

УДК 544.653.23

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-318-327

С.П. Шавкунов, Д.В. Чернов

Пермский государственный национальный исследовательский университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРОВ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫМИ И ИМПЕДАНСНЫМИ ИЗМЕРЕНИЯМИ

При использовании автоматизированного комплекса SOLARTRON-1280С, применяемого для электрохимических исследований, измерены электрические параметры промышленных танталовых конденсаторов и предложены методы оценки погрешности заявленных величин. Показано, что эти методики надежно выявляют бракованную продукцию и указывают на дефектный параметр конденсатора. С помощью метода импедансной спектроскопии определяется дисперсия электрической емкости конденсатора от частоты переменного сигнала и оценивается возможность протекания побочных процессов, влияющих на величину тока утечки. Применение потенциодинамических (потенциостатических) методов измерений позволяет точно рассчитать основные параметры конденсаторов при постоянноточковых условиях эксплуатации готового изделия.

Ключевые слова: танталовый конденсатор; электрохимические измерения; электрические параметры электролитических конденсаторов

S.P. Shavkunov, D.V. Chernov

Perm State University, Perm, Russia

THE INVESTIGATION OF ELECTRICAL PARAMETERS OF TANTALUM ELECTROLYTIC CAPACITORS BY CYCLIC POLARIZATION CURVES AND IMPEDANCE MEASUREMENTS

The automatization complex device SOLARTRON-1280C was used for measurement electrical parameters of the industrial tantalum electrolytic capacitors. It was shown that the method for detection of the defective products is applied to constant current mode and impedance measurements. The impedance measurements was used for determination of the electric capacity tantalum capacitors and how it depends on the aperiodic current frequency. In addition impedance method is able to indicates on the secondary processes that occurs in the capacitor when it works in electric circuit. The general parameters of the tantalum capacitors in direct current were determined by polarization methods.

Keywords: tantalum capacitor; electrochemical measurements; electrical parameters of electrolytic capacitors

Введение

Широкое использование танталовых электролитических конденсаторов (ТЭК) в современной электронике связывают с их высокими эксплуатационными свойствами. Конденсаторы данного типа, как правило, состоят из пористого танталового анода, полученного путем спекания порошка Ta в вакууме с последующим процессом анодирования полученной развитой поверхности для формирования анодной оксидной пленки. В качестве катода обычно выступает электролит в жидком состоянии или в твердом (диоксид марганца, электропроводящий полимер). Последние разработки в этом направлении позволили использовать современные полимерные соединения, которые хорошо проводят электрический ток и устойчивы при промышленной эксплуатации изделия длительное время. В электронике большое применение нашли анодные оксидные пленки, обладающие высокими диэлектрическими свойствами Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 [1–3]. Эти оксиды, а также оксиды некоторых других металлов в системах металл-оксид-металл (МОМ), металл-оксид-полупроводник (МОП) и металл-оксид-электролит (МОЭ) обладают асимметрией проводимости: положительный потенциал металла (полупроводника), на котором образована анодная оксидная пленка, соответствует запирающему (обратному направлению). Для представленных металлов характерными признаками их анодных оксидных пленок являются высокое электрическое сопротивление ($R > 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) и высокая электрическая прочность ($E_{\text{пр}} \geq 10^8 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$). В частности, анодный оксид тантала использует-

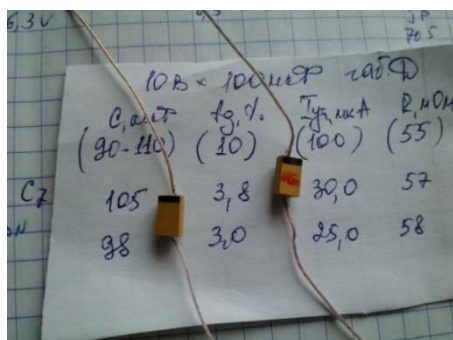
ся в качестве диэлектрика в структуре конденсатора [4–6]. Для анодирования в качестве электролитов чаще всего используют водные растворы минеральных кислот и их солей. По своему влиянию на процесс анодирования, свойства и структуру анодных оксидных пленок все электролиты делятся на две группы. К первой группе относятся электролиты не растворяющие или слабо растворяющие анодный оксид, ко второй – заметно растворяющие как оксид, так и сам металл. Главными недостатками для ТЭК является дисперсия емкости от частоты и сравнительно низкое рабочее напряжение, по сравнению с алюминий-оксидными электролитическими конденсаторами [7]. Чтобы преодолеть это ограничение следует проводить активный поиск новых методик получения высокоразвитой поверхности. Перспективными являются исследования по получению пористого (наноструктурированного) оксида тантала путем анодного окисления, в среде, содержащей фторид-ионы [8]. В данном случае анодное окисление, в отличие от других методик, не требует сложного оборудования, повышенной температуры или давления, и тем самым является наиболее экономически выгодным методом для получения пористого оксида. Исследования показали, что получаемый пористый оксид в ходе процесса окисления подвержен растрескиванию и отслаивается от поверхности подложки [9]. Причиной дефектов или плохой адгезии пористого оксида могут быть режимы анодного окисления и дефекты на поверхности тантала.

Согласно проведенному анализу литературных источников, большинство авторов

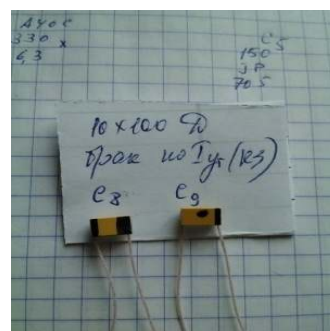
поддерживают идею, что для процесса анодирования тантала в кислых растворах этот процесс является основным и другие побочные процессы (кроме оксидирования) в этих условиях невозможны. Однако приводятся экспериментальные данные в переменном токе, где в координатах Найквиста годограф-импеданса на низких частотах принимает вид полуокружности. В нашем представлении эти факты указывают на протекание побочных процессов, которые вызывают увеличение токов утечки.

В свете вышесказанного, становится актуальным выработать методики измерения электрохимических свойств танталовых конденсаторов, изготовленных промышленным способом, и на основе полученных данных оценивать качество промышленных образцов и рассчитывать погрешности заявленных параметров.

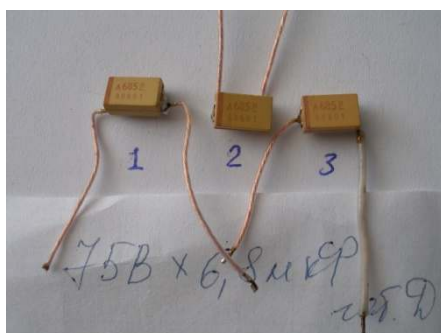
Для проведения исследований электрохимических свойств конденсаторов, получили образцы продукции завода ООО «ЭЛЕКОНД» (прошедшие контроль и бракованные экземпляры по 2 шт.), а также образцы конденсаторов зарубежных фирм. Фотографии представленных образцов конденсаторов имеют условную маркировку С6–С9 и С75, С125, изображены на рис.1. Конденсаторы с маркировкой С6, С7 прошли технический контроль на предприятии и соответствовали заявленным параметрам (10В 100мкФ), образцы с маркировкой С8, С9 были забракованы по току утечки. Образцы с маркировкой С75 и С125 – это конденсаторы зарубежных фирм с параметрами (75В 6.8 мкФ, и 125В 3.3 мкФ, цифры указывают на рабочее напряжение конденсатора).



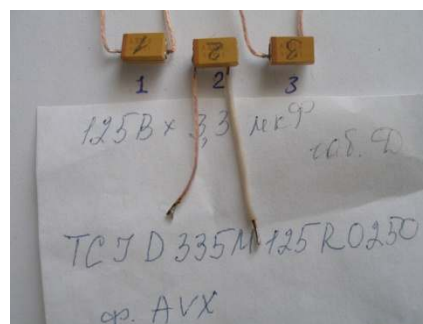
С6,С7



С8,С9



С75, 1,2,3



С125,1,2,3

Рис.1. Внешний вид конденсаторов для проведения сравнительных испытаний

Цель данных исследований – разработка методов входного контроля готовых электролитических конденсаторов. Необходимо оценить погрешности измерений основных параметров готовых изделий с использованием наших приборов, которые предназначены для изучения электрохимических систем. Основные этапы метрологической проверки конденсаторов в дальнейшем можно применить для исследования электрохимических свойств модельных конденсаторов на основе пластинчатых Ta-анодов и Ta-пористых электродов.

Экспериментальная часть

Измерения параметров конденсаторов проводили на автоматизированном комплексе SOLARTRON-1280C по методикам измерения импеданса в области высоких и средних частот (от 18000 до 0,1 Гц) при амплитуде переменного сигнала 20 мВ в режиме правильно разомкнутой цепи (двухэлектродное подключение электродов к объекту измерения). Расчет параметров конденсатора проводили для модели, содержащей последовательное сопро-

тивление (R_0), сопротивление поляризации электродов (R_p , катод, анод) и параллельно этому сопротивлению был включен элемент постоянной фазы (этот элемент позволяет рассчитать значение емкости конденсатора с током утечки). Циклические поляризационные характеристики снимали при скоростях изменения потенциала 10, 30, 50 мВ/с в диапазоне потенциалов, выбранных из условия, чтобы фиксировать область катодных и анодных значений токов. Гальваностатические и потенциостатические измерения проводили для расчета параметров конденсаторов.

Результаты и обсуждение

Полный цикл измерения параметров танталовых электролитических конденсаторов приведен на примере конденсатора С6 (10В 100 мкФ).

Данные электродного импеданса в координатах Найквиста, представлены на рис. 2. Численные значения параметров представлены в табл. 1.

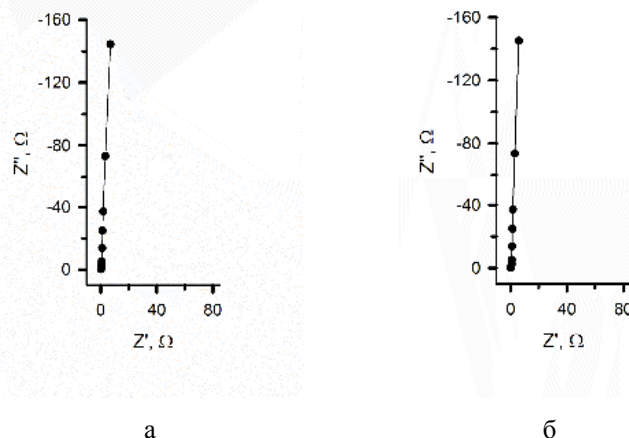


Рис. 2. Зависимость электродного импеданса для конденсатора С6 на разных стадиях проведения измерений: а) до циклических поляризационных измерений, б) после циклических поляризационных измерений

Как видно из представленных данных импеданса, параметры электрической емкости, угла потерь и постоянного сопротивления конденсатора С6 до и после проведения комплексных измерений в постоянном токе незначительно меняют свои значения. Зависимость дисперсии емкости от частоты переменного тока представлена на рис. 3. Интервал изменения этого параметра составил 152–110 мкФ, в полулогарифмическом представлении данных эта зависимость близка к линейной с наклоном 6,6 мкФ на декаду.

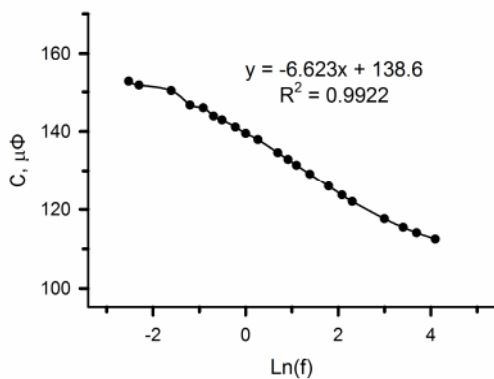


Рис. 3 Зависимость емкости конденсатора С6 от частоты

При этих измерениях угол сдвига фаз имел зависимость от частоты, представленной на рис. 4. Изменение этого параметра наблюдается от 84 до 88 градусов, что соответствует хорошим характеристикам конденсатора (угол потерь рассчитывается из соотношения $90^\circ - \text{угол сдвига фаз}$).

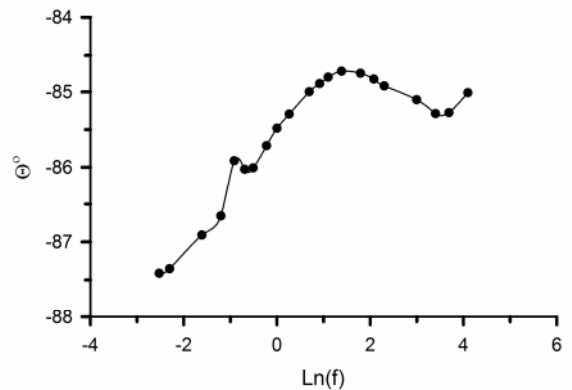


Рис. 4. Зависимость угла сдвига фаз для конденсатора С6

Определенные изменения параметров (в пределах допустимых отклонений) наблюдаются при снятии ЦВА кривых до 9В. Результаты постоянно-токовых измерений представлены на рис. 5.

Величина предельного тока возрастает с ростом скорости развертки потенциала и определяется емкостью конденсатора. При циклических испытаниях до 3В в 10 циклах никаких отклонений параметров не наблюдается. При испытаниях конденсатора до напряжения 9В при прохождении первого цикла картина показывает возрастание токов утечки с ростом напряжения выше 5В. При повторном цикле внутри конденсатора на границе раздела фаз наблюдаются процессы разрушения оксидного слоя и его характеристики меняются в худшую сторону. Расчет емкости конденсатора на основе ЦВА-кривых можно показать на примере, представив данные в координатах ток–время (рис. 6).

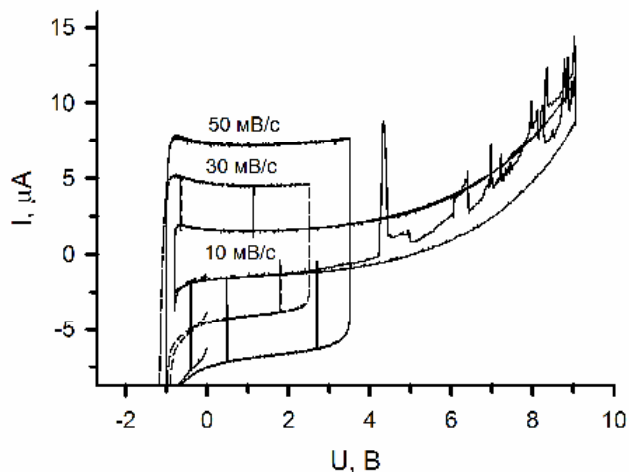


Рис. 5. Общий вид ЦВА зависимостей для конденсатора С6 в интервале потенциалов до 2.5В (скорость изменения потенциала 30мВ/с), 3,0В(скорость – 50мВ/с), 9В (скорость – 10мВ/с)

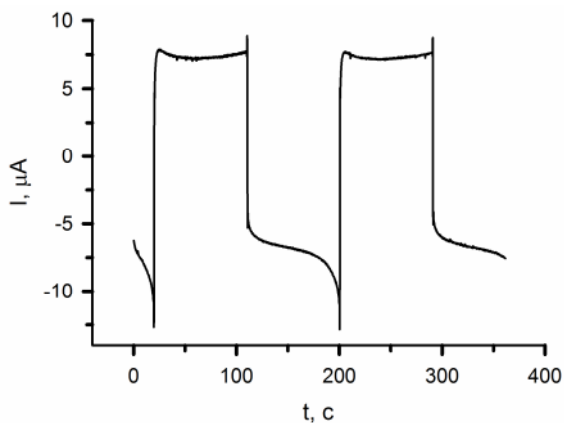
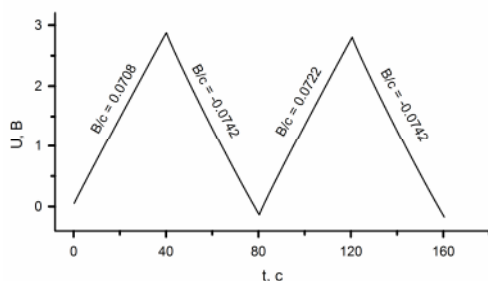
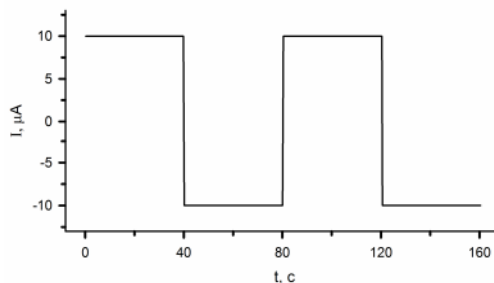


Рис. 6. Потенциодинамические характеристики ток–время для конденсатора С6 при скорости изменения потенциала 50 мВ/с



а



б

Рис. 7. Гальваностатические измерения для конденсатора С6. Временные диаграммы: а) изменения напряжения, б) тока поляризации

Расчет емкости строится на расчете количества электричества, которое определяем путем интегрирования данных ток–время в анодной области токов для стадии заряда конденсатора ($6.61 \cdot 10^{-4}$ Кл) и в катодной области – для разряда ($6.32 \cdot 10^{-4}$ Кл). Интервал изменения потенциалов составляет 4.4 В, таким образом емкость при заряде конденсатора – 150.3 мкФ, при разряде – 143.7 мкФ.

Для оценки значения емкости в постоянном токе провели гальваностатические измерения при токе $1.0 \cdot 10^{-5}$ А и фиксировали скорость изменения потенциала до 3.0В. Данные представлены на рис. 7.

Эти данные позволяют рассчитать значение электрической емкости конденсатора в циклах заряд–разряд (ток поделить на скорость изменения потенциала), которые составили 138 мкФ при заряде и 134 мкФ – при разряде.

При потенциостатических измерениях определяли ток утечки конденсатора. Для этого устанавливали напряжение, равное половине заявленного рабочего напряжения, и фиксировали изменение тока до постоянного значения. Пример таких измерений для конденсатора С6 представлен на рис. 8.

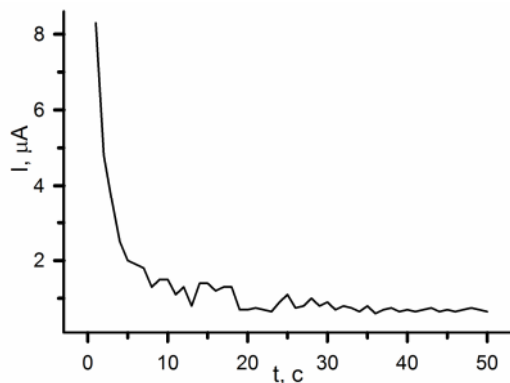


Рис. 8. Зависимость тока от времени для конденсатора С6 при напряжении 4.0В

Значение тока утечки для выбранного конденсатора С6 устанавливается за время 20 с и равно 0.7 мкА. Нетрудно показать, что этот параметр возрастет в 5 раз, если измерения проводить при напряжении 10В (рабочее напряжение, заявленное Производителем). Согласно данным ЦВА-кривой, представленной на рис. 5, наблюдается экспоненциальный рост тока поляризации примерно после 5В и этот рост связан с возрастанием тока утечки и разрушением оксидного слоя на поверхности металла.

В случаях, когда встречаются бракованные изделия, их характеристики можно определить на стадии входного контроля готовой продукции, измеряя электродный импеданс (например, конденсатор С9 на рис. 9).

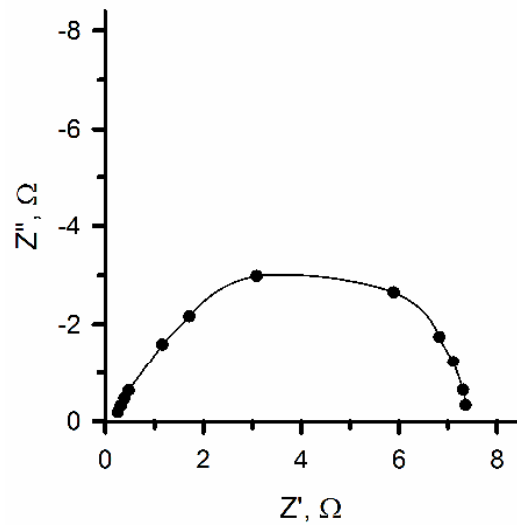


Рис. 9. Годограф импеданса для конденсатора С9

Для конденсатора С8 основные измерения показали удовлетворительные характеристики и только измерение токов утечки при потенциостатических измерениях показало превышение этого показателя в 180 раз от номинального значения.

Выводы

Представленная методика оценки параметров конденсаторов позволяет получить полный массив параметров конденсаторов, определяющих качество готовой продукции, которая будет работать как в постоянно-токовых режимах, так и в переменнo-токовых. На предприятии для оценки параметров готовых конденсаторов применяют приборы, которые фиксируют значение точно, т.е. при фиксированной частоте переменного сигнала (50, 100 Гц) и напряжении, близком к рабочему. Анализ данных измерения импеданса для конденсаторов, изображенных на рис.1, представлен в табл. 1

Таблица 1

Значения параметров эквивалентной схемы при последовательной схеме включения

№ С	R_0, Ω	CPE_T, μF	CPE_P	$I_{\text{ут}}, \mu\text{A}$
C5	0.17	148.66	1.005	0.05
C6	0.168	164.58	0.921	0.7
C7	0.142	153.68	0.92	0.68
C8	0.190	153.49	0.93	172
C9	0.207	339	0.825	$R_p=7.6 \text{ Ом брак}$
C75	0.197	7.635	0.987	0.14
C125	0.197	3.165	0.987	0.02

Последовательное сопротивление R_0 определяется при измерении импеданса на высоких частотах (15000Гц) и не учитывает сопротивление подводящих проводов и сопротивления на границе PEDOT – графитовые чернила промышленного конденсатора.

Следует отметить, что значение угла сдвига фаз для импортных конденсаторов (C5,C75,C125) составляет 88–89.4, токи утечки почти в 10 раз меньше, чем у отечественных, а вид ЦВА-кривых близок к правильному прямоугольнику и эти свойства обеспечивают высокую воспроизводимость заявленных параметров при различных условиях испытаний.

Библиографический список

1. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. М.: Наука, 1990. С. 200.
2. Cavigliasso G.E., Esplandiu M.J., Macagno V.A. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study // Journal of Applied Electrochemistry. 1998. Vol. 28, Issue. 11. P. 1213–1219.
3. Lu Q., Mato S., Skeldon P., et al., Shimizu K. Anodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85 °C // Electrochimica Acta. 2002. Vol. 47, Issue.17. P. 2761–2767.
4. Freeman Y., Alapatt G.F., Harrell W.R., Lessner P. Electrical Characterization of High Voltage Polymer Tantalum Capacitors // Journal of the Electrochemical Society. 2012. Vol. 159, Issue. 10. P. A1646–A1651.
5. Freeman Y., Alapatt G.F., Harrell W.R., et al. Anomalous Currents in Low Voltage Polymer Tantalum Capacitors // Journal of Solid State Science and Technology. 2013. Vol. 2, Issue. 11. P. N197–N204.
6. Freeman Y., Alapatt G.F., Harrell W.R., et al. Asymmetric Conduction and Stability of Polymer Tantalum Capacitors // Journal of Solid State Science and Technology. 2015. Vol. 4, Issue. 7. P. N70–N75.
7. Sloppy J.D., Lu Z., Dickey E.C., Macdonald D.D. Growth mechanism of anodic tantalum pentoxide formed in phosphoric acid // Electrochimica Acta. 2013. Vol. 87, P. 82–91.

8. Sloppy J.D., Macdonald D.D., and Dickey E.C. Growth laws of bilayer anodized tantalum oxide films formed in Phosphoric acid // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157, № 5. P. 157–165.
9. Montero I., Pelloi B., Perriere J., et al. Study of ionic transport during anodization by nuclear microanalysis and secondary ion mass spectroscopy // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136, № 7. P. 1869–1874.

References

1. Odynets, L.L. and Orlov V.M. (1990) “Anodic oxide films” Nauka, Leningrad, Russia. (In Russ.).
2. Cavigliasso, G.E., Esplandiu, M.J., and Macagno, V.A. (1998), “Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study”, Journal of Applied Electrochemistry, vol.28, issue.11, pp. 1213-1219.
3. Lu, Q., Mato, S., and Skeldon, P., Thompson, G.E., Mashed, D., Habazaki H., and Shimizu K. (2002) “Anodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85 °C”, Electrochimica Acta, vol.47, issue.17, pp.2761-2767.
4. Freeman, Y., Alapatt, G.F., Harrell, W.R., Lessner, P. (2012), “Electrical Characterization of High Voltage Polymer Tantalum Capacitors”, Journal of the Electrochemical Society, vol.159, issue.10, pp.A1646-A1651.
5. Freeman, Y., Alapatt, G.F., Harrell, W.R., Luzinov, I., Lessner, P. and Qazi, J. (2013), “Anomalous Currents in Low Voltage Polymer Tantalum Capacitors”, Journal of Solid State Science and Technology, vol.2, issue.11, pp.N197-N204.
6. Freeman, Y., Alapatt, G.F., Harrell, W.R., Luzinov, I., and Lessner, P. (2015), “Asymmetric Conduction and Stability of Polymer Tantalum Capacitors”, Journal of Solid State Science and Technology, vol.4, issue.7, pp.N70-N75.
7. Sloppy, J.D., Lu, Z., Dickey, E.C. and Macdonald, D.D., (2013), “Growth mechanism of anodic tantalum pentoxide formed in phosphoric acid”, Electrochimica Acta., V 87, pp. 82-91.
8. Sloppy, J.D., Macdonald, D.D. and Dickey, E.C., (2010), “Growth laws of bilayer anodized tantalum oxide films formed in Phosphoric acid”, J. Electrochem. Soc., V. 157, №5, pp. 157-165
9. Montero, I., Pelloi, B., Perriere, J., Pivin, J.C. and Albella, J.M., (1989), “Study of ionic transport during anodization by nuclear microanalysis and secondary ion mass spectroscopy”, J. Electrochem. Soc., V. 136, № 7, pp. 1869-1874.

Об авторах

Шавкунов Сергей Павлович,
кандидат химических наук, доцент
кафедра физической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
shavkunov@psu.ru

Чернов Дмитрий Викторович,
инженер, кафедра физической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Shavkunov Sergei P,
candidate of chemistry, associate professor
Department of physical chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
shavkunov@psu.ru

Chernov Dmitrii V,
engineer, Department of physical chemistry
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Информация для цитирования:

Шавкунов С.П. Чернов Д.В. Исследование электрических свойств танталовых конденсаторов циклическими поляризационными и импедансными измерениями // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 3. С. 318–327. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-318-327.

Shavkunov S.P. Chernov D.V. *Issledovanie elektricheskikh svoystv tanatlovykh konden-satorov tsikli-cheskimi poliarizatsionnymi i impedansnymi izmereniyami* [The investigation of electrical parameters of tantalum elec-trolytic capacitors by cyclic polarization curves and impedance measurements] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 318–327 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-318-327.