

- [1] Ашкинази Л. А., Соболева Н. А. Итоги науки и техники. М., 1983, т. 6, с. 187—193.
 [2] Wu Quan-De, Liu Li-Bin. Advances in Electronics and Electron Physics, 1985, v. 64B, p. 373—383.
 [3] Лукирский П. И. О фотоэффекте. Л.: ГТТИ, 1933. 96 с.
 [4] Соболева Н. А. РиЭ, 1958, т. 3, № 3, с. 339—344.
 [5] Белкин А. И. Фотоэлектронная эмиссия из органических твердых тел. Рига: Зинантве, 1979. 219 с.
 [6] Kress K. A., Lapeyre G. J. Rev. Sci. Instr., 1969, v. 40, N 1, p. 77—78.
 [7] Аршавский А. Н., Голубев Г. П., Кауфман И. Х. и др. ЖТФ, 1984, т. 54, № 12, с. 2351—2353.
 [8] Мусатов А. Л., Коринфский А. Д. Поверхность, 1984, № 5, с. 112—117.
 [9] Соболева Н. А., Меламид А. Е. Фотоэлектронные приборы. М.: Высшая школа, 1974. 376 с.
 [10] Drouhin H.-I., Hermann C., Lampel G. Phys. Rev. B, 1985, v. 31, N 6, p. 3859—3871.
 [11] Киселев В. П., Чалдышев В. А. ФТП, 1983, т. 17, № 4, с. 587—592.
 [12] Piaget C. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, N 9, p. 3901—3906.

Поступило в Редакцию
10 июля 1987 г.

Журнал технической физики, т. 58, в. 3, 1988

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АМОРФНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

А. Н. Васильев, Л. А. Костельова, А. В. Новотельнова, С. Д. Ханин

Как следует из ряда работ [1—8], под воздействием сильных электрических полей в контактирующих с электролитом аморфных пленках Ta_2O_5 и Nb_2O_5 растут кристаллы, что приводит к значительному ухудшению диэлектрических свойств оксидной изоляции. Полевые кристаллы отвечают по составу M_2O_{5-x} (M : Ta и Nb), а по структуре — низкотемпературным модификациям кристаллических оксидов [8], т. е. представляют собой твердофазные соединения оксидов тантала и ниобия. Физически ясно, что лимитирующей их рост стадией может быть либо кинетическая, т. е. разряд ионов на поверхности зародышей кристаллов, либо диффузионная, когда скорость роста ограничена диффузией ионов к межфазовой границе раздела.

В настоящей работе предпринята попытка определить, какая из этих двух стадий лимитирует скорость роста кристаллов, и на этой основе составить представления о его механизме. Для этого в потенциостатических условиях совместно изучены временные зависимости тока и степени кристалличности оксидов тантала и ниобия.

Последняя, как показано в работе [7], описывается формулой Колмогорова при условии мгновенного зарождения кристаллов на заданном числе активных центров

$$\eta(t) = 1 - \exp[-\pi\beta v^2 t^2], \quad (1)$$

где β — концентрация кристаллических зародышей на единице площади металлического электрода, v — скорость радиального роста кристаллов.

Согласно [8], отвечающая этому случаю временная зависимость тока $i = dQ/dt$ (Q — количество электричества, затраченного на образование кристаллов) удовлетворяет следующим соотношениям: $i \sim xw(x)$ в случае кинетического режима роста кристаллов и $i \sim w(x)$

в случае диффузионного режима роста. Здесь $x = vt(\pi\beta)^{1/2}$, $w(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp \xi^2 d\xi$. Анализ этих зависимостей обнаруживает во временной зависимости тока максимум, отвечающий $\eta = 0.90$ в случае кинетического режима и $\eta = 0.57$ в случае диффузионного режима роста. По физическому смыслу положение этого максимума отвечает в случае кинетического режима роста максимальной площади суммарной поверхности кристаллов $S = dV_{кр}/dr$ ($V_{кр}$ — объем кристаллического слоя, r — радиус кристаллического зародыша), а в случае диффу-

ионного режима роста — максимальному суммарному периметру границы раздела кристаллов с аморфным веществом S/r .

Поскольку предсказываемые теорией значения η , отвечающие максимуму тока, для кинетического и диффузионного режимов роста существенно различны, то, сопоставляя зависимости $i(t)$ и $\eta(t)$, представляется возможным определить лимитирующую стадию роста

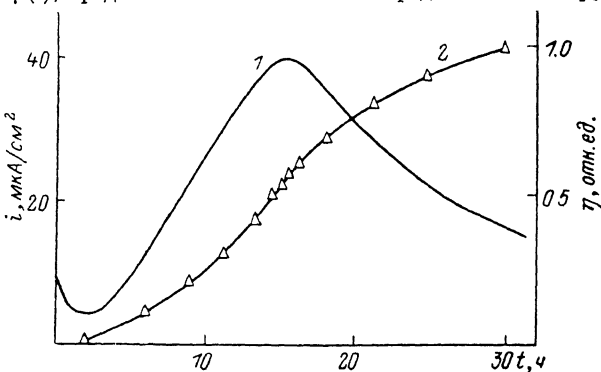


Рис. 1. Кинетические зависимости плотности тока (1) и степени кристалличности (2) оксида тантала в процессе полевой кристаллизации.

Толщина исходного аморфного оксидного слоя 3400 Å. Полевая кристаллизация осуществлялась в контакте с 1%-ным водным раствором H_2SO_4 при напряжении поляризации 160 В и температуре 360 К.

кристаллов в аморфных слоях. Ниже приводятся результаты экспериментального исследования процесса полевой кристаллизации анодных оксидов тантала и ниобия посредством совместного изучения кинетических зависимостей $i(t)$ и $\eta(t)$.

Методики изготовления, старения и определения $\eta(t)$ опытных образцов описаны в работах [8-10]. Измерения $i(t)$ в процессе электрического старения производились непрерывно.

Как видно из рис. 1, 2, где приведены экспериментальные кинетические зависимости $i(t)$ и $\eta(t)$ в процессе полевой кристаллизации оксидов тантала и ниобия, временная зави-

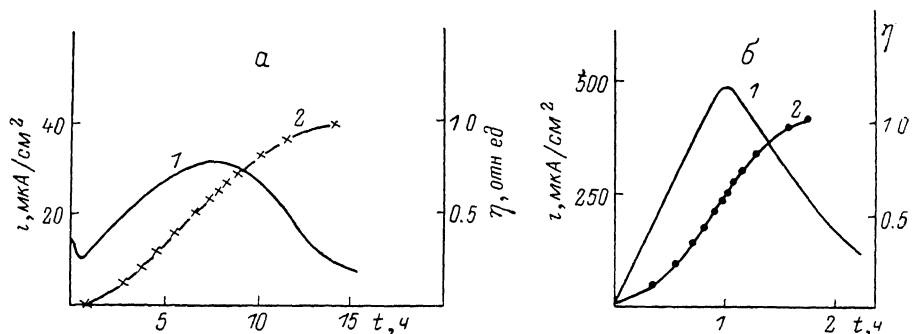


Рис. 2. Кинетические зависимости плотности тока (1) и степени кристалличности (2) оксида ниобия.

Толщина исходного аморфного оксидного слоя 2000 (а) и 3000 Å (б), напряжение поляризации 85 (а) и 128 В (б).

симость тока обнаруживает несколько характерных участков. На первом участке ток падает со временем, причем по уровню он значительно превышает остаточные электронные токи, протекающие после первичного анодирования металлов. Эта область простирается во времени вплоть до появления на внешней поверхности оксидных слоев первых полевых кристаллов, фиксируемых методами оптической и растровой электронной микроскопии, и ее можно, таким образом, рассматривать как некоторый инкубационный период, необходимый для прорастания зародышей кристаллов на всю толщину исходной аморфной пленки. Заметим, что с увеличением толщины аморфного слоя (повышением напряжения анодирования) длительность инкубационного периода, как показывает эксперимент, уменьшается вплоть до полного исчезновения первой области в зависимости $i(t)$ у пленок самых больших толщин (рис. 2, б). Это может быть связано с возрастанием в системе металл—оксид механических напряжений при увеличении толщины оксидного слоя. Судить о характере процессов, протекающих в инкубационный период, по временной зависимости тока в выбранных условиях

проведения эксперимента затруднительно, так как параллельно с ростом полевых кристаллов в этот период происходит и дорастивание аморфного слоя, на что указывает изменение интерференционной окраски образцов.

Вслед за участком падения тока начинается его рост. Эта область зависимости $i(t)$ соответствует ускорению увеличения степени кристалличности со временем на кривой $\eta(t)$, когда радиальный рост отдельных полевых кристаллов происходит во всех направлениях. Со временем ток достигает максимума, чему отвечает ситуация, когда выросшие в размерах полевые кристаллы соприкасаются, происходит их частичное перекрытие, и дальнейший радиальный рост остается возможным лишь в свободных направлениях. Исходя из этого, экспериментально обнаруживаемый максимум $i(t)$ представляется возможным соотносить с предсказываемым теорией. По его положению можно, таким образом, определить лимитирующую стадию процесса роста полевых кристаллов.

На рис. 3 представлена зависимость нормированного к максимальному значению тока в процессе полевой кристаллизации от степени кристалличности пленок оксидов тантала и ниобия. Видно, что вся совокупность экспериментальных точек для оксидов обоих металлов и пленок разных толщин ложится на одну кривую, причем максимальному значению тока отвечает степень кристалличности, равная ~ 0.57 . Этот результат соответствует предсказаниям теории для диффузионного режима роста полевых кристаллов.

Конечное значение тока по завершении образования сплошного поликристаллического слоя ($\eta \approx 0.99$) отвечает проводимости кристаллического оксида, которая значительно выше, чем у исходного аморфного диэлектрика [11]. Таким образом, сопоставляя зависимости $i(t)$ и $\eta(t)$, удается проследить основные этапы и выявить структурные аспекты формирования электрических неустойчивостей в оксидных слоях на поверхности металлов. Дополнительным указанием в пользу правомерности используемого в работе подхода к анализу корреляции кинетических зависимостей $i(t)$ и $\eta(t)$ является тот факт, что количество электричества, отвечающее ионному току в процессе роста полевых кристаллов, совпадает с расчетным значением Q , необходимым для образования новой фазы.

На основании полученных в настоящей работе результатов можно заключить, что скорость процесса полевой кристаллизации анодных оксидов тантала и ниобия ограничена диффузионной стадией. Диффузантом, по-видимому, является кислород, на что указывают имеющиеся у нас данные масс-спектрометрических исследований с использованием меченых атомов [12]. Рост кристаллов происходит за счет кислорода, поступающего из электролита. При этом в общем случае следует различать отдельные этапы диффузии кислорода: в электролите (в составе молекул воды и кислородсодержащих анионов), кристаллическом оксиде и базовом металле. Последние два этапа связаны с необходимостью прохождения твердофазной реакции образования полевых кристаллов. Возможности замедления роста полевых кристаллов следует, таким образом, искать в диффузионной кинетике. Открытым остается пока вопрос о механизме образования зародышей кристаллов: это может быть диффузия кислорода из электролита к границе раздела оксида с металлом по некоторым каналам интенсивного переноса в аморфном слое либо самодиффузия кислорода аморфного оксида. Последнее представляется более вероятным, если учесть плотность и однородность структуры аморфных оксидных слоев, получаемых методом электрохимического окисления тантала и ниобия, а также данные о совпадении энергии активации процесса кристаллизации оксида тантала в инкубационный период с энергией активации процесса диффузии кислорода в «решетке» оксида [2]. Если принять эту точку зрения, можно представить следующую гипотетическую картину процесса полевой кристаллизации. На первом этапе вследствие самодиффузии кислорода в аморфном оксиде к границе раздела с металлом на активных центрах поверхности межфазовой границы раздела металл—оксид происходит образование зародышей кристаллической фазы, которые, обладая отличной от аморфного оксида плотностью [13], разрывают пленку, создавая в ней трещины. По образующимся каналам диффундирует кислород из

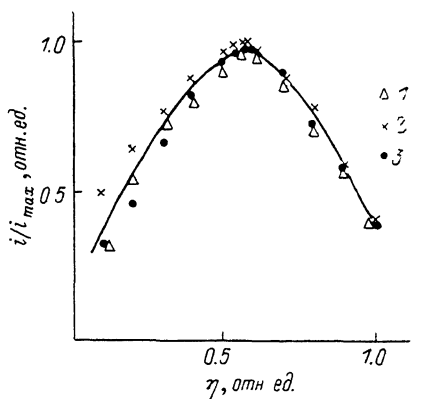


Рис. 3. Зависимость нормированной к максимальному значению плотности тока в процессе полевой кристаллизации оксидов тантала и ниобия от степени кристалличности пленок.

1 — данные рис. 1, 2 — рис. 2, а, б — рис. 2, б.

электролита, что приводит к радиальному росту и в дальнейшем перекрытию зародышей новой фазы.

Полученные в настоящей работе результаты следует учитывать при разработке методов прогнозирования и повышения надежности технических устройств на основе оксидной изоляции.

Авторы выражают признательность Ф. А. Чудновскому и М. Н. Шлепакову за помощь в работе и полезные обсуждения.

Литература

- [1] *Vermilyea D. A. J. Electrochem. Soc.*, 1955, v. 102, N 5, p. 207—215.
- [2] *Vermilyea D. A. J. Electrochem. Soc.*, 1957, v. 104, N 9, p. 542—546.
- [3] *Юнг Л.* Анодные оксидные пленки. Л.: Энергия, 1967. 232 с.
- [4] *Jackson H. F. Applied Electrochemistry*, 1973, N 3, p. 91—98.
- [5] *Brettle J., Jackson N. F. Electrocomponent Science and Technology*, 1977, v. 3, p. 233—246.
- [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] *Дьяконов И. Н., Костельова Л. А., Новотельнова А. В., Ханин С. Д.* Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 5, с. 274—277.
- [8] *Алешина Л. А., Костельова Л. А., Малиненко В. П.* и др. ЖТФ, 1986, т. 56, № 11, с. 2253—2255.
- [9] *Псаев В. А., Барабошкин А. Н.* Электрохимия, 1985, т. 21, № 7, с. 960—965.
- [10] *Бокий Л. П., Данилюк Ю. Л., Дьяконов М. Н.* и др. Электрохимия, 1979, т. 15, № 9, с. 1307—1312.
- [11] *Дьяконов М. Н., Муждаба В. М., Ханин С. Д.* Обзоры по электронной технике. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты, 1982, № 3 (866), с. 32—33.
- [12] *Коварский А. П., Новотельнова А. В., Ханин С. Д., Чернюс Н. Л.* ЖТФ, 1988, т. 58, № 2, с. 445—448.
- [13] *Дель Ока С. Дж., Пулфри Д. Л., Янг Л.* Физика тонких пленок. М.: Мир, 1973, т. 4, с. 7—96.

Поступило в Редакцию
20 июля 1987 г.

В окончательной редакции
4 ноября 1987 г.

КИНЕТИКА СВЕТОРАССЕЯНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

М. К. Керимов, Б. А. Сулейманов

Известно, что структурная и динамическая неоднородности полимерных материалов обуславливают сложный характер накопления и распределения в них объемного заряда под действием приложенного электрического напряжения. Если в плотноупакованных областях осуществляется перенос заряда по какому-либо из механизмов, то в разупорядоченных и дефектных областях полимера происходит накопление объемного заряда. В таких заряженных областях могут появляться механические напряжения и деформации [1], которые, в частности, проявляются в известном электропластическом эффекте в полимерах [2].

В работах [3, 4] методом светорассеяния было установлено образование механических трещин и полостей в массивных полимерных образцах при длительном приложении сильного электрического поля. Однако условия эксперимента в этих работах были таковы, что однозначно установить, являются ли трещины следствием объемного заряжения или действия сильного электрического поля, авторам не удалось.

Для выяснения динамики развития микрополостей и механизма трещинообразования в полимерах под действием приложенного электрического поля нами использована методика светорассеяния применительно к пленочным образцам. В качестве источника света использовался аргоновый лазер. Регистрация производилась в режиме счета фотонов с применением аналого-цифрового преобразователя и ЦПУ. Исследовались пленки полиэтилена (ПЭ) высокого давления толщиной 80 мкм, на обе поверхности которых методом вакуумного