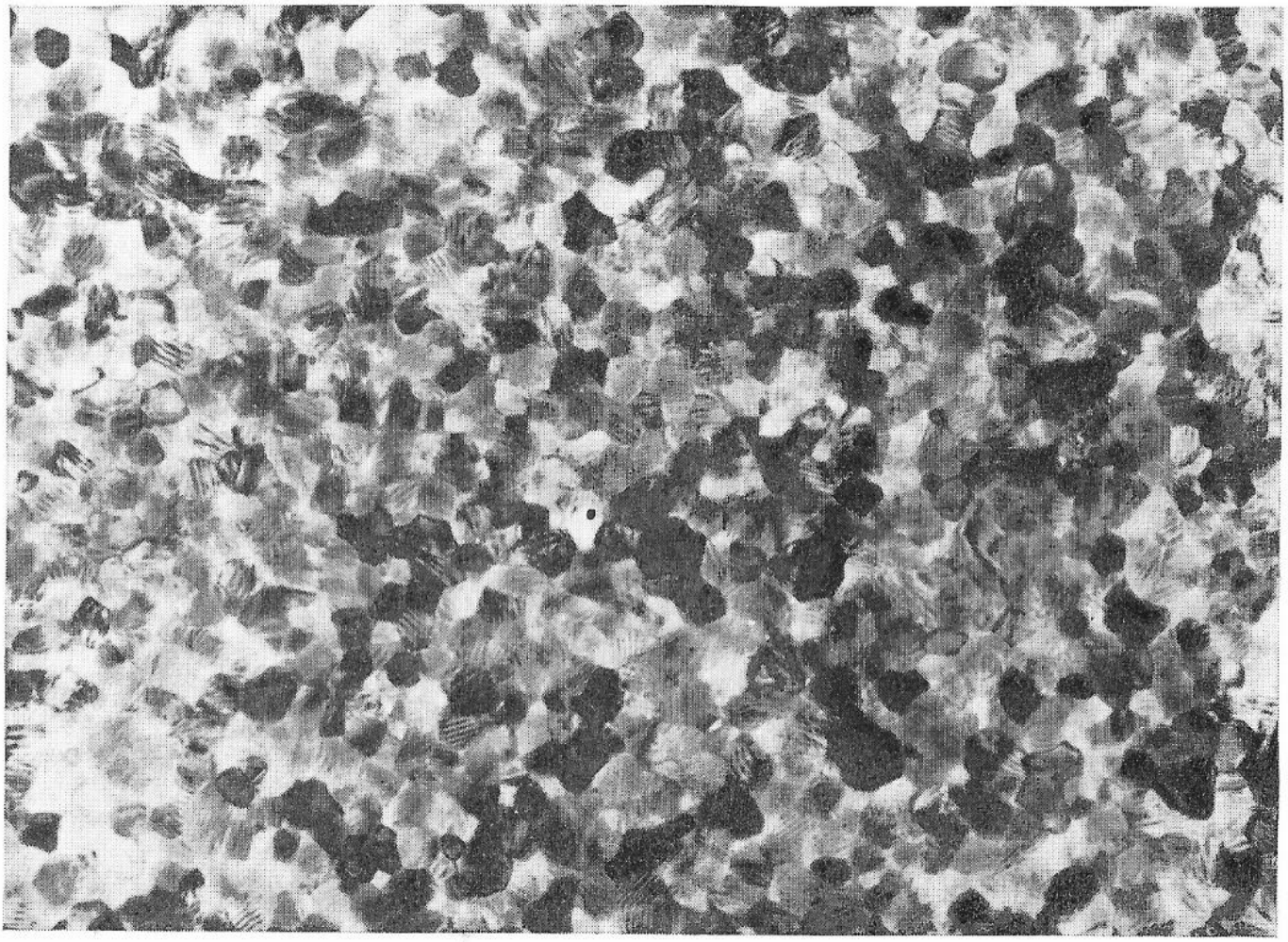
VEB KOMBINAT ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE TELTOW

Arbeitsausschuß Kondensatoren der Kammer der Technik

BERICHTSBAND

zur 4. Fachtagung „Kondensatoren" mit internationaler Beteiligung



17. bis 19. März 1987

Karl-Marx-Stadt

VEB Kombinat Elektronische Bauelemente Teltow
Arbeitsausschuß Kondensatoren der KdT

Veröffentlichungen zur

4. Tagung "Kondensatoren"

17. bis 19. März 1987
Karl-Marx-Stadt

Herausgegeben im Auftrag
des Generaldirektors des
VEB Kombinat Elektroni-
sche Bauelemente Teltow

Doz.Dr.sc.nat. H.-D. Langer
(Herausg.)
Technische Universität
Karl-Marx-Stadt, Sektion
Physik/Elektronische Bau-
elemente

H.-D. Langer, Technische Universität Karl-Marx-Stadt
H.-U. Döring, VEB Kondensatorenwerk Freiberg
W. Weinelt, Technische Universität Karl-Marx-Stadt

Kinetik der anodischen Oxydation (Formierung) poröser Elektroden

1. Einführung

Die chemische Bruttoreaktion bei der anodischen Oxydation von Tantal lautet

$$4Ta + 10H_2O \longrightarrow 2Ta_2O_5 \text{ (fest)} + 10H_2 \text{ (gasf.)}. \qquad (1)$$

Man geht dabei von folgenden Teilreaktionen aus:

a) Anodenreaktion

$$\begin{aligned} H_2O &\longrightarrow 2H^+ + O^{2-} \\ Ta &\longrightarrow Ta^{5+} + 5e^- \\ 2Ta^{5+} + 5O^{2-} &\longrightarrow Ta_2O_5 \text{ (fest)} \end{aligned} \qquad (2)$$

b) Katodenreaktion

$$2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2 \text{ (gasf.)}. \qquad (3)$$

Aus kinetischer Sicht hat man beim anodischen Oxidwachstum in zeitlicher Reihenfolge die Stadien des Anlaufs (reine Metalloberfläche im Kontakt mit dem Elektrolyt) und des stationären Oxidwachstums (Oberfläche des bereits gebildeten, die Metalloberfläche vollständig bedeckenden Oxids im Kontakt mit dem Elektrolyt) zu unterscheiden.
Da das im vorliegenden Beitrag diskutierte, praxisnahe Modell von einer Metalloberfläche nach längerer Lagerung an Luft ausgeht, ist diese Oberfläche von einer Luftoxidschicht vollständig bedeckt. Man hat es somit ad hoc mit dem stationären Fall zu tun.
Bei niedrigen Feldstärken E kann der ionische Beitrag gegenüber dem elektronischen Stromfluß im Oxid vernachlässigt werden. In homogenen, defektfreien Oxiden kehren sich diese Verhältnisse in einem mittleren Feldstärkebereich im allgemeinen um. Erst bei hohen Feldstärken, im Bereich der Durchbruchsfeldstärke, konkurrieren beide Stromstärkenbeiträge bzw. es dominiert der eine oder der andere (thermischer bzw. Lawinendurchschlag), siehe Bild 1.
IKONOPISOV u.M. /1/ veranschaulichten die Verhältnisse für den Bereich niedriger bis mittlerer Feldstärken. Sie gingen vom elektrodenbegrenzten Elektronenfluß (RICHARDSON-SCHOTTKY-Mechanismus) aus:

$$j_e = k_1 A T^2 \sqrt{N_d} \exp\left[-\frac{\chi_e + \alpha E^{1/2}}{kT}\right], \qquad (4)$$

k_1 Korrekturfaktor,
A RICHARDSON - Konstante,
T absolute Temperatur,
N_d Donatorkonzentration im Elektrolyten (Elektrode),
χ_e Isolator/Elektrolyt - Austrittsarbeit für $N_d = 1$,
k BOLTZMANN - Konstante.

H.-D. Langer, Technische Universität Karl-Marx-Stadt
H.-U. Döring, VEB Kondensatorenwerk Freiberg
W. Weinelt, Technische Universität Karl-Marx-Stadt

Kinetik der anodischen Oxydation (Formierung) poröser Elektroden

1. Einführung

Die chemische Bruttoreaktion bei der anodischen Oxydation von Tantal lautet

$$4Ta + 10H_2O \longrightarrow 2Ta_2O_5 \text{ (fest)} + 10H_2 \text{ (gasf.)}. \qquad (1)$$

Man geht dabei von folgenden Teilreaktionen aus:

a) Anodenreaktion

$$\begin{aligned} H_2O &\longrightarrow 2H^+ + O^{2-} \\ Ta &\longrightarrow Ta^{5+} + 5e^- \\ 2Ta^{5+} + 5O^{2-} &\longrightarrow Ta_2O_5 \text{ (fest)} \end{aligned} \qquad (2)$$

b) Katodenreaktion

$$2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2 \text{ (gasf.)}. \qquad (3)$$

Aus kinetischer Sicht hat man beim anodischen Oxidwachstum in zeitlicher Reihenfolge die Stadien des Anlaufs (reine Metalloberfläche im Kontakt mit dem Elektrolyt) und des stationären Oxidwachstums (Oberfläche des bereits gebildeten, die Metalloberfläche vollständig bedeckenden Oxids im Kontakt mit dem Elektrolyt) zu unterscheiden.
Da das im vorliegenden Beitrag diskutierte, praxisnahe Modell von einer Metalloberfläche nach längerer Lagerung an Luft ausgeht, ist diese Oberfläche von einer Luftoxidschicht vollständig bedeckt. Man hat es somit ad hoc mit dem stationären Fall zu tun. Bei niedrigen Feldstärken E kann der ionische Beitrag gegenüber dem elektronischen Stromfluß im Oxid vernachlässigt werden. In homogenen, defektfreien Oxiden kehren sich diese Verhältnisse in einem mittleren Feldstärkebereich im allgemeinen um. Erst bei hohen Feldstärken, im Bereich der Durchbruchsfeldstärke, konkurrieren beide Stromstärkenbeiträge bzw. es dominiert der eine oder der andere (thermischer bzw. Lawinendurchschlag), siehe Bild 1.
IKONOPISOV u.M. /1/ veranschaulichten die Verhältnisse für den Bereich niedriger bis mittlerer Feldstärken. Sie gingen vom elektrodenbegrenzten Elektronenfluß (RICHARDSON-SCHOTTKY-Mechanismus) aus:

$$j_e = k_1 A T^2 \sqrt{N_d} \exp\left[-\frac{\chi_e + \alpha E^{1/2}}{kT}\right], \qquad (4)$$

k_1 Korrekturfaktor,
A RICHARDSON - Konstante,
T absolute Temperatur,
N_d Donatorkonzentration im Elektrolyten (Elektrode),
χ_e Isolator/Elektrolyt - Austrittsarbeit für $N_d = 1$,
k BOLTZMANN - Konstante.

Es gilt ferner

$$\alpha = \frac{\nu e^{3/2}}{\varepsilon_{ox}} \quad , \qquad (5)$$

$$\nu = \sqrt{\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 1}} \quad ,$$

e Elementarladung,
ε_{ox} relative Dielektrizitätskonstante des Oxids,
ε_r relative Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten.

Für die temperatur- und feldstärkeabhängige Formierstromdichte, die durch Ionendiffusion im Oxid bestimmt ist, setzt man dagegen vereinfachend und halbempirisch (z.B. /2/) an:

$$j_i = \beta \exp - \left[\frac{\phi_i - z\, e\, a\, E + f(E)}{k\, T} \right]$$

mit

$$\beta = 2\, a\, \nu_m\, n_i \quad , \qquad (6)$$

a Sprungdistanz,
ν_m Sprungfrequenz,
n_i Dichte der den Charakter und die Geschwindigkeit der oxidbildenden Reaktion bestimmneden Ionensorte mit gegebener Energiebarrierenhöhe ϕ_i und Wertigkeit z.

Bei der anodischen Oxydation diffundieren im allgemeinen die An- und Kationen gleichzeitig und unabhängig voneinander, wie eine Übersicht über die experimentellen Transportzahlen in /3/ beweist.
Für die Funktion f(E) findet man in Anpassung an experimentelle Gegebenheiten (z.B. /4/) unterschiedliche Ansätze, wie $f(E) = b_1 E^2$ bzw. $f(E) = b_2 E^2 + b_3 E^3$, b_i Konstanten.
Wie man aus Bild 1 ersieht, gibt es für jedes anodische Oxid eine kritische Feldstärke E_{krit}, bei der der Ionenstrom gegenüber dem Elektronenstrom deutlich dominiert und damit ein weiteres Oxidwachstum überhaupt erst stattfindet.
Für Tantal wird die anodische Oxydation durch Gleichung (6) mit dem Ansatz $f(E) \approx 0$ und mit $E \geq E_{krit}$ hinreichend genau beschrieben.
Als Formierung bezeichnet man den praktischen elektrochemischen Oxydationsprozeß. Er gliedert sich bei Standardformierung zeitlich in einen galvanostatischen (konstante Formierstromstärke I_F) und einen potentiostatischen Bereich (konstante Formierspannung U_F).
Man arbeitet somit entsprechend dem in Bild 2 qualitativ dargestellten Prozeßschema. I und U stellen jeweils die Gesamtstromstärke bzw. -spannung im Formierbad in Abhängigkeit von der Prozeßzeit t dar.
Die theoretische Behandlung der anodischen Oxydation planarer, glatter Anoden wird mit guter Übereinstimmung mit dem Experiment in /1/, /5/ bis /9/ dargestellt.

- Die gesamte Oberfläche des Metallgerüstes und die Zylinderoberfläche der Ta - Oxidelektrode sind Äquipotentialflächen.

- Das Ta - Gerüst ist gegenüber einer im äußeren Elektrolybad, in das die Oxidelektrode getaucht wurde, befindlichen Hilfselektrode positiv geschaltet.

Mit diesen Voraussetzungen gilt

$$I_F = - \oint_A \vec{dA}\, \vec{j}_{el} = \iiint_V s\, j_{ox}\, dV \quad . \qquad (10)$$

Es bedeuten: I_F Gesamtformierstrom, A die Gesamtoberfläche, V das Gesamtvolumen der Oxidelektrode.
Die Kontinuitätsgleichung (10) lautet in differentieller Form

$$\mathrm{div}\, \vec{j}_{el} = - s\, j_{ox} \quad . \qquad (11)$$

Mit (8) und (9) folgt aus (11) mit dem Koordinatensystem nach Bild 3 unter Vernachlässigung der Höhenabhängigkeit

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{s}{\varkappa_{el}}\, j_o \exp\left(B \frac{U}{d}\right) \quad . \qquad (12)$$

Dabei wurde

$$E = \frac{U}{d} \qquad (13)$$

gesetzt. Ferner gilt als Anfangsbedingung

$$d(r,0) = d_o \quad . \qquad (14)$$

Die Kinetik des Wachstums der Oxidschicht erfolgt nach dem FARADAYschen Gesetz, das sich, bezogen auf die Oxidschicht d, in folgender Form schreiben läßt:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \gamma\, j_{ox} \quad ,$$

$$\gamma = \eta \frac{M}{10\, F \rho} \quad , \qquad (15)$$

wobei M das Molekulargewicht, ρ die Dichte des Tantaloxids, F die FARADAY-Konstante und η die sogenannte Formiereffektivität bedeuten. Für Ta/Ta_2O_5 gilt für flußsäurefreie wässrige Elektrolyten in guter Näherung $\eta = 1$.
Die Randbedingungen lassen sich für das Stromkonstant - Formierregime unter Zuhilfenahme von Gleichung (10) wie folgt formulieren

Im folgenden wird ein Modell diskutiert, das den Formierprozeß von nichtplanaren porösen Ta - Anoden im galvanostatischen, stationären Bereich qualitativ beschreiben soll.

2. Modellgrundlagen

Es gelten folgende Voraussetzungen:

- Betrachtet wird eine zylindersymmetrische, poröse Ta - Anode mit dem Radius R und der Höhe H, deren zentrischer Anschlußdraht (Radius r_o, mit $r_o \ll R$) an der Grundfläche beginnt und an der Deckfläche austritt. Damit wird zweckmäßigerweise das im Bild 3 dargestellte Koordinatensystem festgelegt.

- Die Dicke der Luftoxidschicht beträgt $d_o = 3$ nm.

- Die gesamte Oberfläche S der porösen Oxidelektrode (einschließlich der sehr großen Porenoberfläche - in der Praxis in der Größenordnung 1 $m^2\, cm^{-1}$) ist hydrophil, d.h. sie wird vom wässrigen Formierelektrolyt vollständig benetzt. Man erhält eine spezifische Oberfläche vom Betrag

$$s \approx \frac{S}{\pi R^2 H} \quad . \qquad (7)$$

- Es sind die Parameter s sowie die elektrische Leitfähigkeit $\varkappa_{el}$, die Konzentration c_{el} und die Temperatur T des Elektrolyten im Porenraum während der gesamten Formierung orts- und zeitunabhängig.

- In einem beliebigen Teilvolumen der Oxidelektrode ist der über die innere Oberfläche (Flächenelement $\vec{dS}$) ins Tantalgerüst abfließende Strom (Stromdichte $\vec{j}_{ox}$, mit $\vec{j}_{ox} \parallel \vec{dS}$) gleich dem über die Oberfläche dieses Teilvolumens in dieses eindringenden Strom im Elektrolyten (Stromdichte $\vec{j}_{el}$).
An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, daß die mikroskopischen Stromdichten $\vec{j}_{ox}$ und $\vec{j}_{el}$, die exakt nur in der Oxidschicht bzw. im Elektrolytraum definiert sind, sowie das Potential U und die Schichtdicke d des Oxides nur über eine geeignete Mittelung im Gültigkeitsbereich von s (Mittelung über nicht zu kleine Volumenelemente in der porösen Oxidelektrode) zu stetigen, im ganzen Raum definierten Funktionen gemacht werden /10/,/11/. Mit diesen gemittelten Größen wird im folgenden gerechnet.

- Der Stromleitungsmechanismus im Oxid bei der anodischen Oxydation wird durch

$$j_{ox} = j_o \exp\,(B\, E) \quad , \qquad (8)$$

j_o, B Konstanten (siehe Gleichung (6)) beschrieben, wobei der Index ox auf den Ionenstrom im Oxid hinweist.

- Es gilt

$$\vec{j}_{el} = - \varkappa_{el}\, \mathrm{grad}\, U \quad . \qquad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} U(R,t) = \frac{I}{2\pi R\, H\, \varkappa_{el}}$$

$$\frac{\partial}{\partial r} U(0,t) = 0 \qquad \text{(Symmetriebed.)} \qquad (16)$$

Die Gleichungen (12) und (15) sind ein nichtlineares partielles Differentialgleichungssystem zweiter Ordnung für U und d, mit den Anfangs- und Randbedingungen (14), (16), dessen Lösung in allgemeiner Form analytisch nicht angebbar ist.

3. Analytische und numerische Ergebnisse

Aus der Differentialgleichung (12) läßt sich mit (8) und (13) eine Gleichung für j_{ox} der folgenden Art ableiten:

$$j_{ox} = \frac{\varkappa_{el}}{s\, B} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] \left[d \ln \frac{j_{ox}}{j_o} \right] \quad . \qquad (17)$$

Hierbei sind natürlich j_{ox} und d abhängig vom Radius r und der Zeit t.
Zum Zeitpunkt t = 0 ist $d = d_o$ und die Differentialgleichung (17) mit der aus (10) abgeleiteten integralen Randbedingung

$$\int_0^R H\, j_{ox}(r)\, 2\pi r\, dr = I_F \qquad (18)$$

kann analytisch gelöst werden. Die daraus erhaltene Anfangsstromdichteverteilung $j_{ox}(r)$ in der Oxidelektrode ist für zwei Elektrolyten im Bild 4 dargestellt. Die Parameter wurden wie folgt gewählt, /10/:

T = 300 K,
d_o = 3 nm,
I_F = 400 mA,
s = 1 $m^2\, cm^{-3}$,
$\varkappa_{el,H_3PO_4} = 10^{-3}\ (\Omega\, cm)^{-1}$,
$\varkappa_{el,H_2SO_4} = 0{,}6\ (\Omega\, cm)^{-1}$.

Die Stromdichte und somit das elektrische Feld fallen stark in das Innere des Sinterkörpers ab (Abschirmeffekt in den Poren), was sich auf Grund des FARADAY - Gesetzes auf die Schichtdickenverteilung des zu bildenden Oxids auswirkt. Ein Elektrolyt mit hoher Leitfähigkeit führt zur besseren Homgenisierung der Dickenverteilung. Das gleiche trifft auch für die Erhöhung von T, d_o und s sowie für eine Verringerung des Formierstromes I_F zu, /10/.
Der allgemeine Fall auf der Grundlage der Formulierung für das Potential U : Gleichung (12), FARADAY - Gleichung (15) und den entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen (14) und (16), wird in /12/ numerisch behandelt. Durch Linearisierung des Stromleitungsmechanismus nach Gleichung (8) im Bereich der kritischen Feldstärke ($E_{krit} \approx 6 \cdot 10^6$ V cm^{-1}), d.h.

$$j_{ox} = a\,E + b\,, \qquad (19)$$
$$a,b = \text{const.}\,,$$

entsteht aus (12) eine lineare partielle Differentialgleichung in U, welche mittels Differenzenverfahren gelöst wird. Die Schichtdickenverteilung wird aus der FARADAY - Gleichung mittels Quadraturformel (Trapezregel) ermittelt.
Die numerischen Ergebnisse für die Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit von r und t mit den Parametern $\varkappa_{el} = 2\cdot10^{-3}\ (\Omega cm)^{-1}$, $I_F = 50$ mA, T = 293 K, $d_o = 3$ nm, $s = 3686\ cm^2\ cm^{-3}$, R = 0,25 cm, H = 0,76 cm zeigt Bild 5.
Eindeutig wird, wie im Fall t = 0, eine stärkere Oxidausbildung am Rand des Sinterkörpers bestätigt. Die Dickenzunahme beträgt jedoch nach den hier vorliegenden Ergebnissen nur einige Nanometer. In der Praxis ist der genaue Verlauf von d(r,t) auf Grund der Kompliziertheit der Messung nicht quantitativ bekannt, sodaß der Vergleich mit experimentellen Daten hier nicht vorgenommen werden kann. Die Untersuchungen zeigen zumindest anhand der Interferenzfarben des Oxids, daß Flächenbereiche existieren, die zu unterschiedlichen Zeiten ein bestimmtes Formierstadium (Schichtdicke) erreichen. An Ecken und Kanten ist die Oxiddicke zu einem gegebenen Zeitpunkt t größer als in den übrigen Bereichen.
Den errechneten Spannungsanstieg in Abhängigkeit von der Formierzeit, der sich aus dem Spannungsabfall über dem Oxid ergibt, im Vergleich zur experimentellen Messung, zeigt Bild 6 (gleiche Parameter wie im Bild 5). Es ist ein qualitativ übereinstimmender linearer Verlauf der Kurven für $t > t_1$ zu ersehen. Die Oxidbildung im Bereich $t < t_1$ gehorcht einer im Modell nicht erfaßten Kinetik. Unterschiede im Anstieg des linearen Bereiches lassen sich auf Unzulänglichkeiten des Modells und auf dessen gewählte Eingangsparametrer zurückführen.

4. Ausblick

Verbesserungen der numerischen Ergebnisse in Bezug auf Übereinstimmung mit dem Experiment werden durch folgende Maßnahmen erwartet:

- Bereitstellung von genaueren Eingangsparametern für das physikalische Modell,
- Verbesserung des numerischen Verfahrens,
- Einbeziehung des nichtlinearen Zusammenhanges zwischen j_{ox} und E,
- $\varkappa_{el}$ nicht konstant im Porenraum,
- Einbeziehung von Konzentrationsänderungen im Elektrolyten infolge Lösungsmittelverbrauch,
- Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit.

5. Literatur

/1/ S.M. Ikonopisov, M.S. Machkova, Dokl. Bolg. Akadem. Nauk 37 (1984)12, 1661.

/2/ L.Young, Anodic Oxide Films, Academic Press, London (1961).

/3/ H.-D. Langer, Festkörperelektrolytkondensatoren, Akademie - Verlag, Berlin (1982).

/4/ J.W. Diggle (Ed.), Oxides and Oxide Films, Vol 1, S.215 ff., Marcel Dekker Inc., New York (1972).

/5/ J.M.Albella, I.Montero, J.M. Martinez-Duart, J. Electrochem. Soc. 131(1984)4, 1101.

/6/ I.Montero, J.M.Albella, J.M.Martinez-Duart, ibid., 132(1985) 4, 814.

/7/ I.Montero, J.M.Albella, J.M.Martinez-Duart, ibid., 132(1985) 4, 976.

/8/ J.M.Albella, I.Montero, O.Sanchez, J.M.Martinez-Duart,ibid., 133(1986)5, 876.

/9/ J.M.Albella, I.Montero, J.M.Martinez-Duart, Thin Solid Films 125(1985), 57.

/10/ J.Richter, H.-D.Langer Berichtsband der 6. Zentralen Physik-Studentenkonferenz, WPU Rostock (1982), S. 65.

/11/ J.Richter, H.-D.Langer, Dieser Berichtsband, S. 325.

/12/ M. Will, Bericht zum Industriepraktikum, VEB Kondensatorenwerk Freiberg/ TU Karl-Marx-Stadt (1985).

Ergänzung zum Thema Schichtdickenverteilung während des Formierprozesses anhand von visuellen Untersuchungen von H.-D. Langer siehe in Bild 7:

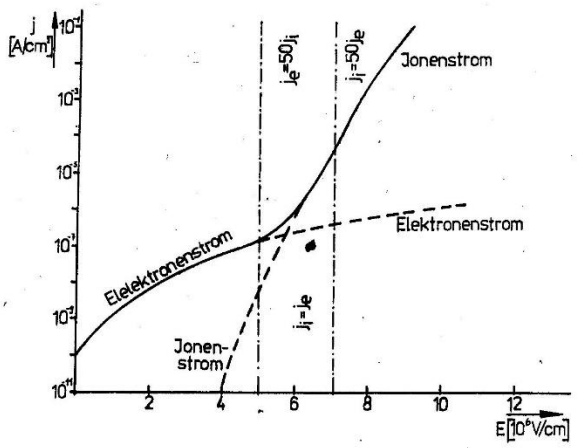


Bild 1: Elektronen-, Ionen-, und Gesamtstrom in Abhängigkeit von der Feldstärke (nach/1/ für anodisches Al_2O_3).

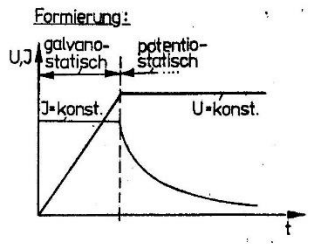


Bild 2: Typischer Prozeßverlauf der Formierung.

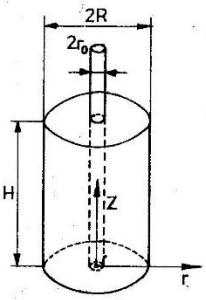


Bild 3: Koordinatensystem der porösen Ta -Anode.

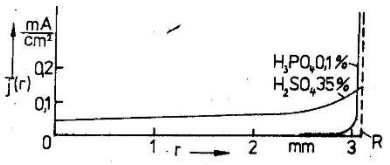


Bild 4: Anfangsstromdichteverteilung für gebräuchliche Formierelektrolyten.

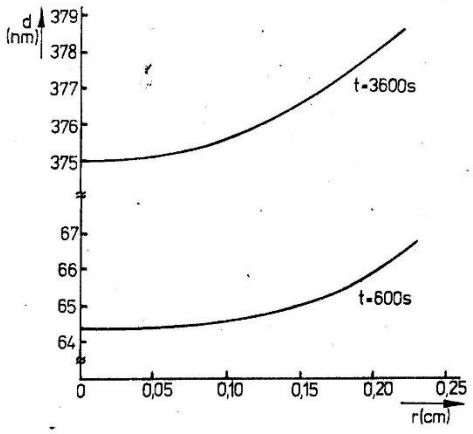


Bild 5: Dickenverteilung des Ta_2O_5 in der Oxidelektrode in Abhängigkeit von der Zeit (Formierelektrolyt: 0,1 % H_3PO_4).

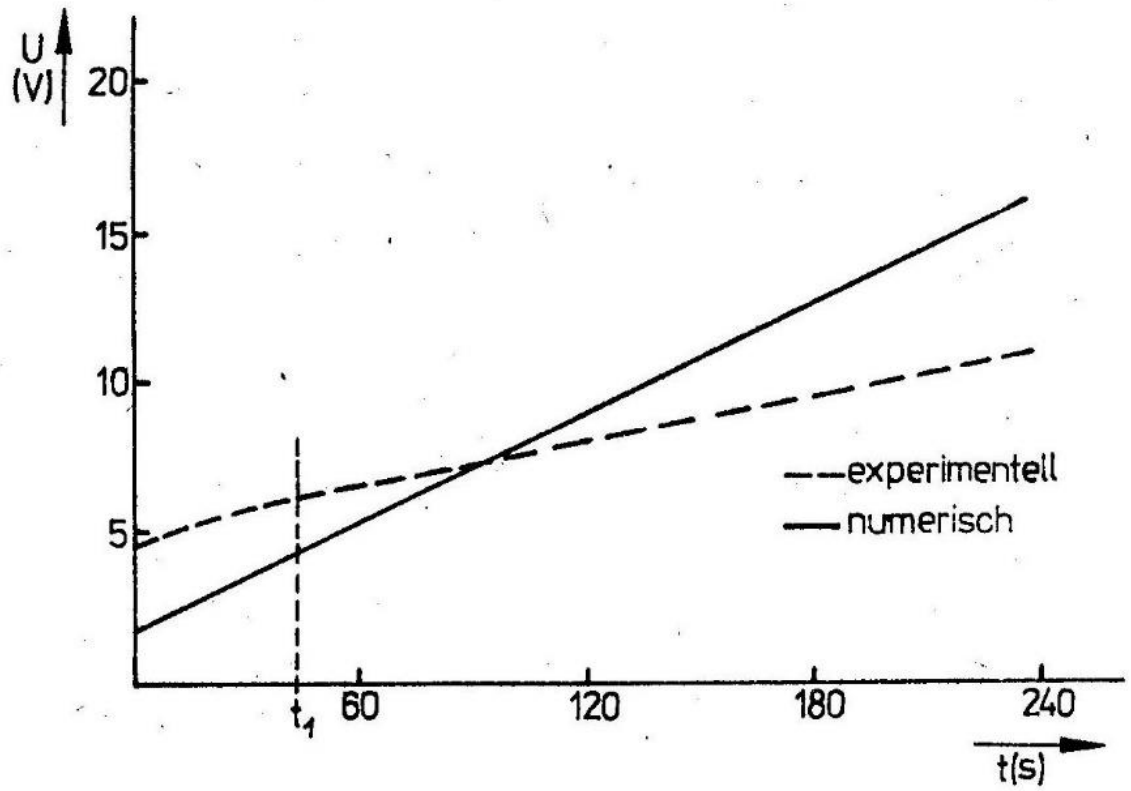
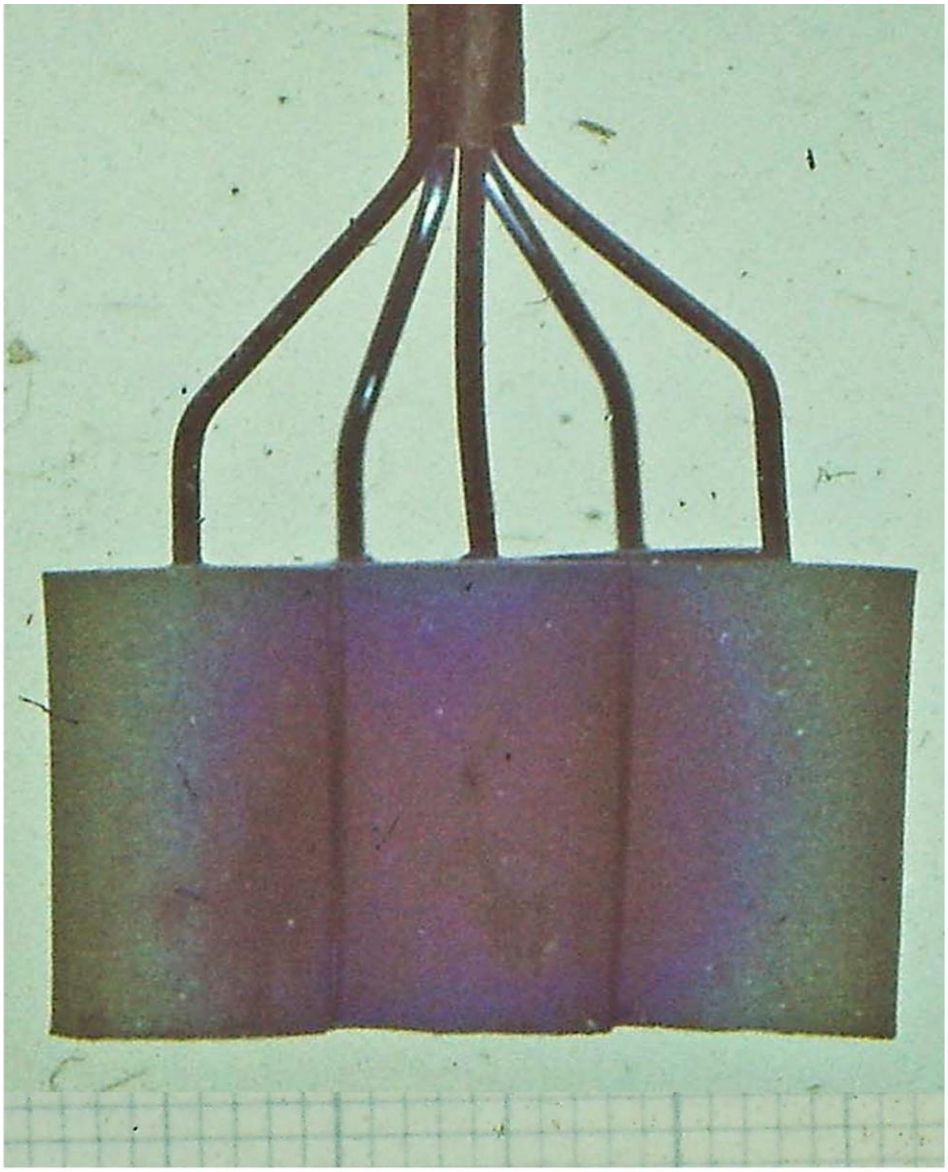


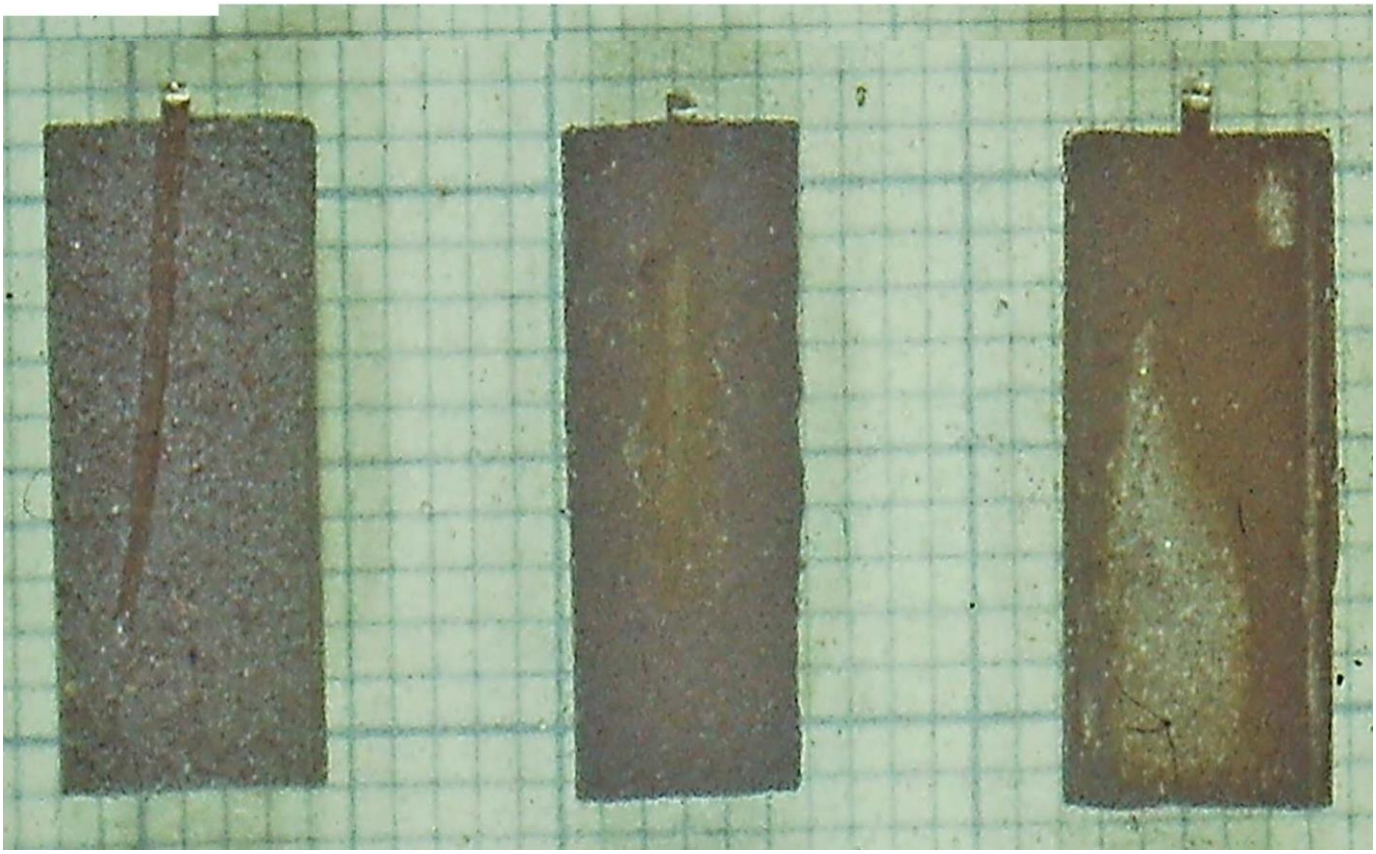
Bild 6: Spannungsanstieg in Abhängigkeit von der Zeit im galvanostatischen Formierregime in 0,1 % H_3PO_4.

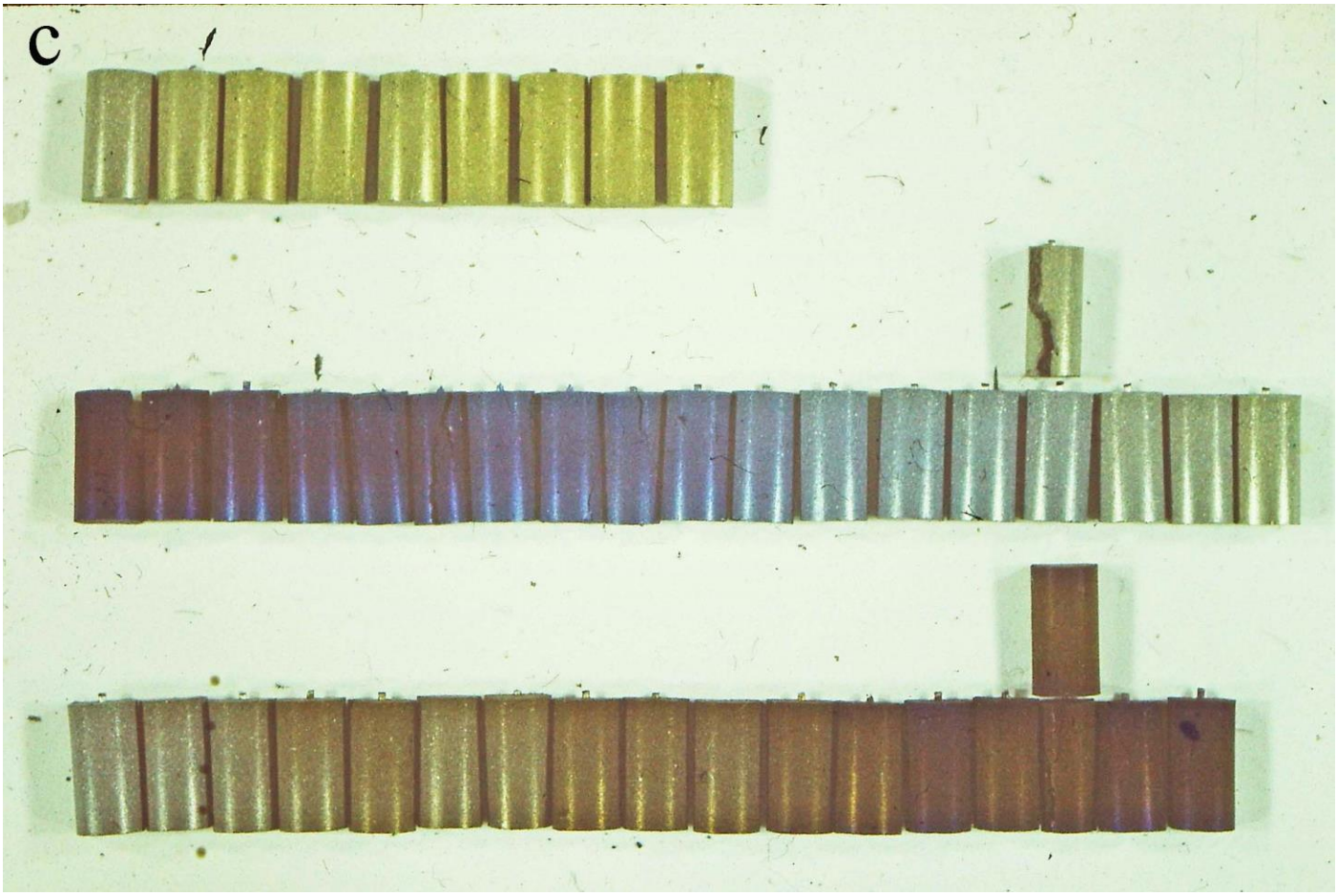
Bild 7: Die Fotos a (die beiden vorderen Anoden wurden entfernt) und b veranschaulichen anhand der schichtdickenabhängigen Interferenzfarben von anodischen Ta-Oxidschichten an und in Ta-Sinterkörpern deutlich den Abschirmeffekt. Es können im Inneren des Sinterkörpers sogar ganze Bereiche ausfallen, was allerdings auch mit Benetzungsinhomogenitäten des Elektrolyten einhergehen kann. Die Fotos c und d demonstrieren zudem überzeugend den dynamischen Fortschritt der Feldstärkeverteilung am und im Sinterkörper während des Formierprozesses.

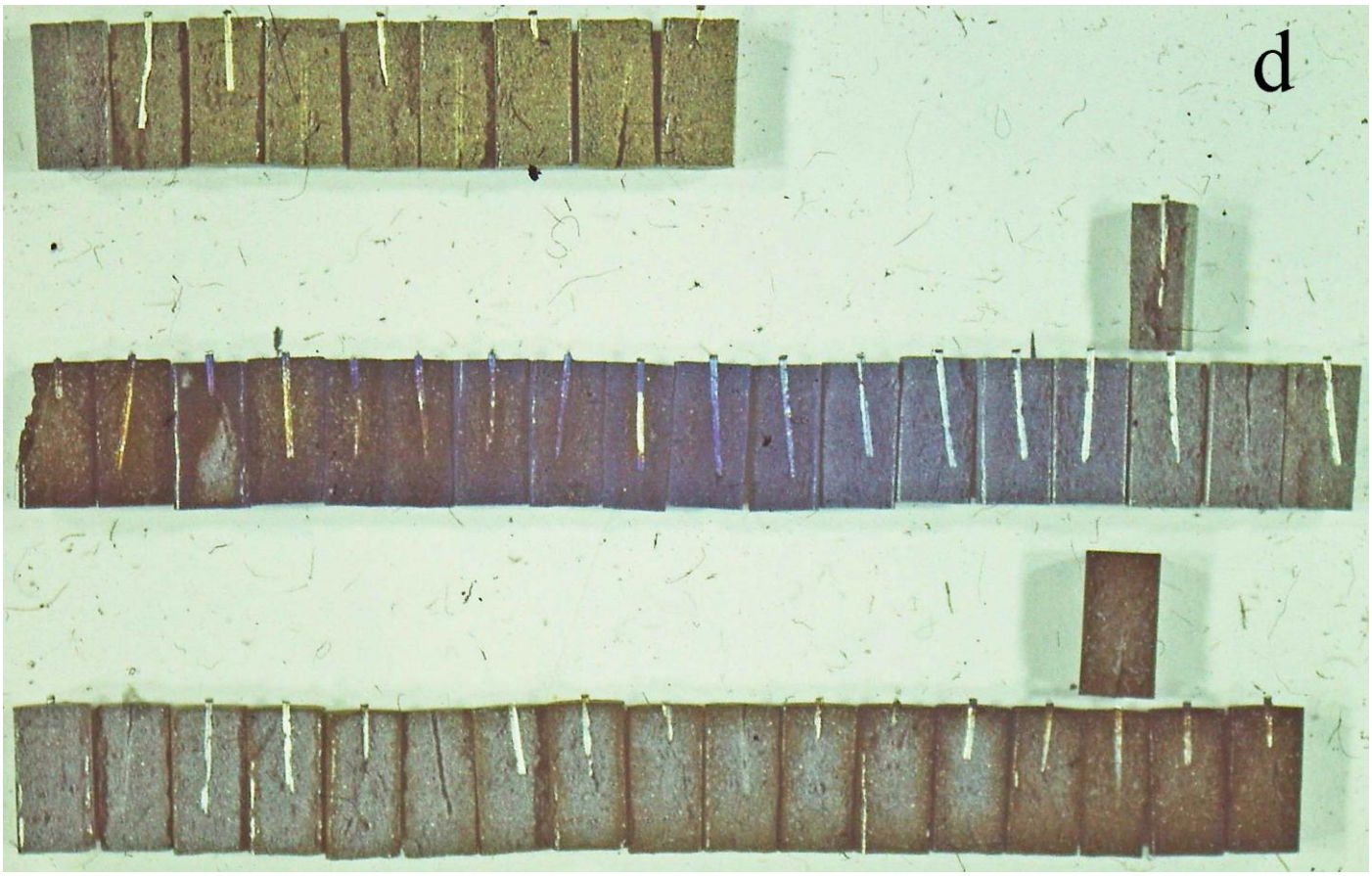
a



b




c


d