

Grundlagen einer elektronischen Phasen- und Strukturdiagnostik dielektrischer Schichten

LANGER, H.-D.

Mitteilung aus der Sektion Physik Elektronische Bauelemente der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt

Kurzreferat

Die Theorie der effektiven Eigenschaften binärer Komposite (Komposittheorie) bietet eine Reihe von Ansatzpunkten für die elektronische Strukturdiagnostik mehrphasiger Dielektrika. Dies wird am praktischen Beispiel der effektiven Dielektrizitätskonstante anodischer binärer Oxiddünnschichten erläutert.

1. Einleitung

Zur Interpretation der physikalischen Eigenschaften von Dielektrika in Kondensatoren wird man nur in seltenen Fällen von einer makroskopischen Homogenität ausgehen können. Charakteristisch ist vielmehr die Heterogenität des betreffenden Werkstoffgebietes im Bauelement.

Schon die Heterostruktur durch Grenzschichten zwischen dem Dielektrikum und seinen angrenzenden Elektrodenwerkstoffen ist ein unvermeidliches Phänomen mit z. T. beträchtlichem Einfluß auf den gesamten Eigenschaftskomplex. Als Beispiele seien die bekannten Raumladungserscheinungen bei Dünnschichtkondensatoren (Festkörpergrenzschicht), Elektrolytkondensatoren (Festkörper-Flüssigkeits-Grenzschicht) und bei Foliewickelkondensatoren (Festkörpergrenzschichten mit eingelagerter Gas- bzw. Gas-Flüssigkeits-Schicht) mit ihren Auswirkungen auf die Strom-Spannungs-Kennliniensymmetrie, die Restströme sowie die Teilentladungs- und Durchschlageffekte genannt. Eine weitere stark anisotrope Struktur entsteht durch die technisch verbreitete Stapelung werkstofflich gleichartiger bzw. ungleichartiger Dielektrika zwischen den Elektroden. Typische Beispiele hierfür sind

- technologisch bedingte Stapelstrukturen in Dünnschichtkondensatoren
- Kombinationsdielektrika in Foliewickelkondensatoren (Papier/Kunststoff, Kunststoff/Kunststoff).

Zunehmende Bedeutung haben auch heterogene Dielektrika mit räumlich isotroper Struktur erlangt. Dazu gehören folgende Anwendungsfälle:

- Oxidgemische in Dünnschichtkondensatoren
- Glas-Keramik-Gemische in Dickschicht-(Mehrlagendielektrikum) und in Keramik-Vielschicht-Kondensatoren (niedrig sinternde Keramiken).

Es ist das Ziel des vorliegenden Beitrages, anhand des inzwischen erreichten Standes der Theorie heterogener Systeme (Komposittheorie) aufzuzeigen, daß damit die Grundlagen für eine elektronische Phasen- und Strukturdiagnostik von Dielektrika gegeben sind. Die besondere Bedeutung dieser Methode für amorphe dielektrische Dünnschichten wird an Beispielen diskutiert.

2. Wesen der Komposittheorie

Die theoretische Bestimmung der effektiven Eigenschaften von Kompositstrukturen führt auf „eindeutige“ Beziehungen, wenn man methodisch von der Störungs-, Selbstkonsistenz- oder Percolationsrechnung ausgeht. Mit der Variationsrechnung erhält man dagegen untere und obere Eigenschaftsgrenzen. Wichtig ist die Eigenschaftsanalogie bei Gültigkeit linearer

Feldgleichungen. Beispiele hierfür sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es sind Definitionsgleichungen für die gesuchten effektiven, sogenannten linearen Transportgrößen.

Tab. 1: Formale Analogie linearer Feldgleichungen

Phänomen	Gleichung	effektiver Transportparameter
Dielektrische Verschiebung	$\vec{D} = \epsilon \vec{E}$	ϵ
Magnetische Induktion	$\vec{B} = \mu \vec{H}$	μ
Wärmeströmung	$\vec{j}_{th} = -\lambda \text{grad } T$	λ
Elektrischer Strom	$\vec{j}_{el} = \kappa \vec{E}$	κ
Diffusionsstrom	$\vec{j}_{diff} = -D \text{grad } c$	D
Massenstrom	$\vec{j}_M = \rho \vec{v}_M$	ρ
Gas- bzw. Flüssigkeitsstrom	$\vec{j}_{g,fl} = -\frac{k_D}{\eta} \text{grad } p$	$\frac{k_D}{\eta}$
Schallströmung	$\vec{j}_s = -\frac{1}{\rho} \text{grad } p$	$\frac{1}{\rho}$

\vec{D} dielektrische Verschiebung, \vec{E} elektrische Feldstärke, ϵ Dielektrizitätskonstante, \vec{B} magnetische Induktion, \vec{H} magnetische Feldstärke, μ Permeabilität, \vec{j}_{th} Wärmestromdichte, T Temperatur, λ Wärmeleitfähigkeit, \vec{j}_{el} elektrische Stromstärke, κ elektrische Leitfähigkeit, \vec{j}_{diff} Diffusionsstromdichte, c Konzentration, D Diffusionskoeffizient, \vec{j}_M Massenstromdichte, \vec{v}_M Strömungsgeschwindigkeit, ρ spezifische Dichte, $\vec{j}_{g,fl}$ Gas- bzw. Flüssigkeitsstromdichte, p Druck, k_D spezifische Durchlässigkeit, η Zähigkeit, \vec{j}_s Schallstromdichte

Die Theorie geht von einer statistischen Behandlung der Materialreaktion auf eine mittlere Feldstörung aus. Die angenommene Gleichheit des Zustandes in jedem Volumenelement des Komposites bedeutet einen Ersatz der hinsichtlich Betrag und Verteilung unterschiedlichen Strukturfaktoren der einzelnen Phasenteilchen durch die gleiche Anzahl von Teilchen mit mittleren Strukturfaktoren (statistische Mittelwertprämisse).

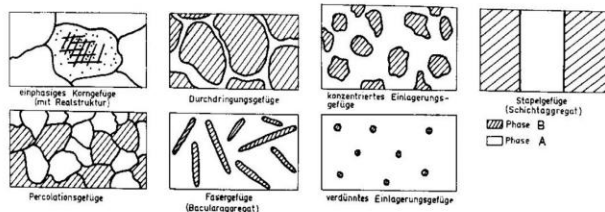


Abb. 1: Spezielle Fälle der Struktur binärer Werkstoffkomposite

Bild 1 zeigt typische Kompositstrukturen. Bei Anwendung des Kompositkonzeptes auf einphasige Polykristalle treten wegen des tensoriellen Charakters der effektiven Transportparameter Komplikationen auf. Experimentell gut verifiziert werden jedoch Beziehungen, die man für im obigen Sinne statistische binäre Systeme Festkörper-Poren erhält (z. B. poröse Anoden für Elektrolytkondensatoren [1], s. Bild 2). Das Percolationsgefüge in Bild 1 b entspricht im Wahrscheinlichkeits (W) – Energie (U) – Diagramm (Bild 3) dem Kanalzustand im Bereich der kritischen Energie U_c , der für die effektive elektrische Leitfähigkeit von Heterosystemen von Bedeutung ist

(Kanalleitung). Für $U < U_C$ ist $\kappa \approx 0$, weil die erlaubten Bereiche nicht zusammenhängen. Bei $U > U_C$ existiert ein zusammenhängendes erlaubtes Gebiet, und das System ist gut leitend. Heterogene Kondensatordielektrika können nur im Bereich $U < U_C$ betrieben werden. Verdünnte Einlagerungsgefüge beherrscht man theoretisch am besten [3]. Dazu zählen aber nicht atomar disperse Systeme, da eine der wichtigsten Voraussetzungen der Komposittheorie die Eigenschaftsidentität jeder Teilphase mit dem entsprechenden Kompaktmaterial ist. Beim konzentrierten Einlagerungsgefüge ist die

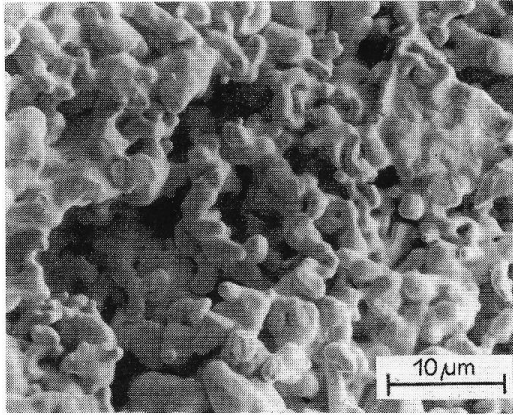


Abb. 2: Binäres Komposit Metall-Pore in porösen Tantal-Anoden für Elektrolytkondensatoren (REM-Aufnahme an einer Sinterkörperoberfläche)

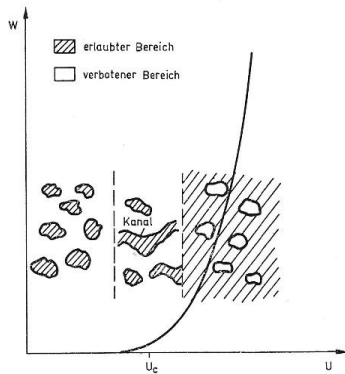


Abb. 3: Schematische Darstellung verschiedener Zustände $U < U_C$, $U \approx U_C$ (Kanalbereich), $U > U_C$ mit Zuordnung zum Wahrscheinlichkeits-(W)-Energie (U)-Diagramm entsprechend der Percolationstheorie [2]

mittlere lineare Abmessung der Einlagerungsphase B etwa gleich dem mittleren Abstand oder größer. Ist die Breite der Matrixphase A zwischen den Phasengebieten B klein im Vergleich zur mittleren linearen Dimension von B, treten die charakteristischen Eigenschaften von Durchdringungsgefügen auf. Fasergefüge (Bacularaggregate) haben nicht nur im Bereich der Konstruktionswerkstoffe, sondern auch für elektronische Anwendungen Bedeutung erlangt [4]. Schichtaggregate – also auch den Plattenkondensator – hat man zu den extrem anisotropen Stapelgefügen zu zählen, die sich technologisch nicht nur durch Übereinanderstapeln der Teilphasen, sondern auch in-situ etwa durch eutektische Kristallisation herstellen lassen [3].

Es ist im gegebenen Zusammenhang die Feststellung wichtig, daß die moderne Komposittheorie für viele der erwähnten Gefüge die effektiven Eigenschaften nicht nur in Beziehung zu den Volumenanteilen der Teilphasen, sondern – und das macht sie für die elektronische Diagnostik besonders attraktiv – auch zu deren Strukturparametern (z. B. Formfaktor, Anisotropiefaktor, Orientierungsfaktor, Durchgängigkeitsgrad) setzt. Im folgenden ist dies am Beispiel binärer Komposite aufzuzeigen.

3. Bestimmungsgleichungen für binäre dielektrische Komposite

Die effektive Dielektrizitätskonstante (DK) dielektrischer Kompositwerkstoffe hat für die Kondensatoranwendung zentrale Bedeutung. Es wurde deshalb in Tabelle 2 eine Auswahl entsprechender Beziehungen für ϵ zusammengestellt, obgleich für andere Größen, z. B. κ , analoge Ausdrücke existieren (s. Abschnitt 2). Die Unterscheidung erfolgt nach Phase 1 und 2. Es gilt für die Volumenanteile $v_2 = 1 - v_1$. Obere und untere Grenzen sind durch (+) bzw. (–) gekennzeichnet. Die Indizes „ \perp “ bzw. „ \parallel “ bedeuten, daß die Anisotropierichtung senkrecht bzw. parallel zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes liegt. Die G_i sind die Formfaktoren der beiden Phasen mit $1/9$ (Kugel) $\leq G_1, G_2 \leq 1/3$ (Scheibe).

Tab. 2: Dielektrizitätskonstanten verschiedener binärer Komposite nach Literaturangaben

Kompositart	Bestimmungsgleichungen	Literatur
beliebig anisotrop	$\frac{\epsilon(+)}{\epsilon_2} = v_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + (1 - v_1) \quad (1)$	[5]
	$\frac{\epsilon(-)}{\epsilon_2} = \frac{\epsilon_1/\epsilon_2}{v_1 + (1 - v_1)\epsilon_1/\epsilon_2} \quad (2)$	
isotrop	$\frac{\epsilon(+)}{\epsilon_2} = 1 + \frac{v_1}{\frac{1}{\epsilon_1/\epsilon_2 - 1} + \frac{1 - v_1}{3}} \quad (3)$	[6]
	$\frac{\epsilon(-)}{\epsilon_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + \frac{1 - v_1}{\frac{1}{1 - \epsilon_1/\epsilon_2} + \frac{v_1}{3\epsilon_1/\epsilon_2}} \quad (4)$	
	$\frac{\epsilon(+)}{\epsilon_2} = 1 + v_1 (\alpha - 1) - \frac{1/3 v_1 (1 - v_1) (\alpha - 1)^2}{1 + (\alpha - 1) \{v_1 + 3 [(1 - v_1)^2 G_1 - v_1^2 G_2]\}} \quad (5)$	[7]
	$\frac{\epsilon(-)}{\epsilon_1} = \left\{ \alpha - v_1 (\alpha - 1) - \frac{4/3 v_1 (1 - v_1) (\alpha - 1)^2}{1 + \alpha + 3 (\alpha - 1) [v_1^2 G_2 - (1 - v_1)^2 G_1]} \right\}^{-1} \quad (6)$	
	$\alpha = \epsilon_1/\epsilon_2$	
bacular, anisotrop	$\frac{\epsilon(+)}{\epsilon_2} = 1 + \frac{v_1}{\frac{1}{\epsilon_1/\epsilon_2 - 1} + \frac{1 - v_1}{2}} \quad (7)$	[8]
	$\frac{\epsilon(+)}{\epsilon_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + \frac{1 - v_1}{\frac{1}{1 - \epsilon_1/\epsilon_2} + \frac{v_1}{2\epsilon_1/\epsilon_2}} \quad (8)$	
	$\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_2} = 1 + \frac{2v_1 \epsilon_{\perp} (\epsilon_1/\epsilon_2 - 1)}{\epsilon_{\perp} + \epsilon_1} \quad (9)$	[9]
	$\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_2} = \epsilon_1/\epsilon_2 v_1 + 1 - v_1 \quad (10)$	

Als Berechnungsgrundlage für die G_i eignet sich z. B. der Depolarisationsfaktor des Rotationsellipsoids. Für genauere Betrachtungen an realen Strukturen muß man von stereologischen Konzepten ausgehen.

Bild 4 veranschaulicht qualitativ für binäre Komposite mit großem Unterschied der Eigenschaftskennwerte der Teilphasen die relative Effektivwertlage zwischen den Grenzkurven entsprechend dem schematisch angezeigten stereologischen Gefügestand.

4. Anwendung auf mehrphasige Oxiddielektrika

Als Beispiel zur Interpretation der effektiven DK mit Hilfe der Komposittheorie wurden amorphe Oxiddielektrika gewählt, die mehrere Kationenkomponenten enthalten und in der Schichttechnik zunehmend an Bedeutung erlangen. Dazu gehören die binären Oxide, die durch anodische Oxydation von dünnen Schichten z. B. der Legierungen TaAl, TaSi, TaTi bzw. auch von GaAs und anderen Verbindungshalbleitern entstehen können. Man wird dabei von zwei physikalisch völlig verschiedenen Situationen auszugehen haben:

a) Die Schicht liegt als heterogenes Oxidgemisch vor. Jede Teilphase entwickelt in ihrem abgegrenzten Gebiet die typischen Eigenschaften des entsprechenden kompakten Materials.

Zur theoretischen Beschreibung bietet sich die Komposittheorie unter Berücksichtigung solcher Strukturparameter wie Größe, Form und Orientierung an.

b) Die Schicht liegt als homogenes Mischoxid vor. Zur Interpretation etwa der resultierenden Dielektrizitätskonstante sind spezielle Vorstellungen über Polarisationsmechanismen und Dotierungseffekte zu entwickeln.

Leider ist das laterale Auflösungsvermögen moderner strukturiertdiagnostischer Verfahren unzureichend, um bei mehrphasigen amorphen Schichten mit Sicherheit die Einordnung in die Fälle a) oder b) vorzunehmen. Andererseits lassen sich amorphe Oxidschichten in Dünnschichtkondensator-Anordnungen

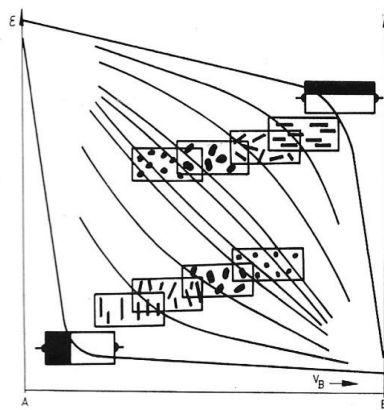


Abb. 4: Qualitative Lage der effektiven Dielektrizitätskonstante des binären Komposites in Abhängigkeit vom Volumenanteil und vom Gefügestand nach [10] (Parallelschaltung; Serienschaltung; Orientierungsänderung; Formänderung; Größenänderung; Konzentrationsänderung)

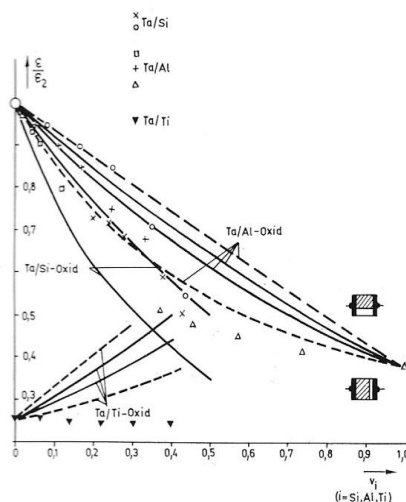


Abb. 5: Effektive Dielektrizitätskonstante anodischer binärer Oxidschichten: Vergleich Experiment/Theorie

sehr vielfältig elektronisch diagnostizieren. Geht man dabei von den prinzipiellen Möglichkeiten der Komposittheorie aus (vgl. Abschnitt 3), so liegt schon der Gedanke einer elektronischen Strukturdiagnostik nahe. In Bild 5 sind die auf ϵ_2 reduzierten effektiven DK von anodischen Oxidschichten o. g. Legierungen nach Umrechnung aus experimentell bestimmten Kapazitätsdichten über den aus den experimentell verwendeten Legierungskonzentrationen errechneten Volumenanteilen v_1 [1] in einem Diagramm aufgetragen. Es wird nach Angaben unterschiedlicher Autoren in der Literatur unterschieden. ϵ_2 entspricht jeweils dem Oxid mit der größeren DK beider Teilkomponenten, wobei für die DK des jeweiligen Kompaktmaterials eingesetzt wurde:

27 für Ta_2O_5 , 4,7 für SiO_2 , 10 für Al_2O_3 , 107 für TiO_2 . Unter Verwendung von (1) und (2) (gestrichelt) bzw. (3) und (4) (durchgezogen) aus Tabelle 2 wurden die entsprechenden theoretischen Grenzkurven ebenfalls in dieses Diagramm eingetragen.

Man erkennt folgende Tendenzen der Messpunkte:

Für Ta/Al-Oxid liegen die „ Δ “ außerhalb, die „ \square “ im wesentlichen auf (2), die „+“ innerhalb von (1) und (2) bzw. sogar teilweise innerhalb von (3) und (4).

Die „ \circ “ bei Ta/Si-Oxid tendieren ab $v_{\text{Si}} > 0,25$ deutlich in den Bereich zwischen (3) und (4), wo auch alle „ \times “ liegen. Keiner der Messpunkte „ \blacktriangledown “ liegt innerhalb von (1) und (2); sie zeigen außerdem mit steigendem TiO_2 -Anteil v_{Ti} eine mit dem Kompositkonzept unverträgliche fallende Tendenz.

5. Schlussfolgerungen

Ohne die Möglichkeiten der Komposittheorie überstrapazieren zu müssen, hat man gerade anhand der Aussage von Bild 5 einige Anzeichen festzustellen, die für eine Interpretation gemäß Fall a nach Abschnitt 4 sprechen. Dies ermutigt zu tiefergehenden Betrachtungen, die womöglich bis zum quantitativen Einfluß von Formfaktoren vordringen, an ausgewählten Modellstrukturen oxidischer Schichtkomposite. Sicher ist im realen System mit im Sinne der beiden o. g. Fälle gemischten Zuständen zu rechnen, was eine Ursache für die im Diagramm auftretenden Abweichungen ist. Dazu gehören Ungenauigkeiten bei der DK-Festlegung, durch Gleichsetzen der Oxid- mit der Legierungszusammensetzung sowie durch Meßfehler der Bestimmungsgrößen, die bei der Umrechnung der Kapazitätsdichte in die effektive DK benötigt wurden.

Das ϵ - v_{Ti} -Verhalten des Ta/Ti-Oxids könnte ein Dotierungseffekt des Ti^{4+} im Ta_2O_5 (Fall b) bewirken, der die Dichte der inelastisch polarisierbaren Defekte im Oxid herabsetzt.

Literaturverzeichnis

- [1] Langer, H.-D.: Festkörperelektrolytkondensatoren, Akademie-Verlag, Berlin (1982)
- [2] Böttger, H.: In Grundlagen passiver elektronischer Bauelemente, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1973)
- [3] Hale, D. K.: J. Mat. Sc. 11 (1976) 2105
- [4] Bröhl, U.; Frühauf, J.; Langer, H.-D.; Schneider, H. G.: In „Directionally Solidified Eutectics“, Buchveröffentlichung in Vorbereitung (Herausg.: H. G. Schneider u. a.)
- [5] Wiener, O.: Abh. Sächs. Ges. akad. Wiss. 32 (1912) 509
- [6] Hashin, Z.; Shtrikman, S.: J. Appl. Phys. 33 (1962) 3125
- [7] Miller, M. N.: J. Math. Phys. 10 (1969) 1988
- [8] Coriell, S. R.; Jackson, J. L.: J. Appl. Phys. 39 (1968) 2349
- [9] Davies, W. E. A.: J. Phys. D 7 (1974) 120
- [10] Ondracek, G.: Z. Werkstofftech. 8 (1977) 240