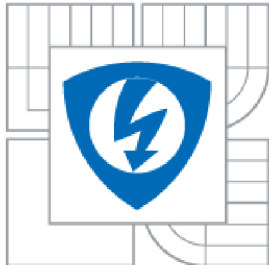




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

Abstrakt

Disertační práci řeší problém degradace zbytkového proudu struktury MIS tří souborů tantalových kondenzátorů (TaA, TaB a TaC) v důsledku difuze 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 τ 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 τ , 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.

Abstract

The thesis explores the leakage current degradation in metal-insulator-semiconductor (MIS) heterostructure of three sets of tantalum capacitors (TaA, TaB a TaC). The degradation is attributed to a long-term ion diffusion processes. Studied samples were analyzed on three separate occasions in 2010 in my bachelor study, 2013 in my diploma thesis, and than in 2018. Originally – first two tests – the leakage current grew monotonically in time. The last set of tests, however, shows an inconsistent and substantial parameter degradation.

Naturally aged samples show the following. Applying rated voltage and temperature from 25°C to 80°C results in decrease of leakage current in the horizon of 1 to 10 hours. Increasing the temperature above 90°C results in an initial decrease of leakage current, followed by its substantial increase. The leakage current increase is directly proportional to the time of measurement.

The physical interpretation is based in the occurrence of two types of ions. The negatively charged oxygen atoms, and the positively charged oxygen vacancies. The oxygen atoms are theorized to emanate from the manganese dioxide cathode.

Exponential dependency, modified with linear leakage current component, is chosen to interpret the results. The leakage current is characterized by parameters I_0 , I_l , and the time constant τ . The linear dependency is characterized by parameter S . All mentioned parameters are temperature dependent. Both I_0 and I_l evolve exponentially with temperature.

The activation energies of parameters I_0 and I_l are calculated. For the sample TaA-2 the activation energy is $E_a = 0.5$ eV, and for TaB-3 it is $E_a = 0.45$ eV. Sample TaC-1 shows an extremely low activation energy $E_a = 0.35$ eV. Another significant parameter is the time constant τ . It characterizes the time dependency of leakage current on temperature. Values of τ – for all evaluated samples – are in the range from 10^3 s to 10^5 s.

The same parameter degradation is also observed in new samples annealed long time at 155°C. Presented results show two sources of negative ions prevalence in MIS heterostructure. These are the natural aging at room temperature in excess of 5 years. And for new samples exposure long time to increased temperatures.

Klíčová slova

Tantalový kondenzátor, zbytkový proud, izolační vrstva Ta₂O₅, migrace iontů, žíhání, zrychlené stárnutí, VA charakteristiky, I-t charakteristiky.

Keywords

Tantalum capacitor, leakage current, Ta₂O₅ isolation layer, ions migration, annealing, accelerated ageing, I-V characteristics, I-t characteristics.

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

VELÍSEK, M. Study of degradation of MIS structures due to iont diffusion. Brno: University of technology, Faculty of electrical engineering and communication, 2020. 84 p. Supervisor prof. Ing. Lubomír Grmela, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou dizertační práci na téma „Studium degradace MIS struktur v důsledku difuze iontů“ jsem vypracoval samostatně pod vedením školitele a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené dizertační práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této disertační práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně, dne 25. 9. 2020

.....

podpis autora

Declaration

Thereby I declare, that I have prepared my doctoral thesis „Study of degradation of MIS structures due to iont diffusion“ on my own under leadership of my supervisor and using literature and further information sources, which are mentioned in the document and listed at its end.

Further I declare as an author of above mentioned doctoral thesis, that I did not infringe author rights of third parties in relation with preparation of this thesis, namely I did not touch other author right of personals by not allowed way, and I am fully aware of consequences of violation of § 11 provision and further author law Nr. 121/2000Sb, including possible criminal consequences resulting from provision § 152 of criminal law No. 140/1961Sb.

Brno, 25. 9. 2020

.....

Author's signature

Poděkování

Děkuji vedoucímu disertační práce Prof. Ing. Lubomíru Grmelovi, CSc. za metodické vedení, dále děkuji doc. V. Sedlákové Ph.D. za odborné rady a za přínos k experimentální části mé práce.

Acknowledgement

I would like to thank to supervisor of my doctoral thesis Prof. Ing. Lubomír Grmela, CSc. for methodic leading of my dissertation, further doc. V. Sedlakova, Ph.D. for valuable advices and for contribution to experimental part of my work.

Obsah

Úvod	2
1 Přehled současného stavu	3
1.1 MIS Struktura	3
1.2 Mechanismy transportu elektrického náboje	8
1.3 Mechanismy degradace izolační vrstvy	14
2 Cíle disertační práce	19
3 Měřené vzorky a měřicí aparatura:	20
3.1 Měřené vzorky	20
3.2 Měřicí aparatura	20
4 Experimentální část	22
4.1 Časové charakteristiky zbytkového proudu v průběhu stárnutí	24
4.2 Závislost zbytkového proudu na intenzitě elektrického pole	43
4.3 Závislost degradace parametrů zbytkového proudu na teplotě	55
4.4 Vliv migrace záporných iontů na VA charakteristiky	63
5 Dosažené výsledky	70
Závěr	73
Literatura	74
Publikace Doktoranda	76
Použité symboly a zkratky	77
Seznam obrázků	78
Seznam tabulek	83

Úvod

Disertační práce řeší problematiku degradace parametrů zbytkového proudu MIS struktury tantalových kondenzátorů v důsledku difuze iontů. Tantalový kondenzátor typu Ta – Ta₂O₅ – MnO₂ svým složením představuje strukturu MIS, kde tantalová anoda má kovovou vodivost a burel – MnO₂ je polovodič. Izolační vrstva je tvořena amorfním pentoxidem tantalu Ta₂O₅.

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.

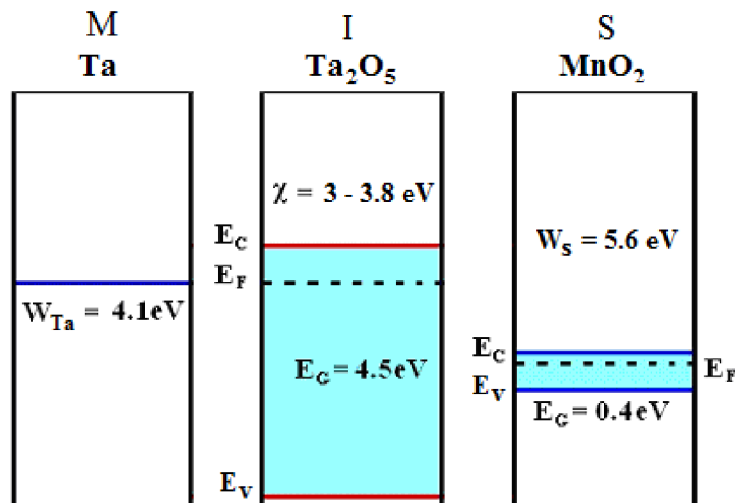
Experimenty budou provedeny na stejných vzorcích tantalových kondenzátorů jako v bakalářské a diplomové práci, tedy v roce 2010 a 2013). V průběhu té doby byly vzorky skladovány v laboratoři při pokojové teplotě a došlo u nich k výrazné změně časových a volt-ampérových charakteristik. Tuto výraznou změnu 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°C .

1 Přehled současného stavu

1.1 MIS Struktura

Cílem této práce je studium degradace MIS struktury v důsledku difuze iontů. Tantalový kondenzátor typu Ta – Ta₂O₅ – MnO₂ svým složením představuje strukturu MIS, kde tantalová anoda má kovovou vodivost a burel – MnO₂ je polovodič. Izolační vrstva je tvořena amorfním pentoxidem tantalu Ta₂O₅ [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, izolant Ta₂O₅ je značen jako I a polovodič je značen jako S.



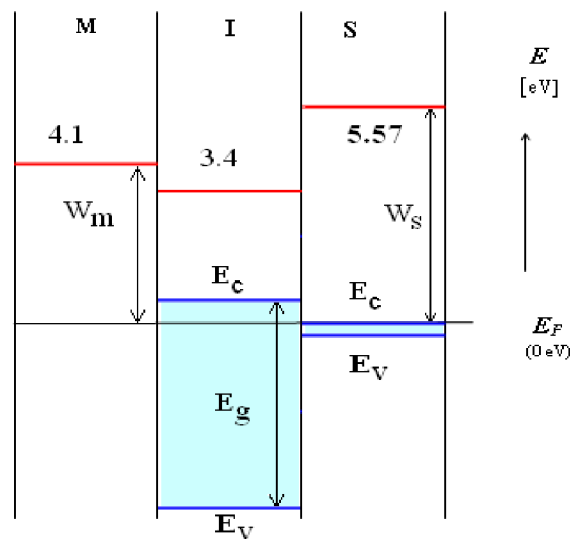
Obr. 1: Model struktury MIS pro tantalový kondenzátor, kde W_{Ta} je výstupní práce z Ta, χ je elektronová afinita izolační vrstvy Ta₂O₅, E_G je energie zakázaného pásu izolantu (Ta₂O₅), respektive polovodiče (burelu), W_{MnO_2} je výstupní práce elektronů z burelu.

Významnými parametry materiálů jsou výstupní práce elektronů z tantalu a burelu a elektronová afinita Ta₂O₅. Hodnota elektronové afinity musí být menší než výstupní práce z materiálu elektrod, aby se na rozhraních vytvořily potenciálové bariéry. Hodnota elektronové afinity Ta₂O₅, závisí na technologii přípravy izolační vrstvy, a její hodnota je $\chi = 3,2$ až $3,9$ eV pro amorfni Ta₂O₅ a cca $1,2$ eV pro polykrystalický Ta₂O₅ [4].

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 Ta₂O₅ je přibližně $E_a = 1,7$ eV až $2,2$ eV a mezi tantalovou elektrodou a izolační vrstvou Ta₂O₅ 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“.

Tantalový kondenzátor představuje strukturu typu MIS, ve které dojde po nastolení termodynamické rovnováhy (viz. obr. 2) ke vzniku potenciálové bariéry na rozhraních kov–izolant a izolant–polovodičová katoda [19]. Bariéra na rozhraní kov–izolant je vysoká asi 0,4 až 0,8 eV a na rozhraní izolant–polovodič je vysoká asi 1,7 až 2,4 eV a díky její existenci je možné součástku použít jako kondenzátor.



Obr. 2: Model struktury MIS pro tantalový kondenzátor, při vyrovnání Fermiho hladin, kde $W_m = 4,1$ až $4,2$ eV je výstupní práce z Ta, elektronová afinita izolační vrstvy Ta_2O_5 závisí na parametrech anodické oxidace a dosahuje hodnot v rozmezí $\chi = 3,2$ až $3,8$ eV , $E_g = 4,5$ eV je energie zakázaného pásu izolantu (Ta_2O_5), $W_s = 5,6$ eV je výstupní práce elektronů z burelu [3], [4] a [13].

1.1.1 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 kysličníkem manganičitým 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 μm a tato velikost hraje velkou roli v použití kondenzátoru. Velikosti zrn přímo ovlivňují velikost efektivní plochy a použití různě velkých zrn i tloušťku dielektrika. Větší částice tantalového prachu jsou použity pro vysokonapěťové kondenzátory. Změna kapacity a napětí

v závislosti na změně tvaru částic tantalového prachu doznala v posledních letech mnoha změn a částice ve tvaru koule se postupně nahrazují částicemi ve tvaru korálu.

1.1.2 Proces lisování tantalového prachu

Tantalový prášek se smíchá s vhodným pojivem a poté se lisuje na tantalový drátek. Následně se provede slinování za vysokých teplot, typicky mezi 1500 °C – 2000 °C. Tento proces také odstraní některé nečistoty, které jsou obsaženy v tantalovém prachu.

Takto vysoké teploty propojí tyto zrna k sobě. Tento proces je velice důležitý, z hlediska šířky tohoto propojení mezi částicemi tantalového prachu. Čas sintrace je rozhodující a musí být stanoven experimentálně. Vytvoří se struktura, která má mezi sebou mezery je tedy stále dostatečně pórovitá a nemá velký objem.

Částice tantalového prachu jsou vodivě propojeny a nastává proces anodické oxidace, během které vznikne nevodivá dielektrická vrstva Ta_2O_5 [3]. Tantalový drátek je ponořen do lázně, kterou většinou tvoří kyselina fosforečná. Anodická oxidace probíhá při zvýšené teplotě okolo 85 °C. Tekutina se dostane všude okolo vodivých propojení a leptá povrch tantalových částic prachu.

Poté začne proces růstu Ta_2O_5 dielektrika, které je tvořeno pohybem oxidů v krystalické mřížce v přiloženém elektrickém poli. Rychlost růstu je velmi diskutovaným parametrem a určuje veškeré další vlastnosti vytvořeného dielektrika. Formací napětí respektive proud, který prochází touto strukturou, se mění v závislosti na změně objemu částic a je proto nutné měnit i toho napětí, tedy udržet takové elektrické pole, které zajistí konstantní proud [14]. Toto napětí se nazývá formovací napětí. Čím menší bude rychlost růstu dielektrika, tím menší bude elektronová afinita, ale na úkor růstu bariér na rozhraních polovodič-izolant a také izolant-kov v uvažované MIS struktuře.

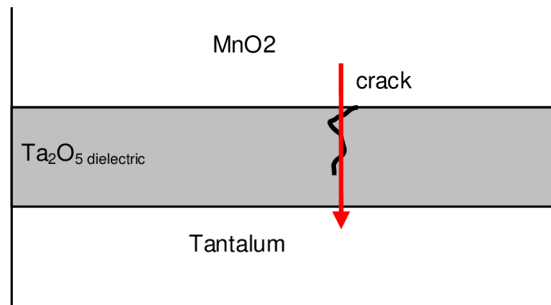
Postup tvoření polovodičové katody je tvořen postupným vsakováním dusičnanu manganičitého a jeho termickým rozkladem na oxid manganičitý a oxid dusíku. Vytvoří se tak další vrstva na dielektriku. Jev se odehrává za teploty přibližně okolo ± 250 °C. Další proces je již příprava pro kontaktování. Vrstva MnO_2 je pokryta karbon-grafitovou pastou, která zajistí lepší oddělení a dobré propojení MnO_2 vrstvy od vrstvy stříbra. Stříbro je poté aplikováno jako katoda.

1.1.3 Klasický model vedení proudu v tantalovém kondenzátoru

Klasický model vedení proudu v kondenzátorech vychází z předpokladu, že v izolantu jsou defekty a trhliny, kterými teče zbytkový proud [12]. Schematicky je tento model naznačen na obr. 3.

Tento model byl přijat zejména proto, že kondenzátory vykazující vysokou hodnotu zbytkového proudu skutečně měly ve struktuře celou řadu trhlín a zeslabených míst v izolantu.

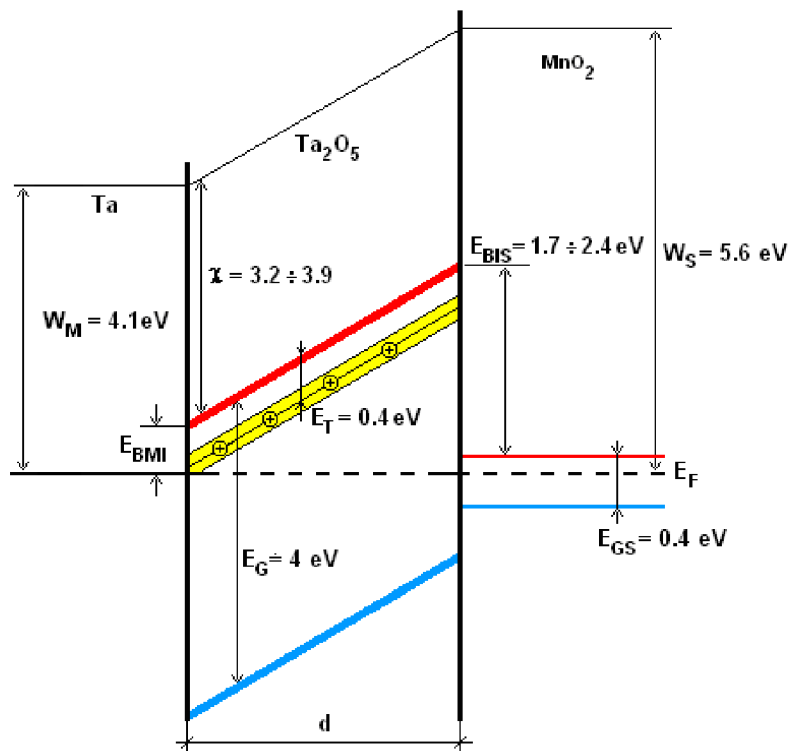
Se zlepšováním technologie a celkovým snižováním hodnoty zbytkového proudu se však ukazuje, že tento model nevyhovuje. Nedokáže dostatečně dobře vysvětlit závislosti zbytkového proudu na teplotě a na napětí.



Obr. 3: Klasický model vodivosti zbytkového proudu v izolantu.

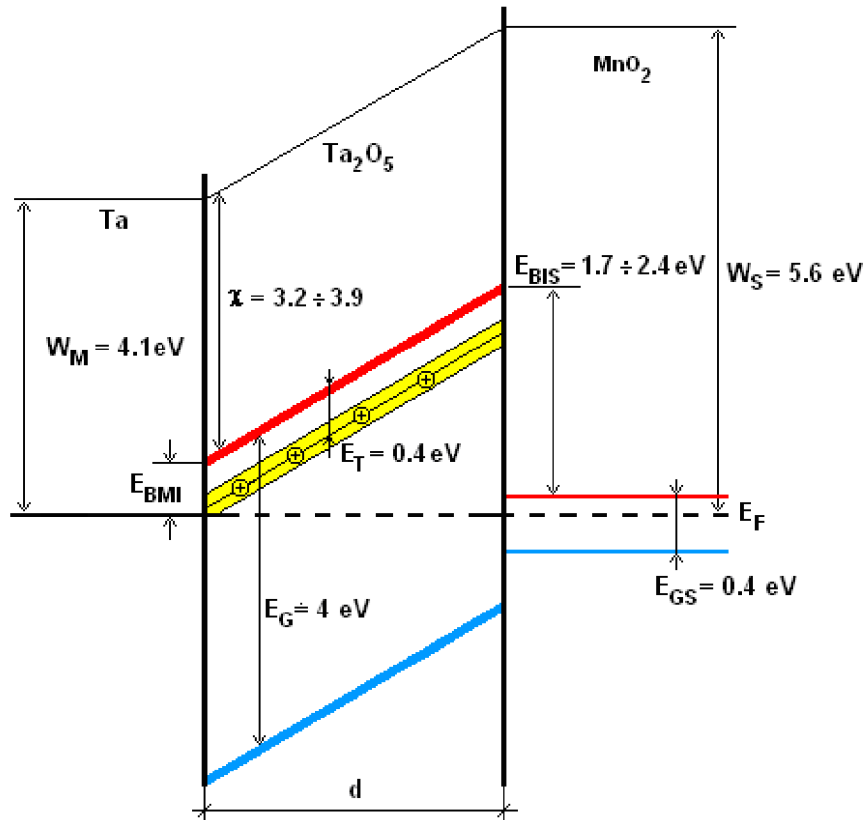
1.1.4 Model struktury MIS pro tantalový kondenzátor

Struktura MIS s nízkou koncentrací donorů v izolační vrstvě tantalového kondenzátoru v termodynamické rovnováze je na obr. 4.



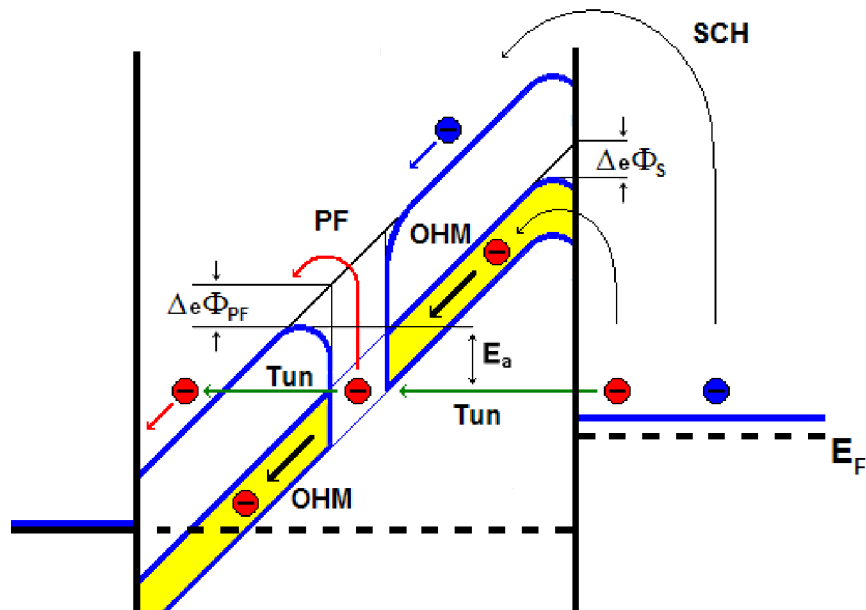
Obr. 4: MIS model tantalového kondenzátoru s burelovou katodou [3].

Na obr. 5 ještě uvedu model tantalového kondenzátoru s nízkou koncentrací vakancí v izolační vrstvě, který je v termodynamické rovnováze.



Obr. 5: MIS model tantalového kondenzátoru s burelovou katodou.

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



Obr. 6: Složky zbytkového proudu – ohmická, Poole–Frenkelova, tunelová a Schottkyho.

Celkový zbytkový proud v normálním modu (tj. při kladném napětí na anodě) má tři základní složky: ohmickou, Poole–Frenkelovou a tunelovou. Podle [9] je třeba uvažovat ještě čtvrtou složku – Schottkyho proud. Schematicky jsou tyto složky uvedeny na obr. 6.

1.2 Mechanismy transportu elektrického náboje

1.2.1 Ohmické vedení proudu

Ohmická složka proudu je tvořena elektrony, které se přemisťují v příměsném pásu přeskokovým mechanismem („hopping“) mezi jednotlivými vakancemi po kyslíku, a dále vedením elektronů ve vodivostním pásu izolantu. Schematické znázornění transportu elektronů pomocí hoppingu v izolační vrstvě při nízké intenzitě elektrického pole je na obr. 7.

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

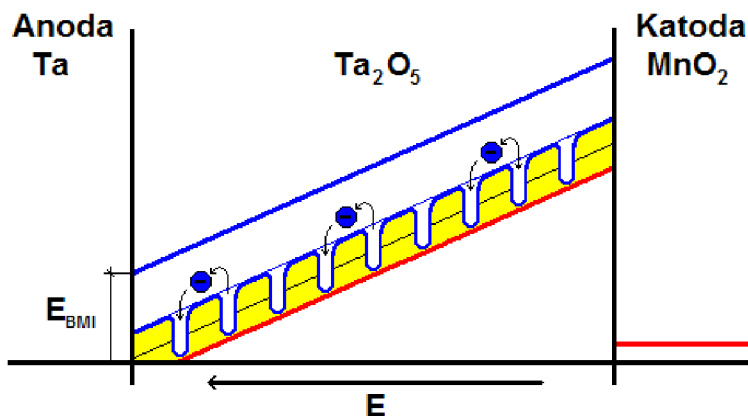
$$I_{\Omega} = G_{\Omega}U \quad (1)$$

kde G_{Ω} 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, μ je pohyblivost nosičů náboje a d je tloušťka izolantu.

Z měření vychází, že odpor příměsného pásu je pro kondenzátor o kapacitě 15 μ F asi 10 až 100 M Ω .



Obr. 7: Schematické znázornění transportu elektronů (hopping) v izolující vrstvě při nízké intenzitě elektrického pole.

1.2.2 Vliv teploty na ohmickou složku elektrického proudu

Hopping probíhá tak, že se elektrony pohybují z jednoho lokalizovaného stavu v příměsném pásu do druhého a vyměňují si energii s fonony. Tento mechanismus vede k lineární závislosti proudu na přiloženém napětí, přičemž vodivost je exponenciální funkcí teploty. Tento typ vodivosti se uplatňuje v elektrickém poli menším než 1 MV/cm. V závislosti proudu na napětí dochází ke zlomu, který je ukazatelem dalšího vodivého mechanismu, kterým je obvykle Poole–Frenkelova nebo Schottkyho vodivost.

Pohyblivost elektronů je teplotně aktivovaná, její závislost na teplotě lze popsat vztahem [4]

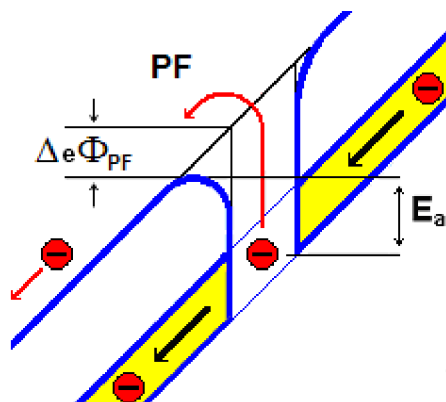
$$\mu_{hop} = \mu_0 \exp\left[-\frac{e}{kT} E_a\right] \quad (3)$$

kde μ_0 je parametr pohyblivosti elektronů, který závisí na vzdálenosti mezi jednotlivými vakancemi, a dále je slabou funkcí teploty (s rostoucí teplotou mírně klesá). V experimentální části práce budu zjišťovat závislost zbytkového proudu na teplotě při konstantním napětí. Toto je závislost celkové vodivosti kondenzátoru na napětí, takže z těchto měření můžeme určit aktivační energii vodivosti, pokud intenzita elektrického pole bude menší než odpovídá vzniku Poole–Frenkelovy nebo Schottkyho vodivosti. Obvykle lze ohmickou složku u kondenzátoru, jehož pracovní napětí je 35 V, stanovit do napětí menšího než 10 V.

1.2.3 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.



Obr. 8: Emise elektronů z příměsného pásu izolantu do vodivostního pásu přes asymetricky sníženou potenciálovou bariéru o hodnotu $\Delta e \Phi_{PF}$.

Tento efekt nazýváme Poole–Frenkelovým mechanismem transportu elektronů [7] [9], [21]. Působením vnějšího elektrického pole jsou Coulombovské potenciály pastí v příměsném pásu asymetricky sníženy, a tím dochází ke zvětšení termoemise elektronů z pastí (viz. obr. 8). Tento mechanismus vedení zbytkového proudu je dominantní při hodnotách elektrického pole $E = 0,1$ až 1 MVcm^{-1} . Poole–Frenkelův proud tvoří významnou složku zbytkového proudu při napětí na kondenzátoru menším než nominální.

Transport elektronů prostřednictvím Poole–Frenkelova jevu je popsán rovnicí:

$$I_{PF} = G_{PF} U \exp(\beta_{PF} \sqrt{U}) \quad (4)$$

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

$$\beta_{PF} = \frac{\sqrt{e^3 / \pi \epsilon_0 \epsilon_r d}}{kT} \quad (5)$$

kde e je elementární náboj, ϵ_0 je permitivita vakua, ϵ_r je relativní permitivita izolantu, d je tloušťka izolační vrstvy a kT je tepelná energie [9].

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

$$-\Delta e \Phi_{PF} = \frac{e}{kT} \sqrt{\frac{eE}{\pi \epsilon}} \quad (6)$$

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 ε je permitivita izolantu.

Označíme-li koncentraci elektronů ve vodivostním pásu n_c , potom je koncentrace elektronů n_p na energetické hladině příměsného pásu dána vztahem:

$$n_p = n_c \cdot \exp(E_A / kT) \quad (7)$$

kde E_A je aktivační energie, k je Boltzmannova konstanta a T je teplota v Kelvinech.

V našem případě pro $E_A = 0,4 \text{ eV} = 16 \text{ kT}$ dostaneme $n_p = n_c \cdot e^{16}$, takže veškerý zbytkový proud při pracovním napětí protéká příměsným pásem.

1.2.4 Vliv teploty na Poole–Frenkelovu složku zbytkového proudu

Poole–Frenkelův součinitel β_{PF} je teplotně závislý. Ze vztahů [4] a [5] plyne:

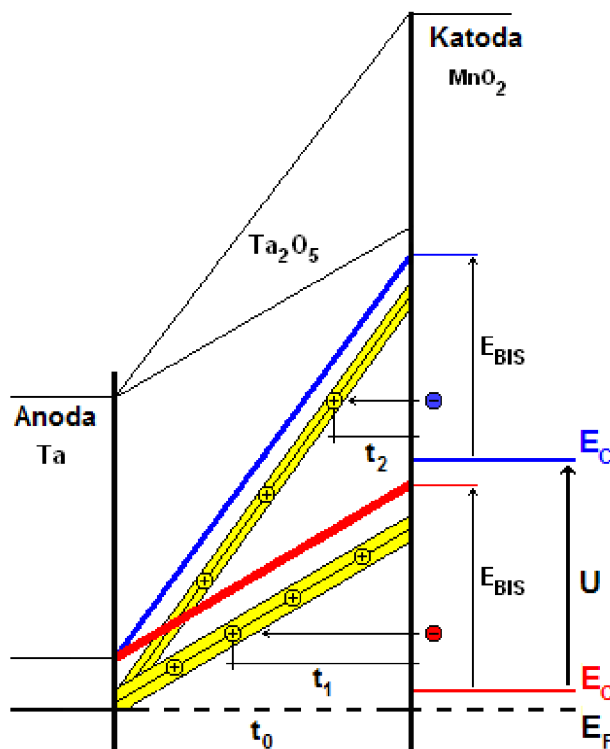
$$I_{PF} = G_{PF} U \exp\left(\frac{-e(\phi_B - \sqrt{eE / \pi\varepsilon})}{kT}\right) \quad (8)$$

kde hodnota ϕ_B je rozdíl výšky bariéry mezi izolantem a katodou.

S rostoucí teplotou tedy exponenciálně roste pravděpodobnost tepelné excitace elektronů z příměsného pásu do vodivostního pásu, a tím roste i Poole–Frenkelova složka proudu.

1.2.5 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], [16]. Pokud je energie elektronu menší než výška bariéry, pak by se podle klasické mechaniky měl elektron od takové bariéry odrazit zpět. Klasická mechanika v takovém případě neumožňuje průchod elektronu přes bariéru. Pomocí kvantové mechaniky však je možné dokázat, že elektron může s určitou pravděpodobností přes potenciálovou bariéru „tunelovat“. Pravděpodobnost tohoto jevu je určována pouze tloušťkou a výškou překonávané bariéry. U tantalových kondenzátorů mohou elektrony tunelovat z katody přes potenciálovou bariéru do volných stavů (vakancí) v příměsném pásu a pak dále do vodivostního pásu, nebo přímo z katody do vodivostního pásu, jak je naznačeno na obr. 9. Pravděpodobnost tunelování je závislá na napětí mezi katodou a anodou. S větším napětím se zvyšuje energie vodivostních pásů na katodě, čímž dojde k zešíkmení pásů v izolantu a zmenšení šířky bariéry mezi katodou a izolantem.



Obr. 9: Zmenšení tloušťky potenciálové bariéry t v důsledku zvýšení hodnoty napětí U na katodě.

Na obr. 9 je naznačeno, jak se zmenší tloušťka potenciálové bariéry mezi MnO_2 katodou a příměsovým pásem při zvýšení hodnoty napětí U na katodě. Tloušťka bariéry pro elektrony, které tunelují z katody do příměsového pásu izolantu Ta_2O_5 , je tedy při zvýšeném napětí menší [18]. Tunelová složka proudu je dominantní při napětích na vzorku větších, než je jmenovitě. Výška potenciálové mezi bariérou a izolantem E_{BIS} zůstává stejná.

Tunelový proud je popsán rovnicí [18]:

$$I_T = I_{T0} U^a \exp(-U_T / U) \quad (9)$$

kde I_{T0} je součinitel tunelového proudu závisející 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

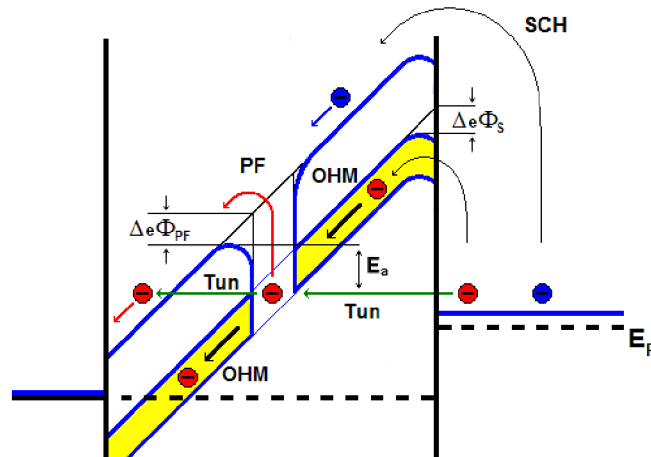
1.2.6 Schottkyho složka zbytkového proudu

Schottkyho proud je tvořen přechodem tepelně excitovaných nosičů náboje přes potenciálovou bariéru na rozhraní katoda–izolant a nebo anoda–izolant. V reversním modu se uplatní bariéra na rozhraní $\text{Ta}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, v normálním modu je to bariéra na rozhraní $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MnO}_2$. Vzhledem k hodnotě proudu určeného Poole–Frenkelovým jevem je Schottkyho proud v normální modu zanedbatelný.

Schottkyho proud I_S lze vyjádřit vztahem [9]:

$$I_{S0} = ART^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_B}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{e}{kT} \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon}}\right) \quad (10)$$

kde A je plocha anody, R je modifikovaná Richardsonova konstanta, T je termodynamická teplota, $e\Phi_B$ je výška bariéry na rozhraní izolant–polovodič (respektive kov–izolant), k je Boltzmannova konstanta, E je intenzita elektrického pole, kde e je jednotkový náboj a ϵ_i je permitivita izolantu.



Obr. 10: Složky zbytkového proudu – ohmická, Poole–Frenkelova, tunelová a Schottkyho [3].

V MIS struktuře po nastolení termodynamické rovnováhy si představujeme, že energie vodivostního pásu E_C v izolantu postupně roste se zvyšující se vzdáleností od anody ke katodě. Při nízké koncentraci kyslíkových vakancí, které se chovají jako donory, je tato závislost lineární funkcí vzdálenosti. Směrnice této funkce je závislá na rozdílu výstupní práce elektronů z tantalu a z materiálu katody. V oblasti přechodu izolant–polovodič se však vodivostní pás zakřivuje (viz obr. 10). Toto je Schottkyho efekt a jeho důsledkem je snížení výšky bariéry o hodnotu $\Delta e\Phi_S$.

Snížení potenciálové bariéry $\Delta e\Phi_S$ závisí na velikosti intenzity elektrického pole:

$$\Delta e\Phi_S = e \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon}} \quad (11)$$

Pro intenzitu elektrického pole $E = 1 \text{ MVcm}^{-1}$ a relativní hodnotu permitivity tantalu $\epsilon_r = 27$ vychází snížení bariéry $\Delta e\Phi_S = 73 \text{ meV}$. Toto snížení při pokojové teplotě pro $kT = 25,6 \text{ meV}$ je přibližně $2,85 kT$, takže v důsledku Schottkyho jevu se proud zvýší asi 17,3 krát.

1.2.7 Vliv teploty na Schottkyho složku elektrického proudu

Schottkyho složka zbytkového proudu je stejně jako Poole–Frenkelova složka závislá na teplotě, respektive na teplotně excitovaných elektronech z katody do vodivostního pásu izolantu. Vlivem Schottkyho efektu dochází ke snížení hodnoty potenciální bariery na rozhraní izolant–katoda a tím excitované nosiče náboje překonávají tuto potenciálovou bariéru a s větší pravděpodobností.

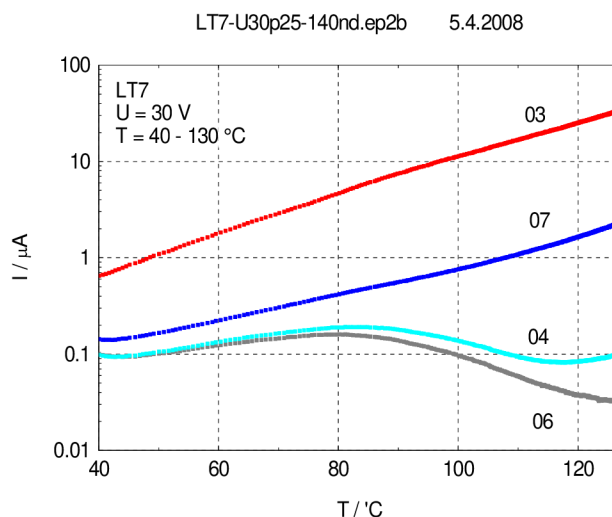
V procesu žihání kondenzátoru dochází v izolantu k hromadění kladných iontů v blízkosti rozhraní Ta₂O₅–MnO₂, a tím se zvyšuje intenzita elektrického pole a současně dochází ke snížení potenciální bariery na tomto rozhraní. O tomto problému pojednám v diskuzi naměřených charakteristik po dlouhodobém žihání.

1.3 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 bariery 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 bariery na tomto rozhraní. Zvyšování zbytkového proudu se pozoruje v průběhu životnostních testů a zpočátku byl přisuzován vzniku krystalů v amorfní izolační vrstvě [10], [12]. Zvýšení zbytkového proudu a možnost jeho snížení při žihání vzorků bez vnějšího elektrického pole lze však vysvětlit vratným procesem, kterým je v tomto případě difuze iontů. Je třeba uvést, že v řadě případů dochází v silných izolačních vrstvách k růstu krystalů, a tím taktéž ke zvyšování zbytkového proudu, avšak elektrickým polem indukovaná krystalizace předpokládá, že zvýšení zbytkového proudu je nevratné a může vést k vytvoření zkratu [10].

1.3.1 Degradace proudu v důsledku difuze iontů

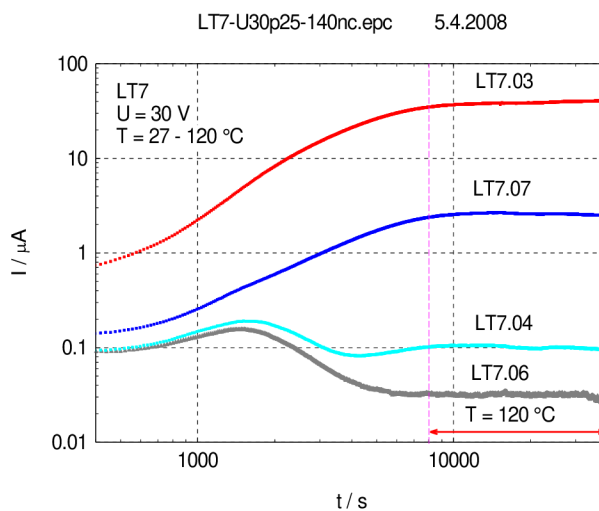
Analýza závislosti zbytkového proudu souboru tantalových kondenzátorů v procesu stárnutí při zvýšené teplotě a vysoké intenzitě elektrického pole vede k závěru, že kromě kladných iontů ovlivňují závislost zbytkového proudu také záporné ionty. Toto způsobuje při zvyšování teploty pokles zbytkového proudu s rostoucí teplotou, jak je uvedeno na obr. 11.



Obr. 11: Teplotní závislost zbytkového proudu při přiloženém napětí $U = 30 \text{ V}$ (elektrické pole $E = 1,5 \text{ MV/cm}$) [4].

1.3.2 Zbytkový proud v závislosti na čase

Časová závislost zbytkového proudu při přiloženém napětí $U = 30 \text{ V}$ je na obr. 12.



Obr. 12: Časová závislost zbytkového proudu při rostoucí teplotě a přiloženém napětí $U = 30 \text{ V}$, [4]

Zbytkový proud při přiloženém napětí $U = 30 \text{ V}$ (intenzita $E = 1,5 \text{ MV/cm}$):

1. Roste s rostoucí teplotou (vzorky 03 a 07). V tomto případě se předpokládá, že v izolační vrstvě dochází k transportu kladných iontů od anody ke katodě.
2. Klesá při teplotě nad $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (vzorky 04 a 06). V tomto případě dochází k poklesu proudu při zvýšené teplotě v důsledku generace kyslíkových iontů z burelové katody. Tento proces však netrvá dlouho a zbytkový proud brzy dosáhne konstantní hodnoty a poté po dalších asi 6-ti hodinách začne růst obdobně jako v předchozím případě.

1.3.3 Zbytkový proud v procesu žíhání

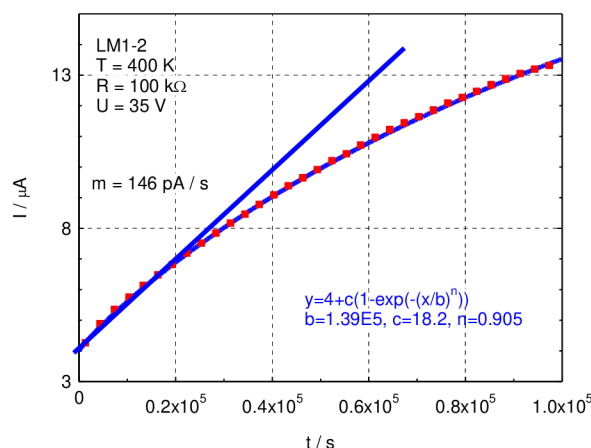
Zbytkový proud v procesu žíhání při teplotě nad 100 °C a intenzitě elektrického pole $|E| > 1 \text{ MV / cm}$, roste zpočátku lineárně se směrnici v rozmezí 0,5 až 1 nA/s po dobu asi 10 h. v tomto časovém intervalu se kladné ionty (vakance po kyslíku, případně kladné ionty dalších příměsí) pohybují směrem ke katodě, kde vytváří gradient koncentrace, který zabraňuje dalšímu pohybu iontů, takže směrnice závislosti zbytkového proudu na teplotě postupně klesá. Závislost zbytkového proudu na čase lze vyjádřit modifikovanou exponenciální rovnicí:

$$I = I_0 + I_1 \left(1 - \exp\left(-\left(t/\tau\right)^n\right)\right) \quad (11)$$

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

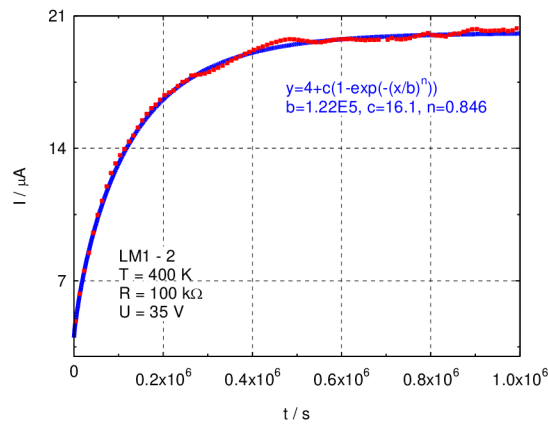
V průběhu žíhání dochází k migraci iontů, konkrétně o drift/difuzi kladných iontů v elektrickém poli směrem ke katodě. Součinitel exponenciální závislosti n ze vztahu (13) se v této fázi blíží 1. Kladné ionty, které se vlivem driftu hromadí u katody, vytvářejí u ní zvyšující se gradient koncentrace iontů. Tento gradient koncentrace působí proti vnějšímu elektrickému poli tak, že drift dalších iontů směrem ke katodě postupně ustává. S rostoucí koncentrací kladných iontů u katody dochází ke zvyšování elektrického pole v oblasti katody a v důsledku Schottkyho jevu klesá výška potenciálové bariéry [9].

Součinitel exponenciální závislosti n se během žíhání 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].



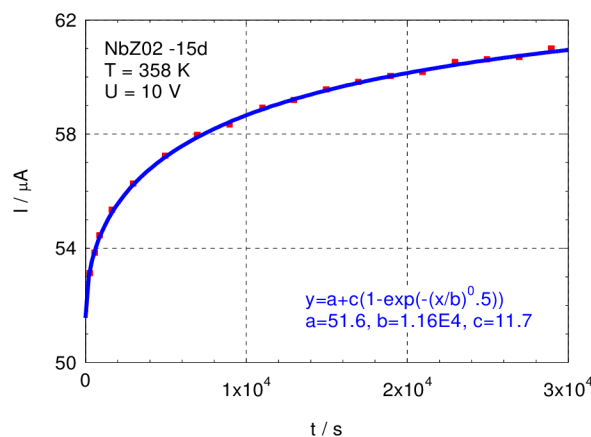
Obr. 13: I - t charakteristika vzorku LM1-2 při zahájení žíhání na teplotě 400 K.

Na obr. 13 je $I-t$ charakteristika vzorku LM1-2 při zahájení žíhání na teplotě 400 K [3]. Tuto závislost lze aproximovat vztahem (13) s časovou konstantou $\tau = 1,39 \times 10^5$ s a exponentem $n = 0,905$. Zbytkový proud zpočátku roste lineárně s časem se směrnicí asi 150 pA/s. Tato směrnice postupně klesá v důsledku toho, že se u katody hromadí kladné ionty (vakance po kyslíku), jejichž gradient brání dalšímu zvyšování jejich koncentrace. Podle součinitele exponenciální závislosti n , který je blízký 1, usuzují, že ve vzorku převládá drift iontů směrem ke katodě.



Obr. 14: $I-t$ charakteristika vzorku LM1-2 při žíhání na teplotě 400 K.

Na obr. 14 je vzorový průběh $I-t$ charakteristiky žíhání vzorku tantalového kondenzátoru na teplotě 400 K po dobu 10^6 s (277 hod). Tuto závislost lze aproximovat vztahem (13) s časovou konstantou $\tau = 1,22 \times 10^5$ s a exponentem $n = 0,845$. Podle poklesu exponentu n usuzují, že u potenciálové bariéry na rozhraní izolant-katoda se postupně zvyšuje gradient koncentrace kladných iontů [20]. Lze předpokládat, že exponent n by se po dostatečně dlouhé době žíhání ustálil na hodnotě $n = 0,5$.



Obr. 15: Časová závislost zbytkového proudu NbO kondenzátoru při přiloženém napětí $U = 10$ V a teplotě 358 K [4].

Není vyloučeno, že exponent časové závislosti je ovlivněn též přesunem kyslíkových iontů z MnO₂ katody do izolační vrstvy. Tím by se dala vysvětlit časová závislost zbytkového proudu při žíhání, kdy k nárůstu zbytkového proudu dochází až po době několika hodin.

Když je součinitel exponenciální závislosti $n = 0,5$, je vzdálenost Δx , kterou iont urazí, přímo úměrná odmocnině z difuzní konstanty a času, $\Delta x = \sqrt{D\Delta t}$. Je to v podstatě Brownův pohyb iontů v elektrickém poli s velmi nízkou hodnotou difuzní konstanty [9].

Obdobné procesy probíhají i v niob-oxidových kondenzátorech, jak je uvedeno na obr. 15, kde jsou bariéry pro pohyb iontů nižší než v izolační vrstvě Ta₂O₅. Toto má za následek, že změny zbytkového proudu v důsledku pohybu iontů v izolační vrstvě Nb₂O₅ probíhají již při nižší intenzitě elektrického pole [20].

2 Cíle disertační práce

Cílem disertační práce je analyzovat degradaci struktury MIS tantalových kondenzátorů v důsledku difuze iontů. Degradace parametrů zbytkového proudu bude sledována v teplotním rozsahu 25°C až 125°C a v závislosti na přiloženém napětí. Na základě toho bude analyzován mechanismus vedení proudu a vliv teploty a intenzity elektrického pole na jednotlivé složky zbytkového proudu.

Zbytkový proud s časem žihání z počátku klesá po dobu až několika hodin, takže v tomto časovém intervalu klesá intenzita elektrického pole na rozhraní katoda – izolační vrstva. Potom dochází k růstu zbytkového proudu. Toto je nový jev, který jsem pozoroval na nových laboratorních vzorcích tantalových kondenzátorů dlouhodobě žiháných na teplotě 155°C. Dále pak na tantalových kondenzátorech od tří různých výrobců, jejichž parametry zbytkového proudu jsem analyzoval v rámci své bakalářské a diplomové práce cca před devíti až sedmi lety. Poslední měření jsem provedl v letech 2018 až 2019. V průběhu té doby byly vzorky skladovány v laboratoři při pokojové teplotě a došlo u nich k výrazné změně časových a volt-ampérových charakteristik.

Při analýze tohoto jevu budu vycházet z časových závislostí zbytkového proudu měřených po dobu cca 14 h v teplotním rozsahu 25 °C až 125 °C. Bude určena teplota, při níž zbytkový proud v důsledku drift/difuze kyslíkových vakancí začne pozvolna narůstat

K analýze tohoto jevu upravím modifikovanou exponenciální závislost zbytkového proudu na čas, která bude doplněna o lineární závislost zbytkového proudu. Zbytkový proud je potom charakterizován parametrem I_0 a parametrem I_1 , časovou konstantou τ a narůstání zbytkového proudu je charakterizováno parametrem S .

Budu analyzovat snížení bariéry na rozhraní izolant – katoda v důsledku polarizace tohoto rozhraní vrstvou iontů a to převážně kyslíkových vakancí. Při vysoké teplotě a v silném elektrickém poli dochází ke drift/difuzi oxidových vakancí směrem ke katodě, které vytváří lokální elektrické pole. Toto pole ovlivňuje velikost potenciálové bariéry a tím též hodnotu zbytkového proudu. Dále bude analyzován vliv difuze iontů na VA charakteristiky zbytkového proudu.

3 Měření vzorky a měřicí aparatura:

3.1 Měření 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), MnO₂ 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 $U_R = 35$ V a součinitel anodické oxidace $a = 1,8$ nm/ U_f , takže budu předpokládat, že tloušťka izolační vrstvy je $d = 190$ nm. Vzorky jsem označil jako:

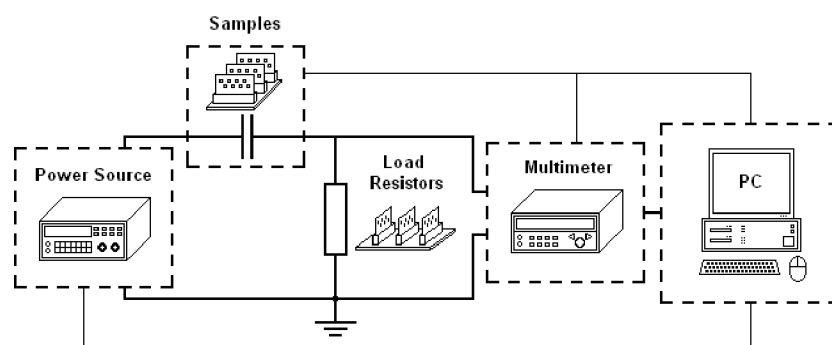
Ta-A – typ D 15 μ F/35 V

Ta-B – typ D 15 μ F/35 V

Ta-C – typ D 33 μ F/35 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. 16.



Obr. 16: 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.

Při měření VA charakteristik se nejprve na zdroji nastaví požadovaná hodnota napětí. Poté se po zadaném časovém intervalu Δt , během kterého se napětí na kondenzátorech ustálí, se postupně spínají jednotlivá relé – kanály na multimetru. Každým sepnutím se na vstup multimetru přivede napětí na jednom zatěžovacím odporu. To se přepočte na proud zatěžovacím odporem, který odpovídá zbytkovému proudu součástkou. Takto se měří hodnoty zbytkového proudu součástkou v rozsahu napětí $U = 0$ až 40 V, které se mění s krokem v rozsahu $\Delta U = 0,05$ V až 1 V. Čas potřebný pro ustálení napětí mezi jednotlivými kroky je závislý na RC konstantě měřicího obvodu a převážná část měření je realizována s krokem $\Delta t = 10$ s. Měření probíhalo v teplotním rozsahu $T = 24$ až 120 °C na zatěžovacích odporech $R_L = 1$ až 100 k Ω .

Při měření časových charakteristik zbytkového proudu se na zdroji nastaví požadované napětí, na kterém má být měření prováděno. Poté se po zadaném časovém intervalu Δt odečítají hodnoty napětí na zatěžovacích odporech, jež jsou přepočteny na proud kondenzátorem. Výsledkem měření je časová závislost zbytkového proudu, který s časem roste vlivem transportu iontů v izolační vrstvě. Aby bylo možné měření provádět kontinuálně, je třeba zvolit zatěžovací odpor tak, aby spád na něm byl menší, než 5% aplikovaného napětí. Tímto způsobem, se měření časových závislostí zjednoduší, avšak naměřená charakteristika je zatížená malou chybou.

Například při vstupním napětí $U = 16$ V a zvoleném zatěžovacím odporu $R_L = 1$ k Ω , je na počátku měření při zbytkovém proudu $I = 10$ μ A napětí na vzorku sníženo o $\Delta U = 10$ mV. Když poté v průběhu měření časové závislosti vzroste tento proud na $I = 50$ μ A, je napětí na kondenzátoru sníženo o $\Delta U = 50$ mV. Tato chybu považují pro potřeby této analýzy za přijatelnou. Tento způsob měření odpovídá aplikaci kondenzátorů v reálném zapojení.

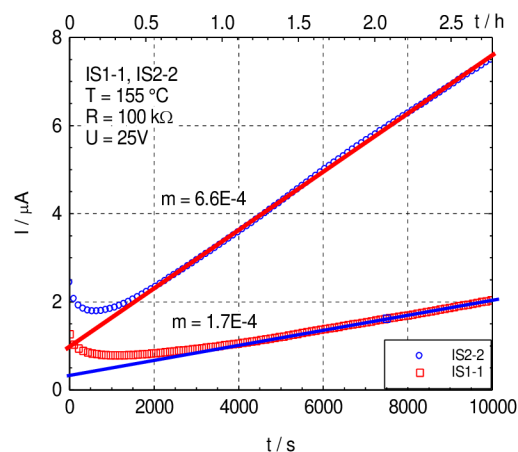
4 Experimentální část

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].

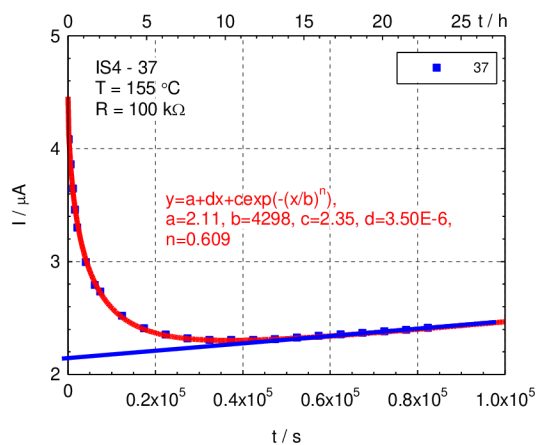


Obr. 17: Časová závislost zbytkového proudu vzorků IS1-1 a IS2-2 na teplotě $T = 155\text{ °C}$ a napětí $U = 25\text{ V}$.

Na obr. 17 obr. 18 jsou 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 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.



Obr. 18: Časová závislost zbytkového proudu vzorků IS4-37 na teplotě $T = 155 \text{ °C}$ a napětí $U = 25 \text{ V}$.

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.

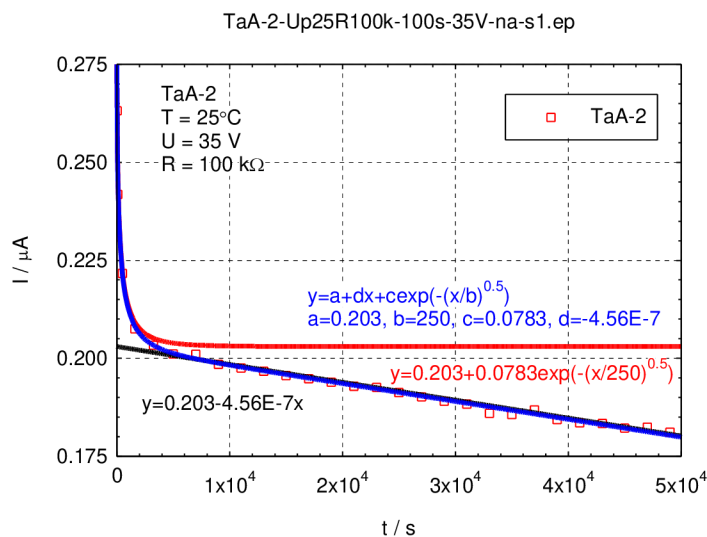
První mechanismus způsobuje pokles zbytkového proudu v počáteční fázi měření časové charakteristiky a je pravděpodobně způsoben migrací záporných iontů z katody do izolantu.

Druhý mechanismus způsobuje při teplotě nad 90°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 Ta₂O₅ 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. 19: 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. 19 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. 19 lze tedy rozložit na dvě složky:

1. Exponenciální pokles zbytkového proudu podle vztahu:

$$I_A = I_0 + I_1 \exp(-t/\tau)^{0.5} \quad (12)$$

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

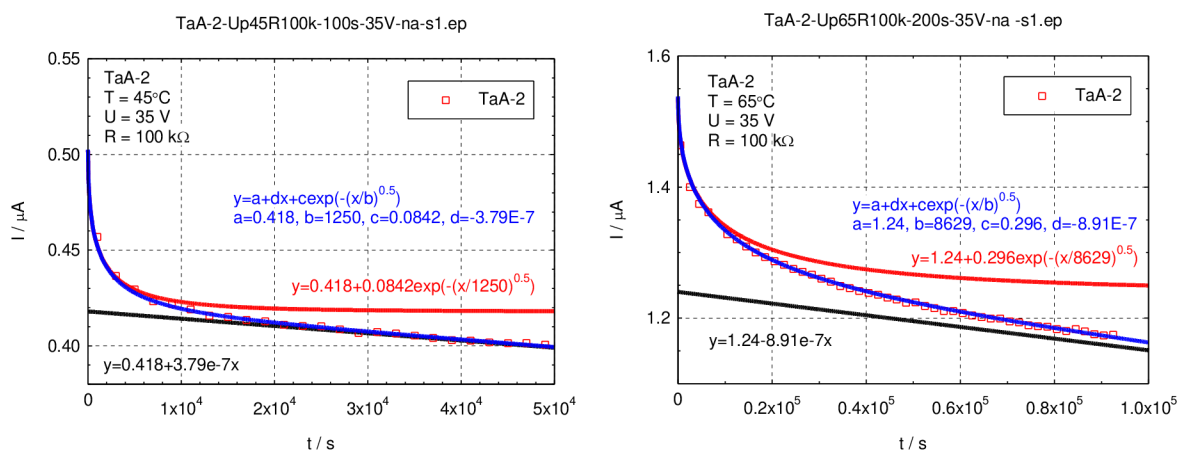
$$I_B = I_0 + St \quad (13)$$

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

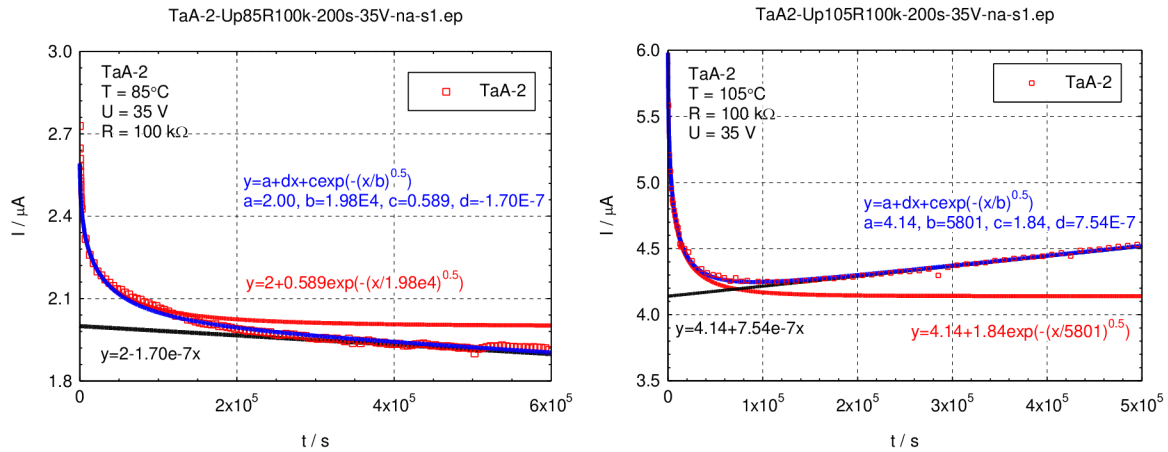
První složka časové závislosti charakterizovaná rovnicí (12) je způsobena migrací záporných iontů pravděpodobně z katody do izolantu. Tyto ionty budou dále označovány jako „rychlé ionty“, které způsobují snížení zbytkového proudu vlivem zaplnění oblasti kladného prostorového náboje na rozhraní izolant/katoda, což vede ke zvýšení potenciálové bariéry a tedy snížení zbytkového proudu. Tento mechanismus se projevuje již při teplotě 25 °C.

Druhá složka časové závislosti charakterizovaná rovnicí (13) je způsobena snižováním koncentrace oxidových vakancí v izolantu migrací záporných iontů.

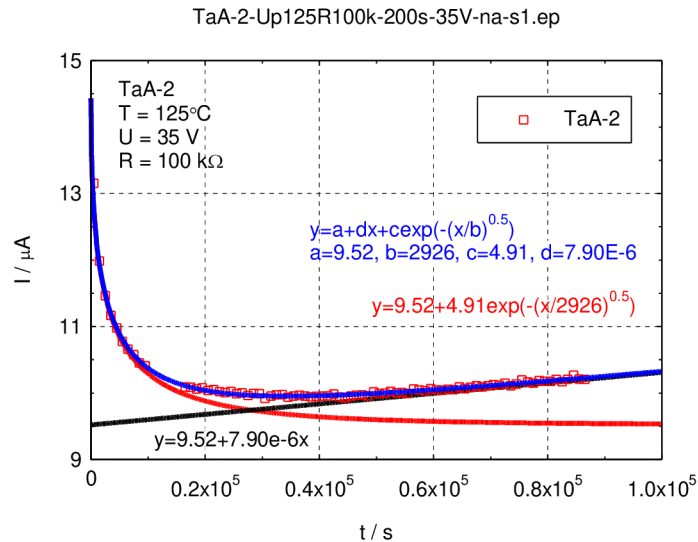
Dále uvedu časové charakteristiky zbytkového proudu při teplotě $T = 45 \text{ °C}$ až 125 °C



Obr. 20: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro teploty $T = 45 \text{ °C}$ a $T = 65 \text{ °C}$ na napětí $U = 35 \text{ V}$.



Obr. 21: 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. 22: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro teplotu $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ až $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

V rozsahu teplot $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ až $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 žíhání.

1. Závislost zbytkového proudu na teplotě lze vyjádřit pomocí Arrheniovy aproximace:

$$I = I_0 \exp(E_A/kT) \tag{14}$$

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

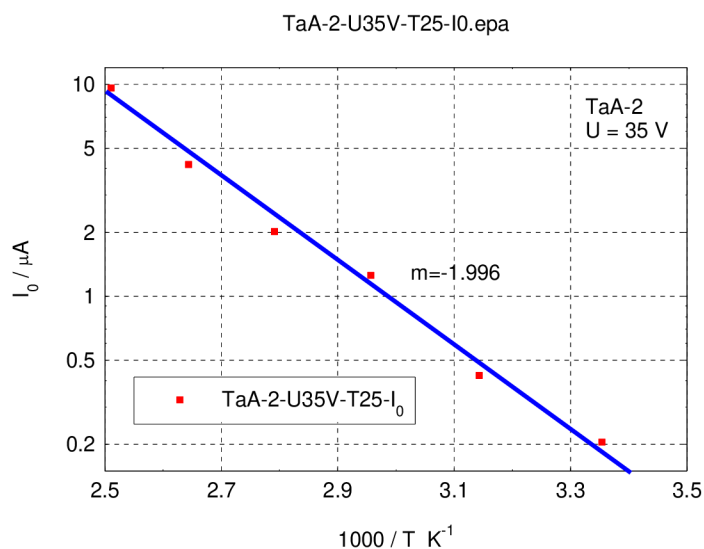
$$E_a = -m \cdot 0.21 eV \quad (15)$$

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

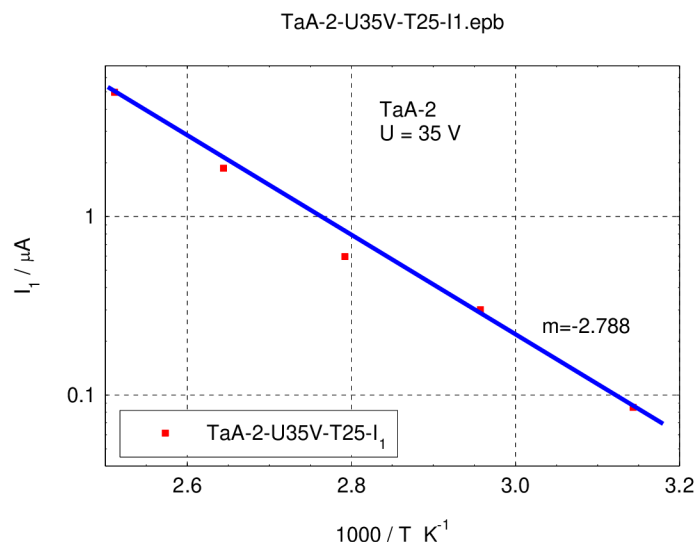
Tab. 1: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na napětí $U = 35$ V

Teplota / °C	$I_0 / \mu A$	$S / \mu A s^{-1}$	$I_1 / \mu A$	τ / 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

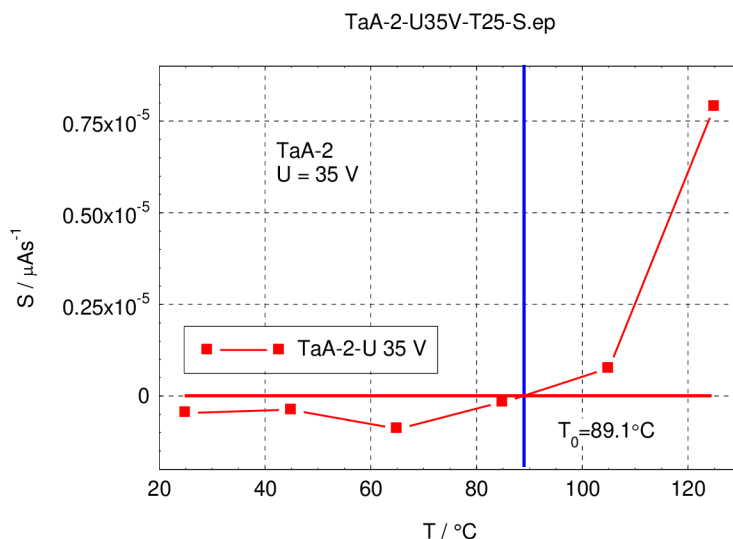
Závislost parametrů I_0 , I_1 a S na teplotě je vynesena na následujících obrázcích. Aby bylo možné určit aktivační energie parametrů zbytkového I_0 a I_1 jsou tyto teplotní závislosti vyneseny ve formě $\log(I)$ vs. $1000/T$. Aktivační energie je potom $E_a = -2,1m$, kde m je směrnice v souřadnicích $\log(I)$ vs. $1000/T$.



Obr. 23: Teplotní charakteristika parametru I_0 zbytkového proudu vzorku TaA-2 na napětí $U = 35$ V. Aktivační energie parametru I_0 je $E_a = 0,42$ eV.



Obr. 24: Teplotní charakteristika parametru I_1 zbytkového proudu vzorku TaA-2 na napětí $U = 35$ V. Aktivační energie parametru I_1 je $E_a = 0,59$ eV.



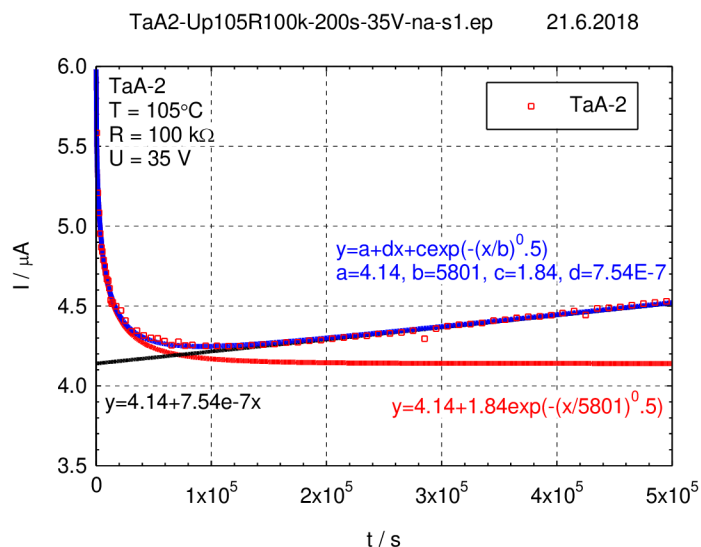
Obr. 25: Teplotní charakteristika parametru S zbytkového proudu vzorku TaA-2 na napětí $U = 35$ V, kde mezní teplota, při níž začne docházet k degradaci parametrů kondenzátoru, je vyšší než $T_0 = 89^\circ\text{C}$.

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

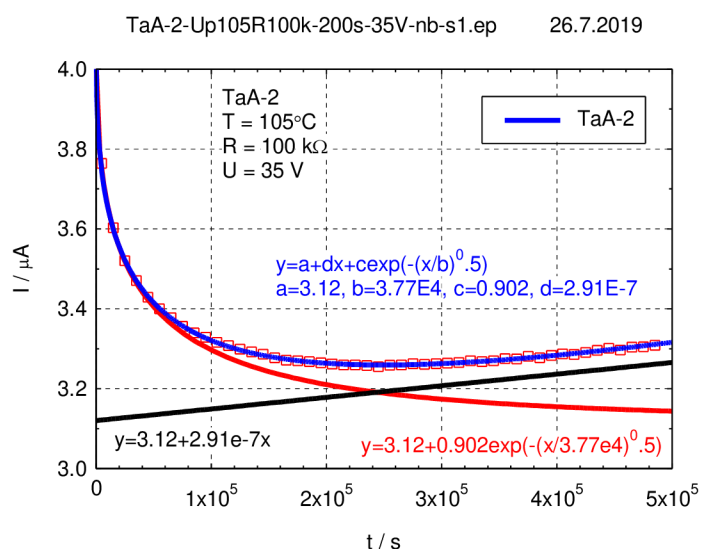
Aktivační energie parametrů zbytkového proudu I_0 u vzorku TaA-2 je $E_a = 0,42$ eV. Aktivační energie parametru I_1 je $E_a = 0,59$ eV. Obě tyto aktivační energie odpovídají v pásovém diagramu MIS struktury úrovni přibližně mezi příměsným a vodivostním pásem.

Závislost parametrů zbytkového proudu na předchozích měřeních

V rámci experimentu jsem provedl na stejných vzorcích dvě různá měření při stejné teplotě a napětí. První měření jsem provedl 21. 6. 2018 (viz. obr. 26) a druhé měření 26. 7. 2019 (viz. obr. 27). Z výsledků analýzy vyplývá, že po cca 13-ti měsících došlo k výrazné změně časové konstanty charakterizující pokles zbytkového proudu. Lineární nárůst zbytkového proudu je v prvním a druhém experimentu přibližně srovnatelný, jak je uvedeno na následujících obrázcích. Měření stejného vzorku po době 13 - ti měsíců je na obr. 26. Parametry z aproximací obou průběhů jsou shrnuty v tabulce tab. 2.



Obr. 26: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaA-2 během žíhání při teplotě $T = 105^{\circ}\text{C}$ a přiloženém napětí $U = 35 \text{ V}$. Měření jsem provedl 21. 6. 2018.



Obr. 27: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaA-2 během žíhání při teplotě $T = 105^{\circ}\text{C}$ a přiloženém napětí $U = 35 \text{ V}$ měření jsem provedl 26. 7. 2019.

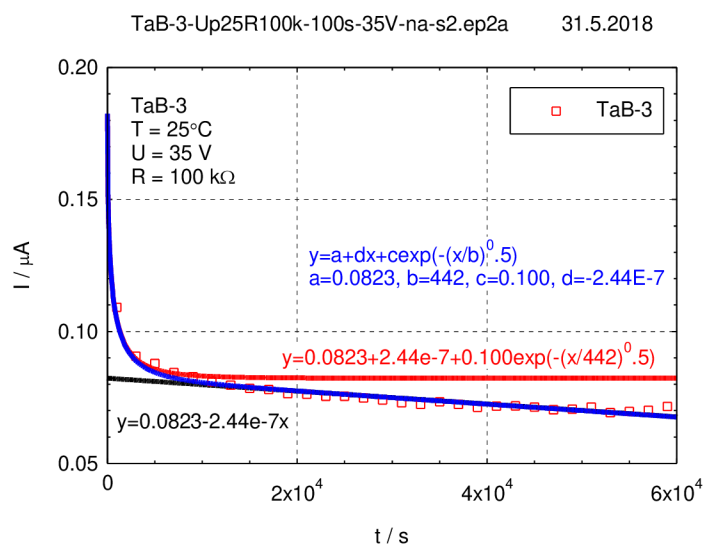
Tab. 2: Hodnoty parametrů zbytkového proudu při stárnutí u vzorku TaA-2 při prvním a druhém měření.

Měření	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_s / \mu\text{A s}^{-1}$	$I_l / \mu\text{A}$	τ / s
1.	4,14	$7,54 \times 10^{-7}$	1,84	5801
2.	3,12	$2,91 \times 10^{-7}$	0,902	$3,77 \times 10^4$

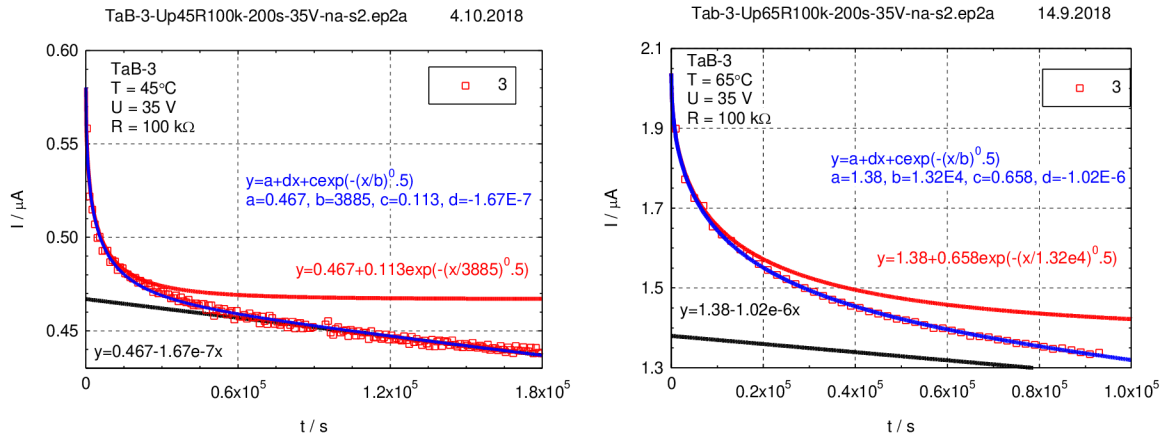
Po době 13-ti měsíců se snížila hodnota parametru I_0 z hodnoty $I_0 = 4,14 \mu\text{A}$ na hodnotu $I_0 = 3,12 \mu\text{A}$ hodnota parametru I_l z $1,84 \mu\text{A}$ na $0,902 \mu\text{A}$, zatímco časová konstanta vzrostla z hodnoty 5801 s (tj. asi 1,5 h) na hodnotu 37700 s (tj. asi 10,5 h). Z toho je zřejmé, že hodnoty parametrů zbytkového proudu jsou závislé na historii vzorku.

4.1.2 Soubor TaB

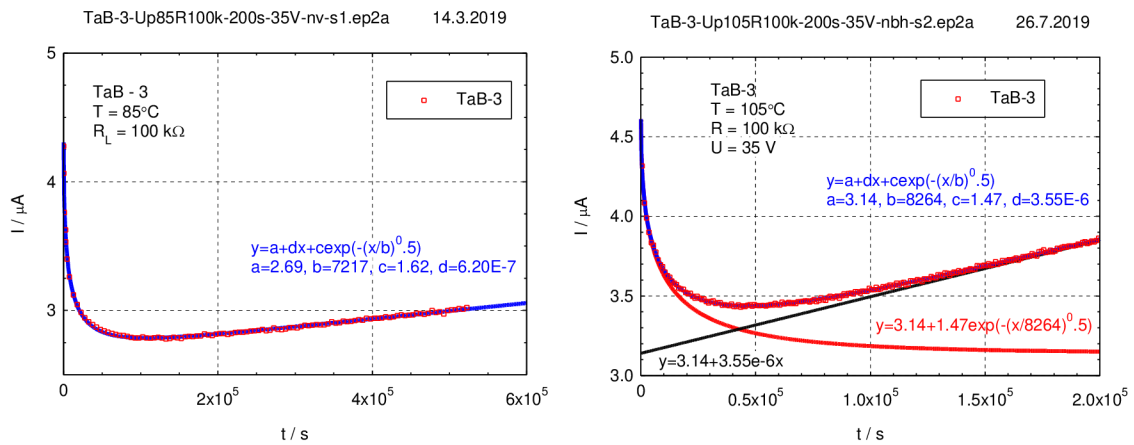
Uvedu výsledek experimentálního sledování časové závislosti zbytkového proudu vzorku TaB-3 v rozsahu $<0; 5 \times 10^4 \text{ s}>$ (cca 14 h) při teplotě $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ až $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$. Časové charakteristiky zbytkového proudu jsou uvedeny na obr. 28 až obr. 31.



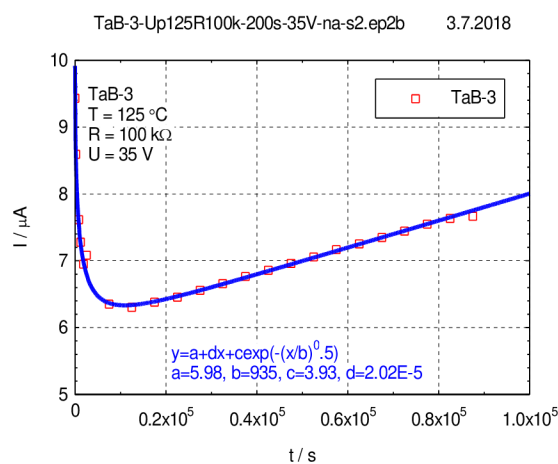
Obr. 28: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaB-3 při teplotě $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ a na napětí $U = 35 \text{ V}$.



Obr. 29: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaB-3 při teplotách $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ a $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ a na napětí $U = 35 \text{ V}$.



Obr. 30: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro teploty $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ a $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ a na napětí $U = 35 \text{ V}$.



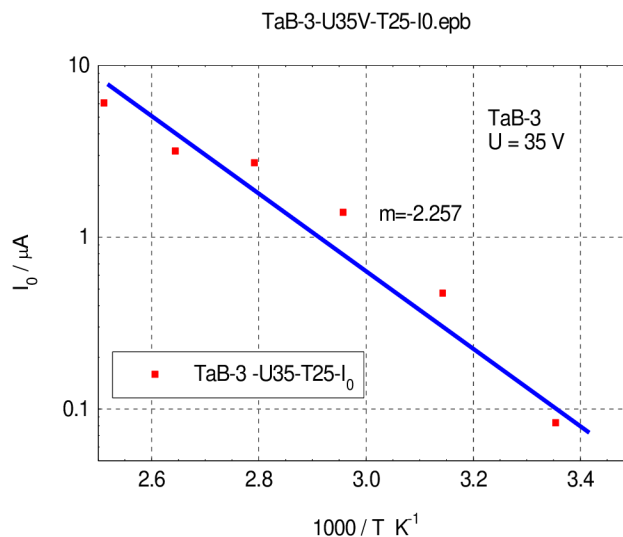
Obr. 31: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro teplotu $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$ a na napětí $U = 35 \text{ V}$.

V následující tabulce jsou hodnoty parametrů zbytkového proudu na napětí $U = 35 \text{ V}$ pro vzorek TaB-3 pro teploty $T = 25 \text{ °C}$ až 125 °C .

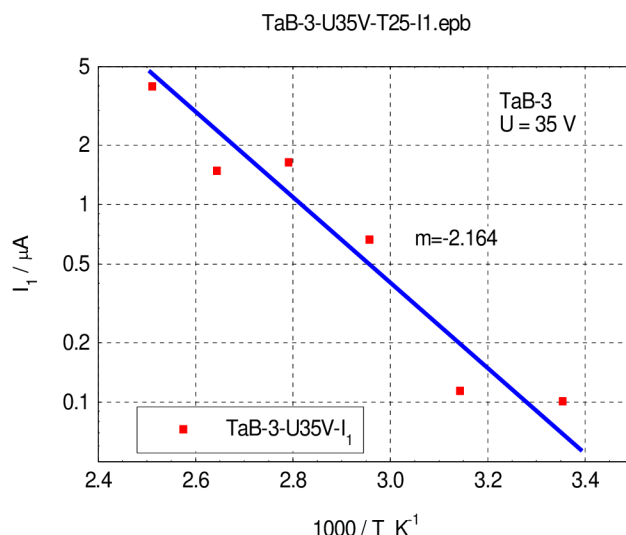
Tab. 3: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaB- 3 na napětí $U = 35 \text{ V}$.

Teplota / °C	$I_0 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s
25	0.373	1.71×10^{-6}	0.130	1004
45	0.467	-1.67×10^{-7}	0.113	3885
65	1.38	-1.02×10^{-6}	0.658	9526
85	2.69	6.20×10^{-7}	1.62	7217
105	3.14	3.55×10^{-6}	1.47	8264
125	5.98	2.02×10^{-5}	3.93	935

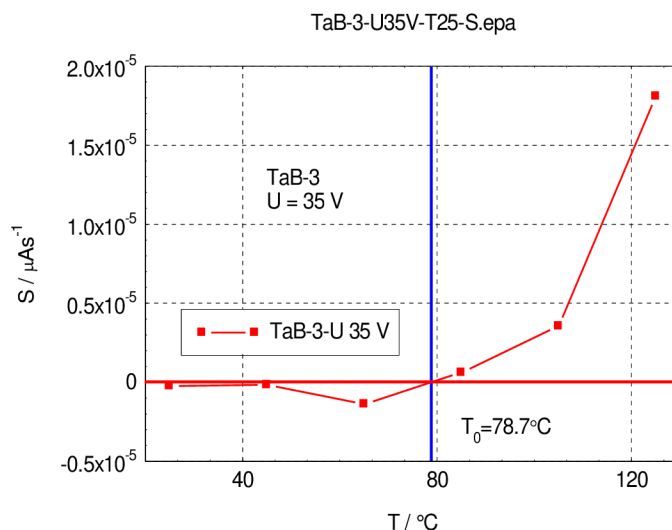
Závislost parametrů I_0 , I_1 a S na teplotě je vynesena na obr. 32 a obr. 33. Aby bylo možné určit aktivační energie parametrů zbytkového I_0 a I_1 jsou tyto teplotní závislosti opět vyneseny ve formě $\log(I)$ vs. $1000/T$. Aktivační energie je potom $E_a = -2,1 \text{ m}$, kde m je směrnice v souřadnicích $\log(I)$ vs. $1000/T$.



Obr. 32: Teplotní charakteristika parametru I_0 zbytkového proudu vzorku TaB-3 na napětí $U = 35 \text{ V}$. Aktivační energie parametru I_0 je $E_a = 0,47 \text{ eV}$.



Obr. 33: Teplotní charakteristika parametru I_1 zbytkového proudu vzorku TaB-3 na napětí $U = 35 \text{ V}$. Aktivační energie parametru I_1 je $E_a = 0,45 \text{ eV}$.



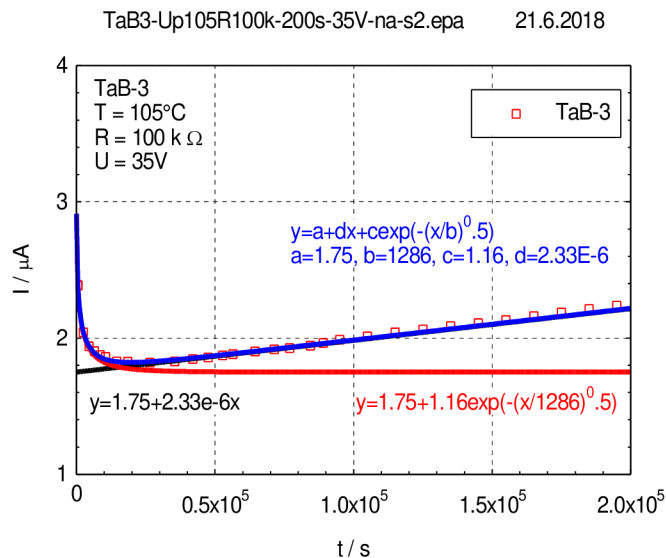
Obr. 34: Teplotní charakteristika parametru S zbytkového proudu vzorku TaB-3 na napětí $U = 35 \text{ V}$, kde mezní teplota, při níž začne docházet k degradaci parametrů kondenzátoru, je vyšší než $T_0 = 78,7^\circ\text{C}$.

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

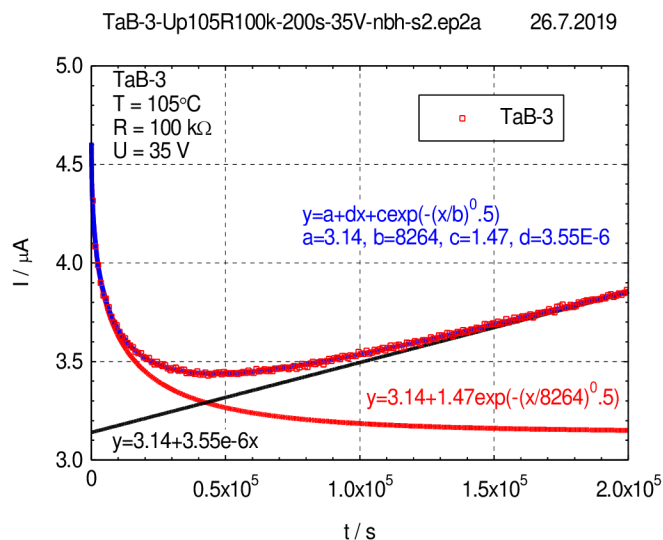
Aktivační energie parametrů zbytkového proudu I_0 u vzorku TaA-2 je $E_a = 0,47 \text{ eV}$. Aktivační energie parametru I_1 je $E_a = 0,45 \text{ eV}$. Hodnoty aktivačních energií těchto parametrů je přibližně stejná jako u souboru TaA-2 a taktéž odpovídají v pásovém diagramu MIS struktury úrovni přibližně mezi příměsným a vodivostním pásem.

Závislost parametrů zbytkového proudu na předchozích měřeních

Na vzorcích souboru TaB jsem taktéž provedl experiment s měřením stejné charakteristiky při stejné teplotě a napětí po cca 13-ti měsících. První měření jsem provedl dne 21. 6. 2018 (viz. obr. 35) a druhé měření 26. 7. 2019 (viz. obr. 36).



Obr. 35: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaB-3 během žíhání při teplotě $T = 105^{\circ}\text{C}$ a přiloženém napětí $U = 35 \text{ V}$. Měření jsem provedl 21. 6. 2018.



Obr. 36: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaB-3 během žíhání při teplotě $T = 105^{\circ}\text{C}$ a přiloženém napětí $U = 35 \text{ V}$ měření jsem provedl 26. 7. 2019.

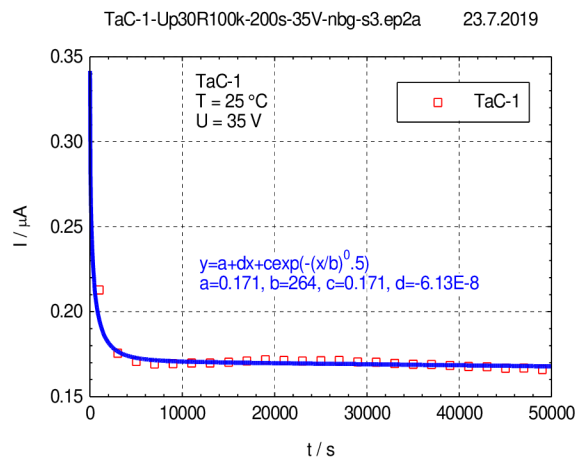
Po této době opět došlo k výrazné změně časové konstanty charakterizující pokles zbytkového proudu. Lineární nárůst zbytkového proudu je v prvním a druhém experimentu přibližně srovnatelný, jak je uvedeno na následujících obrázcích.

Tab. 4: Hodnoty parametrů zbytkového proudu při stárnutí u vzorku TaB-3 při prvním a druhém měření

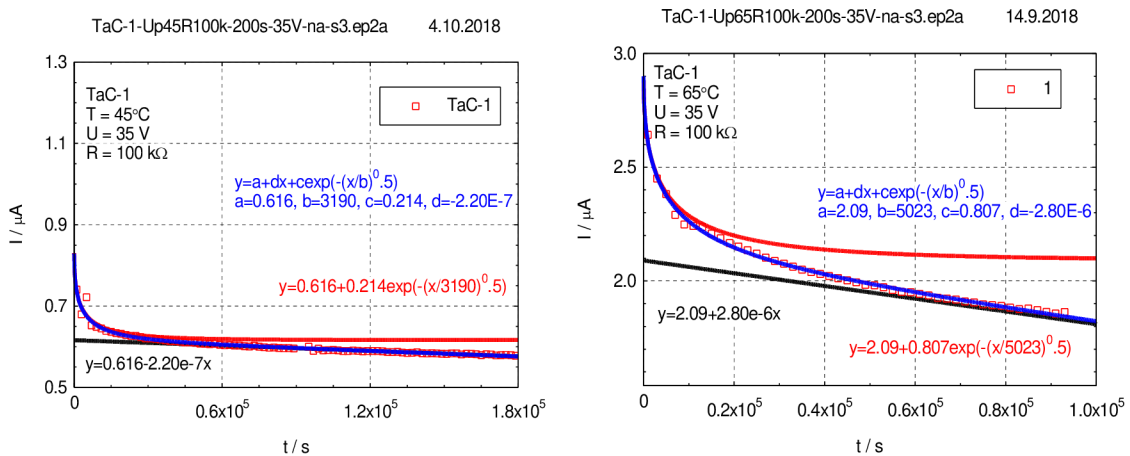
Měření	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_s / \mu\text{A s}^{-1}$	$I_l / \mu\text{A}$	τ / s
1.	1,75	$2,33 \times 10^{-6}$	1,16	1286
2.	3,14	$3,55 \times 10^{-6}$	1,47	8264

4.1.3 Soubor TaC

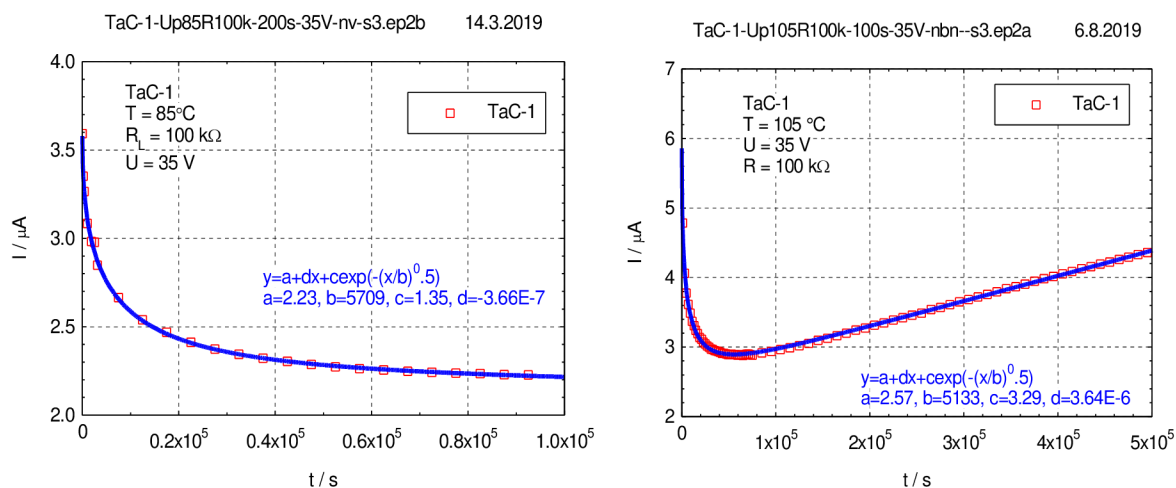
Pro posouzení parametrů kondenzátorů od výrobce C jsem provedl obdobná měření jako v předchozích dvou případech. Nejprve uvedu výsledek experimentálního sledování časové závislosti zbytkového proudu vzorku TaC-1 v rozsahu $<0; 5 \times 10^4 \text{ s}>$ (cca 14 h) při teplotě $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ až $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$. Časové charakteristiky zbytkového proudu na napětí $U = 35 \text{ V}$ při teplotách od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $125 \text{ }^\circ\text{C}$ jsou uvedeny na obr. 37, obr. 38, obr. 39 a obr. 40.



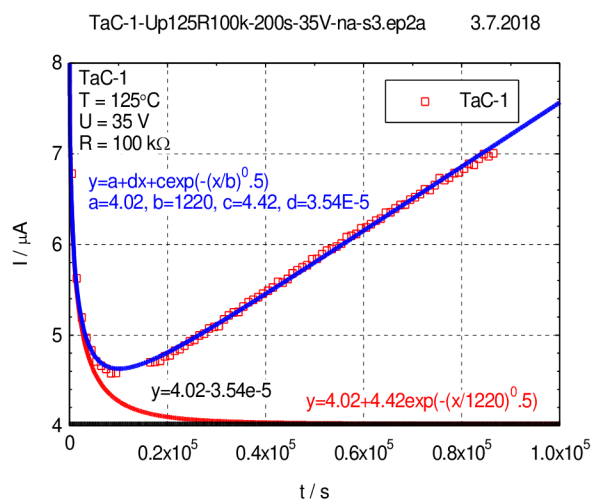
Obr. 37: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaC-1 při teplotě $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ a napětí $U = 35 \text{ V}$.



Obr. 38: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaC-1 při teplotách $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ a $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ a na napětí $U = 35 \text{ V}$.



Obr. 39: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro teploty $T = 85^{\circ}\text{C}$ a $T = 105^{\circ}\text{C}$ a na napětí $U = 35\text{ V}$.



Obr. 40: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro teplotu $T = 125^{\circ}\text{C}$ a na napětí $U = 35\text{ V}$.

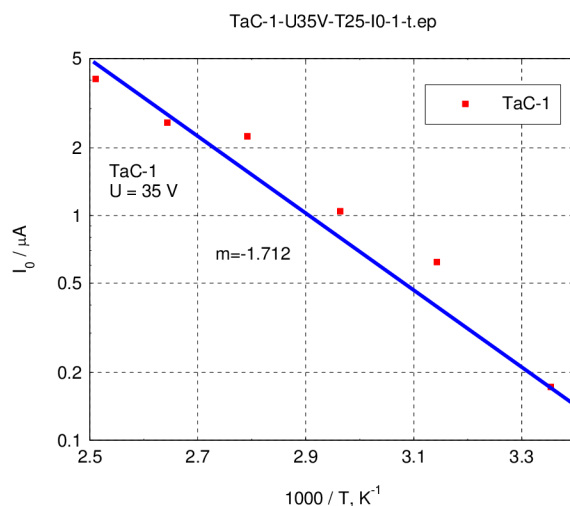
V následující tabulce jsou hodnoty parametrů zbytkového proudu na napětí $U = 35\text{ V}$ pro vzorek TaC-1 pro teploty $T = 25^{\circ}\text{C}$ až 125°C .

Tab. 5: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 na napětí $U = 35\text{ V}$.

Teplota / $^{\circ}\text{C}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s
25	0.171	-6.13×10^{-8}	0.171	264
45	0.616	-2.20×10^{-7}	0.2014	3190
65	2.09	-2.80×10^{-6}	0.807	5023
85	2.23	-3.66×10^{-7}	1.35	5709

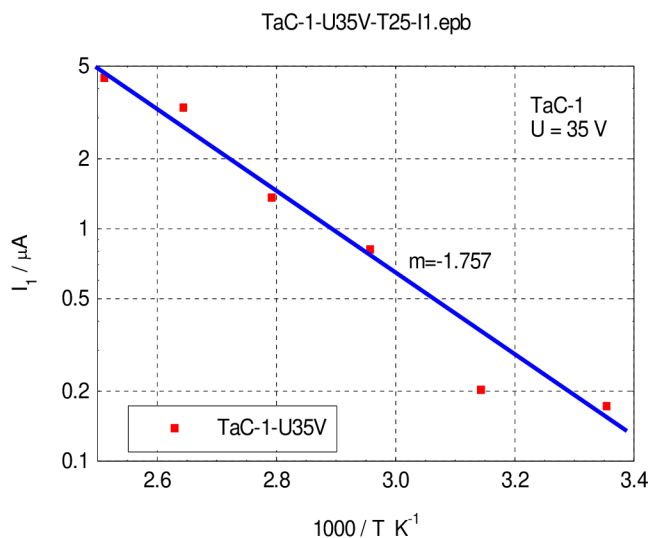
105	2.57	3.64×10^{-6}	3.29	5133
125	4.02	3.54×10^{-5}	4.42	1220

Závislost parametrů I_0 , I_1 a S na teplotě je vynesena na obr. 41 a obr. 42. Aby bylo možné určit aktivační energie parametrů zbytkového I_0 a I_1 jsou tyto teplotní závislosti vyneseny ve formě $\log(I)$ vs. $1000/T$. Aktivační energie je potom $E_a = -2,1 \cdot m$, kde m je směrnice v souřadnicích $\log(I)$ vs. $1000/T$.

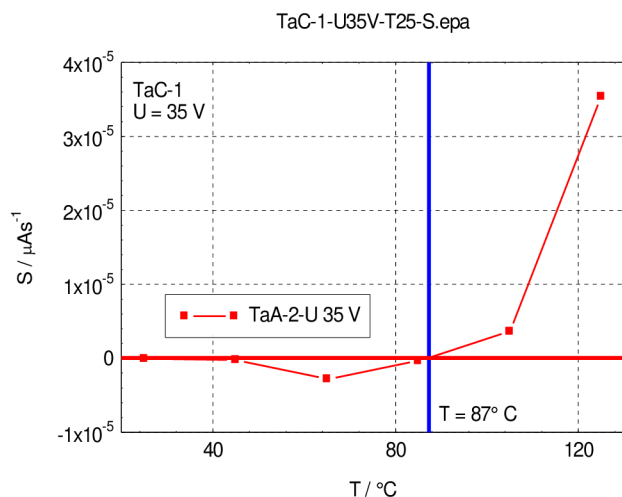


Obr. 41: Teplotní charakteristika parametru I_0 zbytkového proudu vzorku TaC-1 na napětí $U = 35$ V. Aktivační energie parametru I_0 je $E_a = 0,34$ eV.

Aktivační energie vzorku TaC-1 je mimořádně vysoká, což je pravděpodobně způsobeno nepřesností měření.



Obr. 42: Teplotní charakteristika parametru I_1 zbytkového proudu vzorku TaC-1 na napětí $U = 35$ V. Aktivační energie parametru I_1 je $E_a = 0,36$ eV.



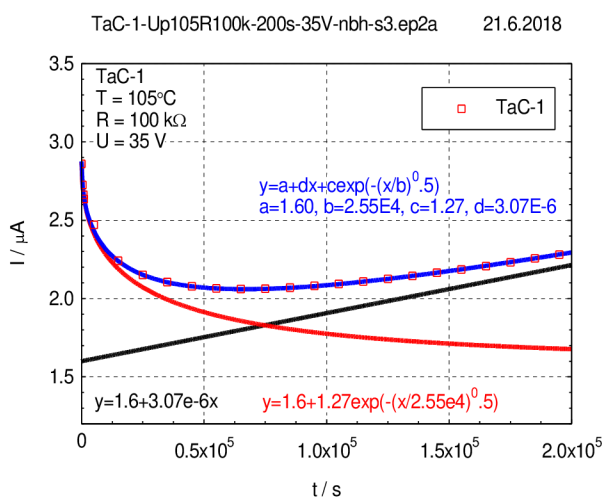
Obr. 43: Teplotní charakteristika parametru S zbytkového proudu vzorku TaC-1 na napětí $U = 35$ V, kde mezní teplota, při níž začne docházet k degradaci parametrů kondenzátoru, je vyšší než $T_0 = 87$ °C.

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

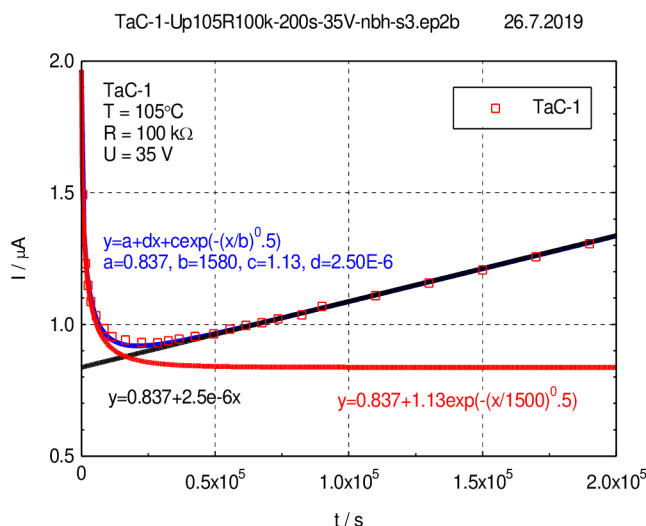
Aktivační energie parametrů zbytkového proudu I_0 u vzorku TaC-1 je $E_a = 0,34$ eV. Aktivační energie parametru I_1 je $E_a = 0,36$ eV. Hodnoty aktivačních energií těchto parametrů jsou nižší než vzorku TaA-2.

Závislost parametrů zbytkového proudu na předchozích měřeních

Na vzorcích souboru TaC-1 jsem taktéž provedl experiment s měřením stejné charakteristiky při stejné teplotě a napětí po cca 13-ti měsících. První měření jsem provedl 21. 6. 2018 (viz. obr. 44) a druhé měření 26. 7. 2019 (viz. obr. 45).



Obr. 44: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaC-1 během žíhání při teplotě $T = 105$ °C a přiloženém napětí $U = 35$ V. Měření jsem provedl 21. 6. 2018.



Obr. 45: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaC-1 během žíhání při teplotě $T = 105\text{ °C}$ a přiloženém napětí $U = 35\text{ V}$ měření jsem provedl 26. 7. 2019.

Tab. 6: Hodnoty parametrů zbytkového proudu při stárnutí u vzorku TaC-1 při prvním a druhém měření

Měření	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_s / \mu\text{A s}^{-1}$	$I_l / \mu\text{A}$	τ / s
1.	1,60	$3,07 \times 10^{-6}$	1,27	$2,55 \times 10^4$
2.	0,837	$2,50 \times 10^{-6}$	1,13	1580

4.1.4 Diskuze naměřených výsledků

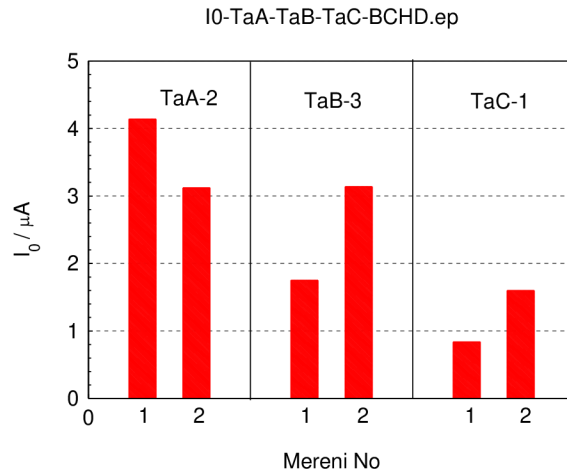
Zbytkový proud závisí na potenciální bariéře mezi izolační vrstvou a katodou a jeho hodnota klesá s rostoucí potenciální bariérou. V izolační vrstvě jsou zřejmě dva typy iontů, z nichž vakance po kyslíku migrují s menší rychlostí než druhý typ iontů, který budu označovat „rychlé ionty“. Zřejmě se jedná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

Závislost parametrů zbytkového proudu na předchozích měřeních

1. Parametr I_0 zbytkového proudu při prvním a druhém měření

Zbytkový proud souborů TaA – TaB – TaC je charakterizován parametry: I_0 , I_l a časovou konstantou τ . Na následujících obr. 46 až obr. 48 jsou sloupcové diagramy těchto parametrů.

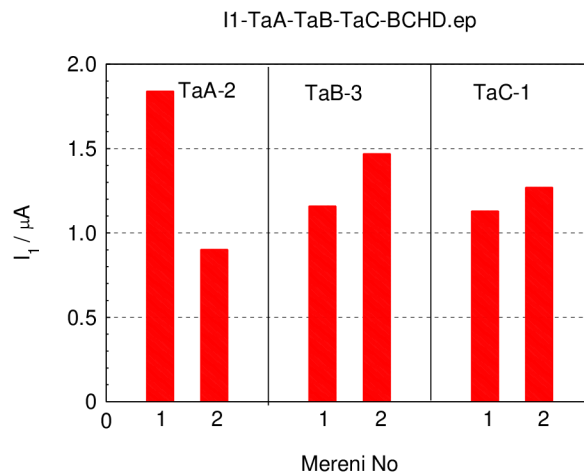
Zatím co u vzorku TaA-2 při druhém měření došlo k mírnému poklesu hodnoty tohoto parametru u dalších dvou vzorcích TaB - 3 a TaC - 1 je tomu naopak. Tyto změny lze považovat za nepodstatné, takže po 13-ti měsících po řadě žíhání se parametr zbytkového proudu téměř nezměnil.



Obr. 46: Sloupcový diagram parametru I_0 zbytkového proudu souborů TaA – TaB – TaC.

2. Parametr I_1 zbytkového proudu

Sloupcový diagram parametru I_1 zbytkového proudu je na obr. 47.

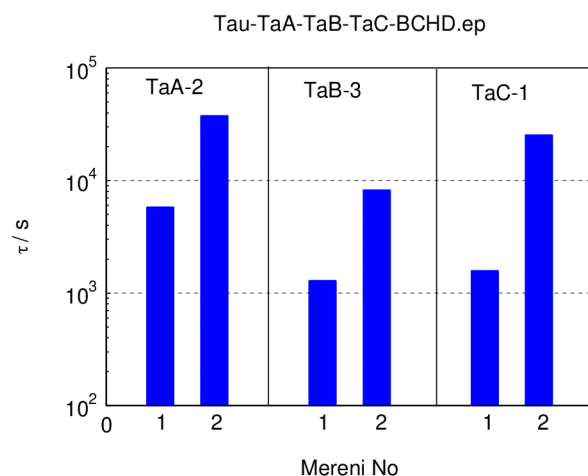


Obr. 47: Sloupcový diagram parametru I_1 zbytkového proudu vzorků TaA-2, TaB-3 a TaC-1.

U vzorku TaA-2 při druhém měření došlo opět k mírnému poklesu hodnoty tohoto parametru avšak u dalších dvou vzorcích TaB - 3 a TaC - 1 je tomu naopak. Také tyto změny lze považovat také za nepodstatné, takže po 13-ti měsících a po řadě žihání se parametr I_1 zbytkového proudu téměř nezměnil.

3. Časová konstanta τ zbytkového proudu

Sloupcový diagram časové konstanty τ zbytkového proudu je na obr. 48.

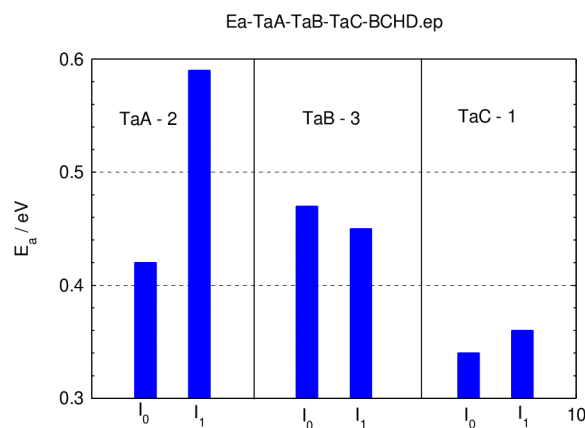


Obr. 48: Sloupcový diagram časové konstanty τ zbytkového proudu.

Časová konstanta τ je u všech vzorků po druhém měření asi o 1 řád vyšší, než byla její hodnota na počátku tohoto experimentu. Časová závislost zbytkového proudu se mění pozvolněji.

4. Aktivační energie E_a zbytkového proudu

Aktivační energie zbytkového proudu vzorků TaA-2 – TaB-3 – TaC-1 je na obr. 49.

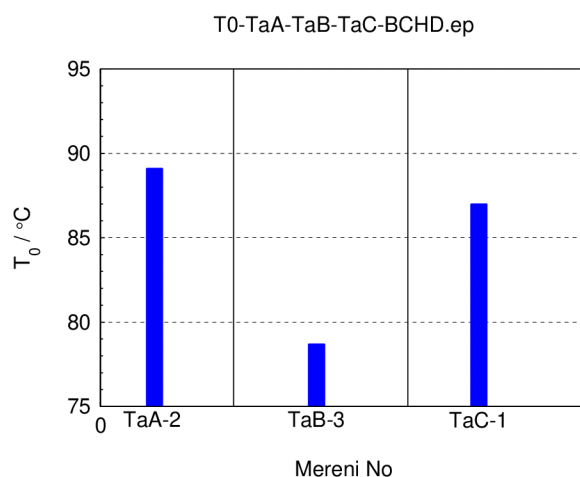


Obr. 49: Aktivační energie zbytkového proudu pro vzorky TaA-2, TaB-3 a TaC-1.

Nejvyšší hodnotu aktivační energie má parametr I_1 vzorku TaA-2, viz. obr. 23 a obr. 24. Je to více než polovina zakázaného pásu mezi pásem příměsí a vodivostním pásem Ta₂O₅. Vzorek TaB-3 má hodnotu aktivační energie I_0 a I_1 přibližně v polovině zakázaného pásu mezi pásem příměsným a vodivostním pásem Ta₂O₅. Mimořádně nízkou hodnotu aktivační energie má vzorek TaC-1, takže zbytkový proud téměř neroste s rostoucí teplotou.

5. Teplota T_0 při změně znaménka lineární závislosti zbytkového proudu

Teplotní závislost zbytkového proudu charakterizuje parametr S . Až do teploty T_0 je hodnota tohoto parametru záporná a při teplotě T_0 je parametr S přibližně nulový. Pro teplotu nižší než T_0 zbytkový proud mírně klesá. Při dalším zvyšování teploty se parametr S stává kladným, viz obr. 25, obr. 34 a obr. 43. Při této teplotě dochází k pohybu kladných iontů (vakancí po kyslíku), takže tato teplota je dostatečná pro excitaci těchto iontů z potenciálního valu.



Obr. 50: Závislost parametru T_0 na technologii výroby vzorku TaA, TaB a TaC.

Nejnižší hodnotu teploty, u níž dochází k pohybu kladných iontů, má technologie výroby vzorku TaB, viz obr. 50. Toto je zajímavý poznatek, že kyslíkové vakance jsou v menším potenciálním valu než pro technologie TaA a TaC.

4.2 Závislost zbytkového proudu na intenzitě elektrického pole

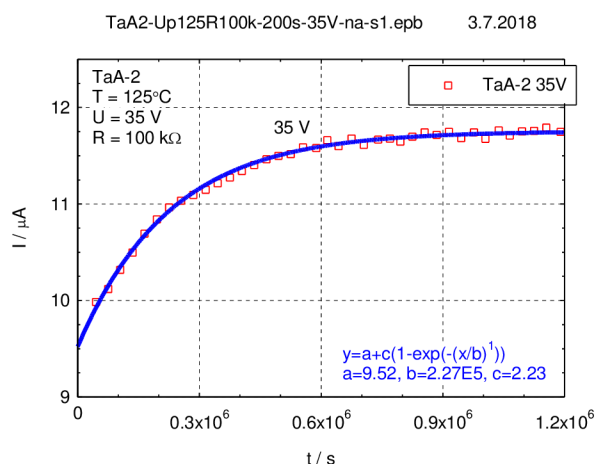
Degradace parametrů MIS struktury kondenzátorů závisí nejen na teplotě, ale i na hodnotě přiloženého napětí (tedy na intenzitě elektrického pole). Na následující obrázku je časová závislost zbytkového proudu pro napětí $U = 25 \text{ V}$, 30 V a 35 V . Tomu odpovídá intenzita elektrického pole $E = 131$ až 184 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. Dále jsem analyzoval vzorek TaA-4, který má v počátečním stavu mimořádně vysokou hodnotu zbytkového proudu. Tento vzorek jsem vybral proto, abych mohl posoudit vliv počáteční hodnoty zbytkového proudu na rychlost jeho degradace.

Vzorek TaA-2

Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 a pro napětí 35 V na teplotě $T = 125 \text{ °C}$ je na obr. 51.

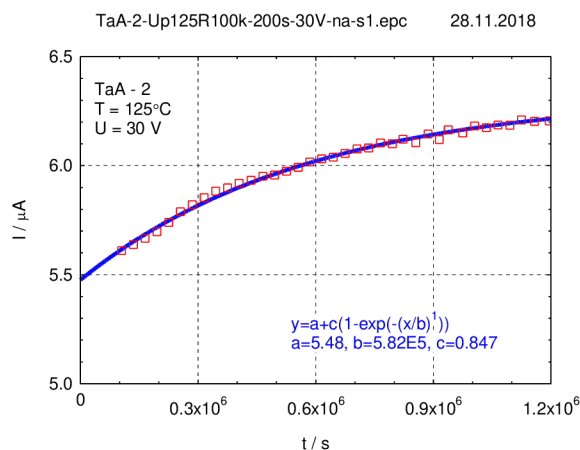


Obr. 51: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 pro napětí $U = 35 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$.

Tab. 7: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí 35 V na teplotě 125 °C

Teplota / °C	Napětí/V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s
125	35	9,52	2,23	$2,27 \times 10^5$

Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 pro napětí $U = 30 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$ je na obr. 52.

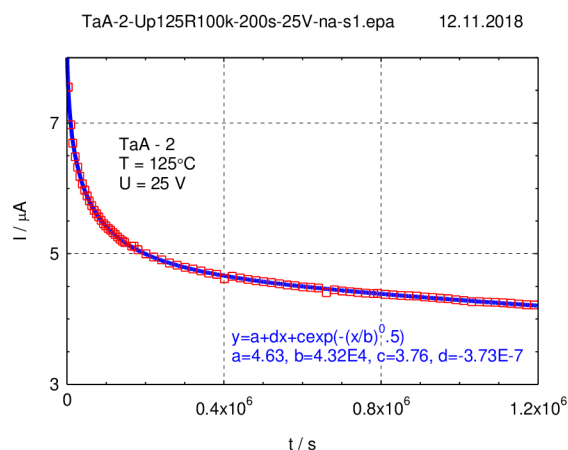


Obr. 52: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 pro napětí $U = 30$ V na teplotě $T = 125$ °C.

Tab. 8: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí $U = 30$ V při teplotě $T = 125$ °C

Teplota / °C	Napětí/V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s
125	30	5,48	0,847	$5,82 \times 10^5$

Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 pro napětí $U = 25$ V na teplotě $T = 125$ °C je na obr. 53.

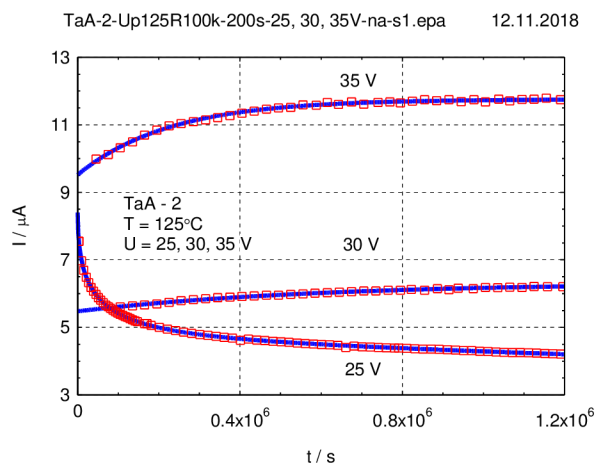


Obr. 53: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 pro napětí $U = 25$ V na teplotě $T = 125$ °C.

Tab. 9: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí $U = 25$ V na teplotě $T = 125$ °C.

Teplota / °C	Napětí/V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / s
125	25	4,63	3,76	$-3,73 \times 10^{-7}$	$4,32 \times 10^4$

Na obr. 54 uvádím časový průběh zbytkového proudu pro tři hodnoty napětí na teplotě $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 54: Časová závislost zbytkového proudu pro napětí $U = 25, 30$ a 35 V na teplotě $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tab. 10: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $U = 25, 30$ a 35 V

Napětí/V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / 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	$-3,73 \times 10^{-7}$	$4,32 \times 10^4$

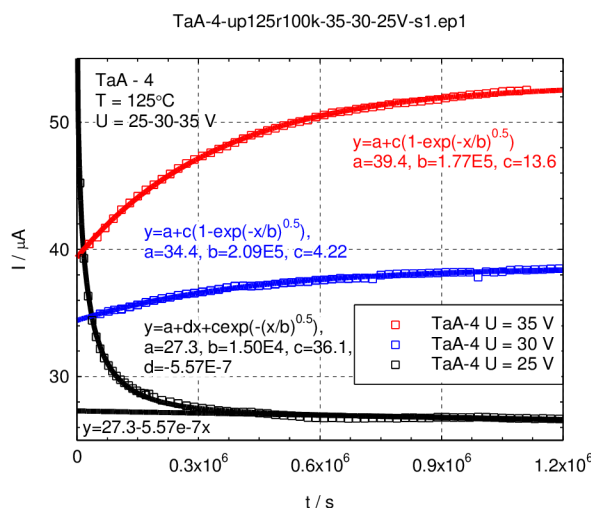
Vzorek TaA-4

Dále jsem analyzoval vzorek TaA-4, který má v počátečním stavu mimořádně vysokou hodnotu zbytkového proudu. Na základě této analýzy chci posoudit vliv počáteční hodnoty zbytkového proudu (před zahájením žíhání) na parametry degradace v důsledku drift/difuze iontů v izolační vrstvě Ta_2O_5 kondenzátoru.

Časová charakteristika stárnutí vzorku TaA-4 pro tři různá napětí $U = 25\text{ V}$, 30 V a 35 V na teplotě $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ je na obr. 55.

Tab. 11: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-4 pro $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ a napětí 25 V

U / V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / s
25	27,3	36.1	$-5,57 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^4$



Obr. 55: Časová charakteristika stárnutí vzorku TaA-4 pro při různá napětí $U = 25 \text{ V}$, 30 V a 35 V na teplotě $T = 125 \text{ °C}$.

Tab. 12: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-4 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí 30 a 35 V .

U / V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s
30	34.4	4.22	2.09×10^5
35	39.4	13.6	1.77×10^5

Diskuze: Vzorek TaA-2

Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí $U = 25 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$ je v celém časovém intervalu klesající funkcí se směrnici $S = -3,73 \times 10^{-7} \mu\text{As}^{-1}$. 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 $0,5 \mu\text{A}$. Tento pokles zbytkového proudu asi souvisí se snižováním koncentrace oxidových vakancí v izolující vrstvě Ta_2O_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.

Vzorek TaA-4

Dále jsem analyzoval vzorek TaA-4, který má v počátečním stavu mimořádně vysokou hodnotu zbytkového proudu. Časová závislost zbytkového proudu vzorku je také pro napětí $U = 25 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$ v celém časovém intervalu klesající funkcí se směrnici $S = -5,53 \times 10^{-7} \mu\text{As}^{-1}$. V tomto případě také nedochází k degradaci zbytkového proudu. Za celou dobu měření zbytkový proud klesl asi o $0,7 \mu\text{A}$.

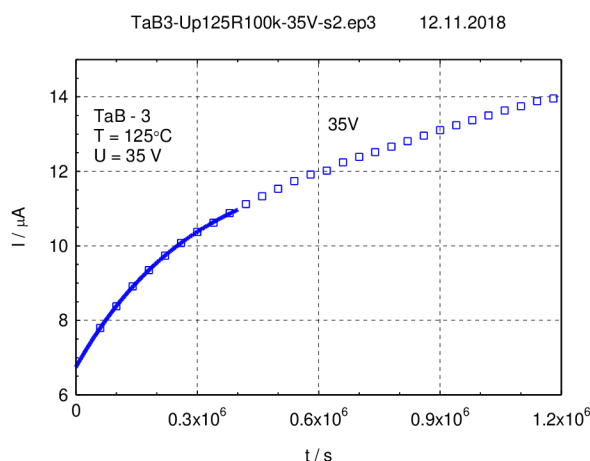
Na napětí $U = 30$ V, dochází k mírné degradaci zbytkového proudu, jak je patrné z obr. 55 (modrý průběh). Při dlouhodobé aplikaci by za těchto podmínek vzrostl zbytkový proud z původní hodnoty $I_0 = 34,4 \mu\text{A}$ o hodnotu $I_1 = 4,22 \mu\text{A}$. U vzorku TaA-2 vzrostl zbytkový proud z původní hodnoty $I_0 = 5,48 \mu\text{A}$ o hodnotu $I_1 = 0,847 \mu\text{A}$. Relativní změna zbytkového proudu je přibližně stejná.

Na napětí $U = 35$ V, již dochází k výraznému zvýšení zbytkového proudu vlivem migrace iontů v izolantu. Z počáteční hodnoty zbytkového proudu $I_0 = 39,4 \mu\text{A}$ vzroste tento proud při dlouhodobé aplikaci o hodnotu $I_1 = 13,6 \mu\text{A}$. Proto se při dlouhodobé aplikaci na vyšších teplotách napětí snižuje („derating“).

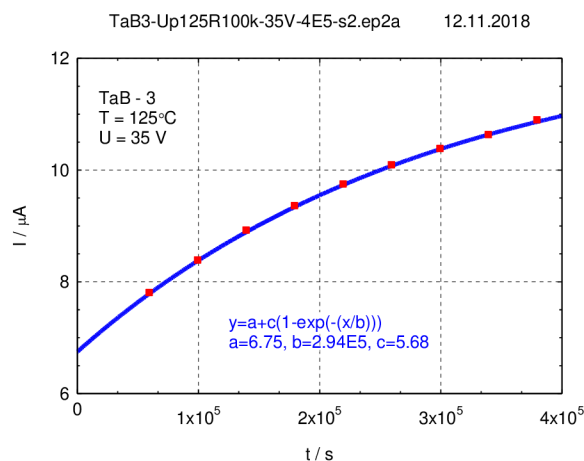
4.2.2 Soubor TaB

Závislost zbytkového proudu na čase pro napětí 35, 30 a 25 V na teplotě 125 °C.

Časová závislost zbytkového proudu pro napětí 35 V na teplotě 125 °C je na obr. 56. Tuto časovou charakteristiku nelze aproximovat v celém rozsahu modifikovanou exponenciální závislostí s exponentem n od 0,5 do 1. Uvedu proto analýzu této experimentálně získané závislosti v časovém rozsahu 0 až 4×10^5 s, která je na obr. 57.



Obr. 56: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3, pro napětí $U = 35$ V při teplotě $T = 125$ °C.

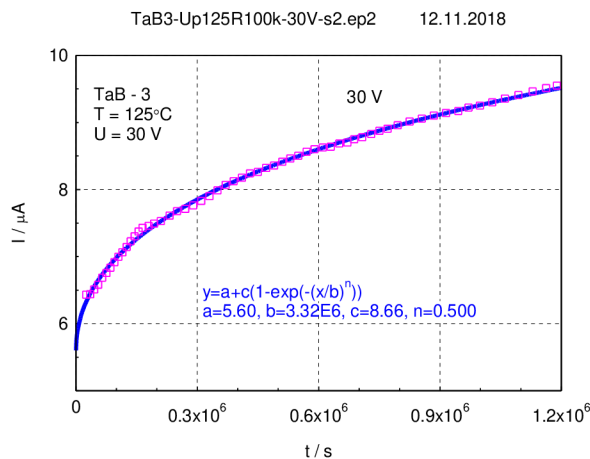


Obr. 57: Závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 35 \text{ V}$ při teplotě $T = 125 \text{ °C}$ v časovém intervalu 0 až $4 \times 10^5 \text{ s}$.

Tab. 13: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí $U = 35 \text{ V}$

Teplota / °C	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s
125	6,75	5,68	$2,94 \times 10^5$

Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí 30 V na teplotě 125 °C je na obr. 58.



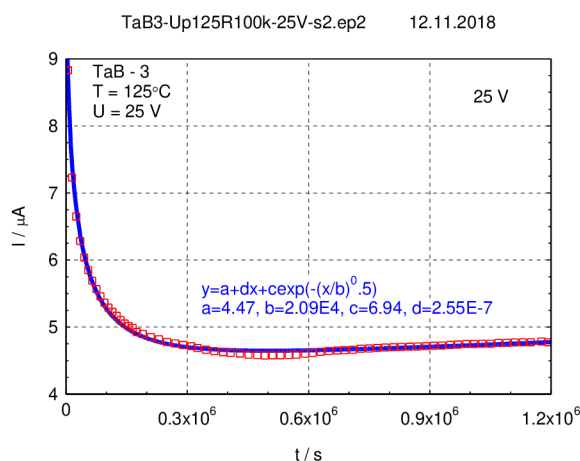
Obr. 58: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 30 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$.

Tab. 14: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí $U = 30 \text{ V}$

Teplota / °C	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s	n
125	5,60	8,66	$3,32 \times 10^6$	0,5

Tuto naměřenou hodnotu časové závislosti je možné aproximovat modifikovaným exponenciálním zákonem s exponentem $n = 0,5$. Časová závislost zbytkového proudu je při začátku měření v lineární funkci teploty, takže počáteční hodnoty zbytkového proudu jsem vynechal. V průběhu žihání dochází ke změně exponentu n , takže na začátku žihání je exponent $n = 1$ a postupně klesá k hodnotě $n = 0,5$. Toto je důvod, že některé naměřené závislosti nelze tímto modifikovaným exponenciálním zákonem modelovat.

Časová závislost zbytkového proudu pro napětí $U = 25$ V na teplotě $T = 125$ °C je na obr. 59. V intervalu měření 0 až 3×10^5 s je časová závislost klesající a lze ji aproximovat modifikovaným exponenciálním zákonem s exponentem $n = 0,5$.

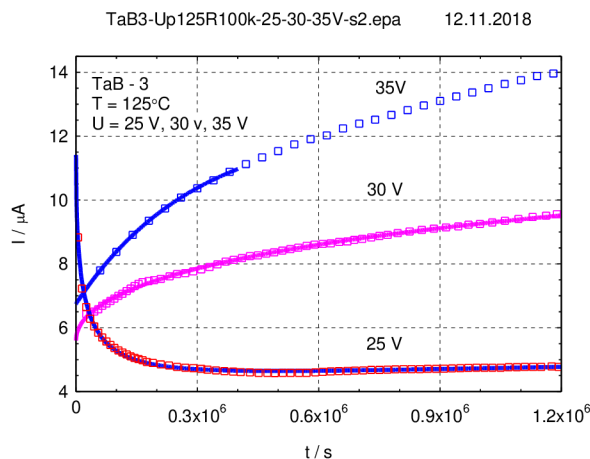


Obr. 59: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 25$ V na teplotě $T = 125$ °C.

Tab. 15: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro $T = 125$ °C a napětí $U = 25$ V

Teplota / °C	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / s
125	4,47	6,94	$2,55 \times 10^{-7}$	$2,09 \times 10^4$

Na následujícím obrázku uvádím časový průběh zbytkového proudu pro tři hodnoty napětí na teplotě $T = 125$ °C.



Obr. 60: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 25, 30$ a 35 V na teplotě $T = 125$ °C.

Tab. 16: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro $T = 125$ °C a napětí $U = 25$ V

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

Tab. 17: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro $T = 125$ °C a napětí $U = 30$ a 35 V.

U / V	$I_0 / \mu A$	$I_1 / \mu A$	τ / 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 $U = 25$ V zbytkový proud klesl na $I_0 = 4,47 \mu A$ a po celou dobu měření mírně roste se směrnicí $S = 2,55 \times 10^{-7} \mu A s^{-1}$, takže v časovém intervalu 333 hodin vzroste asi o $0,3 \mu A$. Zatímco u souborů TaA-2 a TaA-4 docházelo při tomto napětí k mírnému poklesu zbytkového proudu, je technologie tohoto souboru z hlediska degradace parametrů zbytkového proudu odlišná. Elektrické pole o intenzitě $E = 131$ 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.

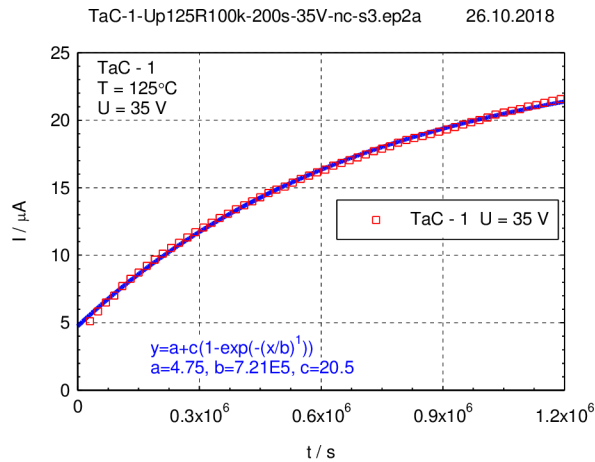
Při napětí $U = 30$ V, dochází k mírné degradaci zbytkového proudu, jak je patrné z obr. 60. Zbytkový proud během dlouhodobé aplikace vzroste z původní hodnoty $I_0 = 5,6 \mu A$ o hodnotu $I_1 = 8,66 \mu A$. Při napětí $U = 35$ V, již dochází k výraznému zvýšení zbytkového proudu vlivem migrace iontů v izolantu. Zbytkový proud vzroste z počáteční hodnoty $I_0 = 5,71 \mu A$ o hodnotu $I = 22,8 \mu A$.

4.2.3 Soubor TaC

U tohoto souboru jsem sledoval časové charakteristiky vzorků TaC-1 a TaC-3.

Vzorek TaC-1

Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 pro napětí $U = 35 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$ je na obr. 61.

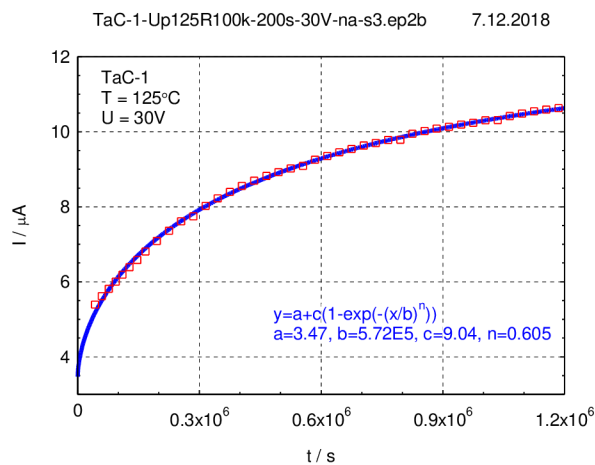


Obr. 61: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 pro napětí $U = 35 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$.

Tab. 18: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro $U = 35 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$.

U / V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s
35	4,72	20,5	$7,21 \times 10^5$

Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 pro napětí $U = 30 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$ je na obr. 62.

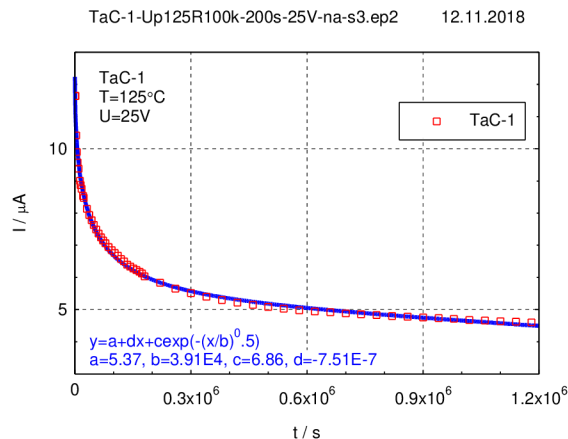


Obr. 62: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaC-1 na teplotě 125 °C a napětí 30 V .

Tab. 19: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro $T = 125\text{ °C}$ a napětí $U = 30\text{ V}$

U / V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s	n
30	3,47	9,04	$5,72 \times 10^5$	0,605

Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 pro napětí $U = 25\text{ V}$ na teplotě $T = 125\text{ °C}$ je na obr. 63.

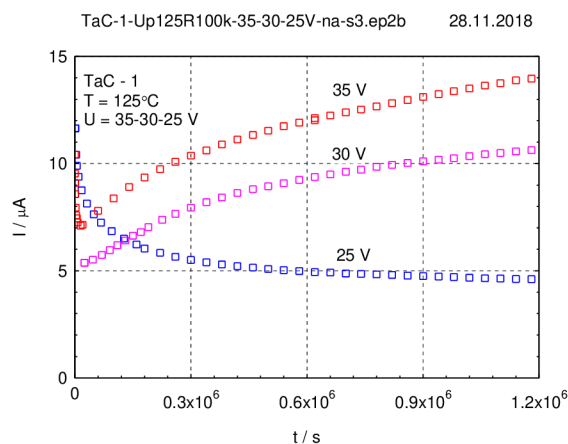


Obr. 63: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 pro napětí $U = 25\text{ V}$ na teplotě $T = 125\text{ °C}$.

Tab. 20: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro $T = 125\text{ °C}$ a $U = 25\text{ V}$

U / V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / s
25	5,37	6,86	$-7,51 \times 10^{-7}$	$3,91 \times 10^4$

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



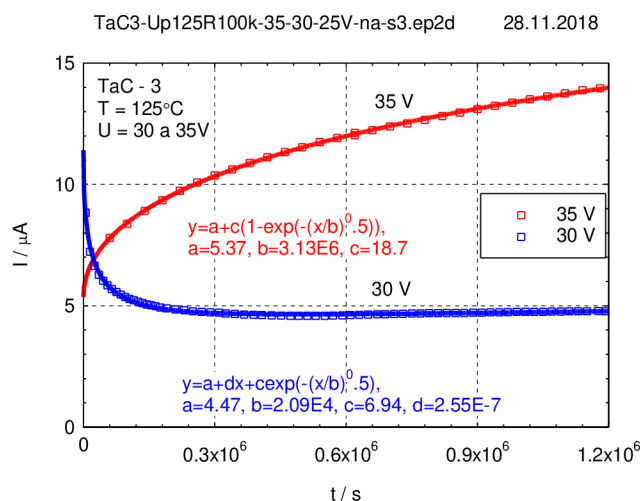
Obr. 64: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 pro napětí $U = 25, 30$ a 35 V na teplotě $T = 125\text{ °C}$.

Tab. 21: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro $T = 125\text{ °C}$ a $U = 25\text{ V}$

U / V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / 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

Vzorek TaC-3

Časová charakteristika stárnutí pro vzorek TaC-3 na napětích $U = 30$ a 35 V po dobu $t = 333\text{ h}$ (cca 14 dní) je na obr. 65.



Obr. 65: Časová charakteristika stárnutí vzorku TaC-3 pro napětí $U = 30\text{ V}$ a 35 V na teplotě $T = 125\text{ °C}$.

Tab. 22: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-3 pro $T = 125\text{ °C}$ a $U = 30$ a 35 V

U / V	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / s
30	4.47	6.94	2.55×10^{-7}	2.09×10^4
35	5.37	18.7	-	3.13×10^6

Diskuze: Vzorek TaC-1 a TaC-3

Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro napětí $U = 25\text{ V}$ na teplotě $T = 125\text{ °C}$ je v celém časovém intervalu klesající funkcí se směrnici $S = -7,51 \times 10^{-7}\text{ μAs}^{-1}$. 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 $0,9 \mu\text{A}$. 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. U vzorku TaC-3 není tato závislost zbytkového proudu naměřena.

Při napětí $U = 30 \text{ V}$, dochází u vzorku TaC-3 k mírné degradaci zbytkového proudu, jak je patrné z obr. 65. Zbytkový proud roste se směrnici $S = 2.55 \times 10^{-7} \mu\text{As}^{-1}$ a během dlouhodobé aplikace vzroste o hodnotu asi $0,3 \mu\text{A}$. Při napětí $U = 35 \text{ V}$ zbytkový proud po celou dobu měření roste avšak exponenciálně s časem a změní se z počáteční hodnoty $I_0 = 5.37 \mu\text{A}$ o $I_1 = 18.7 \mu\text{A}$.

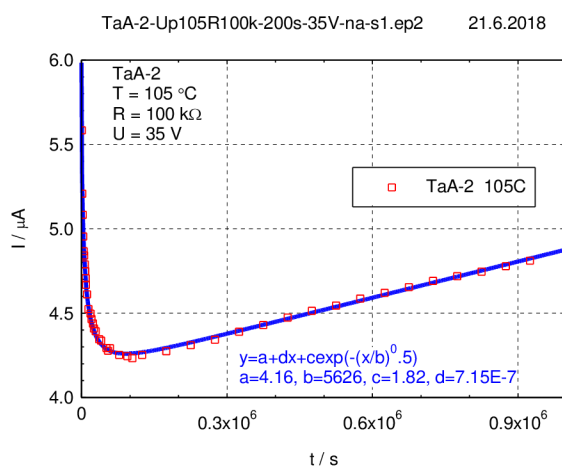
U vzorku TaC-1 při napětí $U = 30 \text{ V}$ zbytkový proud po celou dobu měření roste exponenciálně s časem. Počáteční hodnota $I_0 = 3,47 \mu\text{A}$ zbytkového proudu v průběhu měření vzroste o $I_1 = 9,04 \mu\text{A}$. Při napětí $U = 35 \text{ V}$ zbytkový proud také po celou dobu měření roste exponenciálně s časem a změní se z počáteční hodnoty $I_0 = 4,72 \mu\text{A}$ o $I_1 = 20,5 \mu\text{A}$.

4.3 Závislost degradace parametrů zbytkového proudu na teplotě

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

4.3.1 Degradace zbytkového proudu souboru TaA

Nejprve uvedu výsledky měření pro vzorek TaA-2 na napětí $U = 35 \text{ V}$ a teplotě $T = 105 \text{ °C}$, viz. obr. 66.



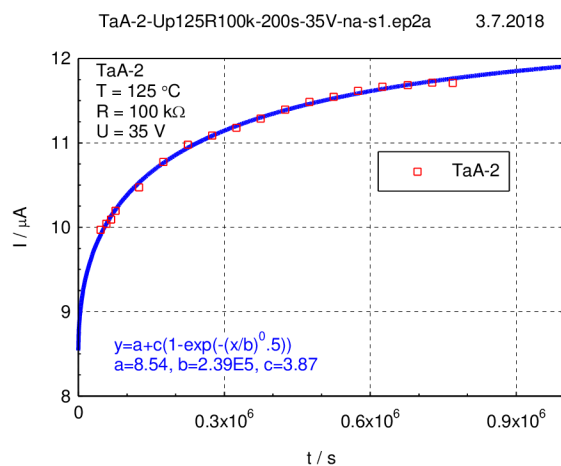
Obr. 66: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na napětí $U = 35 \text{ V}$ a teplotě $T = 105 \text{ °C}$.

Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 jsou uvedeny v tab. 23.

Tab. 23: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na na napětí $U = 35 \text{ V}$ a teplotě $T = 105 \text{ °C}$.

$T / \text{°C}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / s
105	4,16	1,82	$7,15 \times 10^{-7}$	5626

Dále uvedu výsledky měření pro vzorek TaA-2 na napětí $U = 35 \text{ V}$ a teplotě $T = 125 \text{ °C}$, viz obr. 67.



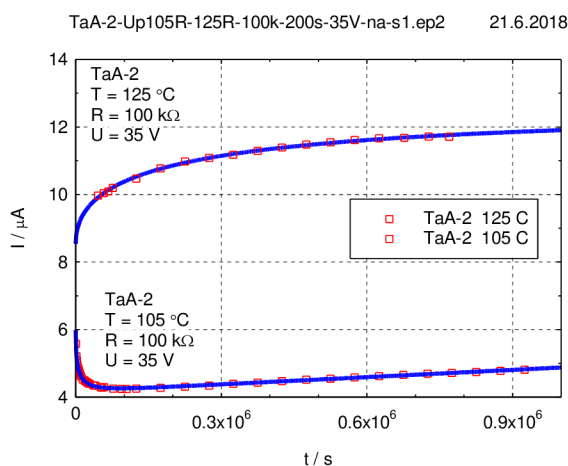
Obr. 67: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na napětí $U = 35\text{ V}$ a teplotě $T = 125\text{ °C}$.

Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 jsou uvedeny v tab. 24.

Tab. 24: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na na napětí $U = 35\text{ V}$ a teplotě $T = 125\text{ °C}$.

Teplota / °C	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s
125	8,54	3,87	$2,39 \times 10^5$

Na obr. 68 je uvedena závislost zbytkového proudu pro obě teploty.



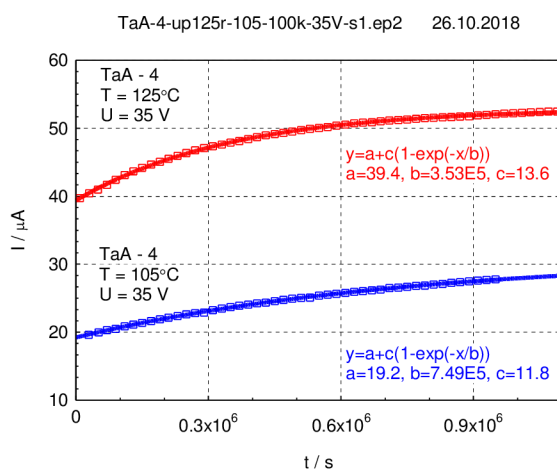
Obr. 68: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na napětí $U = 35\text{ V}$ a teplotě $T = 105\text{ °C}$ a 125 °C .

Tab. 25: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí $U = 35$ V na teplotách $T = 105$ °C a 125 °C.

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

Na obou teplotách ($T = 105$ °C a 125 °C) má parametr I_l asi poloviční hodnotu oproti 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.

Dále jsem analyzoval časovou závislost zbytkového proudu vzorku TaA-4, který má vyšší hodnotou zbytkového proudu, viz obr. 69. Domnívám se, že tento vzorek má v izolantu větší koncentraci vakancí po kyslíku, což způsobuje větší intenzitu elektrického pole, a to vede k většímu snížení potenciálové bariéry na rozhraní izolant-katoda.



Obr. 69: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-4 na napětí $U = 35$ V a teplotách $T = 105$ °C a 125 °C.

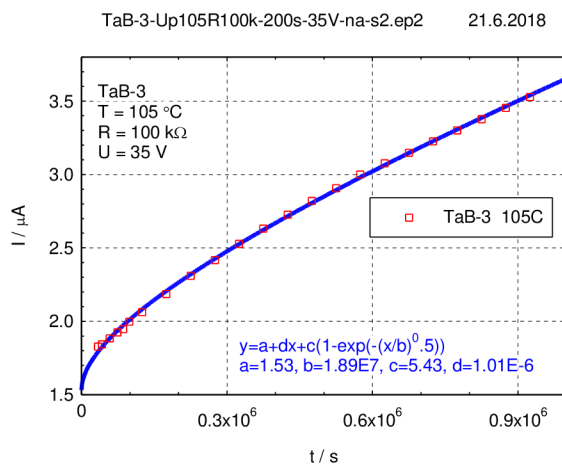
Tab. 26: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaA-4 pro napětí $U = 35$ V na teplotách $T = 105$ °C a 125 °C.

$T / ^\circ\text{C}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_l / \mu\text{A}$	τ / s
105	19,2	11,8	$7,49 \times 10^5$
125	39,4	13,6	$3,35 \times 10^5$

Počáteční hodnota parametru I_0 je sice mimořádně vysoká, ale parametr I_l , který vyjadřuje přírůstek hodnoty zbytkového proudu během měření, je na obou teplotách přibližně stejný.

4.3.2 Degradace zbytkového proudu souboru TaB

Dále uvedu výsledky měření pro vzorek TaB-3, viz obr. 70. Zbytkový proud jsem měřil při stejném napětí a stejných teplotách jako vzorek TaA-2.

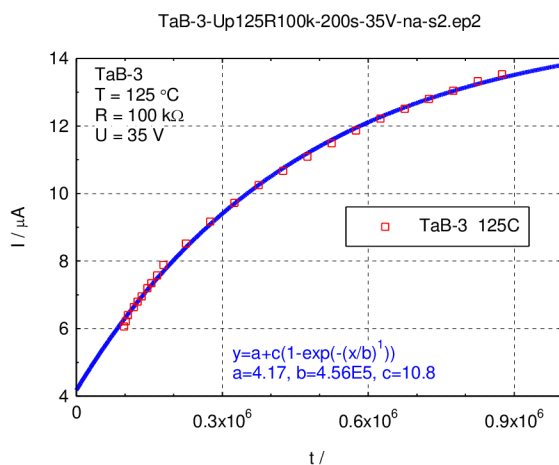


Obr. 70: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaB-3 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 105$ °C.

Tab. 27: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 35$ V na teplotě $T = 105$ °C.

T / °C	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_l / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / s
105	1,53	5,43	$1,01 \times 10^{-6}$	$1,89 \times 10^7$

Na obr. 71 jsem vynesl průběh zbytkového proudu pro vzorek TaB-3 na napětí $U = 35$ V při teplotě $T = 125$ °C.

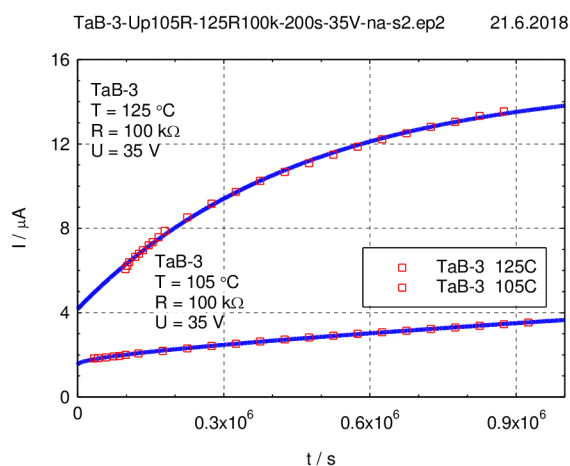


Obr. 71: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaB-3 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 125$ °C.

Tab. 28: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 35$ V na teplotě $T = 125$ °C.

$T / ^\circ\text{C}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s
125	4,17	10,8	$4,56 \times 10^5$

Na obr. 72 jsem vynesl porovnání naměřeného zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro teploty $T = 105$ °C a 125 °C.



Obr. 72: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaB-3 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 105$ °C a 125 °C.

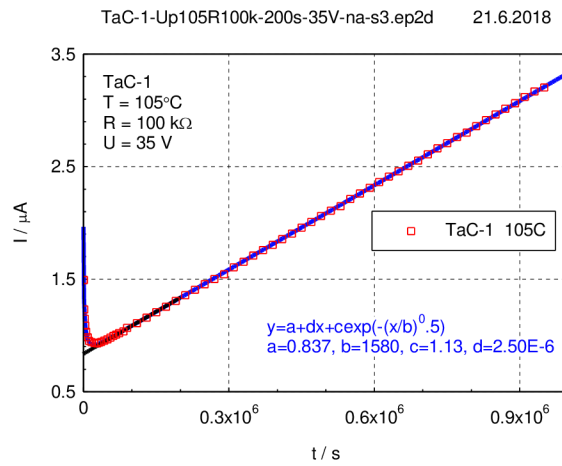
Tab. 29: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 35$ V na teplotách $T = 105$ °C a 125 °C.

$T / ^\circ\text{C}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / s
105	1,53	5,43	$1,01 \times 10^{-6}$	$1,89 \times 10^7$
125	4,17	10,8		$4,56 \times 10^5$

Na obou teplotách má vzorek TaB-3 parametr I_1 asi dvojnásobnou hodnotu oproti parametru I_0 , viz. obr. 72. Časová konstanta je pro teplotu 125 °C přibližně o dva řády nižší než pro teplotu 105 °C. To znamená, že zbytkový proud při teplotě 125 °C roste asi dvakrát rychleji než pro teplotu 105 °C. Při teplotě 105 °C roste zbytkový proud přibližně lineárně se směrnicí $S = 1 \times 10^{-6}$ $\mu\text{A/s}$.

4.3.3 Degradace zbytkového proudu souboru TaC

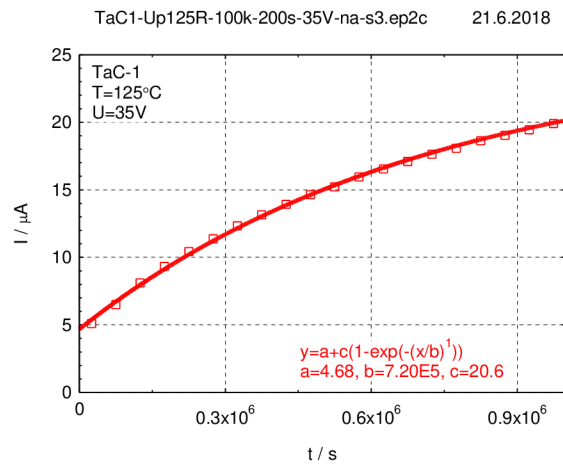
Dále uvádím průběhy zbytkového proudu pro vzorek TaC-1.



Obr. 73: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 na napětí $U = 35 \text{ V}$ a teplotě $T = 105 \text{ °C}$.

Tab. 30: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro napětí $U = 35 \text{ V}$ na teplotách $T = 105 \text{ °C}$.

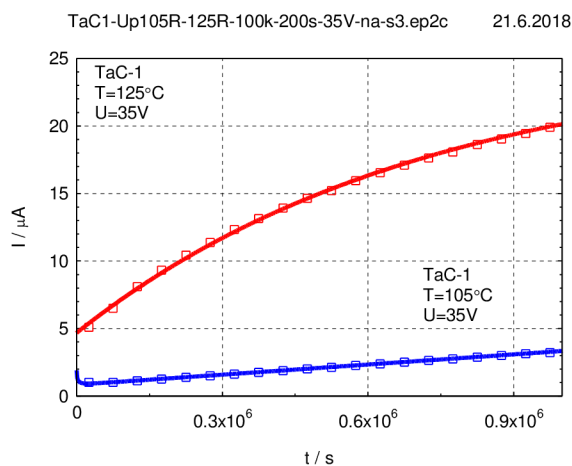
$T / \text{°C}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / s
105	0,837	1,13	$2,50 \times 10^{-6}$	1580



Obr. 74: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 na napětí $U = 35 \text{ V}$ a teplotě $T = 125 \text{ °C}$.

Tab. 31: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro napětí $U = 35 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$.

$T / \text{°C}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	τ / s
125	4,68	20,6	$7,20 \times 10^5$



Obr. 75: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 105$ °C a 125 °C.

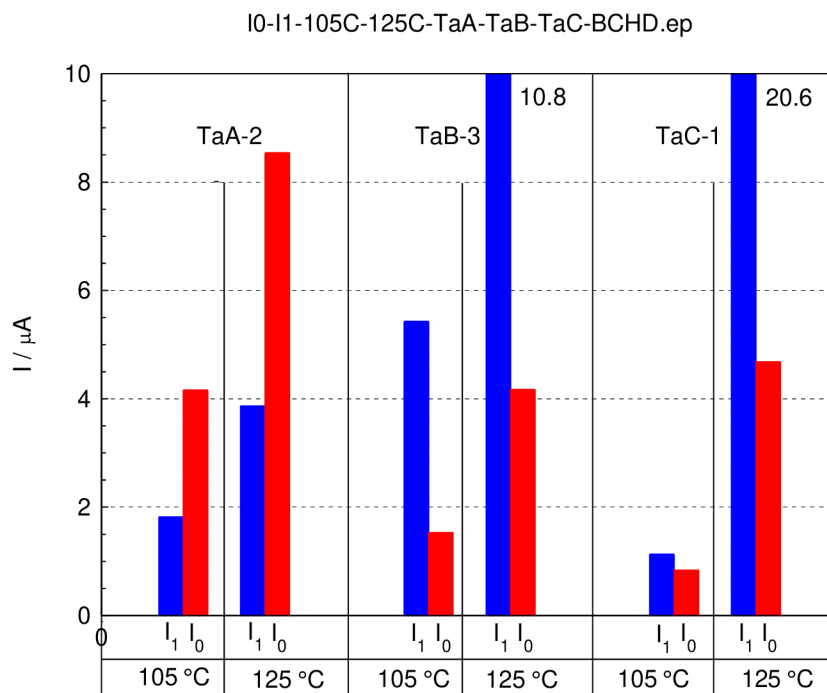
Tab. 32: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro napětí $U = 105$ a 35 V na teplotách $T = 105$ °C a 125 °C.

$T / ^\circ\text{C}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$S / \mu\text{As}^{-1}$	τ / s
105	0,837	1,13	$2,50 \times 10^{-6}$	1580
125	4,68	20,6		$7,20 \times 10^5$

Na obr. 75 jsou uvedeny průběhy zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 při teplotách $T = 105$ °C a 125 °C. Hodnota parametru I_0 u teploty 105 °C je výrazně nižší než u teploty 125 °C. Hodnota zbytkového proudu se během měření na teplotě 105 °C zvýší jen asi o 0,3 μA , avšak na teplotě 125 °C se zvýší o 16 μA (cca o pěti násobek hodnoty I_0).

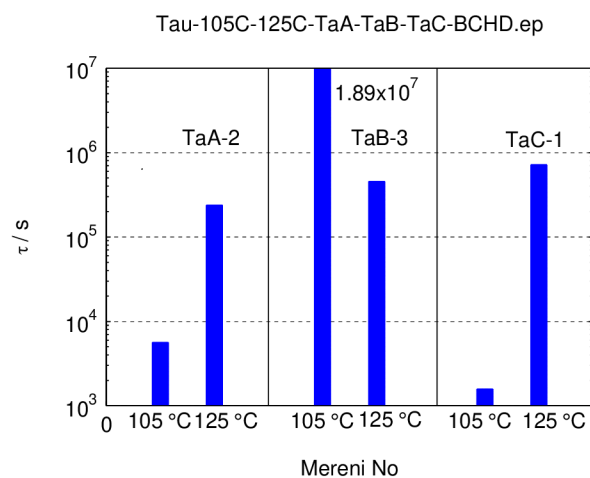
4.3.4 Diskuze naměřených výsledků teplotních závislostí

Sloupcový diagram parametrů I_0 a I_1 zbytkového proudu pro vzorky TaA-2, TaB-3 a TaC-1 na napětí $U = 35$ V a teplotách $T = 105$ °C a 125 °C je na obr. 76. Je zřejmé, že technologie výroby vzorků z těchto souborů nejsou stejné. Zatímco u souboru TaA je parametr I_0 přibližně dvojnásobný než parametr I_1 , u souboru TaB a TaC je tomu opačně. Parametr I_1 dosahuje na teplotě $T = 125$ °C mimořádně vysokou hodnotu, více než dvojnásobek hodnoty parametru I_0 . Naopak nízké hodnoty těchto parametrů mají vzorky ze souboru TaC.



Obr. 76: Sloupcový diagram parametrů I_0 a I_1 zbytkového proudu pro vzorky TaA-2, TaB-3 a TaC-1 na napětí $U = 35$ V a teplotách $T = 105$ °C a 125 °C.

Sloupcový diagram časové konstanty pro všechny tři soubory je na obr. 77.



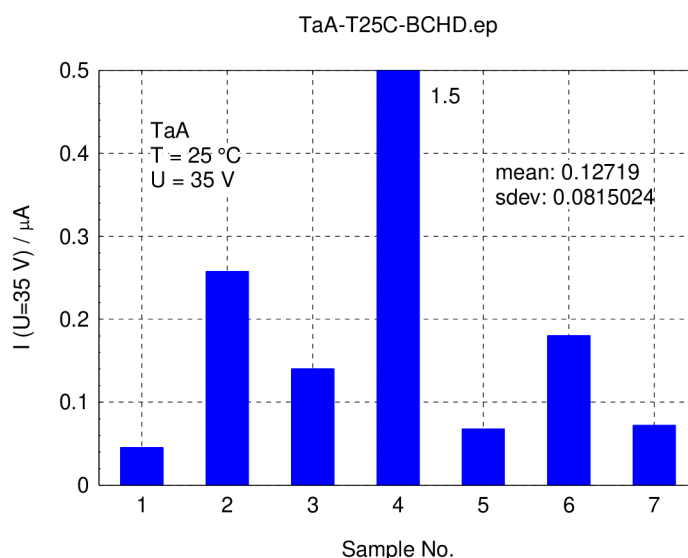
Obr. 77: Sloupcový diagram parametru τ zbytkového proudu pro vzorky TaA-2, TaB-3 a TaC-1 na napětí $U = 35$ V a teplotách $T = 105$ °C a 125 °C.

4.4 Vliv migrace záporných iontů na VA charakteristiky

Migrace záporných iontů ovlivňuje VA charakteristiky a současně má vliv na rychlost měření těchto charakteristik. Měření spočívalo v tom, že 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 té doby došlo v izolantu měřeného vzorku k pohybu záporných iontů, které mají nezanedbatelný vliv na výšku potenciálové bariéry na rozhraní izolant-katoda a tedy na výsledné charakteristiky.

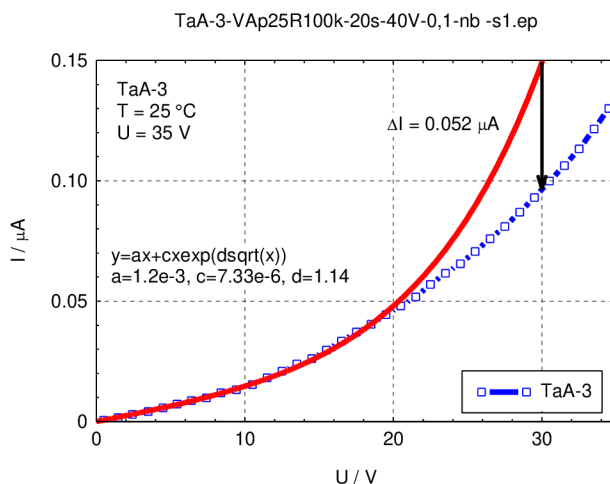
4.4.1 VA charakteristiky vzorků TaA při teplotě $T = 25^\circ\text{C}$

Na obr. 78 je uveden sloupcový diagram zbytkového proudu pro soubor vzorků TaA při teplotě $T = 25^\circ\text{C}$ a jmenovitém napětí $U = 35$ V.



Obr. 78: Sloupcový diagram proudu vzorků TaA na napětí $U = 35$ V při teplotě $T = 25^\circ\text{C}$.

Na obr. 79 uvádím VA charakteristiku pro vzorek TaA-3, měřenou do napětí $U = 35$ V. Naměřený průběh jsem v rozsahu napětí $U = 0$ až 20 V aproximoval ohmickou a Poole-Frenkelovou složkou zbytkového proudu. Při napětích nad $U = 20$ V je naměřený zbytkový proud nižší, než by odpovídalo aproximaci. Toto si vysvětluji tím, že během měření VA charakteristiky, které trvá asi $t = 3500$ s (tj. asi 1h), se při napětích nad 20 V začne významně projevovat mechanismus, který způsobuje zvyšování bariéry na rozhraní izolant-katoda v důsledku pohybu záporných iontů. Pro měření do $U = 20$ V však budu vliv záporných iontů na měření zanedbávat.



Obr. 79: VA charakteristika vzorku TaA-3 při teplotě $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ do napětí $U = 35 \text{ V}$.

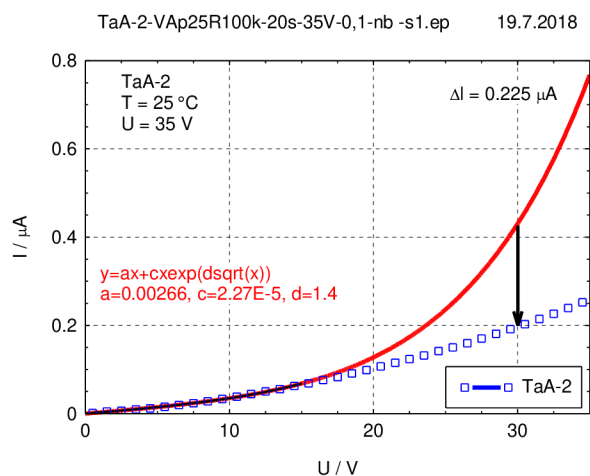
Tab. 33: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-3 v rozsahu napětí 0 až 20 V.

Teplota / °C	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$\beta_{PF} / \text{V}^{-0,5}$	$\Delta I / \mu\text{A}$
25	$1,2 \times 10^{-3}$	$7,33 \times 10^{-6}$	1,14	0,052

Vzorek TaA-2

Dále uvedu vzorek TaA-2 (viz. obr. 80), který má dle sloupcového diagramu na obr. 78 vyšší hodnotu zbytkového proudu na napětí $U = 35 \text{ V}$ než vzorek TaA-3. Snížení zbytkového proudu vlivem pohybu záporných iontů při napětí nad $U = 20 \text{ V}$ je asi o řád vyšší než u vzorku TaA-3. Koncentrace záporných iontů v izolantu tedy může mít vliv na celkovou hodnotu zbytkového proudu.

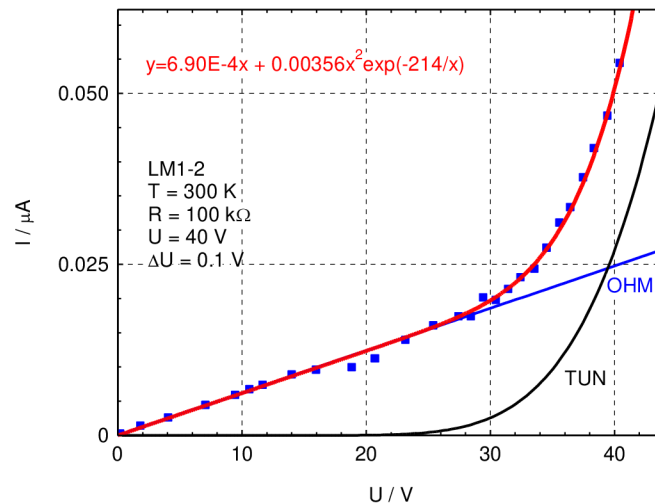
Zanedbáním vlivu záporných iontů při napětí do $U = 20 \text{ V}$ a aproximací pouze ohmickou a PF složkou zbytkového proudu vede k tomu, že hodnota ΔI , kterou jsem odečetl z výsledného grafu, je jen přibližná.



Obr. 80: VA charakteristika vzorku TaA-2 při teplotě $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ do napětí $U = 40 \text{ V}$.

Tab. 34: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 v rozsahu napětí $U = 0$ až 20 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

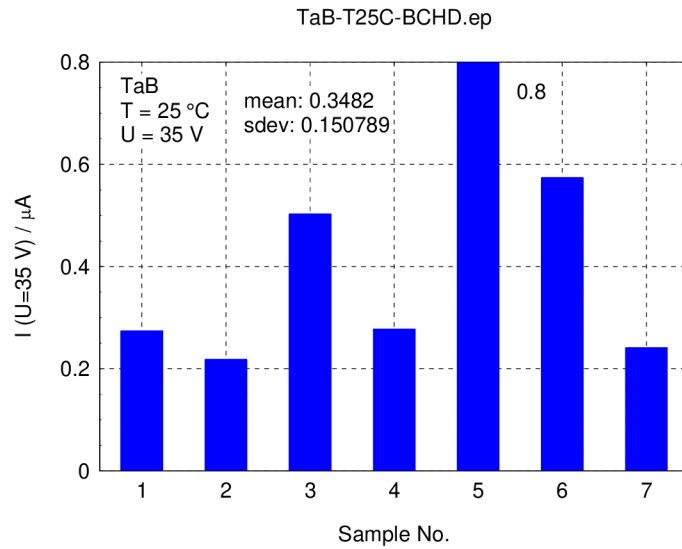


Obr. 81: Původní VA charakteristika z roku 2013 vzorku TaA-2 při teplotě $T = 25$ °C do napětí $U = 40$ V.

Na obr. 81 je původní VA charakteristika vzorku TaA-2 z roku 2013 měřená při teplotě $T = 25$ °C do napětí $U = 40$ V je tvořena ohmickou a tunelovou složkou zbytkového proudu. Ohmická vodivost je $0,69$ nS. Tunelová složka je dominantní při napětí nad 40 V. Po cca pěti letech došlo u tohoto vzorku ke zvýšení hodnoty zbytkového proudu na napětí $U = 30$ V z hodnoty $I = 20$ nA na hodnotu $I = 200$ 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. 80 a obr. 81.

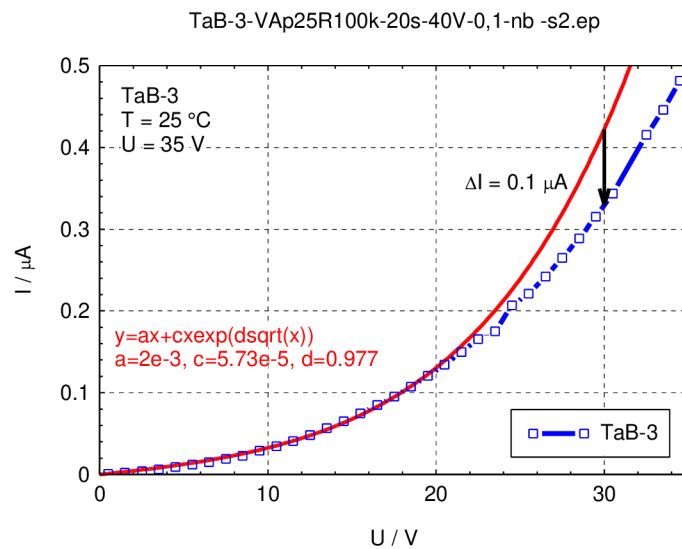
4.4.2 VA charakteristiky vzorků TaB při teplotě $T = 25$ °C

Obdobným způsobem bude analyzována VA charakteristika vzorku TaB-3. Tento vzorek jsem vybral proto, že v souboru TaB má při jmenovitém napětí $U = 35$ V hodnotu zbytkového proudu $I = 0,5$ μA (viz. obr. 82), což je asi pětikrát více, než má vzorek TaA-3.



Obr. 82: Sloupcový diagram proudu vzorků TaB na napětí $U = 35 \text{ V}$ při teplotě $T = 25 \text{ °C}$.

Na obr. 83 jsem vynesl VA charakteristiku pro vzorek TaB-3, měřenou při teplotě $T = 25 \text{ °C}$ do napětí $U = 35 \text{ V}$. U tohoto vzorku se projevuje stejný mechanismus, který vede k poklesu zbytkového proudu, jako u vzorku TaA-3.



Obr. 83: VA charakteristika vzorku TaB-3 při teplotě $T = 25 \text{ °C}$ do napětí $U = 35 \text{ V}$.

Tab. 35: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 v rozsahu napětí $U = 0$ až 20 V .

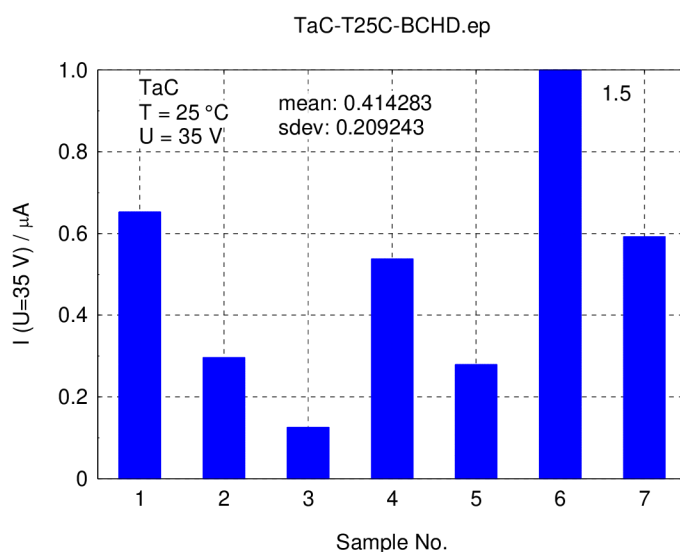
Teplota / °C	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_1 / \mu\text{A}$	$\beta_{PF} / \text{V}^{-0,5}$	$\Delta I / \mu\text{A}$
25	2×10^{-3}	$5,73 \times 10^{-5}$	0,977	0,1

Z měření vyplývá, že zřejmě není přímá závislost mezi hodnotou zbytkového proudu při jmenovitém napětí a snížením zbytkového proudu vlivem migrace záporných iontů v izolantu.

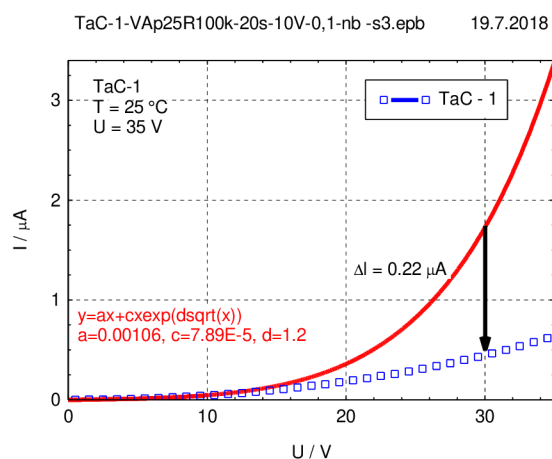
4.4.3 VA charakteristiky vzorků TaC při teplotě $T = 25\text{ °C}$

Ze souboru TaC jsem vybral vzorek TaC-1. Hodnota zbytkového proudu na jmenovitém napětí je $I = 0,65\text{ }\mu\text{A}$ (viz. obr. 84) a hodnota snížení zbytkového proudu vlivem migrace záporných iontů je $\Delta I = 220\text{ nA}$ (viz. obr. 85).

Dále jsem analyzoval vzorek TaC-3, který má na jmenovitém napětí hodnotu zbytkového proudu přibližně $I = 0,1\text{ }\mu\text{A}$ a snížení VA charakteristiky při napětí 30 V je $\Delta I = 19\text{ nA}$ (viz. obr. 86).



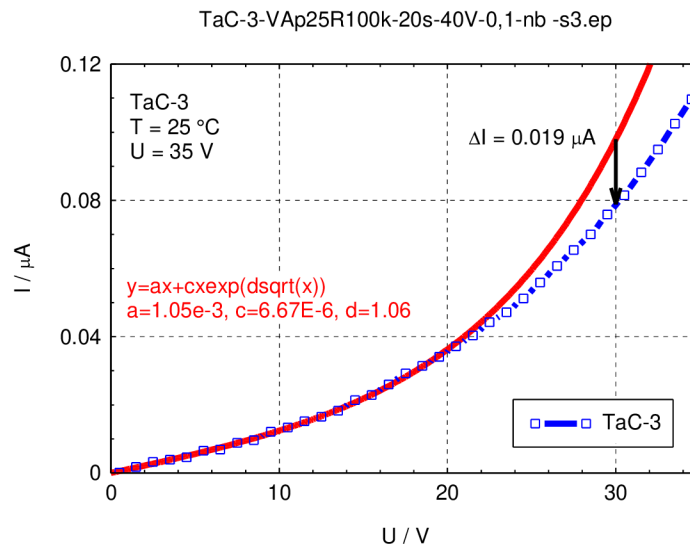
Obr. 84: Sloupcový diagram proudu vzorků TaC na napětí $U = 35\text{ V}$ při teplotě $T = 25\text{ °C}$.



Obr. 85: VA charakteristika vzorku TaB-3 při teplotě $T = 25\text{ °C}$ do napětí $U = 35\text{ V}$.

Tab. 36: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 v rozsahu napětí $U = 0$ až 20 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	1.06×10^{-3}	$7,89 \times 10^{-5}$	1,2	0,22



Obr. 86: VA charakteristika vzorku TaC-3 při teplotě $T = 25$ °C do napětí $U = 35$ V.

Hodnoty zbytkového proudu vzorku Tab-3 aproximované do $U = 20$ V jsou v tab. 37.

Tab. 37: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-3 v rozsahu napětí $U = 0$ až 20 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	1.06×10^{-3}	$7,89 \times 10^{-5}$	1,2	0,019

4.4.4 Diskuze naměřených charakteristik

VA charakteristiky jsou v rozsahu napětí 0 až 20 V popsány rovnicí pro ohmickou a PF složku proudu:

$$I = G_{\Omega}U + G_{PF}U \exp(\beta_{PF}\sqrt{U}) \quad (16)$$

kde G_{Ω} je ohmická vodivost, G_{PF} je Poole-Frenkelova vodivost, β_{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 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_2 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 příměsí se projeví dříve než mechanismus snížení bariéry v důsledku pohybu kyslíkových vakancí.

5 Dosažené výsledky

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. 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.

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 τ a lineární závislost zbytkového proudu na čase je charakterizována parametrem S .

Tyto parametry jsou teplotně závislé, přičemž parametr I_0 a I_1 vykazuje exponenciální závislost na teplotě. Parametr I_0 má aktivační energii různou pro různé soubory, přičemž u vzorku TaA-2 je pro parametr I_0 aktivační energie $E_a = 0,42$ eV a pro parametr I_1 je aktivační energie $E_a = 0,59$ eV. Tyto hodnoty odpovídají v pásovém diagramu MIS struktury úrovni přibližně mezi příměsným a vodivostním pásem. U vzorku TaB-3 má aktivační energie obou parametrů I_0 a I_1 přibližně stejnou hodnotu $E_a = 0,45$ eV. Mimořádně nízkou hodnotu aktivační energie má vzorek TaC-1 a to přibližně $E_a = 0,35$ eV. 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 τ . Ta je přibližně stejná u všech třech technologií a její hodnota je přibližně $\tau = 10^3$ až 10^4 s.

Parametr S má přibližně nulovou hodnotu v rozsahu teplot $T = 75$ °C až 90 °C. Nejnižší hodnotu teploty, u níž dochází k narůstání zbytkového proudu s časem má technologie výroby vzorků ze souboru TaB. Je zajímavý poznatek, že kyslíkové vakance jsou v menším potenciálním valu než u technologií TaA a TaC.

Degradace parametrů MIS struktury kondenzátorů závisí nejen na teplotě, ale i na hodnotě elektrického napětí, tedy na hodnotě intenzity elektrického pole. U souboru TaA jsem sledoval dva vzorky, které mají hodnotu zbytkového proudu přibližně stejnou jako další

vzorky TaB-3 a TaC-1. Dále jsem analyzoval vzorek TaA-4, který má v počátečním stavu mimořádně vysokou hodnotu zbytkového proudu.

U všech vzorků včetně vzorku TaA-4 při teplotě $T = 125^{\circ}\text{C}$ a přiloženém napětí $U = 35\text{ V}$ zbytkový proud s časem roste, zatímco při přiloženém napětí $U = 25\text{ V}$ a teplotě $T = 25^{\circ}\text{C}$ u všech vzorků zbytkový proud s časem klesá. Analýza byla provedena v časovém intervalu 0 až $1,2 \times 10^6\text{ s}$ (tj. cca 333 h). Pouze u vzorku TaC-3 jsem pozoroval růst zbytkového proudu i při přiloženém napětí $U = 25\text{ V}$. Snížení napětí (angl.: derating) má významný vliv na pohyb iontů v izolační vrstvě.

Závislost zbytkového proudu na teplotě jsem sledoval při teplotě $T = 105^{\circ}\text{C}$ a 125°C v intervalu 0 až $1 \times 10^6\text{ s}$. U vzorku TaA-2 má parametr I_0 hodnotu přibližně $I_0 = 2\text{ }\mu\text{A}$ a parametr I_I má hodnotu přibližně dvojnásobnou, tedy $I_I = 4\text{ }\mu\text{A}$.

U všech vzorků s rostoucí teplotou oba parametry rostou. Při zvýšení teploty ze 105°C na 125°C dochází u vzorku TaA-2 přibližně ke zdvojnásobení hodnot obou parametrů, u vzorků TaB-3 a TaC-1 je vztah mezi parametry I_0 a I_I opačný, tedy $I_0 < I_I$. Nejvyšší nárůst těchto parametrů při změně teplot z 105°C na 125°C jsem zaznamenal u vzorku TaC-1.

Časová konstanta u vzorku TaA-2 a TaC-1 s teplotou roste, zatímco u vzorku TaB-3 je tomu naopak.

Migrace iontů v izolantu ovlivňuje také VA charakteristiky. Při napětích nad $U = 20\text{ V}$ se začnou kladné ionty v izolantu pohybovat směrem ke katodě a na rozhraní Izolant-katoda snižují potenciálovou bariéru, což vede ke snížení zbytkového proudu.

VA charakteristiku pro vzorek TaB-3, která byla naměřena do napětí $U = 35\text{ V}$ bylo možné až do napětí $U \leq 20\text{ V}$ aproximovat ohmickou a Poole-Frenkelovou složkou proudu. Při napětích nad $U > 20\text{ V}$ se začne projevovat další mechanismus, který způsobuje zvyšování bariéry na rozhraní izolant-katoda. To vede ke snížení zbytkového proudu z hodnoty $0,4\text{ }\mu\text{A}$ na hodnotu $0,3\text{ }\mu\text{A}$. V měřeních, které byly provedeny v roce 2013 byla VA charakteristika tvořena jen ohmickou složkou do napětí 30 V a dále tunelovou složkou.

Záporné ionty (rychlé ionty) vedou v tomto případě ke snižování zbytkového proudu a naměřená VA charakteristika závisí na rychlosti, s jakou bylo měření provedeno.

Analyzované vzorky byly podrobeny dlouhodobému stárnutí na teplotě 155°C a na jejich časových charakteristikách se z počátku projevoval pokles zbytkového proudu po dobu až 10 h a následně jeho nárůst. Jednalo se o stejné vzorky, které jsem zpracovával do své diplomové práce v roce 2013. Tento pokles zbytkového proudu jsem u nových vzorků nepozoroval.

Z vyhodnocení časových závislostí zbytkového proudu plyne, že elektrické parametry izolantu jsou ovlivněny difuzí iontů, Po odstranění vnějšího elektrického pole při ponechání

vzorků na zvýšené teplotě došlo k návratu zbytkového proudu na výchozí hodnotu za cca 2×10^6 s (555 hod), Z vyhodnocení časových závislostí z tohoto procesu předpokládám, že během regenerace docházelo k difuzi iontů a oxidových vakancí do jejich výchozího homogenního rozdělení v objemu dielektrika.

Dále jsem provedl měření VA charakteristik před i po stárnutí a po procesu „regenerace“, Z vyhodnocení VA charakteristik plyne, že vlivem dlouhodobého působení vnějšího elektrického pole za zvýšené teploty dojde nejen ke změně parametrů jednotlivých složek proudu (ohmické a Poole–Frenkelovy), ale i ke změně mechanismu vedení proudu, VA charakteristiky vzorků po stárnutí jsou pravděpodobně ovlivněny injekcí nosičů náboje do izolantu.

U všech vzorků docházelo s časem ke změnám – zvyšování a/nebo snižování, zbytkového proudu, což je pravděpodobně způsobeno dvěma různými a nezávislými procesy, které probíhají ve struktuře kondenzátorů, U některých vzorků se projevovaly oba procesy současně, avšak s různou intenzitou.

Proces zvyšování zbytkového proudu kondenzátoru je pravděpodobně způsoben migrací kladných iontů a kyslíkových vakancí ve struktuře izolantu směrem k potenciálové bariéře na rozhraní izolant–katoda, což ovlivní jak výšku potenciálové bariéry, tak průběh intenzity elektrického pole v izolační vrstvě, Na rozdělení kladných iontů v izolační vrstvě jsou přímo závislé jednotlivé složky zbytkového proudu.

Proces snižování zbytkového proudu je pravděpodobně způsoben migrací iontů kyslíku z burelové katody do izolantu, kde zaplňují kladné vakance v příměsném pásu, Tento proces je u některých vzorků dominantní jen velmi krátkou dobu, po které na vzorku převáží proces migrace vakancí izolantem, takže zbytkový proud nejprve klesá a poté začne růst, Z experimentů však vyplývá, že změna zbytkového proudu je reversibilní.

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 μF , kondenzátory od výrobce C mají kapacitu 33 μF .

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 20th 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 14th European Passive Components Symposium, CARTS - Europe 2000, 16-20 October 2000, pp. 143–146.
- [3] M. Kuparowitz, Studium degradace isolační vrstvy Ta₂O₅, 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 22th European Passive 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 Ta₂O₅ 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 Ta₂O₅ films, I. Bulk limited conduction, DC electrical conduction in thin Ta₂O₅ films. II. Highly imperfect films J. Appl. Phys. 47 (1976) p. 242J..
- [8] Chich Shang Chang et al. Effects of postannealing on the electrical properties of Ta₂O₅ 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 29th 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. *Electrochimica 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 26th 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 20th Annual Passive Components Symposium, CARTS EU. 2006. Bad Homburg Germany, pp. 189–196.
- [19] C. Chaneliere et al.. Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) 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 19th 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 Ta₂O₅, 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

Použité symboly a zkratky

W	Výstupní práce elektronu
χ	Elektronová afinita
E_a	Energie potenciálové bariéry
W_m	Výstupní práce
E_g	Energie zakázaného pásu izolantu
W_s	Výstupní práce elektronů z burelu
G_Ω	Ohmická vodivost
I_Ω	Ohmická složka zbytkového proudu
I_{PF}	Poole-Frenkelova složka zbytkového proudu
I_T	Tunelová složka zbytkového proudu
A	<i>Plocha kondenzátoru</i>
e	Elementární náboj
n	Koncentrace nosičů náboje
μ_0	Pohyblivost elektronů
$\Delta e \Phi_{PF}$	Snížení potenciálové bariéry vlivem Poole-Frenkelova jevu
G_{PF}	Poole-Frenkelova vodivost
β_{PF}	Poole-Frenkelův součinitel
ϵ_0	Permitivita vakua
k	Boltzmannova konstanta
T	Teplota
U	Napětí
E	Intenzita elektrického pole
ϕ_B	Rozdíl výšky potenciálové bariry mezi izolantem a katodou
U_T	Charakteristická hodnota tunelového napětí
E_C	Energie vodivostního pásu
τ	Časová konstanta

Seznam obrázků

Obr. 1: Model struktury MIS pro tantalový kondenzátor, kde W_{Ta} je výstupní práce z Ta, χ je elektronová afinita izolační vrstvy Ta ₂ O ₅ , E_G je energie zakázaného pásu izolantu (Ta ₂ O ₅), respektive polovodiče (burelu), W_{MnO_2} je výstupní práce elektronů z burelu.	3
Obr. 2: Model struktury MIS pro tantalový kondenzátor, při vyrovnání Fermiho hladin, kde $W_m = 4,1$ až $4,2$ eV je výstupní práce z Ta, elektronová afinita izolační vrstvy Ta ₂ O ₅ závisí na parametrech anodické oxidace a dosahuje hodnot v rozmezí $\chi = 3,2$ až $3,8$ eV, $E_g = 4,5$ eV je energie zakázaného pásu izolantu (Ta ₂ O ₅), $W_s = 5,6$ eV je výstupní práce elektronů z burelu [3], [4] a [13].	4
Obr. 3: Klasický model vodivosti zbytkového proudu v izolantu.....	6
Obr. 4: MIS model tantalového kondenzátoru s burelovou katodou [3]......	6
Obr. 5: MIS model tantalového kondenzátoru s burelovou katodou.	7
Obr. 6: Složky zbytkového proudu – ohmická, Poole–Frenkelova, tunelová a Schottkyho.	8
Obr. 7: Schematické znázornění transportu elektronů (hopping) v izolační vrstvě při nízké intenzitě elektrického pole.	9
Obr. 8: Emise elektronů z příměšného pásu izolantu do vodivostního pásu přes asymetricky sníženou potenciálovou bariéru o hodnotu $\Delta e \Phi_{PF}$	10
Obr. 9: Zmenšení tloušťky potenciálové bariéry t v důsledku zvýšení hodnoty napětí U na katodě.	12
Obr. 10: Složky zbytkového proudu – ohmická, Poole–Frenkelova, tunelová a Schottkyho [3].	13
Obr. 11: Teplotní závislost zbytkového proudu při přiloženém napětí $U = 30$ V (elektrické pole $E = 1,5$ MV/cm) [4].	15
Obr. 12: Časová závislost zbytkového proudu při rostoucí teplotě a přiloženém napětí $U = 30$ V, [4]	15
Obr. 13: $I-t$ charakteristika vzorku LM1–2 při zahájení žihání na teplotě 400 K.	16
Obr. 14: $I-t$ charakteristika vzorku LM1–2 při žihání na teplotě 400 K.....	17
Obr. 15: Časová závislost zbytkového proudu NbO kondenzátoru při přiloženém napětí $U = 10$ V a teplotě 358 K [4].	17
Obr. 16: Schéma měřící aparatury.....	20
Obr. 17: Časová závislost zbytkového proudu vzorků IS1-1 a IS2-2 na teplotě $T = 155$ °C a napětí $U = 25$ V.	22

Obr. 18: Časová závislost zbytkového proudu vzorků IS4-37 na teplotě $T = 155\text{ °C}$ a napětí $U = 25\text{ V}$	23
Obr. 19: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaA-2 při teplotě $T = 25\text{ °C}$ a napětí $U = 35\text{ V}$	24
Obr. 20: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro teploty $T = 45\text{ °C}$ a $T = 65\text{ °C}$ na napětí $U = 35\text{ V}$	25
Obr. 21: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro teploty $T = 85\text{ °C}$ a $T = 105\text{ °C}$ na napětí $U = 35\text{ V}$	26
Obr. 22: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro teplotu $T = 125\text{ °C}$ na napětí $U = 35\text{ V}$	26
Obr. 23: Teplotní charakteristika parametru I_0 zbytkového proudu vzorku TaA-2 na napětí $U = 35\text{ V}$. Aktivační energie parametru I_0 je $E_a = 0,42\text{ eV}$	27
Obr. 24: Teplotní charakteristika parametru I_1 zbytkového proudu vzorku TaA-2 na napětí $U = 35\text{ V}$. Aktivační energie parametru I_1 je $E_a = 0,59\text{ eV}$	28
Obr. 25: Teplotní charakteristika parametru S zbytkového proudu vzorku TaA-2 na napětí $U = 35\text{ V}$, kde mezní teplota, při níž začne docházet k degradaci parametrů kondenzátoru, je vyšší než $T_0 = 89\text{ °C}$	28
Obr. 26: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaA-2 během žhání při teplotě $T = 105\text{ °C}$ a přiloženém napětí $U = 35\text{ V}$. Měření jsem provedl 21. 6. 2018.....	29
Obr. 27: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaA-2 během žhání při teplotě $T = 105\text{ °C}$ a přiloženém napětí $U = 35\text{ V}$ měření jsem provedl 26. 7. 2019.....	29
Obr. 28: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaB-3 při teplotě $T = 25\text{ °C}$ a na napětí $U = 35\text{ V}$	30
Obr. 29: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaB-3 při teplotách $T = 45\text{ °C}$ a $T = 65\text{ °C}$ a na napětí $U = 35\text{ V}$	31
Obr. 30: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro teploty $T = 85\text{ °C}$ a $T = 105\text{ °C}$ a na napětí $U = 35\text{ V}$	31
Obr. 31: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro teplotu $T = 125\text{ °C}$ a na napětí $U = 35\text{ V}$	31
Obr. 32: Teplotní charakteristika parametru I_0 zbytkového proudu vzorku TaB-3 na napětí $U = 35\text{ V}$. Aktivační energie parametru I_0 je $E_a = 0,47\text{ eV}$	32
Obr. 33: Teplotní charakteristika parametru I_1 zbytkového proudu vzorku TaB-3 na napětí $U = 35\text{ V}$. Aktivační energie parametru I_1 je $E_a = 0,45\text{ eV}$	33

Obr. 34: Teplotní charakteristika parametru S zbytkového proudu vzorku TaB-3 na napětí $U = 35$ V, kde mezní teplota, při níž začne docházet k degradaci parametrů kondenzátoru, je vyšší než $T_0 = 78.7^\circ\text{C}$	33
Obr. 35: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaB-3 během žíhání při teplotě $T = 105^\circ\text{C}$ a přiloženém napětí $U = 35$ V. Měření jsem provedl 21. 6. 2018.....	34
Obr. 36: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaB-3 během žíhání při teplotě $T = 105^\circ\text{C}$ a přiloženém napětí $U = 35$ V měření jsem provedl 26. 7. 2019.	34
Obr. 37: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaC-1 při teplotě $T = 25^\circ\text{C}$ a napětí $U = 35$ V.	35
Obr. 38: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaC-1 při teplotách $T = 45^\circ\text{C}$ a $T = 65^\circ\text{C}$ a na napětí $U = 35$ V.	35
Obr. 39: Časové charakteristiky zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro teploty $T = 85^\circ\text{C}$ a $T = 105^\circ\text{C}$ a na napětí $U = 35$ V.	36
Obr. 40: Časová charakteristika zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro teplotu $T = 125^\circ\text{C}$ a na napětí $U = 35$ V.	36
Obr. 41: Teplotní charakteristika parametru I_0 zbytkového proudu vzorku TaC-1 na napětí $U = 35$ V. Aktivační energie parametru I_0 je $E_a = 0,34$ eV.....	37
Obr. 42: Teplotní charakteristika parametru I_1 zbytkového proudu vzorku TaC-1 na napětí $U = 35$ V. Aktivační energie parametru I_1 je $E_a = 0,36$ eV.....	37
Obr. 43: Teplotní charakteristika parametru S zbytkového proudu vzorku TaC-1 na napětí $U = 35$ V, kde mezní teplota, při níž začne docházet k degradaci parametrů kondenzátoru, je vyšší než $T_0 = 87^\circ\text{C}$	38
Obr. 44: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaC-1 během žíhání při teplotě $T = 105^\circ\text{C}$ a přiloženém napětí $U = 35$ V. Měření jsem provedl 21. 6. 2018.....	38
Obr. 45: Závislost zbytkového proudu na čase pro vzorek TaC-1 během žíhání při teplotě $T = 105^\circ\text{C}$ a přiloženém napětí $U = 35$ V měření jsem provedl 26. 7. 2019.	39
Obr. 46: Sloupcový diagram parametru I_0 zbytkového proudu souborů TaA – TaB – TaC... 40	40
Obr. 47: Sloupcový diagram parametru I_1 zbytkového proudu vzorků TaA-2, TaB-3 a TaC-1.	40
Obr. 48: Sloupcový diagram časové konstanty τ zbytkového proudu.	41
Obr. 49: Aktivační energie zbytkového proudu pro vzorky TaA-2, TaB-3 a TaC-1.....	41
Obr. 50: Závislost parametru T_0 na technologii výroby vzorku TaA, TaB a TaC.	42

Obr. 51: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 pro napětí $U = 35$ V na teplotě $T = 125$ °C.	43
Obr. 52: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 pro napětí $U = 30$ V na teplotě $T = 125$ °C.	44
Obr. 53: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 pro napětí $U = 25$ V na teplotě $T = 125$ °C.	44
Obr. 54: Časová závislost zbytkového proudu pro napětí $U = 25, 30$ a 35 V na teplotě $T = 125$ °C.....	45
Obr. 55: Časová charakteristika stárnutí vzorku TaA-4 pro při různá napětí $U = 25$ V, 30 V a 35 V na teplotě $T = 125$ °C.....	46
Obr. 56: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3, pro napětí $U = 35$ V při teplotě $T = 125$ °C.	47
Obr. 57: Závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 35$ V při teplotě $T = 125$ °C v časovém intervalu 0 až 4×10^5 s.	48
Obr. 58: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 30$ V na teplotě $T = 125$ °C.	48
Obr. 59: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 25$ V na teplotě $T = 125$ °C.	49
Obr. 60: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 25, 30$ a 35 V na teplotě $T = 125$ °C.	50
Obr. 61: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 pro napětí $U = 35$ V na teplotě $T = 125$ °C.	51
Obr. 62: Časová závislost zbytkového proudu vzorku TaC-1 na teplotě 125 °C a napětí 30 V	51
Obr. 63: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 pro napětí $U = 25$ V na teplotě $T = 125$ °C.	52
Obr. 64: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 pro napětí $U = 25, 30$ a 35 V na teplotě $T = 125$ °C.....	52
Obr. 65: Časová charakteristika stárnutí vzorku TaC-3 pro napětí $U = 30$ V a 35 V na teplotě $T = 125$ °C.	53
Obr. 66: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 105$ °C.	55

Obr. 67: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 125$ °C.	56
Obr. 68: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 105$ °C a 125 °C.	56
Obr. 69: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaA-4 na napětí $U = 35$ V a teplotách $T = 105$ °C a 125 °C.	57
Obr. 70: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaB-3 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 105$ °C.	58
Obr. 71: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaB-3 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 125$ °C.	58
Obr. 72: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaB-3 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 105$ °C a 125 °C.	59
Obr. 73: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 105$ °C.	60
Obr. 74: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 125$ °C.	60
Obr. 75: Časová závislost zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 na napětí $U = 35$ V a teplotě $T = 105$ °C a 125 °C.	61
Obr. 76: Sloupcový diagram parametrů I_0 a I_1 zbytkového proudu pro vzorky TaA-2, TaB-3 a TaC-1 na napětí $U = 35$ V a teplotách $T = 105$ °C a 125 °C.	62
Obr. 77: Sloupcový diagram parametru τ zbytkového proudu pro vzorky TaA-2, TaB-3 a TaC-1 na napětí $U = 35$ V a teplotách $T = 105$ °C a 125 °C.	62
Obr. 78: Sloupcový diagram proudu vzorků TaA na napětí $U = 35$ V při teplotě $T = 25$ °C. .	63
Obr. 79: VA charakteristika vzorku TaA-3 při teplotě $T = 25$ °C do napětí $U = 35$ V.	64
Obr. 80: VA charakteristika vzorku TaA-2 při teplotě $T = 25$ °C do napětí $U = 40$ V.	64
Obr. 81: Původní VA charakteristika z roku 2013 vzorku TaA-2 při teplotě $T = 25$ °C do napětí $U = 40$ V.	65
Obr. 82: Sloupcový diagram proudu vzorků TaB na napětí $U = 35$ V při teplotě $T = 25$ °C. .	66
Obr. 83: VA charakteristika vzorku TaB-3 při teplotě $T = 25$ °C do napětí $U = 35$ V.	66
Obr. 84: Sloupcový diagram proudu vzorků TaC na napětí $U = 35$ V při teplotě $T = 25$ °C. .	67
Obr. 85: VA charakteristika vzorku TaB-3 při teplotě $T = 25$ °C do napětí $U = 35$ V.	67
Obr. 86: VA charakteristika vzorku TaC-3 při teplotě $T = 25$ °C do napětí $U = 35$ V.	68

Seznam tabulek

Tab. 1: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na napětí $U = 35 \text{ V}$	27
Tab. 2: Hodnoty parametrů zbytkového proudu při stárnutí u vzorku TaA-2 při prvním a druhém měření.....	30
Tab. 3: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaB- 3 na napětí $U = 35 \text{ V}$	32
Tab. 4: Hodnoty parametrů zbytkového proudu při stárnutí u vzorku TaB-3 při prvním a druhém měření.....	35
Tab. 5: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaC-1 na napětí $U = 35 \text{ V}$	36
Tab. 6: Hodnoty parametrů zbytkového proudu při stárnutí u vzorku TaC-1 při prvním a druhém měření.....	39
Tab. 7: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí 35 V na teplotě 125 °C.....	43
Tab. 8: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí $U = 30 \text{ V}$ při teplotě $T = 125 \text{ °C}$	44
Tab. 9: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí $U = 25 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$	44
Tab. 10: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro $T = 125 \text{ °C}$ a $U = 25, 30$ a 35 V ...	45
Tab. 11: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-4 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí 25 V.....	45
Tab. 12: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-4 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí 30 a 35 V	46
Tab. 13: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí $U = 35 \text{ V}$	48
Tab. 14: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí $U = 30 \text{ V}$	48
Tab. 15: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí $U = 25 \text{ V}$	49
Tab. 16: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí $U = 25 \text{ V}$	50
Tab. 17: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí $U = 30$ a 35 V	50
Tab. 18: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro $U = 35 \text{ V}$ na teplotě $T = 125 \text{ °C}$.	51
Tab. 19: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro $T = 125 \text{ °C}$ a napětí $U = 30 \text{ V}$	52
Tab. 20: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro $T = 125 \text{ °C}$ a $U = 25 \text{ V}$	52

Tab. 21: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro $T = 125\text{ °C}$ a $U = 25\text{ V}$	53
Tab. 22: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-3 pro $T = 125\text{ °C}$ a $U = 30$ a 35 V	53
Tab. 23: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na na napětí $U = 35\text{ V}$ a teplotě $T = 105\text{ °C}$	55
Tab. 24: Hodnoty parametrů jednotlivých složek zbytkového proudu pro vzorek TaA-2 na na napětí $U = 35\text{ V}$ a teplotě $T = 125\text{ °C}$	56
Tab. 25: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaA-2 pro napětí $U = 35\text{ V}$ na teplotách $T = 105\text{ °C}$ a 125 °C	57
Tab. 26: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaA-4 pro napětí $U = 35\text{ V}$ na teplotách $T = 105\text{ °C}$ a 125 °C	57
Tab. 27: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 35\text{ V}$ na teplotě $T = 105\text{ °C}$	58
Tab. 28: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 35\text{ V}$ na teplotě $T = 125\text{ °C}$	59
Tab. 29: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaB-3 pro napětí $U = 35\text{ V}$ na teplotách $T = 105\text{ °C}$ a 125 °C	59
Tab. 30: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro napětí $U = 35\text{ V}$ na teplotách $T = 105\text{ °C}$	60
Tab. 31: Hodnoty zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro napětí $U = 35\text{ V}$ na teplotě $T = 125\text{ °C}$	60
Tab. 32: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 pro napětí $U = 105$ a 35 V na teplotách $T = 105\text{ °C}$ a 125 °C	61
Tab. 33: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-3 v rozsahu napětí 0 až 20 V	64
Tab. 34: Parametry zbytkového proudu vzorku TaA-2 v rozsahu napětí $U = 0$ až 20 V	65
Tab. 35: Parametry zbytkového proudu vzorku TaB-3 v rozsahu napětí $U = 0$ až 20 V	66
Tab. 36: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-1 v rozsahu napětí $U = 0$ až 20 V	68
Tab. 37: Parametry zbytkového proudu vzorku TaC-3 v rozsahu napětí $U = 0$ až 20 V	68