

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛYTEХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Стариков Вадим Владимирович

ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ
НА ОСНОВЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

01.04.07 – физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Харьков – 1994



00756386 (Z)

Кафедрах фізического матеріалознавства
для електроніки і геліоенергетики і фізики металів і
полупровідників Харківського державного політехнічного
університета.

Научний керівник – доктор фізико-математических наук,
професор
Бойко Борис Тимофеевич

Офіціальні опоненти – доктор фізико-математических наук,
професор
Кагановський Юрій Семенович

ведущий научний співробітник ФТИНТ
доктор фізико-математических наук
Бенгус Володимир Зямович

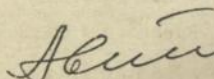
Ведущая організація – Національний научний центр
Харківського фізико-технічного
інститута

Захита состоится "23" июня 1994г. в 14³⁰ часов
на заседании специализированного ученого совета К 068.39.02
в Харьковском государственном политехническом университете
(310002, Харьков-2, ГСП, ул.Фрунзе 21)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Харьковского
государственного политехнического университета

Автореферат разослан "23" июня 1994г.

Ученый секретарь
специализированного ученого совета

 Сокол А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Двуслойники, состоящие из металла (Nb, Ta) и аморфной диэлектрической пленки высшего оксида металла ($a\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $a\text{-Ta}_2\text{O}_5$), широко используются в различных компонентах электронной техники. В частности, такие структуры с внешним электродом из полупроводниковой двуокиси марганца являются основой ниобиевых и танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Известно, что диэлектрические свойства пленок $a\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $a\text{-Ta}_2\text{O}_5$ в таких структурах ухудшаются со временем при длительном воздействии сильных электрических полей и повышенных температур, что приводит к отказам соответствующих компонентов. Природа деградации обычно связывается с термодинамической неравновесностью слоистых структур, которая обусловлена аморфным состоянием оксидного диэлектрика и отсутствием двухфазного термодинамического равновесия между сопрягающимися слоями металла и его высшего оксида. Релаксация слоистых структур в более равновесное состояние протекает путем взаимосвязанных кинетических процессов переноса кислорода из $a\text{-Me}_2\text{O}_5$ в Me и кристаллизации аморфных пленок $a\text{-Me}_2\text{O}_5$.

Несмотря на очень близкое совпадение структурных, физических и химических параметров ниобия и тантала характер деградации слоистых структур на основе этих металлов существенно различается. В частности, в структурах на основе ниобия наблюдается монотонное увеличение проводимости пленок $a\text{-Nb}_2\text{O}_5$ со временем, что приводит к параметрическим отказам ниобиевых компонентов. В отличие от этого, в структурах на основе тантала проводимость пленок $a\text{-Ta}_2\text{O}_5$ длительное время остается неизменной, а затем резко возрастает, что приводит к катастрофическим отказам танталовых компонентов.

Причины этих различий, а также кинетические параметры и

механизмы деградации в зависимости от вида базового металла оставались невыясненными. Исследование этих вопросов представляет интерес для широкого класса термодинамически неравновесных слоистых структур, содержащих аморфные диэлектрические пленки высших оксидов различных металлов и полупроводников.

Цель работы. Исследование механизмов деградации и природы различий деградационных процессов в слоистых структурах на основе ниобия и тантала, изучение процессов массо- и зарядопереноса в таких структурах, связанных с их релаксацией в термодинамически более равновесное состояние, установление взаимной связи структурных и электронных последствий деградации, определение влияния примесей в базовых металлах на эти процессы.

Научная новизна работы. Исследованы структурные и электронные аспекты деградации слоистых структур, содержащих аморфные диэлектрические пленки высших оксидов ниобия и тантала. Установлено, что в основе деградации лежат два взаимосвязанных процесса старения. Во-первых, локальное пересыщение кислородом базовых металлов и выделение из них дисперсных частиц кристаллических оксидов на границе с аморфной оксидной пленкой. Во-вторых, частичное восстановление аморфной оксидной пленки базовыми металлами и выделение из пересыщенной кислородными "вакансиями" аморфной фазы дисперсных частиц металла, либо кристаллических оксидов. Результатом обоих процессов является уменьшение стабильности аморфной фазы в связи с появлением в ней выделений кристаллических фаз. В ниобиевых структурах деградации способствует вытеснение под действием кислорода растворенного в базовом металле тантала к границе раздела с аморфным оксидом ниобия.

Наиболее чувствительным к деградации электронным параметром является уровень инжекционных токов, протекающих из базового металла в аморфный диэлектрик. Изменение этих токов определяется

как стехиометрией и степенью упорядочения аморфного диэлектрика, обуславливающими плотность и энергетический спектр ловушек в его запрещенной зоне, так и локальными изменениями химического и фазового состава слоев вблизи границы диэлектрика с базовым металлом, контролирующими условия протекания электронов через эту границу. Прецизионный анализ инжекционных токов позволил выявить начальные стадии структурных превращений в аморфном диэлектрике, которые трудно пронаблюдать прямыми, но менее чувствительными структурными методами.

Полученные данные о взаимосвязи структурных и электронных аспектов деградации слоистых структур на основе ниобия и тантала могут быть использованы при изучении природы деграционных процессов в широком классе неравновесных слоистых структур с аморфными пленками оксидов различных металлов и полупроводников.

Прикладное значение работы. Результаты данной работы способствовали повышению качества танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов как за счет новой технологии формирования слоистого оксида, так и за счет новых методов прогнозирования и отбраковки, использующих связь степени деградации с уровнем асимметрии электропроводности таких конденсаторов. Наряду с этим разработаны физико-технологические принципы изготовления ниобиевых конденсаторов, приближающихся по качеству к танталовым конденсаторам и способных конкурировать с ними на мировом рынке благодаря меньшей плотности и стоимости ниобия.

Основные положения, выдвинутые к защите. 1. Структурные и электронные последствия деградации слоистых структур на основе ниобия и тантала определяются соотношением кинетических параметров, характеризующих транспорт кислорода через отдельные слои и межслоевые границы таких структур.

2. В структурах на основе ниобия восстановление металлом

собственного высшего оксида обуславливает формирование в нем сквозных каналов с повышенным отклонением x химического состава пленок $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5-x$ от стехиометрического состава и соответственно с большей электропроводностью. В отличие от этого в структурах на основе тантала на границе металл-оксид формируются локальные кристаллические включения, которые определяют рост инжекционного тока в диэлектрике и являются центрами кристаллизации аморфной фазы.

3. Одновременное воздействие низкотемпературного отжига и частичное восстановление аморфного оксида ниобия приводит к его начальному упорядочению, проявляющемуся в уменьшении плотности и сужении спектра локализованных состояний внутри щели подвижности $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Это упорядочение аморфного оксида обратимо устраняется при его доокислении до стехиометрического состава.

4. Насыщение кислородом однородного твердого раствора тантала в ниобии вследствие различной растворимости кислорода в этих металлах и различной энергии образования оксидов ниобия и тантала приводит к разделению этих металлов, вытеснению тантала к поверхности образцов и повышенному заполнению кислородом их сердцевин.

5. Граница раздела ниобия и тантала создает односторонний диффузионный барьер для диффузии кислорода из ниобия в тантал и не препятствует его диффузии из тантала в ниобий, что связано с более высоким уровнем химического потенциала кислорода в тантале по сравнению с ниобием.

6. Растворение кислорода в ниобии и тантале способствует подавлению деградационного процесса, связанного с восстановлением аморфного оксида базовым металлом. Это обусловлено уменьшением градиента химического потенциала кислорода и повышением энергетического барьера для кислорода на границе $\text{Me(O)}/\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ по сравнению с границей $\text{Me}/\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$. Одновременно с этим

интенсифицируются деграционные процессы, связанные с кристаллизацией аморфной фазы.

7. Анодные оксидные пленки ниобия и тантала, разделенные на слои, за счёт циклического изменения состава электролита в процессе анодного окисления этих металлов, обладают повышенной стабильностью аморфного состояния (размерный эффект).

Апробация работы. Общие положения работы докладывались на III Всесоюзной научной конференции "Физика окисных пленок", Петрозаводск, 1991г. и включены в программу IV Всероссийской научно-технической конференции "Физика окисных пленок", Петрозаводск, 1994г.

Публикации. По теме работы имеется 8 публикаций.

Объем работы. Работа содержит введение, 4 главы, заключение, выводы, приложение, список литературы из 145 наименований. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, имеет 1 таблицу и 32 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, указаны ее научная новизна и прикладное значение, сформулированы цель и основные задачи исследования.

В первой главе - "Литературный обзор" - рассмотрены основные механизмы зарядопереноса, реализующиеся в неупорядоченных диэлектриках $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$, полученных анодным окислением соответствующих металлов. Отмечены неоднозначность и противоречивость их идентификации различными авторами. Обсуждается возможность реализации в определенных условиях одновременно нескольких механизмов зарядопереноса.

Поскольку проводимость пленок $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ в исследуемых слоистых

структурах носит униполярный характер, в обзоре обсуждаются причины асимметрии электропроводности таких пленок. Весь набор трактовок можно условно разделить на три группы. Первая группа связывает асимметрию электропроводности с гетерогенным строением анодных оксидов ниобия и тантала (наличием макродефектов в виде пор, трещин, пустот и т.п.). В этом случае асимметрия электропроводности объясняется либо явлением электроосмоса, либо выпрямительными свойствами контакта металл-полупроводник для случая слоистых структур с внешним электродом из полупроводниковой двуокиси марганца. Ко второй группе относятся трактовки, связывающие асимметрию электропроводности с различием условий протекания тока через границы $Me/a-Me_2O_5$ и $a-Me_2O_5/$ противозлектрод. Третья группа составляет гипотезы, объясняющие асимметрию электропроводности электронными и ионными процессами в объеме оксидного диэлектрика. В обзоре отмечается, что вопрос о природе асимметрии электропроводности пленок $a-Nb_2O_5$ и $a-Ta_2O_5$ остается в настоящее время открытым. Кроме того, описываются попытки уменьшения коэффициента асимметрии электропроводности за счет снижения уровня токов в пропускающем направлении. Это достигается за счет повышения однородности структуры и химического состава оксидной пленки, а также за счет ограничения инжекции электронов из базового металла в пленку $a-Me_2O_5$.

В обзоре обсуждаются вопросы, связанные с пониженной устойчивостью аморфного состояния пленок $a-Me_2O_5$ и их естественной и искусственной кристаллизацией. Отмечаются особенности полевой кристаллизации таких пленок при длительном воздействии на них сильных электрических полей в слоистых структурах с жидким электролитом в качестве противозлектрода. Выделяются параметры, оказывающие наиболее существенное влияние на процесс полевой кристаллизации: химический состав оксида, его толщина (размерный эффект), состояние поверхности базового

металла и условия выращивания оксидной пленки.

Проведен анализ литературных данных, касающихся влияния примесей различного типа в ниобии и тантале на электрические свойства анодных оксидных пленок, выращенных на поверхности этих металлов. Отмечается, что введение примесей в базовый металл может привести как к улучшению, так и к ухудшению диэлектрических свойств и стабильности пленок $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Наиболее активной примесью внедрения в ниобии и тантале является кислород, который по сравнению с другими типичными примесями внедрения (азотом, углеродом, водородом) характеризуется максимальной теплотой растворения. Однако, приведенные данные не позволяют дать однозначную оценку влиянию кислорода в ниобии и тантале на электрические свойства и структурную стабильность слоистых структур $\text{Me(O)}/\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Во второй главе - "Методики препарирования и исследования образцов" - описаны экспериментальные образцы, условия их препарирования и используемые в работе методики исследований.

Исследовались либо планарные образцы на основе компактного металла (Nb или Ta) в виде фольги или проволоки, либо объемнопористые образцы на основе спеченного в вакууме ниобиевого или танталового порошка. В ряде случаев базовый металл слоистых структур предварительно насыщали кислородом из газовой фазы или путем диффузии из областей с высоким содержанием кислорода. Пленки $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ были получены методом анодного окисления ниобия или тантала. В качестве внешнего электрода при электрических измерениях использовались прижимные зонды из того же металла, что и базовый, а также твердый электролит - полупроводниковая двуокись марганца, полученная пиролизом нитрата марганца.

Химический состав образцов исследовался методами лазерной и вторичноионной масс-спектрометрии, а фазовый состав контролировался методами рентгеноструктурного анализа.

Исследование электрических свойств образцов осуществлялось путем съемки и последующей обработки на ЭВМ их вольт-амперных и емкостных характеристик при различной поляризации базового металла.

Исследования массопереноса в слоистых МДП-структурах $\text{Me}/\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5/\text{MnO}_2$, связанного с транспортом через них кислорода, проводились в режиме химического источника тока (ХИТ). Этот режим связан с окислительно-восстановительными реакциями на межфазных границах металл/диэлектрик и диэлектрик/полупроводник, согласованными за счет ионной проводимости диэлектрика. Данная методика позволяет выделять ионную составляющую проводимости пленок $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$, вычислять энергию активации ионного переноса, а также контролировать изменение градиентов химических потенциалов носителей тока.

В третьей главе - "Сопоставление деградационных процессов в слоистых структурах на основе ниобия и тантала" - приведены результаты изучения структурных и электронных аспектов деградации слоистых структур на основе нелегированных металлов.

Результаты исследований МДП-структур в режиме ХИТ показывают, что в равных условиях в структурах на основе ниобия потоки ионов кислорода значительно выше, а энергия активации \bar{H} ионного переноса ниже, чем в случае аналогичных структур на основе тантала. Вид зависимостей электронной проводимости $\bar{\sigma}$ пленок $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ и энергии активации \bar{H} от величины ионного заряда Q для слоистых структур обоих типов качественно совпадает: существуют области монотонного (при $Q < Q_p$) и скачкообразного (при $Q > Q_p$) изменения величин $\bar{\sigma}$ и \bar{H} . Однако значение порогового заряда Q_p для МДП-структуры на основе тантала значительно больше, чем для МДП-структуры на основе ниобия, а изменение величин $\bar{\sigma}$ и \bar{H} при $Q > Q_p$ значительно меньше.

Различия в протекании деградационных процессов в слоистых

структурах на основе ниобия и на основе тантала проявляется и при вакуумном отжиге сэндвичей $Me/a-Me_2O_5$, исключавшем подпитку кислородом пленки $a-Me_2O_5$ из полупроводника и из окружающей среды. Контроль результатов отжига проводился посредством съемки вольт-амперных характеристик (ВАХ) слоистых структур с припаянным электродом из того же металла, что и базовый металл. Механизм протекания токов через такие МДМ-структуры связан с инжекцией носителей тока из металлических электродов в аморфный диэлектрик $a-Me_2O_5$.

В результате проведенных исследований установлено, что ВАХ ниобиевых слоистых структур симметричны относительно полярности приложенного напряжения как до, так и после отжига. В результате отжига обе ветви ВАХ сдвигаются синхронно вдоль оси ординат в область больших токов. Анализ инжекционных токов показал, что наблюдаемые при отжиге изменения ВАХ обусловлены интегральным уменьшением плотности и сужением к краям щели подвижности спектра ловушечных уровней в пленке $a-Nb_2O_5$. Природа этих уровней связана с аморфным состоянием диэлектрика, то есть с отсутствием в нем дальнего порядка и наличием оборванных связей. Таким образом одновременное воздействие низкотемпературного отжига и частичного восстановления аморфного диэлектрика базовым металлом приводит к его начальному упорядочению. Упорядочение не происходит при воздействии только отжига без изменения химического состава оксида. Обнаруженное упорядочение обратимо снимается при доокислении оксидной пленки до стехиометрического состава.

В случае слоистых структур на основе тантала ситуация качественно отлична. Исходная ВАХ близка к симметричной, а в результате отжига ВАХ становится резко асимметричной за счет преимущественного роста токов при отрицательной поляризации базового металла. Одновременно с этим ослабляется толщинная зависимость тока на этой ветви ВАХ. Такая ситуация связывается с

формированием в диэлектрике областей с повышенной инжекционной способностью за счет размерного фактора: в этих местах размер инжектирующего электрода существенно меньше размера анода и сопоставим с толщиной диэлектрической пленки. Появление локальных проводящих участков в пленке $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ в процессе отжига подтверждается данными электрографических исследований.

На основании результатов изучения массо- и зарядопереноса в исследуемых структурах были построены схемы распределения в них кислорода в исходном состоянии и на разных стадиях деградации. Из этих схем вытекает, что структурные и электронные последствия деградации в таких слоистых структурах определяются соотношением кинетических параметров, характеризующих транспорт через них кислорода, а именно, коэффициентов диффузии кислорода в объемах отдельных слоев и скоростей окислительно-восстановительных реакций на межслоевых границах. Поскольку соотношение этих параметров является различным в структурах на основе ниобия и на основе тантала, то и последствия деградации оказываются различными. Так в случае ниобиевых структур в объеме $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ формируются каналы с повышенной нестехиометрией химического состава и соответственно повышенной электропроводностью. Сквозной характер каналов обеспечивает симметрию ВАХ таких структур на всех стадиях деградации. В случае слоистых структур на основе тантала в пленке $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ на границе с танталом формируются локальные выделения металлической фазы, которые являются концентраторами электрического поля и обуславливают рост инжекционного тока и ослабление толщиной зависимости. Эти выделения являются также эффективными центрами кристаллизации аморфной фазы, в связи с чем активизируются деградационные процессы, связанные с кристаллизацией аморфного диэлектрика.

В четвертой главе - "Особенности деградационных процессов в слоистых структурах на основе твердых растворов кислорода в

ниобии и тантале" - приведены результаты исследований структурных и электронных аспектов деградации слоистых структур на основе кислородсодержащих металлов.

Согласно результатам масс-спектрометрических исследований при растворении в ниобии и тантале кислорода из газовой фазы при $T=2000\text{K}$ распределение примесей по толщине образцов было близко к однородному. Исключение составляли ниобиевые образцы, в которых содержание кислорода приближалось к пределу его растворимости в ниобии. В этом случае происходит разделение ниобия и тантала, тантал вытесняется к поверхности образцов, а их сердцевина характеризуется повышенным содержанием кислорода. Такое разделение тантала и ниобия в твердом растворе $\text{Nb}(\text{Ta})$ с неограниченной взаимной растворимостью компонентов обусловлено минимизацией свободной энергии системы при наличии третьего компонента - кислорода. В этом процессе существенную роль играют различия в предельной растворимости кислорода в ниобии и в тантале, а также различия в энергиях формирования оксидных фаз этих металлов.

При введении кислорода в образцы путем диффузии из обогащенных кислородом областей, распределение кислорода зависит от типа металла источника и типа металла приемника кислорода. При диффузии кислорода из тантала в ниобий значения концентрации кислорода несколько выше расчетных значений, полученных на основании решения второго уравнения Фика. Это связано с вкладом поверхностной диффузии кислорода, поскольку границы зерен в данных образцах располагались перпендикулярно диффузионному потоку и, следовательно, вкладом зернограничной диффузии можно пренебречь. Аналогичная ситуация наблюдается и при диффузии кислорода из ниобия в ниобий и из тантала в тантал. Качественно отличная ситуация наблюдается при диффузии кислорода из ниобия в тантал. В этом случае концентрационный профиль кислорода

расположен гораздо ниже расчетной кривой. Это объясняется формированием на границе Nb/Ta одностороннего диффузионного барьера, ограничивающего диффузию кислорода из ниобия в тантал за счет более высокого химического потенциала кислорода в тантале, чем в ниобии.

Процессы массопереноса в слоистых структурах на основе кислородсодержащих металлов исследовались как в режиме химического источника тока, так и на основании результатов емкостных измерений. При диффузии кислорода из $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ в Me электрическая емкость образцов увеличивается из-за уменьшения эффективной толщины диэлектрика и роста его диэлектрической проницаемости, что позволяет по изменению емкости судить о степени стабильности химического состава пленок $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$. При вакуумном отжиге сэндвичей Nb(O)/ $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ наблюдается монотонное уменьшение относительного изменения емкости с ростом концентрации кислорода в Nb(O), то есть постепенная стабилизация химического состава пленок $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$. В случае слоистой структуры на основе тантала стабилизация емкости и, следовательно, химического состава пленок $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ носит пороговый характер и происходит при достижении предела растворимости кислорода в тантале.

Исследования в режиме химического источника тока позволили установить, что уменьшение потока кислорода из $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ в Me(O) в слоистых структурах Me(O)/ $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ при увеличении концентрации кислорода в твердом растворе Me(O) связано с уменьшением градиента химического потенциала кислорода в таких структурах, а также с увеличением энергетического барьера для кислорода на межслоевой границе. В структурах на основе чистых ниобия и тантала значения этой энергии составляют 1,52эВ и 1,80эВ соответственно, а в структурах на основе насыщенных твердых растворов Nb(O) и Ta(O) значения этой энергии составляют 1,68эВ и 1,92эВ соответственно.

При исследовании процессов зарядопереноса в свежеприготовленных слоистых структурах на основе насыщенных твердых растворов кислорода в ниобии и тантале было установлено, что их электрические свойства эквивалентны электрическим свойствам слоистых структур на основе чистых металлов на завершающей стадии деградации. Пленки $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ в таких структурах характеризуются пониженной устойчивостью против кристаллизации, что может быть обусловлено формированием в них включений кристаллических фаз уже на стадии выращивания аморфной оксидной пленки. Природа этих включений связана с локальным пересыщением кислородом твердых растворов $\text{Me}(\text{O})$ и выделением из них дисперсных частиц кристаллических оксидов соответствующих металлов. При анодном окислении $\text{Me}(\text{O})$ такие частицы проникают в пленку $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$, частично растут вглубь подложки, и служат эффективными центрами кристаллизации аморфной фазы.

Таким образом, при растворении кислорода в базовых металлах слоистых структур $\text{Me}(\text{O})/\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ одновременно со стабилизацией химического состава пленок $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ за счет подавления окислительно-восстановительной реакции на межслоевой границе, активизируются деградационные процессы, связанные с кристаллизацией аморфного диэлектрика.

Для повышения устойчивости пленок $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ против кристаллизации было предложено разделять их на слои в процессе анодирования. Этот эффект достигался за счет циклического изменения концентрации электролита (водного раствора ортофосфорной кислоты), в котором производилось анодное окисление ниобия и тантала. Благодаря этому в пленках $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ формировались слои с высоким и низким содержанием фосфора. По данным металлографических исследований при одинаковых внешних воздействиях плотность и средний размер кристаллов в таких пленках $\alpha\text{-Me}_2\text{O}_5$ значительно меньше, чем в однородных по составу

оксидных пленках.

В разделе "Заключение" обобщены основные результаты исследований. Описаны механизмы деградации слоистых структур на основе ниобия и тантала и показана их взаимосвязь. Выделены доминирующие механизмы деградации в зависимости от концентрации кислорода в базовом металле. Показан принцип создания слоистых структур с повышенной устойчивостью против деградации.

В приложении к работе приведена программа для обработки вольт-амперных характеристик слоистых структур.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В работе проведен сопоставительный анализ структурных и электронных аспектов деградации слоистых структур на основе ниобия и тантала. Показано, что в основе деградации таких слоистых структур лежат два взаимосвязанных процесса старения и распада пересыщенных твердых растворов: твердого раствора кислорода в базовом металле и твердого раствора "вакансий" кислорода в аморфных оксидных пленках. Результатом обоих процессов является уменьшение стабильности аморфной фазы в связи с появлением в ней выделений кристаллических фаз.
2. Установлено, что причиной различия деградационных процессов в слоистых структурах на основе ниобия и на основе тантала является различное соотношение кинетических параметров, характеризующих транспорт кислорода через их отдельные слои и межслоевые границы. Это обуславливает различные структурные последствия деградации и различный характер трансформации электрических свойств таких структур.

3. На основании комплексного анализа процессов массо- и зарядопереноса в исследуемых слоистых структурах установлены следующие структурные превращения в аморфных оксидных пленках ниобия и тантала: начальное упорядочение аморфного оксида при его одновременном частичном восстановлении, формирование сквозных каналов с повышенным отклонением химического состава от стехиометрического, выделение дисперсных частиц кристаллических фаз вблизи границы с базовым металлом.
4. Обнаружен эффект разделения тантала и ниобия в тройном твердом растворе $Nb(Ta, O)$ при концентрации кислорода близкой к пределу его растворимости в ниобии при $T=300K$. При этом тантал вытесняется к поверхности ниобиевых образцов, а их внутренняя часть характеризуется повышенным содержанием кислорода. Обогащение танталом поверхности ниобия препятствует экстракции из него кислорода, а также изменяет условия массо- и зарядопереноса через границу ниобия с собственным высшим оксидом.
5. Установлено, что растворение кислорода в ниобии и тантале способствует подавлению деградационных процессов в слоистых структурах, связанных с транспортом кислорода из аморфной оксидной пленки в базовый металл, за счет уменьшения градиента химического потенциала кислорода и повышения энергетического барьера для кислорода на границе $Me(O)/\alpha-Me_2O_5$. Одновременно с этим интенсифицируются деградационные процессы, связанные с кристаллизацией аморфной фазы.
6. Разработан способ выращивания анодных оксидных пленок ниобия и тантала с повышенной стабильностью аморфного состояния. Способ основан на разделении аморфной фазы на слои, за счёт

циклического изменения состава электролита в процессе анодного окисления ниобия и тантала. Способ защищен авторским свидетельством.

Основные положения и результаты диссертации изложены в таких публикациях:

1. Палатник Л.С., Гурин В.Н., Поздеев Ю.Л., Баташева Л.П., Родионова О.В., Стариков В.В. "Способ изготовления оксидных конденсаторов" А.с. №1549390 от 8.11.89.

2. Бойко Б.Т., Копач В.Р., Крушедольская Н.Г., Панчева П.А., Поздеев Ю.Л., Стариков В.В. Влияние вакуумного отжига на асимметрию электропроводности пленок пятиоксида тантала// Известия Вузов. Физика. 1991, №1, С.46-50.

3. Бойко Б.Т., Копач В.Р., Панчева П.А., Поздеев Ю.Л., Стариков В.В. Моделирование деградационных процессов в танталовых и ниобиевых оксидно-полупроводниковых конденсаторах// Электронная техника. Сер. Упр. качеством. Стандартизация, метрология, испытание. 1991. Вып.1(143). С.27-30.

4. Поздеев Ю.Л., Панчева П.А., Копач В.Р., Стариков В.В. Особенности асимметрии электропроводности оксидно-полупроводниковых конденсаторов// Тезисы докладов III Всесоюзной научной конференции "Физика окисных пленок", Петрозаводск. 1991г.

5. Поздеев Ю.Л., Гурин В.Н., Набока М.Н., Стариков В.В. Влияние примесей на электрические и механические свойства танталовых выводов// Тезисы докладов III Всесоюзной научной конференции "Физика окисных пленок", Петрозаводск. 1991г.

6. Boiko B.T., Kopach V.R., Melentjev S.M., Pancheha P.A., Pozdeev Yu.L., Starikov V.V. Comparison of the degradation modes in sandwich structures including amorphous oxides of niobium and

tantalum// Thin Solid Films, 1993. Vol.229. P.207-215.

7. Палатник Л.С., Поздеев Ю.Л., Стариков В.В. О механизме деградации системы тантал-аморфный окисел тантала// Письма в ЖТФ. 1994. Т.16, N7, С.89-94.

8. Палатник Л.С., Поздеев Ю.Л., Набока М.Н., Стариков В.В. О механизме деградации системы ниобий-аморфный окисел ниобия// Письма в ЖТФ. 1994. Т.16. N9. С.89-93.

В.В. Стариков

Ав 30.399

Научное издание

СТАРИКОВ Вадим Владимирович

ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ
НА ОСНОВЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Подп. в печ. 20.05.94. Формат 60x84/16.
Бум. офс. Офс. печ. Усл. печ. л. I, 3. Усл. изд. л. I, 4.
Тираж 100 экз. Зак. 40. Бесплатно

Ротапринт ИРЭ НАН Украины
Харьков-85, ул. Академика Проскуры, 12