного металевого покриття з міді на оксидному шарі.

## **4. Особливості будови електроосадів.**

Залежно від тривалості відпалу та умов електроосадження (концентрації електроліту та різниці потенціалів на електродах) характер розподілу частинок міді, що осаджуються на поверхні шару різний. З усього різноманіття візерунків, що відтворюються частинками міді, можна виділити 2 основних характерних візерунка, які можна назвати «зернинним» і «граничним». Як згадувалося вище, при розгляді зразків в оптичному мікроскопі, крізь прозорий

оксид (у нашому випадку світло-зеленого забарвлення) добре проглядалися зерна полікристалічного ніобію.

Якщо електроосаджена мідь утворює «зернинний» візерунок на поверхні оксиду, то частинки міді розміщуються таким чином, що їх проекції на ніобієву фольгу припадають на внутрішню частину зерен металу. При цьому розподіл їх у межах кожного зерна більш менш рівномірний, але щільність заповнення зерна сильно відрізняється при переході від одного зерна до іншого, аж до того, що над деякими зернами не розташовується жодної частинки міді, тоді як над іншими частинки міді утворюють практично суцільний шар металу. Таким чином, електроосаджена мідь на поверхні оксиду виявляється своєрідною реплікою зернинної структури базового металу завдяки тому, що кожному зерну металу відповідає своя щільність частинок міді на оксиді.

Що стосується меж між зернами, то вони не виділяються будь-якими особливостями розподілу мідних частинок на оксиді в порівнянні з ділянками зерен між їх межами.

«Граничний» візерунок частинок міді на оксиді принципово відрізнявся від «зернинного». В цьому випадку проекції майже всіх частинок міді припадають на міжзернинні межі базового металу. Таким чином, на поверхні оксиду частинки міді повторюють комірчастий візерунок міжзернинних меж металу. Однак відтворюваний елемент блочної структури інший.

У першому випадку репліка на оксиді відображає відмінності в орієнтації зерен ніобію, а в другому – відмінність властивостей міжзернинних меж від властивостей об'єму зерна незалежно від його орієнтації.

Завдяки тому, що у світловому мікроскопі міжзернинні межі в ніобієвій фользі виглядають забарвленими в світло-зелений колір, а електроосаджена мідь має природний червонуватий колір, дуже добре видно, як два комірчастих візерунка - міжзернинних меж у металі, та реплікуючих їх ланцюжків електролізних частинок міді повторюють одне одного.

Вивчення зображень зразків, що пройшли різну термообробку, під мікроскопом показало, що обидва граничні візерунки (реальний і реплікуючий)

накладаються один на одного і наочна повторюваність зникає, а збільшення часу відпалу зразків призводить до посилення металізації поверхні оксидів міддю. Крім цього, вивчення поверхні таких зразків під мікроскопом показало, як розподіляються частинки міді, що осаджуються, на поверхні оксиду в залежності від тривалості відпалу і величини температури.

Так при відпалі протягом 2 годин мідь осаджується тільки в деяких місцях на  $Nb_2O_5$ , які знаходяться над ділянками міжзернинних меж ніобію і відображається появою ділянок червоного кольору вздовж межевої лінії зерен, що відрізняються від них шириною і ступенем розмиття меж.

ри відпалі протягом 4 годин мідь осаджується вже не лише вздовж окремих ділянок, що лежать над межами зерен ніобію, а уже удовж усієї довжини цих ділянок, що відповідають довжині міжзернинних меж.

При відпалі протягом 6 годин мідь осаджується на плівку над поверхнею самого зерна, що відображається появою місць з червоним відтінком, які повторюють геометрію зерна.

При відпалі протягом 8 годин і температурі вище 300 С, мідь осаджується на місцях, в яких плівка  $Nb_2O_5$  кристалізувалася, що на зображенні відображено появою характерного візерунка червоного кольору.

Підсумовуючи все вищенаведене необхідно відзначити що, насамперед слід звернути увагу на такі факти:

1. Відсутність електроосадів міді на поверхні не відпалених зразків
2. Утворення характерних візерунків міді на поверхні оксиду після тривалого відпалу, зовнішній вигляд яких повторює блокову структуру базового металу.

Ці факти свідчать, що електропровідність оксиду  $Nb_2O_5$  неоднорідна в площині шару і ця неоднорідність є наслідком відпалу досліджуваних зразків.

Очевидно, що при відпалі, внаслідок взаємодії оксиду з базовим металом, діелектричні властивості оксиду погіршуються, причому ступінь деградації діелектрика залежить від наявності міжзернинних меж, та кристалографічної природи поверхонь металевих зерен.

Прискорена деградація ділянок оксиду, що наближаються до міжзернинних меж металу, пояснюється домінуючою роллю зернограничної дифузії за умов низькотемпературної взаємодії. Більш несподіваним виявився прояв анізотропії швидкості дифузії кисню у решітці ніобію, завдяки чому утворюється зернинний візерунок на поверхні оксиду.

Цей результат підтверджується також широковідомим фактом переходу однотонного забарвлення оксиду  $Nb_2O_5$  при відпалі досліджуваних зразків в багатобарвне забарвлення, при якому сукупність ділянок оксидів з однотонним забарвленням утворює малюнок різнокольорових багатогранників, що відтворюють полігональний візерунок полірованої поверхні полі.

Особливістю прояви анізотропії дифузійної взаємодії в даному випадку є те, що вона проявляється на більш ранній стадії деградації, коли перехід однорідного фарбування оксидів у багатобарвну ще не відбувається.

На основі вищевикладеного можна зробити висновок, що візерунку, який утворюють частинки міді на поверхні оксиду відповідають якісь структурні неоднорідності в обсязі оксиду, внаслідок чого його електропровідність змінюється від ділянки до ділянки. Природа цих неоднорідностей невідома, проте природно припускати, що одним із структурних факторів, який з великою ймовірністю може змінюватись у різних ділянках оксиду, є хімічний склад.

Варіаціями хімічного складу можуть супроводжуватись і різні атомарні дефекти або їх комбінації. У чому полягає відмінність дефектів оксиду для двох різних типів узору, що декорується, «зернинного» або «граничного», на підставі отриманих результатів сказати не можна. Можливість їх відокремленого виявлення шляхом варіювання умов експерименту не є типовою ситуацією у всіх методах декорування.

### **Висновки.**

В результаті нагрівання структур Nb -  $Nb_2O_5$  було встановлено:

1. При відпалі при температурі  $300C^\circ$ , та часі відпалу не більше 4 годин спостерігається підвищення електропровідності плівок за межами зерен Nb. Це означає що в таких місцях відбувається деградація плівок  $Nb_2O_5$ .

2. При відпалі при температурі  $300\text{C}^\circ$ , і часу відпалу до 8 годин електропровідність плівок здійснюється в тих областях  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , які відповідають об'єму зерен Nb, в залежності від кристалографічної орієнтації областей когерентного розсіювання Nb.

3. Відпал при температурах більших  $300\text{C}^\circ$  обумовлює підвищення електропровідності плівок  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , а отже їх деградацію, пов'язану з їхньою локальною кристалізацією.