

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА
ЭЛЕКТРОСТИМУЛИРОВАННОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ
В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ—АМОРФНЫЙ ОКСИД—ЭЛЕКТРОЛИТ
МЕТОДОМ ВТОРИЧНО-ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

А. П. Коварский, А. В. Новотельнова, С. Д. Ханин, Н. Л. Чернюк

Методом вторично-ионной масс-спектрометрии определены профили распределения элементов по толщине аморфных и кристаллических областей оксида тантала, подвергнутого в контакте с электролитом длительному электротепловому нагружению. С использованием изотопа O^{18} показано, что источником кислорода в процессе электростимулированного роста кристаллов в системе металл—аморфный оксид—электролит является электролит. На основании анализа распределения примесей установлено, что на образование кристаллической фазы вещество исходного аморфного оксида не расходуется. Указаны основные факторы, определяющие стабильность структуры и свойств аморфных диэлектрических материалов и технических устройств на их основе.

Структуры металл—аморфный оксид в настоящее время являются основой разнообразных технических устройств: конденсаторов, электретных источников электрического поля и датчиков, электрохромных дисплеев и др. Вторым электродом при этом часто бывает электролит. В условиях эксплуатации при приложении к такой конденсаторной структуре сильных электрических полей и повышенной температуре наблюдается образование кристаллического оксида взамен исходного аморфного [1, 2]. Это приводит, как правило, к существенному ухудшению функциональных свойств и сокращению срока службы электронных приборов [3]. В последние годы изучалась кинетика процесса электростимулированного роста кристаллов [4], их структура [5] и свойства [6]. Однако выполненные до сих пор исследования были главным образом феноменологическими, в то время как решение центрального вопроса о путях повышения стабильности структуры и функциональных свойств конденсаторных систем требует проведения исследований процессов электропереноса, ответственных за рост кристаллов, на микроскопическом уровне. В настоящее время лишь известно [1], что образование кристаллического оксида начинается на границе аморфный оксид—тантал, однако отсутствуют какие-либо данные о механизме зарождения кристаллов. В первую очередь представляется необходимым определить, что является источником кислорода, идущего на образование зародышей и последующий рост кристаллов: аморфный оксид металла или электролит. Для ответа на этот и некоторые другие вопросы в настоящей работе с помощью метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) проведено исследование процесса электростимулированного роста кристаллов оксида тантала в конденсаторной системе тантал—аморфный оксид тантала—электролит.

Эксперименты проводились на двух сериях образцов. Первая серия представляла собой образцы танталовой жести, анодированные при напряжении 100 В в фосфатном электролите, приготовленном в воде, обогащенной стабильным изотопом O^{18} (90 % по сертификату). Эти образцы старелись в серноокислом электролите, содержащем воду с кислородом O^{16} .

Анодирование тантала и старение оксидированных образцов второй серии проводились в обратном первой серии порядке: анодирование в фосфатном электролите с O^{16} , старение в серноокислом электролите с O^{18} .

Электротепловое старение образцов обеих серий производилось при напряжении 85 В и температуре 358 К. Варьируя время нагружения, удавалось получать аморфно-кристаллические оксидные слои с фиксированной долей кристаллической фазы. Таким образом, в работе анализировался элементный состав аморфных, поликристаллических и аморфно-кристаллических слоев Ta_2O_5 . В последнем случае на одном образце методом ВИМС удавалось осуществлять послойный анализ аморфных и кристаллических областей раздельно.

Измерения выполнялись на ионном микроанализаторе, оборудованном электростатическим энергофильтром с полосой пропускания 100 эВ. Концентрационные профили записывались при бомбардировке образцов ионами кислорода O_2^+ с плотностью тока 0.8 А/м^2 . Первичный ионный пучок фокусировался в пятно на мишени диаметром $\sim 50 \text{ мкм}$ и разворачивался в растр на площади $0.5 \times 0.5 \text{ мм}$. Отбор ионов в масс-анализатор осуществлялся из центральной части распыляемой области образца диаметром 60 мкм с целью снижения вклада в сигнал ионов, выбиваемых с периферии кратера.

Измерения проводили при давлении остаточных газов в камере образца $\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$, поэтому приводимые на рисунках профили в области границ оксид—металл показаны условно [7].

Поскольку ВИМС анализ диэлектрических образцов осложнен накоплением заряда на поверхности за счет ионной бомбардировки, а необходимость локализации первичного пучка на анализируемом участке аморфно-кристаллического образца вызывает трудности в использовании ранее применявшейся методики анализа [7], в данной работе для минимизации заряда пользовались следующим приемом. Перед послойным анализом состава с обратной стороны образца удалялась пленка оксида для создания электрического контакта с держателем. С помощью оптического микроскопа, встроенного в камеру, выбирался аморфный или кристаллический участок оксидной пленки, и рядом с этим

участком оксидная пленка распылялась до металла, что обеспечивало сток заряда. После этого с помощью манипулятора образца перемещалось совмещение анализируемого участка с точкой падения бомбардирующего пучка и записывались концентрационные профили.

Измерялся сигнал положительных вторичных ионов, причем с помощью мини-ЭВМ, управляющей разверткой поля магнитного анализатора и измерением выходного сигнала, из одной точки на образце одновременно записывались профили четырех массовых пиков. Данные о концентрационных распределениях компонент приводятся в координатах: I — интенсивность тока соответствующего иона, $d_{\text{окс}}$ — толщина распыляемого слоя.

На рис. 1 представлены профили распределения изотопа O^{18} в аморфном оксиде образцов обеих серий сразу после образования оксидной пленки. Видно, что оксидный слой образцов первой серии по всей толщине обогащен O^{18} , в то время как содержание этого изотопа в образцах второй серии не превышает уровня фона. На рис. 1 приведены также профили фосфора ($^{31}P^+$), внедряющегося в оксид из раствора электролита, которые идентичны и не зависят от степени обогащения воды изотопом O^{18} . Результаты указывают на пригодность изотопа O^{18} в качестве метки для изучения процессов ионного переноса при электрическом нагружении. В том случае, если образующиеся в результате старения кристаллы у образцов первой серии не обогащены изотопом O^{18} , а у образцов второй серии им обогащены, следует признать, что источником кислорода для роста кристаллов оксида является электролит; в противном случае — аморфный оксид.

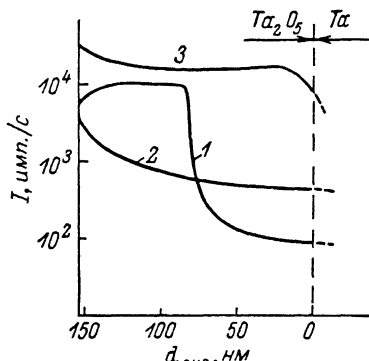


Рис. 1. Профили распределения фосфора (1) и кислорода O^{18} в аморфных оксидных слоях тантала, анодированного в фосфатном электролите с обычной водой (2) и водой, обогащенной изотопом O^{18} (3). Глубина анализа определена из данных по напряжению формовки.

Рассмотрим результаты последующего анализа состаренных бинарных аморфно-кристаллических образцов. Как видно из рис. 2, а, б, толщина образующихся кристаллов приблизительно в два раза превышает толщину аморфной пленки, что согласуется с данными [1]. Заметим, что при длительном электротепловом нагружении несколько увеличивается и толщина аморфного оксидного слоя, что

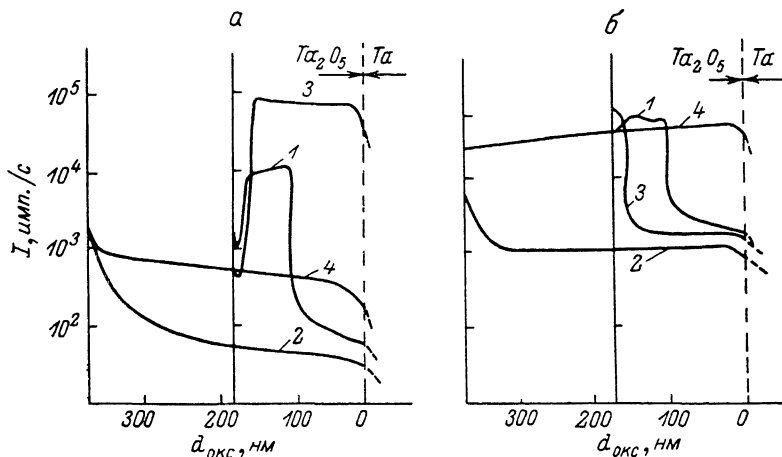


Рис. 2. Профили распределения фосфора (1, 2) и изотопа O^{18} (3, 4) в аморфном (1, 3) и кристаллическом (2, 4) участках оксида тантала.

видно по профилям O^{18} : для образцов первой серии внешняя граница оксида обеднена изотопом, для образцов второй серии обогащена O^{18} , причем приращение толщины оксида одинаково.

Анализ распределения изотопа O^{18} в кристаллических областях обнаружил качественное различие образцов двух серий. В образцах первой серии, оксидный слой у которых в аморфном состоянии был обогащен O^{18} (см. выше), содержание O^{18} в кристаллах не превышает уровня фона (рис. 2, а). У образцов второй серии, наоборот, кристаллы практически равномерно по толщине обогащены изотопом O^{18} .

Таким образом, эксперимент показал, что источником кислорода для образования и роста кристаллов является водный растворитель электролита. При этом, однако, остается вопрос о том, является ли электролит единственным источником роста кристаллов и можно ли утверждать, что вещество аморфного оксида в процессе электростимулированного роста кристаллов вообще не потребляется. Другими словами, можно ли с определенностью считать, что образующиеся кристаллы представляют собой новую фазу и вытесняют по мере роста аморфную пленку.

Для ответа на этот вопрос проводился сравнительный анализ распределения фосфора в аморфных и кристаллических областях оксида. Известно, что при анодировании тантала в фосфатных электролитах фосфор внедряется в оксидную пленку и равномерно распределяется в слое, прилегающем к ее внешней границе [8]. Это видно и из полученных в данной работе распределений фосфора в аморфных областях у образцов обеих серий как сразу после образования оксида (рис. 1), так и после старения (рис. 2, а, б). Однако в объеме образовавшихся в результате старения кристаллов оксида тантала совершенно иное распределение фосфора (рис. 2, а, б) и интенсивность сигнала $^{31}P^+$ близка к фоновой для аморфного оксида. Это означает, что входящие в состав аморфного оксида

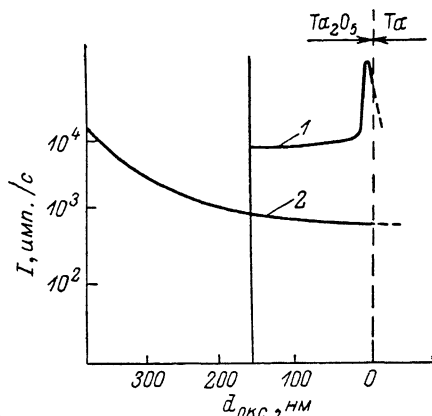


Рис. 3. Профили распределения фтора в аморфном слое Ta_2O_5 после формовки (1) и в кристаллическом оксиде после старения (2).

фосфорсодержащие анионы в процессе образования и роста кристаллов участия не принимают.

Параллельно в работе изучался вопрос о внедрении фосфора в кристаллы из электролита. Для этого образцы оксидированного в сернокислном электролите тантала старились в фосфатном электролите до образования достаточного количества по площади кристаллических областей. Как показал их послойный анализ, фосфор не входит в кристаллы и из электролита. Это указывает на различие в механизмах и/или числах переноса ионов при электрохимическом оксидировании металла и электростимулированном росте кристаллической фазы в системе металл—аморфный оксид—электролит.

Аналогичную фосфору роль метки для определения потребления вещества из аморфного оксида, но уже не из внешней, а прилегающей к металлу области, где происходит образование зародышей, может играть фтор. При анодировании тантала в электролитах, содержащих фторидные соединения, анионы фтора внедряются в оксидный слой, концентрируясь у границы раздела с металлом [9]. На рис. 3 представлено распределение фтора в образцах, заформованных во фторсодержащих электролитах (сразу после образования оксидного слоя; кривая 1) и после электротеплового старения (кривая 2). Из этого рисунка видно, что на образование и рост кристаллов не потребляется вещества и из прилегающего к металлу слоя аморфного оксида.

Подводя итог, можно сделать следующие выводы. В сильных электрических полях в системе тантал—аморфный оксид тантала—электролит происходит образование новой фазы кристаллического оксида тантала, вытесняющего исходный аморфный. Образование и рост кристаллов происходит за счет кислорода, поступающего к границе раздела металл—аморфный оксид из электролита посредством диффузии (электродиффузии) через слой аморфного оксида. Повышения устойчивости конденсаторных структур металл—оксид к воздействию электролита в сильных электрических полях следует ожидать при направленных физико-технологических воздействиях на структуру оксидного слоя и изменении условий электропереноса на границе раздела оксид—электролит.

Литература

- [1] Vermilyea D. A. J. *Electrochem. Soc.*, 1955, v. 102, N 5, p. 207—215.
- [2] Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л.: Энергия, 1967. 232 с.
- [3] Goudswaard B., Dreisens F. J. J. *Electrocomp. Science and Technology*, 1976, v. 3, p. 171—179.
- [4] Дьяконов М. Н., Костельова Л. А., Новотельнова А. В., Хамин С. Д. Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 5, с. 274—277.
- [5] Аleshina Л. А., Костельова Л. А., Малиненко В. П. и др. ЖТФ, 1986, т. 56, № 11, с. 2253—2255.
- [6] Дьяконов М. Н., Карпухина Л. Г., Муждаба В. М. и др. *Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты*, 1980, в. 3 (40), с. 17—21.
- [7] Коварский А. П. Автореф. канд. дис. М., 1982. 15 с.
- [8] Дьяконов М. Н., Муждаба В. М. *Электронная промышл.*, 1978, в. 4 (64), с. 31—36.
- [9] Rawell R. E., Pemsler J. P., Evans C. A. J. *Electrochem. Soc.*, 1972, v. 119, N 1, p. 24—29.

Поступило в Редакцию
9 января 1987 г.