

11;12
©1994

О МЕХАНИЗМЕ ДЕГРАДАЦИИ СИСТЕМЫ НИОБИЙ-АМОРФНЫЙ ОКИСЕЛ НИОБИЯ

*Л.С.Палатник, Ю.Л.Поздеев,
М.Н.Набока, В.В.Стариков*

Слоистая система, состоящая из ниобия и аморфной пентаоксида ниобия $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$, так же как и система $\text{Ta}/\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$, широко используется в электронных компонентах [1]. Согласно [2], природа деградации является общей для этих двух систем и связана с их термодинамической неустойчивостью. В [3] было показано, что наличие кислорода в тантале в виде твердого раствора $\text{Ta}(\text{O})$ оказывает сильное влияние на деградацию системы $\text{Ta}(\text{O})/\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$. В связи с этим в настоящей работе рассмотрены особенности деградации слоистой системы на основе твердого раствора кислорода в ниобии $\text{Nb}(\text{O})$. Методика приготовления образцов в виде ниобиевой фольги толщиной $5 \cdot 10^{-4}$ м с выращенной на ее поверхности методом анодирования пленкой $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ толщиной 10^{-7} м, а также методы анализа химического состава и контроля физических параметров образцов аналогичны [2,3].

На рис. 1 приведено распределение кислорода по толщине ниобиевой фольги в исходном состоянии (кривая 1) и после растворения в ней кислорода (кривая 2) при пониженном давлении $P = 10^{-3}$ Па и температуре $T = 1950$ К до предела растворимости кислорода в ниобии. Поскольку основной примесью замещения в используемом промышленностью ниобии является тантал, то на рис. 1 приведено также распределение тантала по толщине ниобиевой фольги до (кривая 3) и после (кривая 4) растворения в ней кислорода. Содержание других примесей в фольге (W, Si, C, N) не превышало 10^{-3} ат.%, т.е. было много ниже, чем кислорода и тантала. Из рис. 1 видно, что в исходном состоянии распределение примесей близко к однородному по толщине фольги. В результате растворения кислорода происходит вытеснение тантала к поверхности фольги, а ее внутренняя часть характеризуется повышенным содержанием кислорода.

Показанное на рис. 1 разделение тантала и ниобия в твердом растворе $\text{Nb}(\text{Ta})$ с неограниченной взаимной растворимостью компонентов [4] обусловлено минимизацией

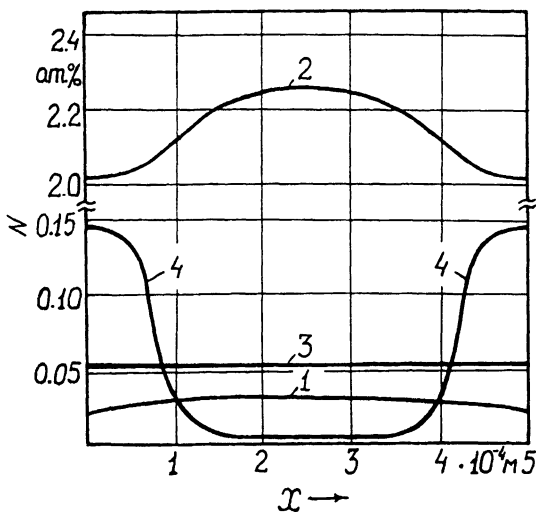


Рис. 1. Распределение кислорода (1, 2) и тантала (3, 4) по толщине ниобиевой фольги до (1, 3) и после (2, 4) растворения в ней кислорода.

свободной энергии системы при наличии третьего компонента — кислорода. В этом процессе существенную роль играют различия в предельной растворимости кислорода, его химическом потенциале и энергии связи металла и кислорода в твердых растворах $\text{Nb}(\text{O})$ и $\text{Ta}(\text{O})$ [5,6]. Смещению атомов тантала способствуют высокая температура процесса растворения кислорода в ниобии и механические напряжения, возникающие вследствие деформации кристаллической решетки ниобия при его насыщении кислородом [6]. Обогащение танталом границы $\text{Nb}(\text{O})/\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ является отличительной особенностью исследуемой системы, которую необходимо учитывать при рассмотрении механизма ее деградации.

Для интенсификации деградационных процессов проводился часовой вакуумный отжиг системы $\text{Nb}(\text{O})/\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ при $T = 525 \text{ K}$ [2]. По аналогии с [3] параметром, характеризующим степень деградации, служило относительное изменение электрической емкости C системы в результате отжига по сравнению со значением C_0 до отжига. Согласно [7], величина $(C - C_0)/C_0$ пропорциональна количеству кислорода, который экстрагируется из аморфного оксида базовым металлом при отжиге.

На рис. 2 приведена зависимость величины $(C - C_0)/C_0$ (кривая 1), а также микротвердости H_μ (кривая 2) и периода кристаллической решетки a (кривая 3) твердого раство-

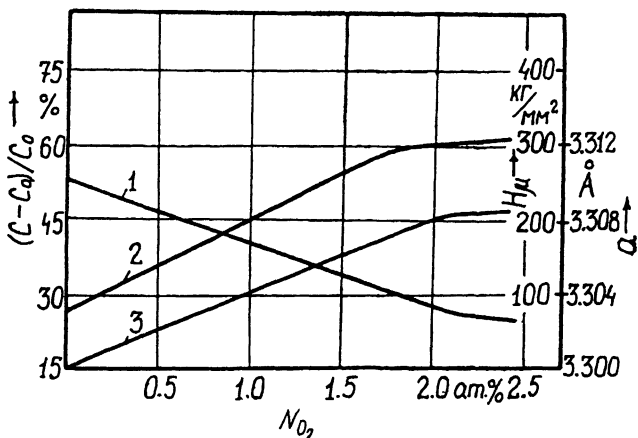


Рис. 2. Зависимости $(C - C_0)/C_0$ (1), H_μ (2) и α (3) от концентрации кислорода в ниобии.

ра $Nb(O)$ от концентрации кислорода в ниобии. Из рис. 2 видно, что с ростом концентрации кислорода наблюдается монотонное уменьшение значений $(C - C_0)/C_0$, а также рост величин H_μ и α . Насыщение всех этих параметров происходит при концентрации кислорода ≈ 2.2 ат.%, близкой к пределу его растворимости в ниобии [5].

Согласно [3], стабилизация величины C при увеличении содержания кислорода в базовом металле связана с замедлением окислительно-восстановительной реакции на границе металла с аморфным окислом. Монотонный характер изменения величины $(C - C_0)/C_0$ на рис. 2 свидетельствует о том, что межслоевая граница является лимитирующим звеном транспорта кислорода через систему $Nb(O)/\alpha-Nb_2O_5$ при всех значениях концентрации кислорода в $Nb(O)$.

Измерения энергии активации E_a транспорта кислорода через слоистую систему по методике [2] показали, что величина E_a повышается от $E_a = 1.52$ эВ для системы на основе чистого ниобия до $E_a = 1.68$ эВ для системы на основе насыщенного до предела растворимости $Nb(O)$. Данные значения E_a можно связать с постепенным повышением энергетического барьера для кислорода на границе между $Nb(O)$ и $\alpha-Nb_2O_5$ как за счет насыщения ниобия кислородом, так и за счет обогащения этой границы танталом. Для системы на

основе тантала значения E_a выше, а поток кислорода через межслоевую границу ниже, чем в системе на основе ниобия [2]. Благодаря этому относительные изменения емкости в системе $Ta(O)/\alpha-Ta_2O_5$ [3] значительно меньше приведенных на рис. 2 для системы $Nb(O)/\alpha-Nb_2O_5$.

При увеличении содержания кислорода в ниобии наблюдалось резкое уменьшение устойчивости против полевой кристаллизации пленок $\alpha-Nb_2O_5$, выращенных на поверхности $Nb(O)$. При одинаковом внешнем воздействии увеличивались концентрация и средний размер кристаллических включений, а также уменьшалось время появления первых кристаллов в аморфной матрице. По аналогии с [3] этот эффект можно связать со старением твердого раствора $Nb(O)$ в местах его локального пересыщения кислородом. При этом $Nb(O)$ распадается с выделением микроскопических частиц кристаллических окислов ниобия [2,8]. В процессе анодного окисления эти частицы попадают в пограничный с $Nb(O)$ слой $\alpha-Nb_2O_5$ и служат эффективными центрами кристаллизации аморфной фазы.

Подобная структурная ситуация — появление кристаллических выделений в $\alpha-Ta_2O_5$ вблизи границы с $Ta(O)$ — приводила к локализации в местах выделений и росту инжекционного тока через аморфный диэлектрик [3]. В системе $Nb(O)/\alpha-Nb_2O_5$ такие изменения инжекционного тока не наблюдаются. Это связано с высокой инжекционной способностью контакта ниобия с собственной пятиокисью, благодаря чему уровень инжекционных токов в исследуемой системе много выше, чем в системе на основе тантала [2]. По мере насыщения ниобия кислородом работа выхода из него электронов уменьшается [9], т.е. инжекционная способность контакта $Nb(O)$ с $\alpha-Nb_2O_5$ еще более повышается. На этом фоне отдельные участки границы $Nb(O)/\alpha-Nb_2O_5$ уже не могут дать заметного вклада в величину инжекционного тока через диэлектрик. При концентрации кислорода в $Nb(O)$, близкой к пределу его растворимости в ниобии, наблюдалось даже некоторое уменьшение величины инжекционного тока, что может быть связано с обогащением танталом поверхности $Nb(O)$.

Вместе с тем, диэлектрические свойства пленок $\alpha-Nb_2O_5$, сформированных на поверхности $Nb(O)$, ухудшались с течением времени при термополевых нагрузках. Деградация ускорялась при увеличении содержания кислорода в $Nb(O)$ и при росте толщины пленок $\alpha-Nb_2O_5$. Этот результат коррелирует с данными о кристаллизации пленок $\alpha-Nb_2O_5$ и свидетельствует в пользу общности механизмов деградации слоистых систем на основе твердых рас-

творов кислорода в ниобии и тантале. Эти механизмы базируются на двух взаимосвязанных процессах старения. Во-первых, локальное пересыщение кислородом твердых растворов Nb(O) и Ta(O) и выделение их в дисперсных частиц кристаллических окислов на границе с аморфной окисной пленкой. Во-вторых, частичное восстановление аморфной окисной пленки базовым металлом и выделение из пересыщенной кислородными "вакансиями" аморфной фазы дисперсных частиц металла, либо кристаллических окислов. Результатом обоих процессов является уменьшение стабильности аморфной окисной пленки в связи с появлением в ней выделений кристаллических фаз.

Обогащение танталом поверхности Nb(O) ускоряет деградацию, поскольку слоистая система на основе тройного твердого раствора (Nb,Ta)(O) термодинамически менее устойчива, чем системы на основе бинарных аналогов Nb(O) и Ta(O).

Авторы выражают благодарность А.И.Федоренко за активное участие в обсуждении результатов работы.

Список литературы

- [1] *Jackson N.F., Campbell D.S.* // Thin Solid Films. 1976. N 36. P. 331.
- [2] *Boiko B.T., Kopach U.R., Pancheha P.A., Pozdeev Yu.L., Starikov U.U.* // Thin Solid Films. 1993. V. 229. P. 207-215.
- [3] *Палатник Л.С., Поздеев Ю.Л., Стариков В.В.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20.
- [4] *Hansen M., Anderko K.* Constitution of Binary Alloys. N.Y.: Mc. Graw-Hill Book Company Inc., 1958.
- [5] *Fromm E., Gebhardt E.* Gase und Kohlenstoff in Metallen. Berlin: Springer, 1976.
- [6] *Физико-химические свойства окислов.* Справочник. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
- [7] *Smyth D.M., Shirn G.A., Tripp T.B.* // J. Electrochem. Soc. 1963. N 110. P. 1271.
- [8] *Jones K.A., Rose R.M.* // Acta Metallurgica. 1976. V. 24. P. 45-52.
- [9] *Ищук В.А., Канащ О.В. и др.* // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 5. С. 1282-1290.

Харьковский политехнический
институт

Поступило в Редакцию
4 марта 1994 г.