

PROCESOS DE RUPTURA Y REANODIZACION EN PELICULAS DE
Ta₂O₅

I. MONTERO, M. FERNANDEZ y J.M. ALBELLA

Dpto. Física Aplicada e Ito. Física del Estado Sólido,
C.S.I.C. Universidad Autónoma. Cantoblanco. Madrid-34.

RESUMEN

Con el fin de estudiar el proceso de ruptura durante la oxidación anódica del Ta₂O₅ se han realizado experimentos de reanodización de muestras sometidas a la ruptura. Se ha observado que la velocidad de subida del potencial en los experimentos de reanodización con corriente constante depende del tiempo que la muestra ha estado sometida a la ruptura. La curva que describe la velocidad de reanodización en función del tiempo de ruptura pasa por un mínimo. De estos resultados y de la observación de la superficie por microscopía de barrido se ha establecido el siguiente modelo de ruptura: a) Durante la ruptura existe un proceso dinámico de aparición y curación (reoxidación) de defectos cuyo número aumenta con el tiempo, b) Existe un tiempo crítico de ruptura a partir del cual se inicia un proceso de recristalización, transformándose la estructura amorfa del Ta₂O₅ en óxido cristalino (óxido gris) que impide la curación posterior de los defectos ya formados.

INTRODUCCION

El problema de la ruptura dieléctrica durante la oxidación anódica tiene una gran importancia tanto desde un punto de vista básico como aplicado. Actualmente se tiene un conocimiento muy limitado de los mecanismos electrónicos de ruptura (1). Por otra parte el voltaje de ruptura es el que limita en última instancia el voltaje máximo de utilización de los condensadores electrolíticos (2).

En general la mayor parte de los trabajos sobre la ruptura han estudiado la dependencia de potencial de ruptura con los parámetros de anodización, tales como la naturaleza y concentración del electrolito, densidad de corriente, temperatura, etc... De esta forma existen algunas leyes empíricas que regulan esta dependencia. Así p.e. se ha demostrado

para un gran número de electrolitos, dentro de un rango de concentración determinado, en un proceso de oxidación anódica realizado a temperatura constante, que el potencial de ruptura aumenta linealmente con logaritmo de la resistividad del electrolito (3). Sin embargo muy pocos autores han estudiado los diferentes procesos que se suceden después de la iniciación de la ruptura. Aunque el parámetro básico de los experimentos de ruptura es el voltaje de iniciación un conocimiento de los fenómenos que aparecen una vez iniciada la ruptura puede tener importancia en orden a conseguir mayor información de este problema.

DESCRIPCION DE LOS EXPERIMENTOS

Se oxidaron diferentes muestras de tántalo en un proceso de anodización a corriente constante (1mA/cm²) hasta llegar a la ruptura dieléctrica. En estas condicio-

nes el potencial aplicado aumenta linealmente hasta que se alcanza el potencial de ruptura. A partir de este valor disminuye la pendiente de la curva apareciendo pequeñas oscilaciones o pulsos en la curva de potencial. Estos picos de potencial van acompañados de emisión de luz en forma de chispas y se corresponden con cada uno de los sucesos de ruptura que originan pequeñas grietas y poros en la superficie del Ta_2O_5 .

Después de someter las muestras a la tensión de ruptura durante un cierto tiempo se llevó a cero el potencial suministrado por la fuente de alimentación y se reoxidaron de nuevo las muestras en las mismas condiciones de la primera oxidación. En todos los experimentos se registró la curva de subida del potencial con el tiempo durante la oxidación y reoxidación posterior. Así mismo se construyó un dispositivo electrónico para contar el número de pulsos que se suceden durante la ruptura. Dado que las primeras chispas de ruptura aparecen en los bordes de lámina de tantalio y en la interfase que forma el nivel del electrolito con la lámina se preparó un soporte especial para sujetar las muestras que evita el contacto de los bordes de la lámina con el electrolito. De esta forma las chispas de ruptura aparecen homogéneamente distribuidas sobre toda la superficie.

Los detalles de preparación de muestras, los electrolitos empleados, el sistema contador de pulsos y la célula de anodización así como el soporte de sujeción de las muestras viene descrito en otro lugar (4).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig. 1a) y 1b) se dan, las curvas de subida del potencial en los experimentos

de reoxidación después de haber sometido las muestras a diferentes tiempos de ruptura. En la fig. 1a) se dan las curvas hasta un tiempo de ruptura de 23,5 min y en la fig. 1b) para tiempos a partir de 23.5 min. El número de pulsos producidos durante la ruptura previa viene también indicado en cada una de las curvas. En esta figura se observa que la velocidad de subida es decreciente a medida que aumenta el tiempo de ruptura hasta alcanzar un tiempo de 23,5 min (fig.1a). A partir de este momento

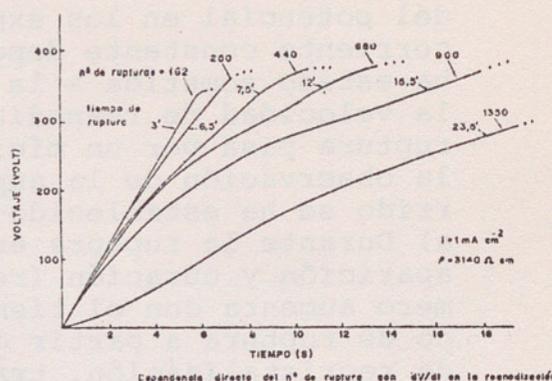


Fig. 1a

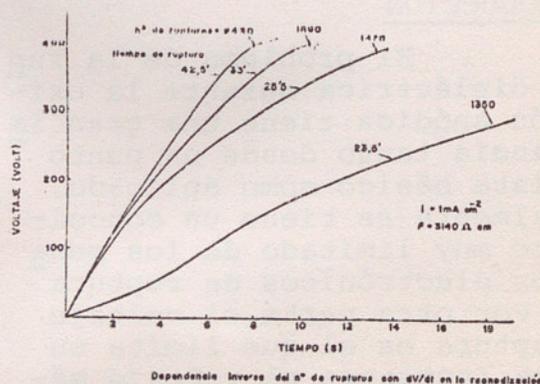


Fig. 1b

la velocidad de subida se hace creciente al aumentar el tiempo. Similares resultados, no presentados aquí, se obtuvieron al realizar los experimentos con diferente densidad de corriente.

Dado que la velocidad de subida del potencial $\Delta V/\Delta t$ durante la oxidación anódica es proporcional a la intensidad de corriente, i , en

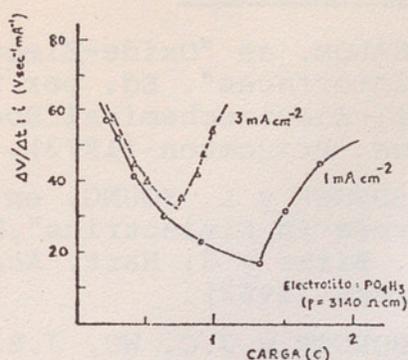
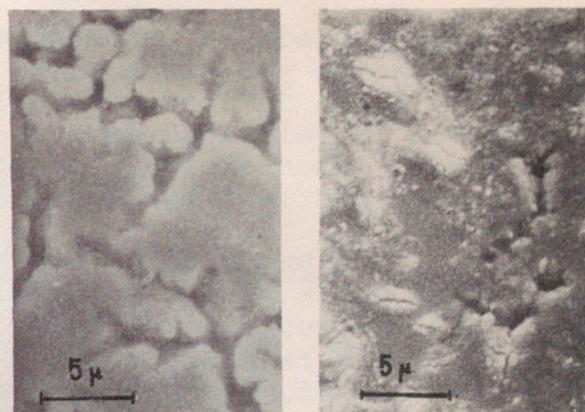


Fig. 2

la fig. 2 se ha representado el cociente $\Delta V/\Delta t:i$ frente a la carga consumida en la ruptura previa ($Q=it$) en dos experimentos realizados con densidad de corriente de 1 y 3 mA. En ambas curvas se aprecia un mínimo en el valor de $\Delta V/\Delta t:i$ según se ha señalado anteriormente.

La rama descendente de estas curvas de la fig. 2 es explicable si se tiene en cuenta que durante la ruptura se produce un daño en el óxido y que el área de la superficie dañada es mayor cuanto mayor sea el tiempo de ruptura previa. Las curvas de reoxidación indican que en este proceso existe una auténtica curación de las áreas dañadas por la ruptura. Teniendo en cuenta la evolución del potencial y de las chispas de ruptura se puede concluir que en una primera etapa el proceso de ruptura consiste en una sucesión de fenómenos locales de ataque y curación de la capa de óxido cuyo número aumenta con el tiempo de ruptura.

La parte ascendente de las curvas de la fig. 2 indica que a partir de un cierto tiempo de ruptura se inicia un nuevo proceso superpuesto



a)

b)

Fig. 3

al de ruptura. El aspecto de la superficie aparece además recubierto de una capa, denominada en la literatura técnica como "óxido gris". El análisis de la superficie mediante difracción de rayos X ofrece en este caso los picos correspondientes a diferentes fases cristalinas del Ta₂O₅ mientras que en la etapa anterior sólo se presentaba el óxido amorfo. El exámen de la superficie por microscopio electrónico de barrido antes y después de la aparición del óxido gris muestra también un aspecto diferente en cada caso según se puede apreciar en las microfotografías de la fig. 3. Es evidente que la presencia de óxido cristalino (fig. 3b) recubre parcialmente las grietas producidas durante la ruptura por un tiempo inferior al correspondiente al mínimo en $\Delta V/\Delta t$ (fig. 3a).

La transformación de óxido amorfo en óxido cristalino a partir de un cierto tiempo de ruptura se puede explicar en términos de un aumento local de la temperatura como consecuencia del mismo proceso de ruptura. Así se ha demostrado (5) que a partir de unos 400°C el óxido amorfo calentado en aire sufre una transformación cristalina. La iniciación de este proceso de recristalización puede incluso estar ayudado por el propio campo eléctrico presente durante la reoxidación. Vermilyea (6) y Jackson

(7) han estudiado el fenómeno de cristalización por campo eléctrico en óxido de tántalo concluyendo que la velocidad de cristalización aumenta con la tensión aplicada y con la temperatura.

Se puede establecer por tanto que a partir de un cierto tiempo de ruptura se inicia un proceso de recristalización del óxido amorfo como consecuencia del aumento local de la temperatura en los puntos de ruptura. Este óxido cristalino recubre en parte las grietas producidas en la ruptura previa, produciendo una capa de peores características dieléctricas y que no es susceptible de curación. Actualmente se están estudiando los parámetros que determinan la velocidad de crecimiento del óxido cristalino, en particular la influencia de distintos electrolitos, densidad de corriente, temperatura, etc... con objeto de tener mayor información sobre este problema.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. YAHALOM, en "Oxide-Electrolyte Interfaces". Ed. por R.S. Alwitt, Electrochemical Society, Inc. Princeton (1973).
- (2) F.J. BURGER y L. YOUNG, en "Progress in Dielectrics", Ed. por J. Birks y J. Hart, Academic Press (1962).
- (3) F.J. BURGER y J.C. WU, J. Electrochem. Soc. 118, 2039 (1971).
- (4) I. MONTERO, Tesina de Licenciatura. Universidad Autónoma de Madrid. (1979).
- (5) R.E. PAWELL y J.J. CAMPBELL, J. Electrochem. Soc. 111, 1230 (1964).
- (6) D.A. VERMILYEA, J. Electrochem Soc., 110, 250 (1963).
- (7) N.F. JACKSON, J. Appl. Electrochem. 3, 81 (1973).