

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ В СИСТЕМЕ Nb-Nb₂O₅ ЭЛЕКТРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Чубукин Александр Сергеевич,
кандидат технических наук, доцент
Харьковский национальный университет радиоэлектроники
г. Харьков, Украина

Введение. Структурные неоднородности в рабочем слое электронного устройства, например в диэлектрическом слое конденсатора, снижают качество электронной техники. Это объясняется тем, что интегральные электрофизические параметры электронных устройств определяются локально измененными свойствами рабочего слоя, которые могут сильно отличаться от свойств основной его части. Например, уровень токов утечки конденсатора может определяться проводимостью локальных дефектных мест в диэлектрическом слое, а не уровнем проводимости совершенного диэлектрика.

С другой стороны, структурные неоднородности могут служить фактором снижения надежности изделий электронной техники. Это проявляется в том, что локальные изменения электрофизических параметров в ту или иную сторону от оптимальных значений могут привести к интенсификации деградационных процессов. Например, локальное усиление электропроводности в диэлектрическом слое влечет за собой разогрев дефектного места, что в свою очередь усиливает локальную проводимость диэлектрика и приводит к его тепловому пробую.

Одним из методов выявления дефектных мест в диэлектрических пленках является метод электрографии, который позволяет визуализировать эти места.

Электрография используется при изучении структурных неоднородностей твердых тел, в которых неоднородности декорируются продуктами специально подобранного физического процесса, с последующей визуализацией отдекорированных мест с помощью подходящих способов наблюдения.

Цель работы. Исследование деградации системы Nb-Nb₂O₅ путем анализа пространственного распределения неоднородностей отожженных сэндвичей электрографическим методом.

Материалы и методы. Для изготовления сэндвичей Nb-Nb₂O₅ в качестве подложки использовалась ниобиевая фольга марки НВЧ толщиной 0,02 мм. Предварительно она подвергалась следующей обработке:

- Вакуумный отжиг (10^{-3} Па) в течение 1 часа при температуре 1950°C,
- Механическая полировка,
- Травление в смеси серной, азотной и плавиковой кислот в соотношении 5:2:2
- Электрохимическое полирование в смеси серной и плавиковой кислот (9:1) с использованием графитового катода.

После каждой операции образцы промывались в дистиллированной воде. Подготовленные таким образом образцы подвергались анодному окислению в 0,01% раствора фосфорной кислоты. Анодирование производилось по смешанному двухстадийному режиму (вначале гальваностатическому, потом вольстатическому). В таком режиме окисления толщина анодной пленки составляла приблизительно 200нм. Затем образцы помещались в вакуумную установку (до 10^{-4} Па), где они подвергались изотермическому отжигу при температуре 250°C. После каждых 2 часов отжига из вакуумной установки вынимался 1 образец. В последующем на каждый из них проводилось электролитическое осаждение меди с использованием электролита следующего состава: 220г CuSO₄ + 50г H₂SO₄ на 1 литр воды. Осаждение меди проводилось при напряжении 0,5 - 1В и токе 10-20мА. Результаты осаждения исследовались с помощью металлографического микроскопа.

Результаты и обсуждение.

1. Исходное состояние образцов.

После анодного окисления образцы, представляющие собой ниобиевую подложку с окидной пленкой из Nb₂O₅, имеют однородную по всей площади

окраску за счет интерференции света в прозрачном оксиде. Сквозь прозрачный слой оксида в световом микроскопе хорошо видна зеренная структура поликристаллической ниобиевой фольги, причем границы зерен образуют ячеистый узор состыкованных между собой многоугольников с прямолинейными сторонами. Выдержка такого образца в течение 10-30 мин в электролитической ванне не приводит к осаждению частиц меди на поверхности оксида, по крайней мере, в пределах разрешения оптического микроскопа при увеличении в 100 раз. Иногда наблюдаются единичные частицы меди (1-2 частицы на см^2), которые образуются в местах случайных грубых дефектов оксидного слоя. В остальных местах оксид оказывается достаточно однородным диэлектриком.

2. Слабоотожженные сэндвичи.

Отжиг сэндвичей при температуре 250°C в течение 20-30 мин не приводит к каким либо изменениям результатов электроосаждения, характерных для исходного состояния: точно также можно наблюдать случайные образования меди, которые при увеличении времени экспонирования в электролите увеличиваются в размере. Однако новые места осаждения меди, как правило, не появляются.

3. Состаренные сэндвичи.

При увеличении времени отжига образца при температуре 250°C , с последующим помещением его в электролит и приложением к нему отрицательного потенциала, на поверхности оксида с течением времени экспонирования начинают осаждаться частицы меди, различимые в оптическом микроскопе. Продолжение процесса электролиза приводит к образованию сплошного металлического покрытия на оксидном слое.

4 Особенности строения электроосадков.

В зависимости от длительности отжига и условий электроосаждения (его продолжительности, концентрации электролита и разности потенциалов на электродах) характер распределения осаждающихся в электролите частиц меди на поверхности слоя разный. Из всего многообразия наблюдающихся узоров,

образуемых частицами меди, выделяются 2 основных характерных узора, которые можно назвать «зерненным» и «граничным». Как упоминалось выше, при рассмотрении сэндвичей в оптическом микроскопе, сквозь прозрачный оксид (в нашем случае светлозеленой окраски) хорошо просматривались зерна поликристаллического ниобия.

В случае, когда электроосажденная медь образует «зеренный» узор на поверхности оксида, частицы меди размещаются таким образом, что их проекции на ниобиевую фольгу приходятся на внутреннюю часть зерен металла. При этом распределение их в пределах каждого зерна более менее равномерное, но плотность заполнения зерна сильно отличается при переходе от одного зерна к другому, вплоть до того, что над некоторыми зернами не располагается ни единой частицы меди, тогда как над другими частицы меди образуют практически сплошной слой металла. Таким образом электроосажденная медь на поверхности оксида оказывается своеобразной репликой зеренной структуры базового металла благодаря тому, что каждому зерну металла соответствует своя плотность частиц меди на оксиде.

Что касается границ между зернами, то они в рассматриваемом случае не выделяются какими либо особенностями распределения частиц меди на оксиде в сравнении с участками зерен между границами.

«Граничный» узор частиц меди на оксиде принципиально отличался от «зеренного». В этом случае проекции практически всех частиц меди приходятся на межзеренные границы базового металла. Таким образом, на поверхности оксида частицы меди воспроизводят ячеистый узор межзеренных границ металла. Однако воспроизводимый элемент блочной структуры другой.

В первом случае реплика на оксиде отображает различия в ориентации зерен ниобия, а во втором – отличие свойств межзеренных границ от свойств объема зерна независимо от его ориентации.

Благодаря тому, что в световом микроскопе межзеренные границы в ниобиевой фольге выглядят окрашенными в светлозеленый цвет, а электроосажденная медь имеет естественный корасноватый цвет, очень хорошо

видно, как 2 ячеистых узора – межзеренных границ в металле и репликующих их цепочек электролизных частиц меди повторяют друг друга.

Изучение изображений образцов, прошедших различную термообработку, под микроскопом показало, что оба граничных узора (реальный и репликующий) накладываются друг на друга и наглядность повторяемости исчезает, а увеличение времени отжига образцов приводит к усилению металлизации поверхности оксидов меди. Кроме этого, изучение поверхности таких образцов под микроскопом, показало как распределяются частицы осаждающейся меди на поверхности оксида в зависимости от длительности отжига и величины температуры.

Так при отжиге в течение 2 часов медь осаждается только в некоторых местах на Nb_2O_5 , которые находятся над участками межзеренных границ ниобия и отображается появлением участков красного цвета вдоль линии границ зерен, отличающихся от них шириной и степенью размытия границ.

При отжиге в течение 4 часов медь осаждается уже не только вдоль отдельных участков, которые лежат над границами зерен ниобия, а уже вдоль всей длины этих участков, соответствующих длине межзеренных границ.

При отжиге в течение 6 часов медь осаждается на пленку над поверхностью самого зерна, что на изображении отображается появлением мест с красным оттенком, повторяющих геометрию зерна.

При отжиге в течение 8 часов и температуре выше $300^\circ C$, медь осаждается на местах, в которых пленка Nb_2O_5 кристаллизовалась, что на изображении отражено появлением характерного узора красного цвета.

Результаты и обсуждение. Прежде всего следует обратить внимание на следующие факты:

1. Отсутствие электроосадков меди на поверхности неотожженных сэндвичей
2. Образование характерных узоров меди на поверхности оксида после длительного отжига, внешний вид которых повторяет блочную структуру базового металла.

Эти факты свидетельствуют о том, что электропроводность оксида Nb_2O_5 неоднородна в плоскости слоя и эта неоднородность является следствием отжига сэндвичей Nb - Nb_2O_5 . Очевидно, что при отжиге, вследствие взаимодействия оксида с базовым металлом, диэлектрические свойства оксида ухудшаются, причем степень деградации диэлектрика зависит от наличия межзеренных границ и кристаллографической природы поверхностей металлического зерна из межфазной поверхности сэндвича.

Ускоренная деградация участков оксида, приближающихся к межзеренным границам металла, объясняется доминирующей ролью зернограничной диффузии в условиях низкотемпературного взаимодействия. Более неожиданным оказалось проявление анизотропии скорости диффузии кислорода в решетке ниобия, благодаря чему образуется зеренный узор на поверхности оксида. Этот результат подтверждается также широкоизвестным фактом перехода однотонной окраски оксида Nb_2O_5 при отжиге сэндвича Nb - Nb_2O_5 в многоцветную окраску, при которой совокупность участков оксидов с однотонной окраской образует рисунок разноцветных многогранников, воспроизводящих полигональный узор полированной поверхности поликристаллического металла.

Особенностью проявления анизотропии диффузионного взаимодействия в рассматриваемом случае является то, что она проявляется на более ранней стадии деградации, когда переход однородной окраски оксидов в многоцветную еще не происходит.

На основе вышеизложенного можно заключить, что узору, который образуют частицы меди на поверхности оксида соответствуют какие-то структурные неоднородности в объеме оксида, в результате чего его электропроводность меняется от участка к участку. Природа этих неоднородностей неизвестна, однако естественно предполагать, что одним из структурным факторов, который с большой вероятностью может изменяться в разных участках оксида, является химический состав.

Вариациям химического состава могут сопутствовать и различные атомарные дефекты или их комбинации. В чем состоит различие дефектов оксида для двух различных типов декорируемого узора «зеренного» или «граничного» на основании полученных результатов сказать нельзя. Возможность же их обособленного выявления путем варьирования условий эксперимента не является типичной ситуацией во всех методах декорирования.

Выводы. В результате изучения деградации в структурах Nb - Nb₂O₅ было установлено:

1. При отжиге при температуре 250С° и времени отжига не более 4 часов деградация пленок Nb₂O₅, осуществляется по границам зерен Nb.
2. При отжиге при температуре 250С° и времени отжига до 8 часов деградация осуществляется по областям Nb₂O₅, соответствующим объему зерен Nb в зависимости от кристаллографической ориентации областей когерентного рассеяния Nb.
3. Отжиг при температурах больших 300С° обуславливает деградацию пленок Nb₂O₅, связанную с их локальной кристаллизацией.