УДК 538.956

Е.К.ГРИГОРЬЕВ, *студент, evgengk@gmail.com*
Н.С.ПЩЕЛКО, *канд. техн. наук, доцент, nikolsp@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

E.K.GRIGORIEV, *student, vgengk@gmail.com*
N.S.PSHCHELKO, *PhD in eng. sc., associate professor, nikolsp@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining University

ДИАГНОСТИКА ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫХ ДЕФЕКТОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Представлен ряд экспериментальных методик обнаружения в аморфных слоях оксида тантала структурных дефектов, ускоряющих процессы разрушения в сильных электрических полях и являющихся потенциально опасными при длительном электротепловом нагружении конденсаторных структур. Показано, что аномальная частотная зависимость диэлектрических потерь и рост тока утечки с течением времени позволяют выявить потенциально ненадежные конденсаторы.

***Ключевые слова*:** неразрушающий контроль, конденсаторы, диэлектрические потери, электрическое поле.

DIAGNOSTICS OF POTENTIALLY DANGEROUS DEFECTS IN DIELECTRIC MATERIALS

The paper presents a number of experimental techniques for detecting in amorphous tantalum oxide films structural defects, which accelerate film destruction processes in a strong electric field and thus are potentially dangerous under prolonged thermoelectric stresses applied to capacitor structures. It is shown that the anomalous frequency dependence of dielectric losses and increase of the leakage current over time can identify potentially unreliable capacitors.

***Key words*:** nondestructive testing, capacitors, dielectric losses, electric field.

О качестве диэлектрических материалов, входящих в состав металлодиэлектрических структур (МДС), например, рабочих структур конденсаторов, принято судить по значениям емкости, тангенса угла потерь и сопротивления изоляции (тока утечки). Первые измеряются, как правило, на частотах не ниже промышленной, а последние – через короткое (около минуты) время после приложения постоянного напряжения. Вместе с тем, как показывает накопленный опыт испытаний и применения технических устройств на основе МДС, стандартные параметры-критерии годности диэлектрических материалов не информативны для обнаружения потенциально опасных дефектов, ограничивающих долговременную надежность изделия. Это заставляет искать новые подходы и электрофизические методы неразрушающего контроля.

Особенности строения технических диэлектриков (структурная разупорядоченность, структурная и фазовая неоднородности) проявляются в их кинетических свойствах. Так, фазовая неоднородность создает предпосылки для миграционной поляризации – наиболее медленного из всех механизмов поляризации. Постоянная времени этого процесса при комнатной температуре может на несколько порядков величины превышать одну минуту. Доминирующим механизмом переноса заряда в рассматри-

ваемых материалах выступает прыжковая электропроводность, осуществляемая посредством термически активированных перескоков носителей заряда между локализованными состояниями. Разброс центров локализации по взаимным расстояниям и энергиям приводит к экспоненциально широкому распределению времен релаксации, соответствующих элементарным актам переноса. Основные в рассматриваемом аспекте процессы переноса – поляризация и электропроводность в высокоомных неупорядоченных материалах в широком диапазоне частот – представляются следующим образом. На высоких частотах определяющей является двухузельная прыжковая электропроводность, когда за полупериод внешнего переменного напряжения носитель заряда успевает совершить только один перескок между центрами локализации. С понижением частоты количество прыжков – носителей заряда за полупериод напряжения – возрастает и происходит переход к мультиплетной прыжковой электропроводности на переменном токе по протяженной цепочке локализованных состояний. На самых низких частотах (больших временах) размеры этой цепочки становятся столь велики, что она замыкает электроды (в терминах теории прыжковой электропроводности в системе образуется бесконечный кластер локализованных состояний, участвующих в переносе заряда), и устанавливается статическая проводимость. Рассмотренная картина переноса заряда была положена в основу изыскания подхода к неразрушающему контролю качества МДС технических устройств, изучаемых в данной работе. В качестве критериальных выступали следующие требования:

• чувствительность используемых параметров и характеристик к воздействию электрического поля (ЭП);

• информативность используемых электрофизических параметров и характеристик в плане выявления потенциально опасных дефектов.

Обоим требованиям удовлетворяют низкочастотные и статические электрические параметры и характеристики изучаемых диэлектриков, так как они наиболее чувствительны к потенциально опасной фазовой и структурной неоднородности материала.

Рассмотрим теперь вопрос о величине ЭП, а на практике – значение электрического напряжения, которое следует применять при измерениях. Для этого учтем, что вольт-амперная характеристика диэлектрика, как материала с небольшим количеством свободных носителей заряда, имеет сублинейный характер: с увеличением напряженности ЭП экстракция носителей заряда из объема диэлектрика на электроды приводит к уменьшению числа этих свободных носителей заряда. Поэтому при больших значениях ЭП величина тока в таких материалах имеет насыщение и определяется не значением ЭП, а скоростью генерации новых носителей заряда в объеме материала. Ярким примером такого поведения диэлектриков является вольт-амперная характеристика воздуха: закон Ома для него выполняется лишь в очень слабых ЭП (до 1 В/м), а практически во всем диапазоне используемых ЭП (от 1 до 10^6 В/м) плотность тока составляет 10^{-15} А/м^2 и не зависит от значения напряженности ЭП.

Наличие дефекта в высокоомной диэлектрической пленке характеризуется локальной по площади повышенной сквозной проводимостью. Это, как правило, обусловлено наличием в области дефекта слабосвязанных ионов (или электронов), способных при данной температуре значительно чаще покидать места своего закрепления, чем основная часть ионов (или электронов) диэлектрика. Низкое значение энергии активации этих слабосвязанных ионов (или электронов) приводит к тому, что ЭП значительно эффективнее влияет на процесс их «освобождения» и вовлечения в электропроводность (см. рисунок).

Аналитически показанные на рисунке кривые можно аппроксимировать выражением вида

$$j = AU^n, \qquad (1)$$

где A и n – постоянные, причем показатель степени n_1 для кривой 1, соответствующий области дефекта, меньше, чем значение n_2 для кривой 2, соответствующей слою без

дефектов. Проанализируем с учетом сделанного замечания долю тока через дефект $I_{\text{деф}}$ в общем токе $I_{\text{общ}}$ через диэлектрический слой:

$$\frac{I_{\text{деф}}}{I_{\text{общ}}} = \frac{A_1 U^{n_1} S_{\text{деф}}}{A_1 U^{n_1} S_{\text{деф}} + A_2 U^{n_2} (S_{\text{общ}} - S_{\text{деф}})}, \quad (2)$$

где A_1 и A_2 – постоянные; $S_{\text{деф}}$ – площадь, занимаемая дефектом; $S_{\text{общ}}$ – общая площадь диэлектрика.

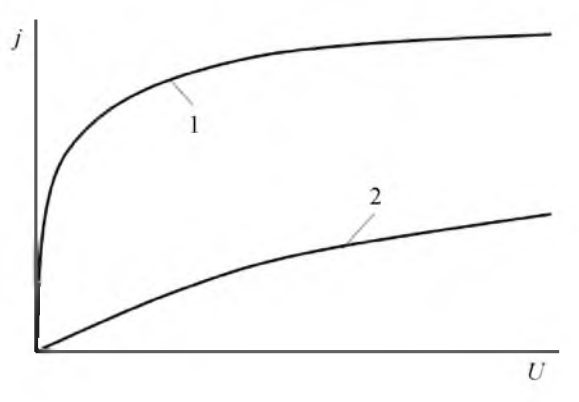
Выражение (2) сводится к виду

$$\frac{I_{\text{деф}}}{I_{\text{общ}}} = \frac{1}{1 + BU^{m}}, \quad (3)$$

где B – постоянная, а показатель степени $m = n_2 - n_1 > 0$.

Из выражения (3) следует, что для выявления дефектов по токовым измерениям эти измерения следует проводить при малом напряжении, так как при $U \to 0$ получаем $I_{\text{деф}} / I_{\text{общ}} \to 1$, т.е. измеряемый ток будет соответствовать току, обусловленному наличию дефектов. При большом напряжении, используемом для измерений, вклад тока, обусловленного дефектами в общий ток, может оказаться незаметен, не говоря о том, что в этом случае выявить различия между потенциально ненадежным и годным образцами невозможно.

Таким образом, для выявления потенциально опасных дефектов, имеющих тенденцию к долговременному росту, токовые измерения следует проводить при постоянном и малом напряжениях. На практике ситуация с имеющимися измерительными приборами, как правило, прямо противоположна: для измерения сопротивлений и токов через диэлектрик используются большие ЭП, так как при малом напряжении измерения токов затруднены. Кроме того, для измерений диэлектрических характеристик обычно применяют мосты переменного тока из-за достоинств мостовых схем и их токового принципа действия: токовые измерения более просты, чем потенциальные. Ток через диэлектрик при этом имеет реактивную



Зависимости плотности тока в диэлектрическом слое от электрического напряжения

1 – в области дефекта с повышенной проводимостью;
2 – через слой диэлектрика, не содержащий дефектов

природу вследствие использования переменного напряжения.

Для решения указанных проблем нами в [1] была разработана схема измерений на постоянном напряжении с использованием полевого транзистора. При этом напряжение на исследуемом образце обычно не превышает нескольких вольт (для сравнения: в тераомметрах используемые напряжения могут составлять несколько киловатт).

Временная стабильность свойств оксидных конденсаторов и соответственно их надежность в большой степени определяются кинетикой процессов старения диэлектрика. При этом стандартные параметры-критерии годности оксидных конденсаторов – величины емкости, тангенса угла потерь на промышленной частоте; тока утечки, измеряемого через минуту после приложения рабочего напряжения, – не позволяют дифференцировать изделия на стадии их изготовления по уровню надежности.

Это указывает на необходимость изыскания параметров и характеристик, информативных для прогнозирования временной стабильности эксплуатационных свойств оксидных конденсаторов и разработки методик отбраковки потенциально ненадежных образцов на стадии изготовления. Настоящая работа посвящена решению этой задачи применительно к танталовым оксидно-электролитическим конденсаторам.

Как показано в работах [3, 4], основной механизм старения оксидного диэлектрика

этих конденсаторов – аморфного слоя пятиокиси тантала – состоит в электростимулированном росте кристаллов металлооксида в указанной структуре. Посредством изотопных исследований (с применением изотопа кислорода O^{18} в составе водного растворителя формовочного и рабочего электролитов) установлено, что рост кристаллов обусловлен реакционной электродиффузией частиц окислителя к поверхности базового металла. Показано, что кинетика процесса электростимулированного роста кристаллов в большой степени определяется отклонением состава оксида от стехиометрического в прилегающем к металлу слое, примесным составом и структурой поверхности базового металла.

При наличии крупномасштабных структурных неоднородностей оксидный диэлектрик становится неоднородным по проводимости. В этой связи можно ожидать, что поставленная задача индивидуального прогнозирования надежности оксидных конденсаторов может быть решена с помощью методов диэлектрической и электрофлуктационной спектроскопии.

Действительно, неоднородный по проводимости диэлектрик обладает экстремальной частотной зависимостью $\mathrm{tg}\delta$, качественно отличной от монотонной зависимости $\mathrm{tg}\delta(f)$ однородного аморфного оксида [2]. Кроме того, в случае, если структурные дефекты в оксиде создают центры захвата носителей заряда, это должно проявляться в падении величины $\mathrm{tg}\delta$ при приложении к диэлектрику сильного постоянного электрического поля и сильном возрастании избыточного шума [3].

С целью экспериментальной проверки информативности предлагаемых методик была сформирована выборка образцов оксидированного тантала, изготовленных по различной технологии, вносящей в структуру оксидного диэлектрика дефекты определенного типа. Варьировали температуру анодирования и длительность реоксидирования в режиме термоударной формовки. Кроме того, в обучающую выборку вводились образцы с повышенным содержанием углерода на поверхности металла. Эти технологические приемы могут приводить к ускорению процесса электрического разрушения оксида.

Стандартные параметры у всех образцов были практически одинаковы. Наряду со стандартными параметрами измерялась частотная зависимость $\mathrm{tg}\delta$ в интервале частот 0,01-10 Гц без постоянного смещения и с приложением напряжения постоянного тока, а также спектральная плотность избыточного шума тока утечки. Величина напряжения, прикладываемого к электродам конденсаторной металлодиэлектрической структуры, соответствовала минимуму статической проводимости и максимуму спектральной плотности мощности шумов.

В результате измерений у ряда образцов (из числа изготовленных при повышенной температуре, малом времени реоксидирования и загрязнении поверхности анода углеродом) были обнаружены ожидаемые аномалии: максимум в частотной зависимости $\mathrm{tg}\delta$ вблизи одного герца; сильное (до полутора порядков величины) уменьшение $\mathrm{tg}\delta$ на фиксированной частоте в инфразвуковой области при приложении к диэлектрику постоянного электрического поля и повышенный уровень низкочастотного избыточного шума.

Результаты последующих долговременных испытаний оксидно-электролитических конденсаторов под электротепловой нагрузкой показали, что образцы, обладающие на стадии изготовления аномальными низкочастотными свойствами, обнаруживают тенденцию к увеличению тока утечки со временем, что обусловлено электростимулированным ростом кристаллов металлооксида на поверхности анода.

Последующий опыт применения инфразвуковой диэлектрической спектроскопии для аттестации танталовых оксидно-электролитических конденсаторов подтвердил целесообразность применения данных методик для отбраковок потенциально ненадежных образцов.

Применительно к выявлению потенциально опасных дефектов оксидных пленок атомного масштаба предложен подход, состоящий в измерении статической проводи-

мости диэлектрика. Последняя, как известно [3], возрастает с концентрацией электронных дефектов по экспоненте, в то время как концентрационная зависимость отвечающей току утечки конденсаторов нестационарной проводимости имеет степенной характер. В связи с этим можно утверждать, что стационарный ток обладает более высокой структурной чувствительностью, чем ток утечки.

В качестве примера, иллюстрирующего возможности данной методики, приведем результаты разбраковки конденсаторов типа К52-9 емкостью 22 мкФ и номинальным напряжением 125 В в количестве 30 штук по надежности, испытывавшихся при температуре $T = 328$ К и напряжении, составляющем 0,9 В от его рабочего значения. Как показали результаты, величина стационарного тока разных образцов в выборке имеет значительный разброс, что позволяло предварительно классифицировать их по надежности.

Проведенные в дальнейшем испытания этих конденсаторов в указанном режиме обнаружили устойчивую корреляцию срока службы конденсаторов с величиной стационарного тока: конденсаторы со средним уровнем стационарного тока (~0,7 мкА) имеют средний (отвечающий показателям надежности конденсаторов К52-9) срок службы; конденсаторы с повышенными значениями стационарного тока (3-4 мкА) обладают сроком службы на уровне минимальной наработки, а изделия с минимальным стационарным током (~0,05 мкА) – максимальной в выборке надежностью. Малые значения токов измерялись, в частности, с помощью методики, разработанной в [1].

При реализации предлагаемого способа в условиях производства конденсаторов измерения стационарного тока могут быть совмещены с операцией термоэлектротренировки, что позволяет сократить необходимое для оценки качества изделия время.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пщелко Н.С.* Использование полевых транзисторов для контроля характеристик диэлектриков / Н.С.Пщелко, А.С.Мустафаев // Записки Горного института. 2010. Т.187. С.125-131.

2. *Ханин С.Д.* Модели прыжкового переноса и методы анализа электронных свойств неупорядоченных систем // Известия РГПУ им. А.И.Герцена. Естественные и точные науки. 2002. № 2(4). С.47-56.

3. *Ханин С.Д.* Проблемы электрофизики металлооксидных конденсаторных диэлектриков // Обзоры по электронной технике. Серия 5. Радиодетали и радиокомпоненты. 1990. Вып.1. 57 с.

4. *Khanin S.D.* Structure inhomogeneities of the oxide dielectric and the properties of tantalum capacitors // Materials Science Forum «Passivation of metals and semiconductors». 1994. Germany. Clausthal. 1995. Vol.185-188. P.573-580.

REFERENCES

1. *Pshchelko N.S., Mustafaev A.S.* Use of MOSFET for the control of dielectric characteristics // Proceedings of the Mining Institute. 2010. Vol.187. P.125-131.

2. *Khanin S.D.* Hopping model and methods of analysis of the electronic properties of disordered systems // Proceedings of the RSPU n.a. A.I.Herzen. Natural and exact sciences. 2002. N 2(4). P.47-56.

3. *Khanin S.D.* Problems of electrophysics of metal oxide capacitor dielectrics // Reviews of consumer electronics. Series 5. Radio units and radio components. 1990. Issue 1. 57 p.

4. *Khanin S.D.* Structure inhomogeneities of the oxide dielectric and the properties of tantalum capacitors // Materials Science Forum «Passivation of metals and semiconductors». 1994. Germany. Clausthal. 1995. Vol.185-188. P.573-580.