



UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV FYZIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF PHYSICS

## STUDIUM DEGRADACE MIS STRUKTUR V DŮSLEDKU DIFUZE IONTŮ

STUDY OF DEGRADATION OF MIS STRUCTURES DUE TO ION DIFFUSION

DOKTORSKÁ PRÁCE  
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Ing. MARTIN VELÍSEK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Prof. Ing. LUBOMÍR GRMELA, CSc.

BRNO 2020

## **Klíčová slova**

Tantalový kondenzátor, zbytkový proud, izolační vrstva Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, migrace iontů, žíhání, zrychlené stárnutí, VA charakteristiky, I–t charakteristiky.

## **Keywords**

Tantallum capacitor, leakage current, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> isolation layer, ions migration, annealing, accelerated ageing, I-V characteristics, I–t characteristics.

## **Místo uložení disertační práce**

Disertační práce je k dispozici na Vědeckém oddělení děkanátu Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně, Technická 3058/10, Brno 616 00.

## **Bibliografická citace**

VELÍSEK, M. Studium degradace MIS struktur v důsledku difuze iontů. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno 2020. 84 s. Vedoucí práce prof. Ing. Lubomír Grmela, CSc.

## **Bibliographic citation**

VELÍSEK, M. Study of Degradation of MIS Structures Due to Ion Diffusion. Brno University of Technology, The Faculty of Electrical Engineering and Communication, 2020. 84 p. Supervisor prof. Ing. Lubomír Grmela, CSc.

## Obsah

1 ÚVOD.....	5
2 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU.....	5
2.1 MIS Struktura.....	5
2.2 Mechanismy transportu elektrického náboje .....	8
2.3 Mechanismy degradace izolační vrstvy .....	9
3 MĚŘENÉ VZORKY A MĚŘÍCÍ APARATURA: .....	10
3.1 Měřené vzorky .....	10
3.2 Měřicí aparatura .....	11
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	11
4.1 Časové charakteristiky zbytkového proudu v průběhu stárnutí .....	12
4.2 Závislost zbytkového proudu na intenzitě elektrického pole.....	18
4.3 Závislost degradace parametrů zbytkového proudu na teplotě .....	21
4.4 Vliv migrace záporných iontů na VA charakteristiky .....	22
5 ZÁVĚR.....	24
LITERATURA .....	25
PUBLIKACE DOKTORANDA .....	27
CURRICULUM VITAE.....	28
ABSTRAKT .....	29



# 1 ÚVOD

Disertační práce řeší problematiku degradace parametrů zbytkového proudu MIS struktury tantalových kondenzátorů v důsledku difuze iontů. Tantalový kondenzátor typu Ta – Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – MnO<sub>2</sub> svým složením představuje strukturu MIS, kde tantalová anoda má kovovou vodivost a burel – MnO<sub>2</sub> je polovodič. Izolační vrstva je tvořena amorfním pentoxidem tantalu Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Toto je pokračování studia degradace parametrů zbytkového proudu, kterému jsem se začal věnovat v rámci své bakalářské a diplomové práce. Cílem této práce je sledovat degradaci izolační vrstvy a změny parametrů zbytkového proudu tantalových kondenzátorů po delších časových intervalech.

Experimenty budou provedeny na stejných vzorcích tantalových kondenzátorů jako v bakalářské a diplomové práci, tedy v roce 2010 a 2013). V průběhu té doby byly vzorky skladovány v laboratoři při pokojové teplotě a došlo u nich k výrazné změně časových a volt-ampérových charakteristik. Tuto výraznou změnu parametrů zbytkového proudu jsem též pozoroval na nových vzorcích tantalových kondenzátorů dlouhodobě žíhaných na teplotě 155°C. Aby v průběhu těchto nových experimentů nedocházelo k výrazné změně zbytkového proudu, budu provádět všechna měření v teplotní rozsahu  $T = 25^\circ\text{C}$  až  $125^\circ\text{C}$ .

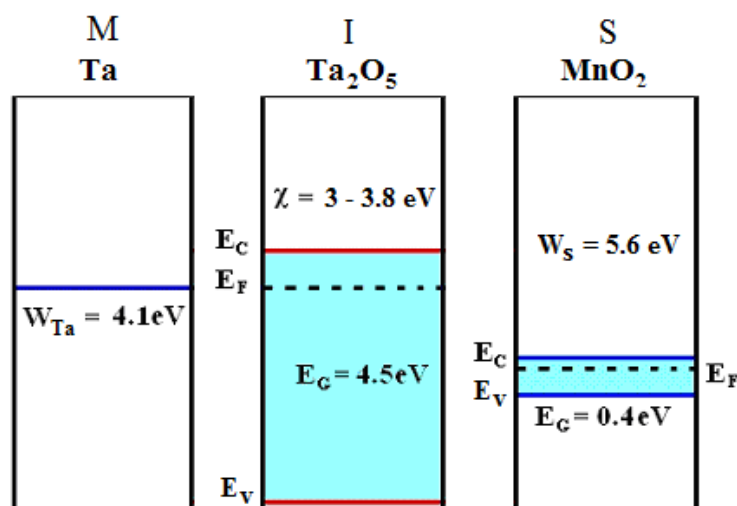
## 2 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU

### 2.1 MIS STRUKTURA

Cílem této práce je studium degradace MIS struktury v důsledku difuze iontů. Tantalový kondenzátor typu Ta – Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – MnO<sub>2</sub> svým složením představuje strukturu MIS, kde tantalová anoda má kovovou vodivost a burel – MnO<sub>2</sub> je polovodič. Izolační vrstva je tvořena amorfním pentoxidem tantalu Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [ 1 ] a [ 2 ].

Na obr. 1 je znázorněna struktura MIS před vyrovnáním Fermiho hladin v jednotlivých materiálech a tedy před nastolením termodynamické rovnováhy, kde kovová elektroda Ta je značena jako M, isolant Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> je značen jako I a polovodič je značen jako S.

Významnými parametry materiálů jsou výstupní práce elektronů z tantalu a burelu a elektronová afinita Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Hodnota elektronové afinity musí být menší než výstupní práce z materiálu elektrod, aby se na rozhraních vytvořily potenciálové bariéry [ 19 ]. Hodnota elektronové afinity Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, závisí na technologii přípravy izolační vrstvy, a její hodnota je  $\chi = 3,2$  až  $3,9$  eV pro amorfní Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a cca  $1,2$  eV pro polykrystalický Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [ 4 ].



Obr. 1: Model struktury MIS pro tantalový kondenzátor, kde  $W_{Ta}$  je výstupní práce z  $Ta$ ,  $\chi$  je elektronová afinita izolační vrstvy  $Ta_2O_5$ ,  $E_G$  je energie zakázaného pásu izolantu ( $Ta_2O_5$ ), respektive polovodiče (burelu),  $W_{MnO_2}$  je výstupní práce elektronů z burelu.

Výstupní práce elektronů z katody, která je tvořena burelem, je mnohem větší, než je výstupní práce elektronů z anody, která je tvořena tantalem. Na rozhraních katoda–izolant a izolant–anoda, vznikají potenciálové bariéry různé výšky. Energie potenciálové bariéry mezi burelem a  $Ta_2O_5$  je přibližně  $E_a = 1,7$  eV až  $2,2$  eV a mezi tantalovou elektrodou a izolační vrstvou  $Ta_2O_5$  asi  $E_a = 0,2$  až  $0,9$  eV.

Potenciálová bariéra vytvořená na rozhraní izolant–katoda zabraňuje přechodu elektronů z katody na anodu a ovlivňuje velikost zbytkového proudu kondenzátoru. Protože je potenciálová bariéra na rozhraní anoda–izolant výrazně nižší než potenciálová bariéra na rozhraní izolant–katoda, lze tantalový kondenzátor používat pouze v jednom zapojení polarity a to při kladném napětí na anodě. Toto zapojení se označuje „normální mod“.

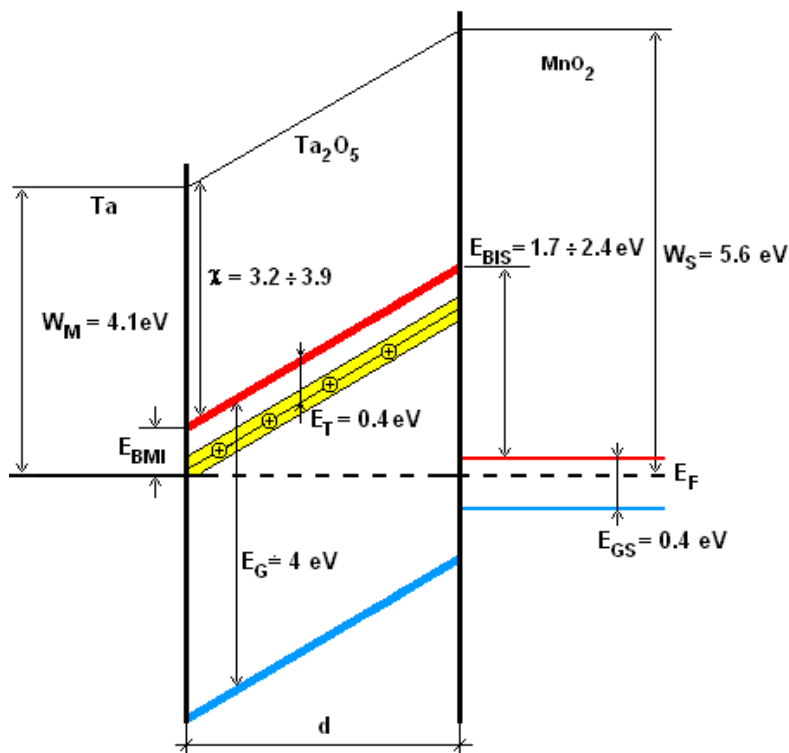
### 2.1.1 Technologie přípravy tantalového kondenzátoru

Základem tantalového kondenzátoru je anoda, která vzniká sintrací tantalového prachu. Izolační vrstva je tvořena pentoxidem tantalu ( $Ta_2O_5$ ). Katoda je tvořena kyslíčnickem manganicitým  $MnO_2$  nebo vodivým polymerem (CP).

Výroba tantalového kondenzátoru se skládá z řady procesů. Nejdůležitější část výroby tantalového kondenzátoru je výroba dielektrika, která se provádí z velmi čistého prášku tantalového kovu. Typická velikost zrn tohoto tantalového prachu je nyní již od jednotek  $\mu m$  a tato velikost hraje velkou roli v použití kondenzátoru..

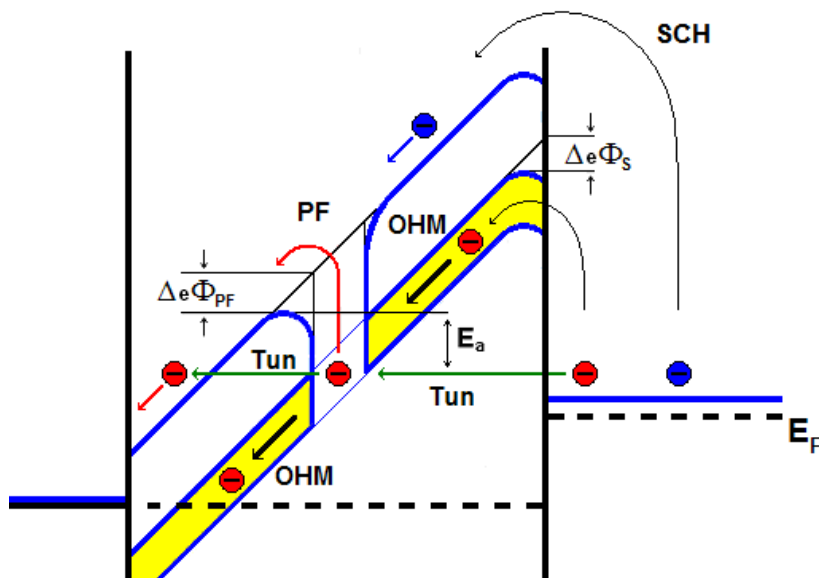
### 2.1.2 Model struktury MIS pro tantalový kondenzátor

Struktura MIS s nízkou koncentrací donorů v izolační vrstvě tantalového kondenzátoru v termodynamické rovnováze je na obr. 2.



Obr. 2: MIS model tantalového kondenzátoru s burelovou katodou [ 3 ].

Další model, představující kondenzátor jako MIS strukturu, předpokládá, že vodivost je způsobena transportem elektronů v příměsném a vodivostním pásu izolační vrstvy.



Obr. 3: Složky zbytkového proudu – ohmická, Poole–Frenkelova, tunelová a Schottkyho

Příměsný pás vzniká v izolační vrstvě v důsledku vysoké koncentrace vakancí po kyslíku. Tyto vakance vznikají v průběhu procesu anodické oxidace, mají donorový charakter a jejich koncentrace je  $10^{18}$  až  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [ 3 ], [ 4 ], [ 21 ]. V zakázaném pásu izolantu vytváří vodivostní pás, který je asi 0,8 eV pod vodivostním pásem izolantu,

a tento pás se významně podílí na vedení zbytkového proudu [ 4 ] a [ 6 ]. Celkový zbytkový proud v normálním modu (tj. při kladném napětí na anodě) má tři základní složky: ohmickou, Poole–Frenkelovou a tunelovou.

## 2.2 MECHANISMY TRANSPORTU ELEKTRICKÉHO NÁBOJE

### 2.2.1 Ohmické vedení proudu

Ohmická složka proudu je tvořena elektrony, které se přemísťují v příměsném pásu přeskokovým mechanismem („hopping“) mezi jednotlivými vakancemi po kyslíku, a dále vedením elektronů ve vodivostním pásu izolantu.

Tato složka zbytkového proudu je dominantní při nízkých hodnotách elektrického pole, je teplotně závislá a je charakterizována odporem příměsného pásu – ohmickou vodivostí:

$$I_{\Omega} = G_{\Omega}U \quad (1)$$

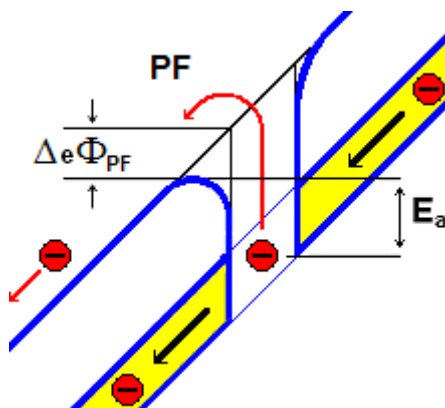
kde  $G_{\Omega}$  je ohmická vodivost, kterou lze pro nízkou intenzitu elektrického pole definovat vztahem:

$$G_{\Omega} = Aen\mu/d \quad (2)$$

kde  $A$  je plocha kondenzátoru,  $e$  je elementární náboj,  $n$  je koncentrace nosičů náboje,  $\mu$  je pohyblivost nosičů náboje a  $d$  je tloušťka izolantu.

### 2.2.2 Poole–Frenkelova složka zbytkového proudu

Elektrony ve vodivostním pásu katody přecházejí v důsledku tepelné excitace do příměsného pásu izolantu, kde mohou tímto pásem postupně téct do anody ohmickou vodivostí. Pokud získají dostatečnou energii, mohou být znovu prostřednictvím termoemise a v dostatečně silném elektrickém poli excitovány tentokrát do vodivostního pásu izolantu, ve kterém přejdou k anodě [ 7 ].



Obr. 4: Emise elektronů z příměsného pásu izolantu do vodivostního pásu přes asymetricky sníženou potenciálovou bariéru o hodnotu  $\Delta e \Phi_{PF}$ .

Transport elektronů prostřednictvím Poole–Frenkelova jevu je popsán rovnicí:

$$I_{PF} = G_{PF}U \exp(\beta_{PF} \sqrt{U}) \quad (3)$$



kde  $G_{PF}$  je vodivost Poole–Frenkelova jevu,  $\beta_{PF}$  je Poole–Frenkelův součinitel, který závisí na relativní permitivitě izolantu a tloušťce izolační vrstvy a je dán vztahem:

$$\beta_{PF} = \frac{\sqrt{e^3 / \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r d}}{kT} \quad (4)$$

kde  $e$  je elementární náboj,  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua,  $\varepsilon_r$  je relativní permitivita izolantu,  $d$  je tloušťka izolační vrstvy a  $kT$  je tepelná energie [ 9 ].

Bariéra pro přechod elektronů z příměšného pásu do vodivostního klesá s rostoucí intenzitou elektrického pole podle vztahu.

$$-\Delta e \Phi_{PF} = \frac{e}{kT} \sqrt{\frac{eE}{\pi \varepsilon}} \quad (5)$$

kde  $\Delta e \Phi_{PF}$  je snížení potenciálové bariéry v důsledku Poole–Frenkelova jevu,  $e$  je náboj elektronu,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $E$  je intenzita elektrického pole v izolantu a  $\varepsilon$  je permitivita izolantu.

### 2.2.3 Tunelová složka zbytkového proudu

Tunelování elektronů je kvantový jev známý z kvantové mechaniky, při němž elektron porušuje principy klasické fyziky tím, že prochází potenciálovou bariérou, která je vyšší než jeho energie [ 9 ], [ 15 ], [ 18 ] a [ 16 ].

Tunelová složka proudu je dominantní při napětích na vzorku větších, než je jmenovitě. Výška potenciálové mezi burelem a izolantem  $E_{BIS}$  zůstává stejná.

Tunelový proud je popsán rovnicí [ 18 ]:

$$I_T = I_{T0} U^a \exp(-U_T / U) \quad (6)$$

kde  $I_{T0}$  je součinitel tunelového proudu závisící na tvaru bariéry a  $U_T$  je charakteristická hodnota tunelového napětí. Exponent  $a$ , který zahrnuje vliv intenzity elektrického pole na tunelový proud, se pohybuje v rozsahu 0 až 2. Tunelování je v prvním přiblížení teplotně nezávislý proces, proto i tunelová složka proudu je teplotně nezávislá.

## 2.3 MECHANISMY DEGRADACE IZOLAČNÍ VRSTVY

Při zvýšené teplotě dochází u tantalových kondenzátorů k růstu zbytkového proudu při konstantním napětí vyvolávajícím intenzitu elektrického pole větší než 1 MV/cm [ 4 ], [ 5 ], [ 8 ], [ 11 ]. Zbytkový proud při přiložení konstantního napětí a při zvýšené teplotě roste s časem, protože klesá výška bariéry na rozhraní izolant–katoda. K tomuto procesu dochází v důsledku pohybu kladných iontů v silném elektrickém poli, které se hromadí v blízkosti rozhraní izolant–katoda. Tam vytváří oblast kladného náboje, což vede ke snížení potenciální bariéry na tomto rozhraní. Zvyšování zbytkového proudu se pozoruje v průběhu životnostních testů a zpočátku byl přisuzován vzniku krystalů v amorfni izolační vrstvě [ 10 ], [ 12 ], [ 13 ], [ 14 ]. a [ 19 ]. Zvýšení zbytkového proudu a možnost jeho snížení při žhání vzorků bez

vnějšího elektrického pole lze však vysvětlit vratným procesem, kterým je v tomto případě difuze iontů.

### 2.3.1 Degradace proudu v důsledku difuze iontů

Analýza závislost zbytkového proudu souboru tantalových kondenzátorů v procesu stárnutí při zvýšené teplotě a vysoké intenzitě elektrického pole vede k závěru, že kromě kladných iontů ovlivňují závislost zbytkového proudu také záporné ionty.

### 2.3.2 Zbytkový proud v procesu žihání

Zbytkový proud v procesu žihání při teplotě nad 100 °C a intenzitě elektrického pole  $|E| > 1 \text{ MV / cm}$ , roste zpočátku lineárně se směrnici 1 nA/s po dobu asi 10 h. v tomto časovém intervalu se kladné ionty (vakance po kyslíku, případně kladné ionty dalších příměsí) pohybují směrem ke katodě, kde vytváří gradient koncentrace, který zabraňuje dalšímu pohybu iontů, takže směrnice závislosti zbytkového proudu na čase postupně klesá. Závislost zbytkového proudu na čase lze vyjádřit modifikovanou exponenciální rovnicí:

$$I = I_0 + I_1(1 - \exp(-(t/\tau)^n)) \quad (7)$$

kde  $I_0$  je hodnota zbytkového proudu před zahájením žihání,  $I_1$  je hodnota složky zbytkového proudu ovlivněného teplotními procesy v průběhu žihání,  $\tau$  je časová konstanta změny zbytkového proudu a  $n$  je součinitel modifikovanou exponenciální závislosti  $I-t$  charakteristiky.

V průběhu žihání dochází k migraci iontů, konkrétně o drift/difuzi kladných iontů v elektrickém poli směrem ke katodě. Součinitel exponenciální závislosti  $n$  ze vztahu (13) se v této fázi blíží 1. Během žihání se postupně snižuje až na hodnotu  $n = 0,5$ , kdy drift iontů směrem ke katodě je úplně vyrovnán difuzí iontů od katody v důsledku gradientu koncentrace [ 20 ].

## 3 MĚŘENÉ VZORKY A MĚŘÍCÍ APARATURA:

### 3.1 MĚŘENÉ VZORKY

Tantalové kondenzátory jsem koupil jako běžně prodejné SMD kondenzátory od tří různých výrobců, s pouzdem typu D (7,3 x 4,3 x 2,9 mm), MnO<sub>2</sub> katodou a rozsahem pracovních teplot od -55 do +125 °C. Tloušťka izolační vrstvy byla určena za předpokladu, že formovací napětí  $U_f$  je trojnásobkem nominálního napětí  $U_R = 35 \text{ V}$  a součinitel anodické oxidace  $a = 1,8 \text{ nm}/U_f$ , takže budu předpokládat, že tloušťka izolační vrstvy je  $d = 190 \text{ nm}$ . Vzorky jsem označil jako:

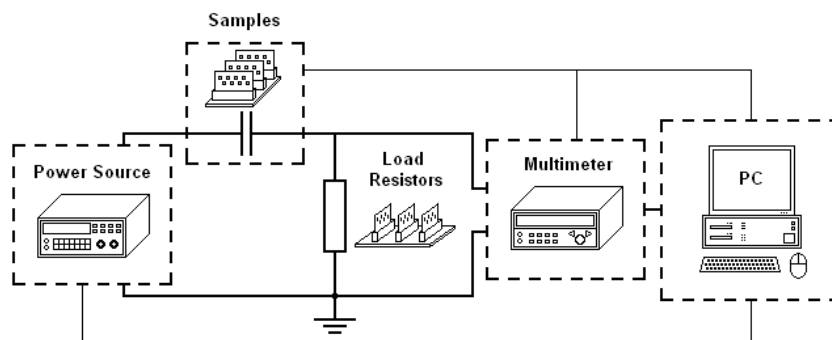
**Ta-A** – typ D 15  $\mu\text{F}/35 \text{ V}$

**Ta-B** – typ D 15  $\mu\text{F}/35 \text{ V}$

**Ta-C** – typ D 33  $\mu\text{F}/35 \text{ V}$

## 3.2 MĚŘICÍ APARATURA

Pro měření jsem použil měřicí aparaturu, kterou jsem sestavil již dříve během zpracování své diplomové práce [ 3 ]. Jedná se o aparaturu na měření časových a VA charakteristik při zvýšené teplotě. Skládá se z pece (ECOCELL firmy BMT Medical Technology), počítače, multimetru, elektrického zdroje a měřicího přípravku, zajišťujícího propojení vzorků a zatěžovacích odporů s ostatními částmi aparatury. Schéma aparatury viz. obr. 5.



Obr. 5: Schéma měřicí aparatury.

Měřené vzorky jsou umístěny v peci, která je schopna dlouhodobě udržovat teplotu do 300 °C. Napětí na vzorcích je snímáno multimetrem Agilent 34970A se třemi měřicími kartami, z nichž každá má 20 vstupních kanálů. Aparatura je napájena digitálně řízeným zdrojem stejnosměrného napětí typu Agilent 6614C. Pec, multimetr a zdroj jsou vzájemně propojeny přes GPIB/USB rozhraní Agilent 82357A, které zajišťuje nastavení a snímání pracovní teploty v peci, řízení napětí na zdroji a přenos naměřených dat z multimetru do PC. Měřicí program na počítači vynáší z naměřených hodnot dva druhy charakteristik: časové a volt – ampérové.

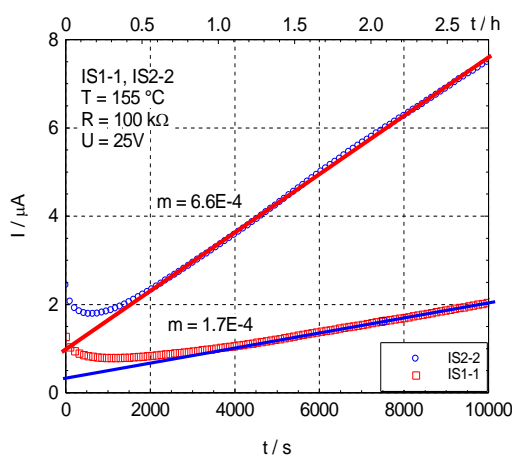
## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Analýze degradace izolační vrstvy tantalových kondenzátorů, jsem se začal věnovat v rámci své diplomové práce v roce 2013. Cílem této práce bylo sledovat degradaci izolační vrstvy a změny parametrů tantalových kondenzátorů po delších časových intervalech.

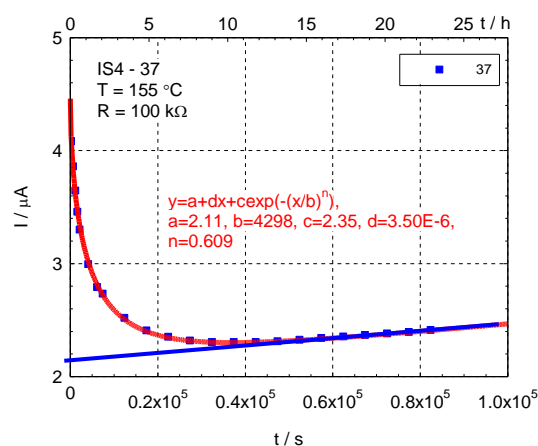
Měření, které budu uvádět nyní v této práci, byly provedeny na stejných vzorcích tantalových kondenzátorů, po cca pěti letech (tedy v roce 2018 až 2019). V průběhu té doby byly vzorky skladovány v laboratoři při pokojové teplotě a došlo u nich k výrazné změně volt-ampérových i časových charakteristik. Pro přehlednost, aby bylo možné odlišit původní měření od nových, budu nová měření označovat prefixem TaA, TaB a TaC.

Způsob měření i zpracování nových, v řadě druhých, VA a časových charakteristik, probíhalo obdobně jako původní měření v roce 2013. Dále budu uvádět, jak nová měření z let 2018-2019, tak porovnání některých charakteristik z roku 2013.

Významnou změnu charakteristik jsem pozoroval na tantalových kondenzátorech již dříve, když jsem zpracovával měření k publikaci Temperature Dependence of Leakage Current Degradation of Tantalum Capacitors at High Electric Field [ 17 ].



Obr. 6: Časová závislost zbytkového proudu vzorků IS1-1 a IS2-2 na teplotě  $T = 155\text{ °C}$  a napětí  $U = 25\text{ V}$ .



Obr. 7: Časová závislost zbytkového proudu vzorků IS4-37 na teplotě  $T = 155\text{ °C}$  a napětí  $U = 25\text{ V}$ .

Na obr. 6 a obr. 7 časové závislosti zbytkového proudu vzorků IS1-1, IS2-2 a IS4-37 po dlouhodobém žíhání měřené na teplotě  $T = 155\text{ °C}$  a napětí  $U = 25\text{ V}$ .

Tyto experimenty byly provedeny taktéž na tantalových kondenzátorech s katodou  $\text{MnO}_2$  a na naměřených časových závislostech bylo taktéž možné pozorovat na počátku nejprve rychlé snižování hodnoty zbytkového proudu po dobu cca 500 s – 1500 s a poté její pomalejší a pozvolnější nárůst.

V experimentální části své práce se budu věnovat popisu těchto dvou jevů, u kterých se pokusím vysvětlit, že jsou způsobeny difuzí iontů ve struktuře MIS tantalového kondenzátoru.

#### 4.1 ČASOVÉ CHARAKTERISTIKY ZBYTKOVÉHO PROUDU V PRŮBĚHU STÁRNUTÍ

Průběh časové charakteristiky zbytkového proudu je možné rozdělit do dvou fází, které korespondují s dvěma různými mechanismy migrace iontů a které v kondenzátoru během měření probíhají.

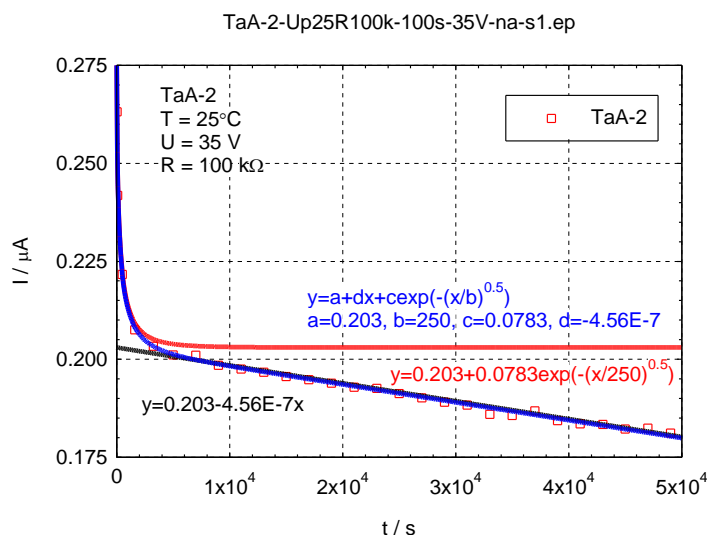
První mechanismus způsobuje pokles zbytkového proudu v počáteční fázi měření časové charakteristiky a je pravděpodobně způsoben migrací záporných iontů z katody do izolantu.

Druhý mechanismus způsobuje při teplotě nad  $90\text{ °C}$  pomalé zvyšování zbytkového proudu v průběhu celého měření a je způsoben migrací kladných iontů (vakancí po kyslíku) v izolantu směrem ke katodě. To zvyšuje intenzitu elektrického pole na rozhraní izolantu a katody a tím dochází k poklesu bariéry na rozhraní  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  izolační vrstva-katoda a tím ke zvyšování zbytkového proudu.

V rámci následujících experimentů se pokusím určit, jak tyto dva mechanismy závisí na čase, teplotě a přiloženém napětí. Uvedu výsledky měření, které jsem provedl na třech různých souborech tantalových kondenzátorů.

#### 4.1.1 Soubor TaA

Uvedu nejdříve výsledek experimentálního sledování časové závislosti zbytkového proudu vzorku TaA-2 v rozsahu  $<0; 5 \times 10^4 \text{ s}>$  (cca 14 h) při teplotě  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Obr. 8: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaA-2 při teplotě  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  a napětí  $U = 35 \text{ V}$ .

Z naměřené závislosti na obr. 8 vyplývá, že zpočátku v rozsahu asi  $<0; 5000 \text{ s}>$  se projevuje dominantně pokles proudu v důsledku migrace záporných iontů v tantalu směrem k anodě, což vede v tomto časovém rozsahu k výraznému zvýšení potenciální bariéry. Dále se v časovém rozsahu  $<5000; 5 \times 10^4 \text{ s}>$  projevuje druhý mechanismus ovlivňující hodnotu zbytkového proudu (v tomto případě další pokles této hodnoty), který si vysvětlují jako pomalé snižování koncentrace oxidových vakancí v izolantu.

Časovou závislost zbytkového proudu na obr. 8 lze tedy rozložit na dvě složky:

1. Exponenciální pokles zbytkového proudu podle vztahu:

$$I_A = I_0 + I_1 \exp(-t/\tau)^{0.5} \quad (8)$$

2. Změnu hodnoty zbytkového proudu, kterou lze v měřeném časovém rozsahu aproximovat lineární závislostí:

$$I_B = I_0 + St \quad (9)$$

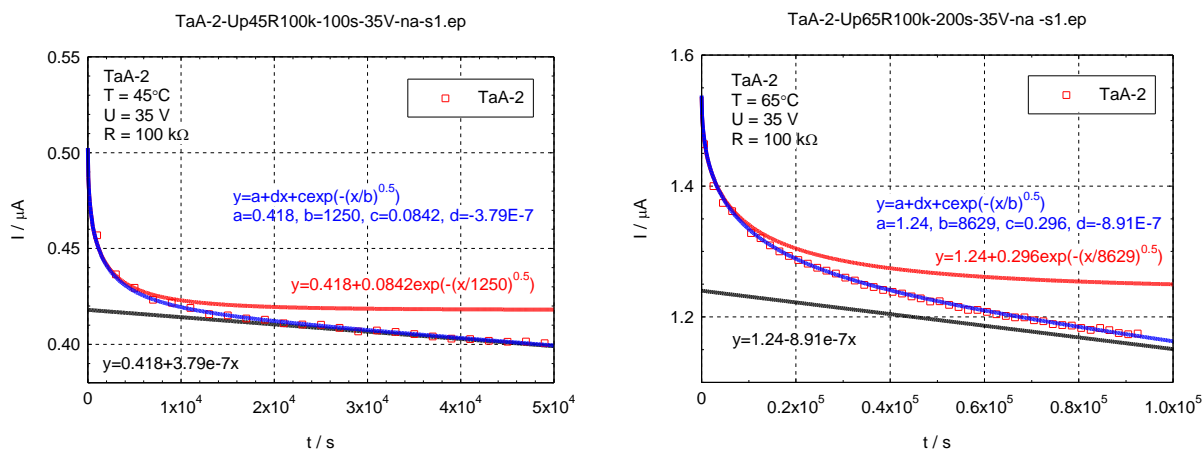
kde  $I_0$  a  $I_1$  jsou parametry zbytkového proudu,  $\tau$  je časová konstanta a  $S$  je směrnice časové závislosti zbytkového proudu.

První složka časové závislosti charakterizovaná rovnicí (8) je způsobena migrací záporných iontů pravděpodobně z katody do izolantu. Tyto ionty budou dále označovány jako „rychlé ionty“, které způsobují snížení zbytkového proudu vlivem zaplnění

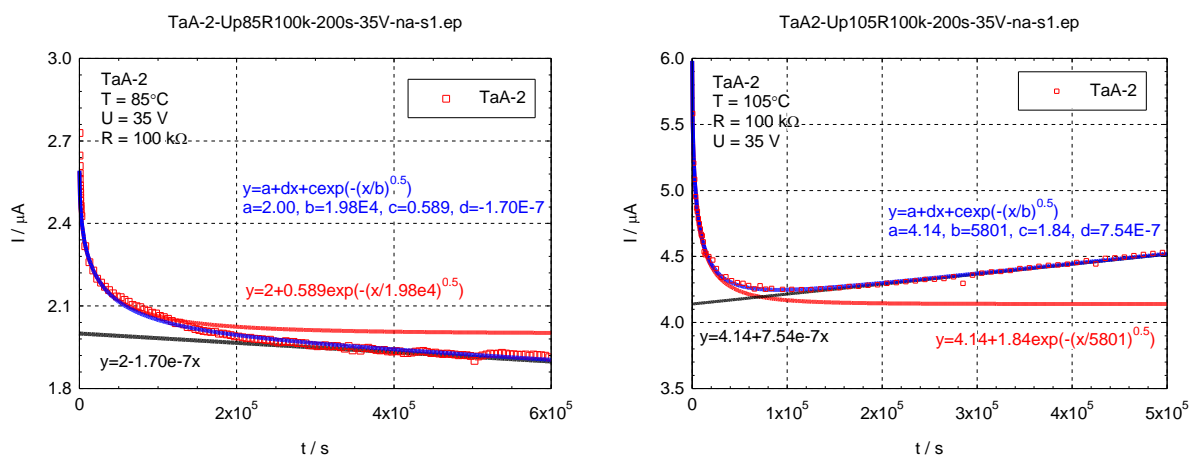
oblasti kladného prostorového náboje na rozhraní izolant/katoda, což vede ke zvýšení potenciálové bariéry a tedy snížení zbytkového proudu.

Druhá složka časové závislosti charakterizovaná rovnicí ( 9 ) je způsobena snižováním koncentrace oxidových vakancí v izolantu migrace záporných iontů.

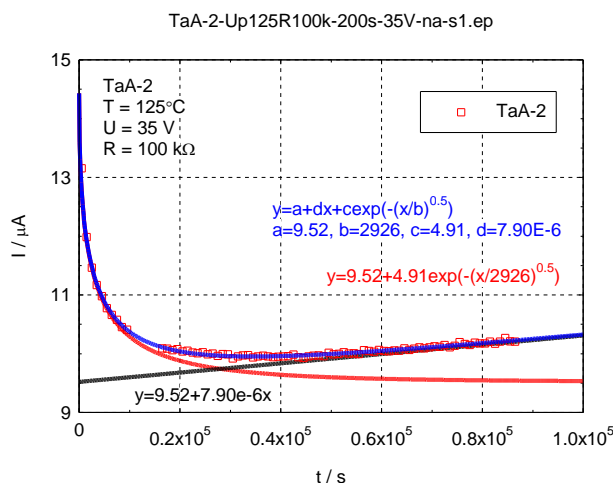
Dále uvedu časové charakteristiky zbytkového proudu při teplotě  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Obr. 9: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro teploty  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  na napětí  $U = 35\text{ V}$ .



Obr. 10: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro teploty  $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$  na napětí  $U = 35\text{ V}$ .



Obr. 11: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro teplotu  $T = 125\text{ °C}$  na napětí  $U = 35\text{ V}$ .

V následující tabulce jsou hodnoty parametrů zbytkového proudu na napětí  $U = 35\text{ V}$  pro vzorek TaA-2 pro teploty  $T = 25\text{ °C}$  až  $125\text{ °C}$ .

V rozahu teplot  $T = 85\text{ °C}$  až  $T = 105\text{ °C}$  dochází ke změně znaménka parametru  $S$ . V tomto rozsahu teplot začíná docházet k transportu kladných iontů (vakancí po kyslíku), takže zbytkový proud roste s rostoucí dobou žhání.

Závislost zbytkového proudu na teplotě lze vyjádřit pomocí Arrheniovy aproximace:

$$I = I_0 \exp(E_a/kT) \quad (10)$$

kde  $E_a$  je aktivační energie.

Logaritmickou úpravou této rovnice pak dostaneme vyjádření, kde pro výpočet aktivační energie platí vztah:

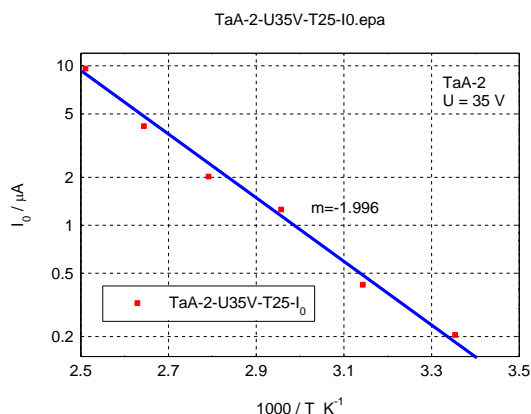
$$E_a = -m \cdot 0.21\text{eV} \quad (11)$$

kde  $m$  je směrnice v souřadnicích  $\log(I)$  vs.  $1000/T$ .

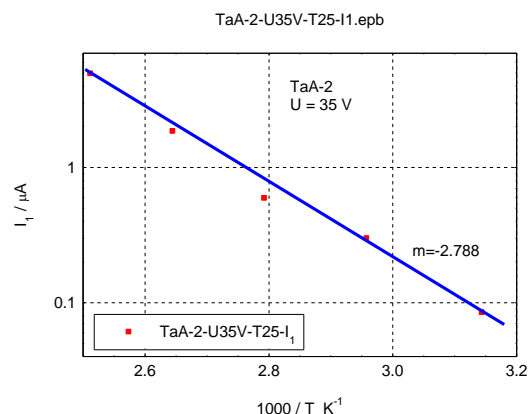
Tab. 1: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na napětí  $U = 35\text{ V}$ .

Teplota / °C	$I_0 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	$I_l / \mu\text{A}$	$\tau / \text{s}$
25	0,203	$-4,56 \times 10^{-7}$	$7,83 \times 10^{-2}$	250
45	0,418	$-3,79 \times 10^{-7}$	$8,42 \times 10^{-2}$	1250
65	1,24	$-8,91 \times 10^{-7}$	0,296	8629
85	2,00	$-1,70 \times 10^{-7}$	0,589	$1,98 \times 10^4$
105	4,14	$7,54 \times 10^{-7}$	1,84	5801
125	9,52	$7,90 \times 10^{-6}$	4,91	2926

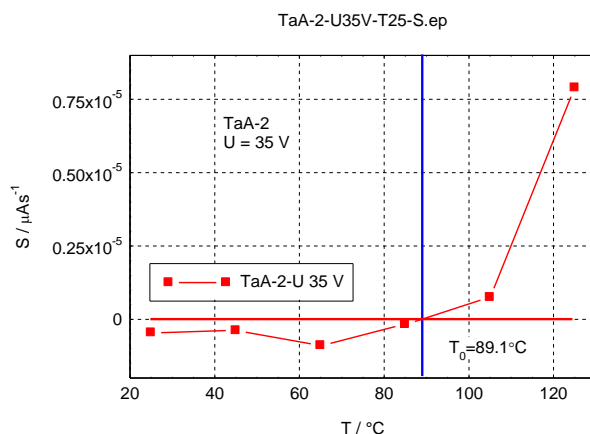
Závislost parametrů  $I_0$ ,  $I_1$  a  $S$  na teplotě je vynesena na následujících obrázcích. Aby bylo možné určit aktivační energie parametrů zbytkového  $I_0$  a  $I_1$  jsou tyto teplotní závislosti vyneseny ve formě  $\log(I)$  vs.  $1000/T$ .



Obr. 12: Teplotní charakteristika parametru  $I_0$  zbytkového proudu vzorku TaA-2 na  $U = 35$  V.



Obr. 13: Teplotní charakteristika parametru  $I_1$  zbytkového proudu vzorku TaA-2 na  $U = 35$  V.



Obr. 14: Teplotní charakteristika parametru  $S$  zbytkového proudu vzorku TaA-2 na napětí  $U = 35$  V

K pohybu iontů v izolantu dochází teprve při teplotě nad  $T_0 = 89$  °C při přiloženém napětí  $U = 35$  V. Parametry těchto kondenzátorů nedegradují při teplotách nižších než  $T = 89$  °C a napětí  $U = 35$  V. Při snížení napětí na vzorku se zvyšuje teplota, při které nedochází k degradaci parametrů kondenzátoru.

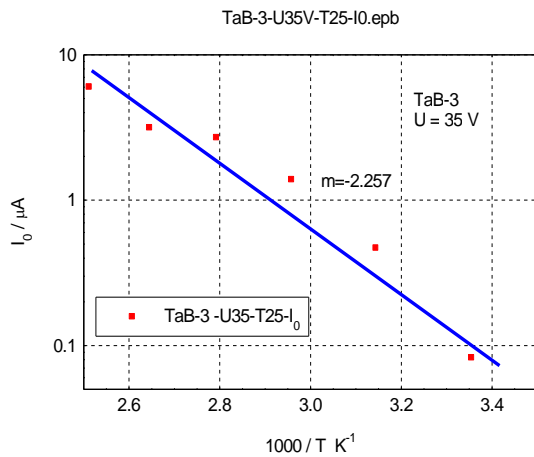
Aktivační energie parametrů zbytkového proudu  $I_0$  u vzorku TaA-2 je  $E_a = 0,42$  eV. Aktivační energie parametru  $I_1$  je  $E_a = 0,59$  eV. Obě tyto aktivační energie odpovídají v pásovém diagramu MIS struktury úrovni přibližně mezi příměsným a vodivostním pásem.

#### 4.1.2 Soubor TaB

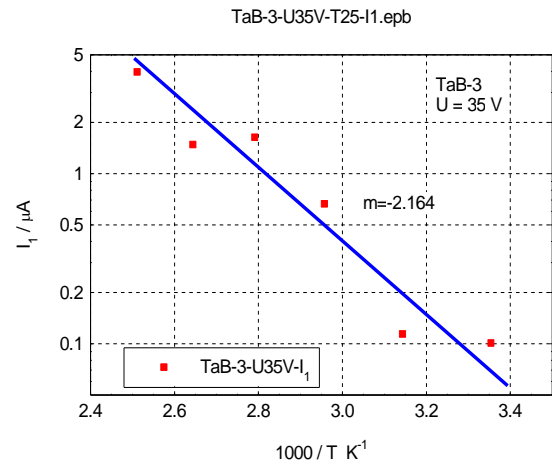
Obdobným způsobem byla provedena analýza časových a teplotních závislostí zbytkového proudu souboru TaB. V dalším uvedu pouze vyhodnocení tohoto měření pomocí parametrů  $I_0$ ,  $I_1$  a  $S$ .



Teplotní charakteristika parametru  $I_0$  je na obr. 15 charakteristika pro parametr  $I_1$  je na obr. 16.



Obr. 15: Teplotní charakteristika parametru  $I_0$  zbytkového proudu vzorku TaB-3 na  $U = 35$  V



Obr. 16: Teplotní charakteristika parametru  $I_1$  zbytkového proudu vzorku TaB-3 na  $U = 35$  V.

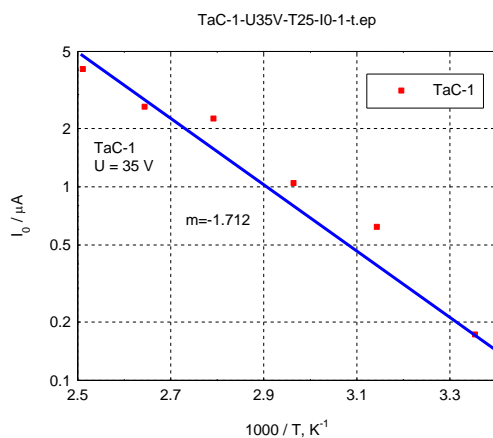
Aktivační energie parametru  $I_0$  je  $E_a = 0,47$  eV a parametru  $I_1$  je  $E_a = 0,45$  eV.

K pohybu iontů v izolantu dochází u vzorku TaB-3 teprve při teplotě nad  $T_0 = 78,7$  °C při přiloženém napětí  $U = 35$  V, tj. přibližně na teplotě o 10 °C nižší než u vzorku TaA-2.

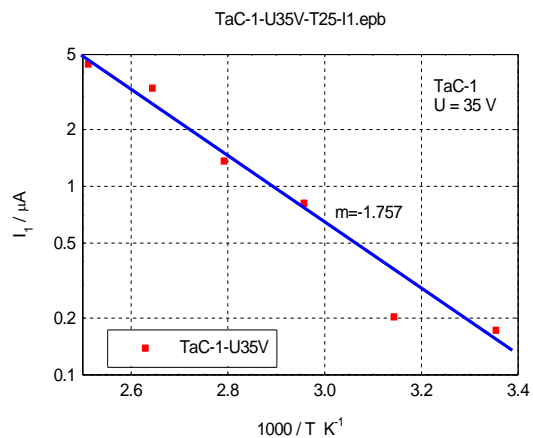
Hodnota aktivační energie těchto parametrů je přibližně stejná jako u souboru TaA-2 a taktéž odpovídají v pásovém diagramu MIS struktury úrovni přibližně mezi příměsným a vodivostním pásem.

### 4.1.3 Soubor TaC

Pro posouzení parametrů kondenzátorů od výrobce C jsem provedl obdobná měření jako v předchozích dvou případech. Závislost parametrů  $I_0$ ,  $I_1$  a  $S$  na teplotě je vynesena na obr. 17 a obr. 18.



Obr. 17: Teplotní charakteristika parametru  $I_0$  zbytkového proudu vzorku TaC-1 na  $U = 35$  V.



Obr. 18: Teplotní charakteristika parametru  $I_1$  zbytkového proudu vzorku TaC-1 na  $U = 35$  V.

K pohybu iontů v izolantu dochází u vzorku TaC-1 až na teplotě nad  $T_0 = 87 \text{ °C}$  při přiloženém napětí  $U = 35 \text{ V}$ , tj. přibližně stejná teplota jako u vzorku TaA-2.

Aktivační energie parametrů zbytkového proudu  $I_0$  u vzorku TaC-1 je  $E_a = 0,34 \text{ eV}$ . Aktivační energie parametru  $I_1$  je  $E_a = 0,36 \text{ eV}$ . Hodnoty aktivačních energií těchto parametrů jsou nižší než vzorku TaA-2.

#### 4.1.4 Diskuze naměřených výsledků

Zbytkový proud závisí na potenciální bariéře mezi izolační vrstvou a katodou a jeho hodnota klesá s rostoucí potenciální bariérou. V izolační vrstvě jsou zřejmě dva typy iontů, z nichž vakance po kyslíku migrují s menší rychlostí než druhý typ iontů, který budu označovat „rychlé ionty“. Zřejmě se jedná o ionty, které difundují do izolační vrstvy z anody a nebo katody.

### 4.2 ZÁVISLOST ZBYTKOVÉHO PROUDU NA INTENZITĚ ELEKTRICKÉHO POLE

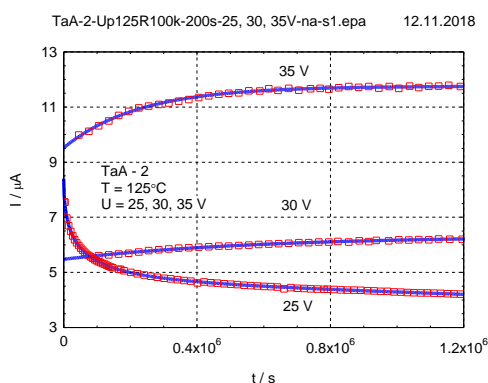
Degradace parametrů MIS struktury kondenzátorů závisí nejen na teplotě, ale i na hodnotě přiloženého napětí (tedy na intenzitě elektrického pole). Na následující obrázku je časová závislost zbytkového proudu pro napětí  $U = 25 \text{ V}$ ,  $30 \text{ V}$  a  $35 \text{ V}$ . Tomu odpovídá intenzita elektrického pole  $E = 131$  až  $184 \text{ MV/m}$ . Při tloušťce izolační vrstvy  $d = 190 \text{ nm}$ .

#### 4.2.1 Soubor TaA

U tohoto souboru jsem analyzoval vzorek TaA-2, který má hodnotu zbytkového proudu přibližně stejnou, jako vzorky TaB-3 a TaC-1

##### Vzorek TaA-2

Na obr. 19 uvádím časový průběh zbytkového proudu pro tři hodnoty napětí na teplotě  $T = 125 \text{ °C}$ .



Obr. 19: Časová závislost zbytkového proudu pro napětí  $U = 25, 30$  a  $35 \text{ V}$  na teplotě  $T = 125 \text{ °C}$ .

Tab. 2: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $U = 25, 30$  a  $35\text{ V}$ .

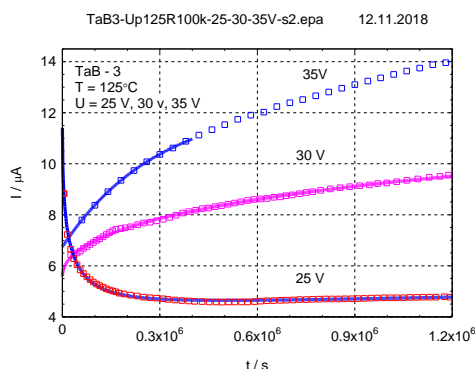
Napětí/V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	$\tau / \text{s}$
35	9,52	2,23	-	$2,27 \times 10^5$
30	5,48	0,847	-	$5,82 \times 10^5$
25	4,63	3,76	$-3,73 \times 10^{-7}$	$4,32 \times 10^4$

### Diskuze: Vzorek TaA-2

Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí  $U = 25\text{ V}$  na teplotě  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  je v celém časovém intervalu klesající funkcí se směrnici  $S = -3,73 \times 10^{-7}\text{ }\mu\text{As}^{-1}$ . Intenzita elektrického pole  $E = 131\text{ MV/m}$  nemá dostatečnou hodnotu k tomu, aby došlo k přemístění kladného iontu, v tomto případě k pohybu oxidové vakance ve směru od anody ke katodě. V celém časovém intervalu 333 hodin zbytkový proud klesá, takže nedochází k degradaci zbytkového proudu, ale naopak k jeho snížení asi o  $0,5\text{ }\mu\text{A}$ . Tento pokles zbytkového proudu asi souvisí se snižováním koncentrace oxidových vakancí v izolační vrstvě  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . V tomto případě tedy nedochází k degradaci parametrů zbytkového proudu a v reálné aplikaci by tento kondenzátor měl mít při dlouhodobém použití stabilní parametry zbytkového proudu.

### 4.2.2 Soubor TaB

Na následujícím obrázku uvádím závislost zbytkového proudu na čase pro napětí 35, 30 a 25 V na teplotě  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Obr. 20: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí  $U = 25, 30$  a  $35\text{ V}$  na teplotě  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Tab. 3: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  a napětí  $U = 25\text{ V}$ .

$U / \text{V}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	$\tau / \text{s}$
25	4,47	6,94	$2,55 \times 10^{-7}$	20900

Tab. 4: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  a napětí  $U = 30$  a  $35\text{ V}$ .

$U / \text{V}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$\tau / \text{s}$
30	5,6	8,66	$3,32 \times 10^6$
35	5,71	22,8	$5,81 \times 10^6$

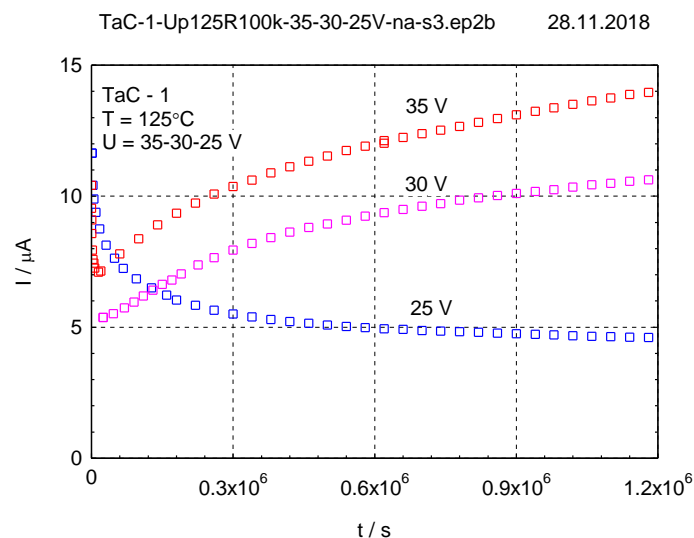
### Diskuze: Vzorek TaB-3

U vzorku TaB-3 na napětí  $U = 25\text{ V}$  zbytkový proud klesl na  $I_0 = 4,47\ \mu\text{A}$  a po celou dobu měření mírně roste se směrnicí  $S = 2,55 \times 10^{-7}\ \mu\text{As}^{-1}$ , takže v časovém intervalu 333 hodin vzroste asi o  $0,3\ \mu\text{A}$ . Zatímco u vzorku TaA-2 docházelo při tomto napětí k mírnému poklesu zbytkového proudu, je technologie tohoto souboru z hlediska degradace parametrů zbytkového proudu odlišná. Elektrické pole o intenzitě  $E = 131\ \text{MV/m}$  již má dostatečnou hodnotu k tomu, aby došlo k přemístění kladného iontu, v tomto případě k pohybu oxidové vakance ve směru od anody ke katodě.

Při napětí  $U = 30\text{ V}$ , dochází k mírné degradaci zbytkového proudu, jak je patrné z obr. 20. Zbytkový proud během dlouhodobé aplikace vzroste z původní hodnoty  $I_0 = 5,6\ \mu\text{A}$  o hodnotu  $I_1 = 8,66\ \mu\text{A}$ . Při napětí  $U = 35\text{ V}$ , již dochází k výraznému zvýšení zbytkového proudu vlivem migrace iontů v izolantu. Zbytkový proud vzroste z počáteční hodnoty  $I_0 = 5,71\ \mu\text{A}$  o hodnotu  $I = 22,8\ \mu\text{A}$ .

### 4.2.3 Soubor TaC

Na následujícím obrázku uvádím časový průběh zbytkového proudu pro tři hodnoty napětí na teplotě  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Obr. 21: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 pro napětí  $U = 25, 30$  a  $35\text{ V}$  na teplotě  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Tab. 5: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $U = 25\text{ V}$ .

$U / \text{V}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$n$
25	5,37	6,86	$-7,51 \times 10^{-7}$	$3,91 \times 10^4$	
30	3,47	9,04	-	$5,72 \times 10^5$	0,605
35	4,72	20,5	-	$7,21 \times 10^5$	1,0

### Diskuze: Vzorek TaC-1

Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro napětí  $U = 25\text{ V}$  na teplotě  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  je v celém časovém intervalu klesající funkcí se směrnicí  $S = -7,51 \times 10^{-7}\text{ } \mu\text{As}^{-1}$ . Intenzita elektrického pole  $E = 131\text{ MV/m}$  nemá dostatečnou hodnotu k tomu, aby došlo k přemístění kladného iontu, v tomto případě k pohybu oxidové vakance ve směru od anody ke katodě.

Při napětí  $U = 30\text{ V}$  zbytkový proud po celou dobu měření roste exponenciálně s časem. Počáteční hodnota  $I_0 = 3,47\text{ } \mu\text{A}$  zbytkového proudu v průběhu měření vzroste o  $I_1 = 9,04\text{ } \mu\text{A}$ . Při napětí  $U = 35\text{ V}$  zbytkový proud také po celou dobu měření roste exponenciálně s časem a zvýší se z počáteční hodnoty  $I_0 = 4,72\text{ } \mu\text{A}$  o  $I_1 = 20,5\text{ } \mu\text{A}$ .

## 4.3 ZÁVISLOST DEGRADACE PARAMETRŮ ZBYTKOVÉHO PROUDU NA TEPLITĚ

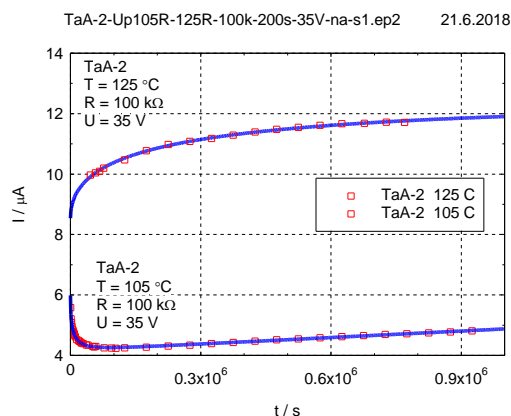
Závislost zbytkového proudu na teplotě byla analyzována v kapitole 4.1 Časové charakteristiky zbytkového proudu v průběhu stárnutí a to v časovém intervalu  $\langle 0 ; \times 10^4\text{ s} \rangle$ . V této kapitole provedu analýzu závislosti zbytkového proudu na teplotě v časovém intervalu  $\langle 0 ; \times 10^6\text{ s} \rangle$ .

### 4.3.1 Degradace zbytkového proudu souboru TaA

Na obr. 22 je uvedena časová závislost zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro teploty  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Tab. 6: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí  $U = 35\text{ V}$  na teplotách  $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Teplota / $^{\circ}\text{C}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	$\tau / \text{s}$
105	4,16	1,82	$7,15 \times 10^{-7}$	5626
125	8,54	3,87		$2,39 \times 10^5$



Obr. 22: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na napětí  $U = 35$  V a teplotě  $T = 105$  °C a  $125$  °C.

Na obou teplotách ( $T = 105$  °C a  $125$  °C) má parametr  $I_l$  asi poloviční hodnotu vzhledem k parametru  $I_0$ . Časová konstanta je pro teplotu  $T = 125$  °C asi o dva řády větší než pro teplotu  $T = 105$  °C. To znamená, že zbytkový proud při teplotě  $T = 125$  °C je asi dvojnásobkem zbytkového proudu při teplotě  $105$  °C avšak roste s časem pomaleji. Při teplotě  $105$  °C roste zbytkový proud po počátečním poklesu lineárně s časem po celou dobu měření.

### 4.3.2 Degradace zbytkového proudu souboru TaB a TaC

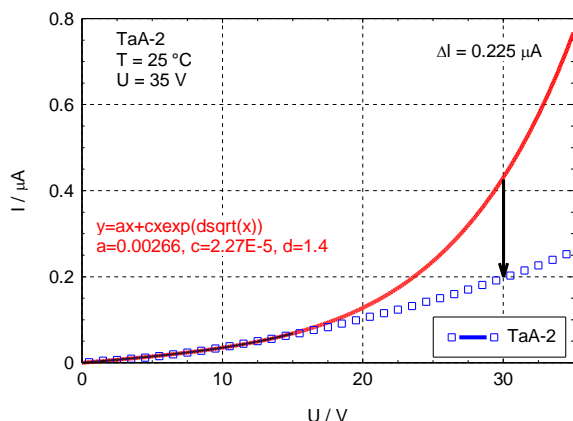
Vyhodnocení vzorků ze souborů TaB a TaC vede k obdobným výsledkům jakou u vzorku ze souboru TaA.

## 4.4 VLIV MIGRACE ZÁPORNÝCH IONTŮ NA VA CHARAKTERISTIKY

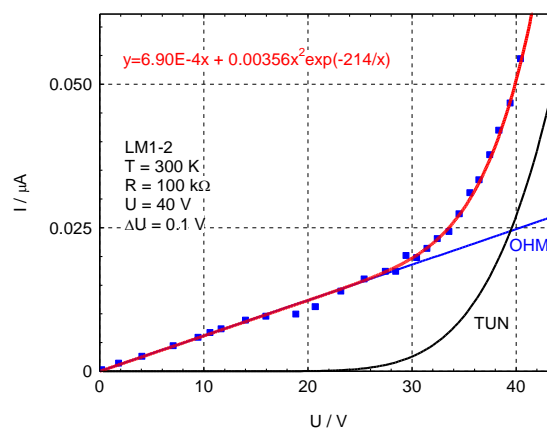
Migrace záporných iontů ovlivňuje VA charakteristiky. V průběhu měření bylo na vzorcích postupně zvyšováno aplikované napětí s krokem  $\Delta U = 0,1$  V po časových intervalech  $\Delta t = 20$  s. Změření VA charakteristiky do napětí  $U = 35$  V tedy trvalo cca 2 h. Během této doby se v důsledku pohybu záporných iontů v izolantu měřeného vzorku zvyšovala potenciálová bariéra na rozhraní izolant-katoda a tedy docházelo ke snížení zbytkového proudu.

### 4.4.1 VA charakteristiky vzorků TaA při teplotě $T = 25$ °C

Zanedbáním vlivu záporných iontů při napětí do  $U = 20$  V a aproximací pouze ohmickou a PF složkou zbytkového proudu vede k tomu, že hodnota  $\Delta I$ , kterou jsem odečetl z výsledného grafu, je jen přibližná.



Obr. 23: VA charakteristika vzorku TaA-2 při teplotě  $T = 25 \text{ °C}$  do napětí  $U = 40 \text{ V}$ .



Obr. 24: Původní VA charakteristika z roku 2013 vzorku TaA-2 při teplotě  $T = 25 \text{ °C}$  do  $U = 40 \text{ V}$ .

Tab. 7: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 v pro napětí  $U = 0$  až  $20 \text{ V}$ .

Teplota / °C	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$\beta_{PF} / \text{V}^{-0,5}$	$\Delta I / \mu\text{A}$
25	$2,66 \times 10^{-3}$	$2,27 \times 10^{-5}$	1,4	0,225

Na obr. 24 je původní VA charakteristika vzorku TaA-2 z roku 2013 měřená při teplotě  $T = 25 \text{ °C}$  do napětí  $U = 40 \text{ V}$  je tvořena ohmickou a tunelovou složkou zbytkového proudu. Ohmická vodivost je  $0,69 \text{ nS}$ . Tunelová složka je dominantní při napětí nad  $40 \text{ V}$ . Po cca pěti letech došlo u tohoto vzorku ke zvýšení hodnoty zbytkového proudu na napětí  $U = 30 \text{ V}$  z hodnoty  $I = 20 \text{ nA}$  na hodnotu  $I = 200 \text{ nA}$ . V závislosti na čase se při tomto napětí mění nejen typ transportu náboje, ale i celková hodnota zbytkového proudu, jak je patrné z obr. 23 a obr. 24.

#### 4.4.2 VA charakteristiky vzorků TaB a TaC

Obdobným způsobem jsem analyzoval zbytkový proud vzorků ze souborů TaB a TaC a výsledky jsou srovnatelné.

#### 4.4.3 Diskuze naměřených charakteristik

VA charakteristiky jsou v rozsahu napětí  $0$  až  $20 \text{ V}$  popsány rovnicí pro ohmickou a PF složku proudu:

$$I = G_{\Omega}U + G_{PF}U \exp(\beta_{PF}\sqrt{U}) \quad (12)$$

kde  $G_{\Omega}$  je ohmická vodivost,  $G_{PF}$  je Poole-Frenkelova vodivost,  $\beta_{PF}$  je Poole-Frenkelův součinitel a  $U$  je přiložené napětí.

Hodnota Poole-Frenkelova součinitele je pro všechny vzorky blízká hodnotě  $\beta_{PF} = 1 \text{ V}^{-0,5}$ .

Při hodnotách napětí v rozsahu  $20$  až  $35 \text{ V}$  se začíná uplatňovat v izolantu mechanismus zvyšování potenciální bariéry na rozhraní izolant-katoda. Tento

mechanismus je pravděpodobně způsobem pohybem záporných iontů, které se v izolantu vyskytují v důsledku technologické přípravy tantalového prachu nebo vodivé vrstvy MnO<sub>2</sub> a migrují rychleji než vakance po kyslíku.

Pohyblivost těchto iontů je vyšší než pohyblivost vakancí po kyslíku, takže mechanismus zvýšení bariéry v důsledku pohybu iontů přiměsí se projeví dříve než mechanismus snížení bariéry v důsledku pohybu kyslíkových vakancí.

## 5 ZÁVĚR

Ve své práci jsem se zaměřil na studium chování zbytkového proudu tantalových kondenzátorů v elektrickém poli při zvýšené teplotě. Všechny experimenty byly provedeny na třech souborech vzorků od třech různých výrobců, které ve své práci označuji jako výrobce A, B a C. V každém souboru je po sedmi kusech tantalových kondenzátorů. Kondenzátory od výrobců A a B mají kapacitu 15  $\mu\text{F}$ , kondenzátory od výrobce C mají kapacitu 33  $\mu\text{F}$ .

Měřil jsem závislosti zbytkového proudu na čase (I-t charakteristiky) pro teploty od 25 °C do 125 °C, časové závislosti zbytkového proudu na intenzitě elektrického pole, časovou závislost na teplotě a VA charakteristiky při různých teplotách.

V experimentální části práce jsem se zaměřil na vysvětlení jevu, který jsem pozoroval při rozboru naměřených časových charakteristik dlouhodobě žíhaných tantalových kondenzátorů na teplotě 155 °C. Tento jev spočívá v tom, že časová charakteristika zbytkového proudu nejprve klesá po dobu až 10 h a poté začne narůstat. Počáteční pokles zbytkového proudu je způsoben migrací záporných iontů (tzv. „rychlých iontů“) z burelové katody do izolantu, které na rozhraní izolant-katoda kompenzují kladné vakance po kyslíku a zvyšují potenciálovou bariéru. Následující nárůst zbytkového proudu je způsoben degradačními procesy v izolantu, v rámci kterých dochází k migraci kladných vakancí směrem ke katodě a k snižování bariéry na rozhraní izolant-katoda.

Měření jsem prováděl na stejných vzorcích, které jsem dříve použil pro svoji bakalářskou a diplomovou práci v letech 2009 a 2013. Tehdy jsem však tento jev nepozoroval, podařilo se mi ho experimentálně naměřit až v roce 2018, tj. 9 let po zakoupení vzorků.

Při analýze tohoto jevu jsem vycházel časových závislostí zbytkového proudu měřených po dobu cca 14 h v teplotním rozsahu 25 °C až 125 °C. Až do teploty 85 °C docházelo v tomto časovém intervalu k neustálému poklesu zbytkového proudu. Při teplotách nad 95 °C zbytkový proud klesal po dobu asi 10 h a poté začal pozvolna narůstat.



## LITERATURA

- [ 1 ] J. Sikula, J. Pavelka., V. Sedlakova, J. Hlavka: Tantalum Capacitor as a Metal – Insulator - Semiconductor Structure; Proceedings of the 20<sup>th</sup> Capacitor and Resistor Technology Symposium, CARTS USA 2000, 6-10 March 2000, pp. 102–106.
- [ 2 ] J. Sikula, J. Hlavka, J. Pavelka, V. Sedlakova, M. Tacano and S. Hashguchi; Tantalum Capacitor as a MIS Structure; Transport Characteristics Temperature Dependences, Proceedings 14<sup>th</sup> European Pasive Components Symposium, CARTS - Europe 2000, 16-20 October 2000, pp. 143–146.
- [ 3 ] M. Kuparowitz, Studium degradace isolační vrstvy Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013, 51 s, Vedoucí diplomové práce doc, Ing, Vlasta Sedláková, Ph.D.
- [ 4 ] J. Sikula, V. Sedlakova, H. Navarova, J. Hlavka, Z.Sita, P.Hoeschl and M. Tacano; Tantalum and Niobium Oxide High Voltage Capacitors: Field Crystallization and Leakage Current Kinetics, Proceedings 22<sup>th</sup> European Pasive Components Symposium CARTS - Europe 2008, Helsinki, Finland, October 20–23, 2008, pp, 267–276, ISBN: 0–7908–0121–3,
- [ 5 ] J. P. Manceau, S. Bruyere, S. Jeannot, P. Gonon: Current instability, permittivity variation with frequency, and their relationship in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> capacitor, IEEE Transactions on Device and Materials Reliability 7, No2, pp. 315 - 323 July 2007
- [ 6 ] J. Pavelka, J. Sikula, P. Vasina, V. Sedlakova, M. Tacano and S. Hashiguchi: Noise and transport characterisation of tantalum capacitors. Microelectronics Reliability. 2002. vol. 42. No. 6. pp. 841–847. ISSN: 0026–2714.
- [ 7 ] L. Young: DC electrical conduction in thin Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films, I. Bulk limited conduction, DC electrical conduction in thin Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films. II. Highly imperfect films. J. Appl. Phys. 47 (1976) p. 242.
- [ 8 ] Chich Shang Chang et al. Effects of postannealing on the electrical properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films deposited onTIN/T Journ. Appl. Phys. 88 (2000) p. 7242.
- [ 9 ] S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices. Wiley–Interscience. New York. 1981
- [ 10 ] A. Teverovsky: Effect of Post–HALT Annealing on Leakage Currents in Solid Tantalum Capacitors. CARTS USA 2010. pp. 43–59. (2010).
- [ 11 ] A. Teverovsky: Degradation of leakage currents in solid tantalum capacitors under steady-state bias conditions. Electronic Components and Technology Conference (ECTC), pp. 752-757. (2010)
- [ 12 ] T. Zednicek, J. Sikula and H. Leibovitz; A Study of Field Crystallization in Tantalum Capacitors and its effect on DCL and Reliability”. Proceedings 29<sup>th</sup> Annual Passive Components Symposium & Exhibition, CARTS USA 2009, March 30 – April 2, 2009, , Jacksonville. FL. pp. 305–320.
- [ 13 ] S. Ikonopisov: Theory of Electrical Breakdown during formation of barrier anodic films. Electrochemica Acta. vol. 22. pp. 1017–1082. 1977.
- [ 14 ] V. A. Laleko, L. L. Odinets and G. B. Stefanovich: Ionic current and kinetics

- of "activation" of the conductivity of anodic oxide films on tantalum in strong electric fields. Soviet Electrochemistry. vol. 18. pp. 743–746. 1982.
- [ 15 ] J. Sikula, V. Sedlakova, H. Navarova, J. Hlavka, Z.Sita, P.Hoeschl and M. Tacano: Niobium Oxide and Tantalum Capacitors: Quantum Effects in Charge Carrier Transport; Proceedings of the 26<sup>th</sup> Symposium for Passive Components, CARTS USA 2006, Orlando Fl. April 3 – 6, 2006 pp. 421 – 427
- [ 16 ] J. Sikula, V. Sedlakova, H. Navarova, M. Chvatal, M. Kopecky, S. Nespurek, T. Zednicek and M. Biler: Leakage Current and Quantum Effects in Tantalum Capacitors; CARTS EU 2010 Munich 10–11 November. 2010, pp. 261- 271.
- [ 17 ] V. Sedlakova, J. Sikula, J. Petrzilek and M. Kuparowitz; Temperature Dependence of Leakage Current Degradation of Tantalum Capacitors at High Electric Field, PCNS 2017, 1st PCNS Passive components Networking days, Brno 2017
- [ 18 ] J. Sikula et al.. Charge Carrier Transport in NbO and Ta Capacitors in Temperature 100 to 300 K Proceedings 20<sup>th</sup> Annual Passive Components Symposium, CARTS EU. 2006. Bad Homburg Germany, pp. 189–196.
- [ 19 ] C. Chaneliere et al.. Tantalum pentoxide ( $Ta_2O_5$ ) thin films for advanced dielectric applications. Material Science and Eng., R22 (1998). 269–322.
- [ 20 ] M. Kuparowitz, V. Sedlakova and L. Grmela: Leakage Current Degradation Due to Ion Drift and Diffusion in Tantalum and Niobium Oxide Capacitors. Metrology and Measurement Systems. 24(2). 255–264. (2017)
- [ 21 ] J. Sikula, V. Sedlakova, J. Hlavka P. Hoeschl, Z. Sita, T. Zednicek, M. Tacano and S. Hashiguchi: Transport and Noise Characteristics of Niobium Oxide and Tantalum Capacitors, Proceedings 19<sup>th</sup> Annual Passive Components Symposium, CARTS -Europe 2005, 17-20 October 2005, pp. 210–216.

## PUBLIKACE DOKTORANDA

Zde uvádím, že v únoru roku 2020 jsem si nechal změnit jméno z Martin Kuparowitz na Martin Velíšek.

- 1) M, Kuparowitz, Studium degradace isolační vrstvy Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013, 52 s, Vedoucí diplomové práce doc, Ing, Vlasta Sedláková, Ph.D.,
- 2) SEDLÁKOVÁ, V.; ŠIKULA, J.; J. PETRŽILEK, M. KUPAROWITZ, Temperature Dependence of Leakage Current Degradation of Tantalum Capacitors at High Electric Field. In Proceedings PCSN 2017 Brno, 2017. p. 128-136. ISBN: 978-80-905768
- 3) Kuparowitz, M., Sedlakova, V., & Grmela, L, (2017), Leakage Current Degradation Due to Ion Drift and Diffusion in Tantalum and Niobium Oxide Capacitors, Metrology and Measurement Systems, 24(2), 255–264, doi: <https://doi.org/10,1515/mms-2017-0034>
- 4) M. Kuparowitz, Electron and Ion Transport in Tantalum Capacitors under Steady-State Bias Conditions, Proceedings of the Space Passive Component Days, 1st International Symposium ESA/ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 24-26 September 2013.

## CURRICULUM VITAE

**Jméno:** Martin Velísek  
**Narození:** 27. března 1985  
**Národnost:** Česká  
**Pohlaví:** Muž



### Vzdělání

- 2005 - 2010** Bakalářský titul na VUT Brno fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, obor „Mikroelektronika“. Obhájená bakalářská práce s názvem „Transportní a šumové charakteristiky MIS struktur s aplikací na niob-oxidových kondenzátorech“.
- 2010 - 2013** Magisterský titul na VUT Brno fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, obor „Mikroelektronika“. Obhájená bakalářská práce s názvem „Studium degradace izolačních vrstev na tantalových kondenzátorech“.
- 9/2013 - Trvá** Doktorské studium na VUT Brno, studijní program Elektrotechnika a komunikační technologie, obor „Fyzikální elektronika a nanotechnologie“.

### Výzkum

Zabývám se výzkumem flukтуаčních jevů a transportních mechanismů v tantalových a niob-oxidových kondenzátorech a studiem změn těchto mechanismů v dlouhodobých provozních podmínkách.

### Práce a koníčky

Pracuji jako projektový manažer, vedu vývojářský tým zabývající se implementací VLT systému na platformě .NET. Ve volných chvílích studuji projektový management, programuji desktopové aplikace v technologiích JAVA a ASP.NET, hraji floorball, flag football. Moje další koníčky jsou deskové hry a yachting.

## ABSTRAKT

Disertační práci řeší problém degradace zbytkového proudu struktury MIS tří souborů tantalových kondenzátorů (TaA, TaB a TaC) v důsledku difúze iontů v dlouhém časovém intervalu. První analýza VA a časových charakteristik zbytkového proudu byla provedena na těchto vzorcích v roce 2010 v rámci méj bakalářské práce a druhá v roce 2013 v rámci méj diplomové práce. V těchto experimentech časové charakteristiky zbytkového proudu vzrůstaly monotonně s časem. Při třetí analýze VA a časových charakteristik zbytkového proudu zahájené v roce 2018 jsem zjistil, že u těchto charakteristik došlo k výrazné změně. Po přiložení napětí, jehož hodnota je blízká jmenovitému napětí zbytkový proud zpočátku po dobu přibližně 1 až 10 hodin v teplotním rozsahu 25°C až 80°C klesá. Při teplotě nad 90°C začne po počátečním poklesu zbytkového proudu docházet k jeho narůstání, které je z počátku lineární funkcí času.

Fyzikální model tohoto jevu vychází z předpokladu, že časové charakteristiky zbytkového proudu jsou určeny dvěma typy iontů. Kladnými ionty, kterými jsou vakance po kyslíku v izolantu a dále zápornými ionty kyslíku, které se uvolňují do izolantu pravděpodobně z burelové katody.

K analýze tohoto jevu jsem zvolil modifikovanou exponenciální závislost doplněnou o lineární závislost zbytkového proudu. Zbytkový proud je potom charakterizován parametrem  $I_0$  a parametrem  $I_1$ , časovou konstantou  $\tau$  a lineární závislost zbytkového proudu na čase je charakterizována parametrem  $S$ .

Tyto parametry jsou teplotně závislé, přičemž parametry  $I_0$  a  $I_1$  vykazují exponenciální závislost na teplotě. U vzorku TaA-2 je aktivační energie parametrů  $I_0$  a  $I_1$  přibližně  $E_a = 0,5$  eV, u vzorku TaB-3 je aktivační energie přibližně  $E_a = 0,45$  eV. Mimořádně nízkou hodnotu aktivační energie má vzorek TaC-1 a to přibližně  $E_a = 0,35$  eV. Tyto hodnoty odpovídají v pásovém diagramu MIS struktury úrovni přibližně mezi příměsným a vodivostním pásem. Technologie přípravy vzorku TaC-1 vede k nejmenšímu zvyšování zbytkového proudu v závislosti na teplotě. Dalším parametrem, který charakterizuje závislost zbytkového proudu na teplotě a čase je časová konstanta  $\tau$ , jejíž hodnota je  $\tau = 10^3$  až  $10^5$  s.

Tuto změnu parametrů zbytkového proudu jsem též pozoroval na nových vzorcích tantalových kondenzátorů žíhaných na teplotě 155°C. Takže záporné ionty vznikají při vysoké teplotě nebo při pokojové teplotě v časovém intervalu více než pěti let.