

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 544.187.24

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ “СТЕКЛО – RuO₂” ОТ РАЗМЕРОВ АГЛОМЕРАТОВ ЧАСТИЦ ТОКОПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ

Ш.Д. Курмашев, Я.И. Лепих, Т.И. Лавренова, Т.Н. Бугаева
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
Украина, Одесса, 65082, ул. Дворянская, 2, E-mail: kurmash12@gmail.com
Тел.: (048) 746-66-58

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ “СТЕКЛО – RuO₂” ОТ РАЗМЕРОВ АГЛОМЕРАТОВ ЧАСТИЦ ТОКОПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ

Ш.Д. Курмашев, Я.И. Лепих, Т.И. Лавренова, Т.Н. Бугаева

Аннотация. Исследовано влияния размеров агломератов токопроводящей фазы (RuO₂) на электрофизические характеристики гетерофазной системы “стекло-RuO₂”. Уменьшение средних размеров агломератов RuO₂ (при фиксированных размерах частиц стекла) приводит к увеличению удельного поверхностного сопротивления гетерофазной системы

Ключевые слова: композиты, токопроводящая фаза, поверхностное сопротивление

ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НАНОДИСПЕРСНИХ КОМПОЗИТІВ «СКЛО - RuO₂» ВІД РОЗМІРІВ АГЛОМЕРАТІВ ЧАСТОК СТРУМОПРОВІДНОЇ ФАЗИ

Ш.Д. Курмашев, Я.І. Лепіх, Т.І. Лавренова, Т.М. Бугайова

Анотація. Досліджено впливи розмірів агломератів струмопровідної фази (RuO₂) на електрофізичні характеристики гетерофазної системи «скло - RuO₂». Зменшення середніх розмірів агломератів RuO₂ (при фіксованих розмірах часток скла) призводить до збільшення питомого поверхневого опору гетерофазної системи.

Ключові слова: композити, струмопровідна фаза, поверхневий опір

DEPENDENCE OF ELECTROPHYSICS PARAMETERS OF NANODISPERSIBLE COMPOSITS “GLASS - RuO₂» FROM THE SIZES OF AGGLOMERATES OF PARTICLES OF CURRENT-CARRYING PHASE*Sh.D.Kurmashev, Ya.I. Lepikh, T.I.Lavrenova, T.N.Bugaeva*

Abstract. Influences of sizes of agglomerates of current-carrying phase (RuO₂) on electrophysics characteristics of the heterophase system “glass - RuO₂” was investigated. Reduction of mid-size of agglomerates of RuO₂ (at the fixed sizes of particles of glass) results in the increase of specific superficial resistance of the heterophase system “ glass - RuO₂”.

Keywords: composites, current-carrying phase, superficial resistance

Толсто пленочная технология является одним из основных методов комплексной миниатюризации радиоэлектронной аппаратуры. Гибридные наноконпозиты на базе структур “стекло – RuO₂” используются в качестве резистивных элементов сенсорных устройств на основе гибридных интегральных схем. Как показали исследования, эти структуры обладают низкой воспроизводимостью электрофизических параметров [1]. Известны работы, посвященные изучению зависимости параметров систем “стекло-RuO₂” – подложка от различных факторов [2, 3]. Данные исследований неоднозначны и зачастую противоречивы. Экспериментальные данные и расчетные модели электропроводности бинарных композиций не выявляют зависимости электропроводности спеченных гибридных наноконпозитов от дисперсности исходных компонентов [4, 5].

Ранее нами было исследовано изменение электрофизических свойств толсто пленочных структур на основе систем “стекло – RuO₂” в зависимости от размеров частиц стеклофритты при фиксированных размерах частиц токопроводящей фазы (ТПФ) RuO₂ и температуры вжигания [6]. Объектами исследований являлись резисторы, изготовленные на основе свинцово-боросиликатных стекол с размерами частиц 0.5 мкм, 1 мкм, 3 мкм, 5 мкм и частиц ТПФ - 1 мкм. Установлено, что удельное поверхностное сопротивление толстых пленок зависит как от размеров частиц исходных компонентов, так и от температуры вжигания, причем изменение сопротивления может достигать 2-х – 4-х порядков. Показано, что использование гомогенных исходных порошков стекла резистивных паст обеспечивает удовлетворительную воспроизводимую их электрофизических параметров и высокие прочностные характеристики толсто пленочных слоев.

Целью настоящей работы было изучение влияния размеров агломератов RuO₂ (при фиксированных размерах частиц стекла) на электрофизические характеристики гетерофазной системы “стекло- RuO₂”.

Объектами исследований являлись толсто пленочные резисторы, изготовленные на основе свинцово-боросиликатных стекол (PbO – 52 мас. %, SiO₂ – 35 мас. %, B₂O₃ – 10 мас. %, Al₂O₃ – 3 мас. %), с фиксированными размерами частиц стекла (0.5 мкм) и функционального материала RuO₂. Исходный порошок ТПФ (RuO₂) состоял из объемных агломератов диаметром ~6 мкм, представляющих собой монокристаллы RuO₂ размерами (10...50) нм. Состав органического связующего – этилцеллюлоза, терпинеол и бутилкарбитаоацет.

Содержание двуокиси рутения и постоянного связующего в исходных пастах варьировалось и составляло: RuO₂ – (10...50) мас. % и стекла – (90...50) мас. %. Резистивные пленки получали обжигом паст, нанесенных на керамику ВК-24 при температуре 870° С. Время выдержки при максимальной температуре - 15 мин.

Для изучения влияния размеров агломератов ТПФ на характеристики композита проводили ультразвуковую обработку исходного порошка RuO₂. Для ультразвуковой обработки использовалась установка УЗДНТ-0,4. Ультразвуковому воздействию (частотой 20 ± 2 кГц) подвергалась водная суспензия порошка RuO₂ с весовым соотношением твердой и жидкой фазы 1:5. Мощность генератора при объеме обрабатываемой суспензии 20 см³ составляла 400 Вт. После ультразвуковой обработки порошки просушивались при температуре 40° С.

Морфология и размер частиц порошков определяли с помощью системы анализа изображений “QUANTIMET - 720”, просвечива-

ющего электронного микроскопа ПЭМ 100-01, рентгеновского дифрактометра ДРОН УМ-1. Использовались также взаимодополняющие методы исследования: метод исследования с помощью металлографического микроскопа ММР-2Р; растровая электронная микроскопия поверхности с разрешающей способностью 3 нм; энергодисперсионная спектрометрия с чувствительностью 0.02 атомных процента; электронная Оже-спектрометрия с пространственной и энергетической разделительной способностью анализатора 3 мкм и 0.3% соответственно. Электрофизические методы использовались для определения поверхностного сопротивления ρ_s и температурного коэффициента сопротивления (ТКС).

Электронно-микроскопические исследования морфологии исходного порошка RuO_2 показали, что он состоит из объемных агломератов дендритной структуры диаметром ~ 6 мкм, представляющих собой монокристаллы RuO_2 размерами 10...50 нм. Зависимость средних размеров агломератов частиц RuO_2 от времени ультразвуковой обработки (20–180 мин.) представлена на рис. 1. После ультразвукового измельчения агломератов в течение 20 мин. происходит уменьшение их размеров от 6 мкм до 2.8 мкм, далее идет процесс коагуляции с небольшим ростом конгломератов и затем дальнейшее уменьшение их размеров до 3 мкм.

Зависимость удельного поверхностного сопротивления ρ_s и ТКС структур “стекло- RuO_2 ” от соотношения концентраций ТПФ и стекла без ультразвуковой обработки представлены на рис. 2 и 3 (график 1). Размеры частиц стекла – 0.5

мкм, частиц RuO_2 – 1 мкм. Температура вжигания составляла 870 °С. С увеличением содержания RuO_2 в пастах удельное поверхностное сопротивление ρ_s пленок снижается, а ТКС переходит из области отрицательных в область положительных значений. Это означает, что исследованные слои описываются классической зависимостью свойств от состава для толстопленочных резистивных материалов. Она определяется уменьшением толщины диэлектрических прослоек между частицами ТПФ и разветвлением их кластерных цепочек при уменьшении объемной доли постоянного связующего.

Исследовались удельное поверхностное сопротивление ρ_s и ТКС отожженных толстопленочных резисторов при разных размерах агломератов ТПФ, полученных после ультразвукового измельчения. Размер частиц стекла составлял ~ 0.5 мкм. Зависимость ρ_s от времени ультразвуковой обработки (косвенно от размеров агломератов ТПФ) для разных концентраций частиц ТПФ в композитах представлены на рис. 4. Зависимость ТКС от содержания RuO_2 в композитах в интервале температур 25–155 °С для разных времен ультразвуковой обработки исходной компоненты ТПФ представлена на рис. 3.

При ультразвуковой обработке происходит увеличение ρ_s . После 20-ти минутной обработки происходит “обламывание” рыхлых образований на поверхности агломератов, уплотнение структуры и достигается их минимальный размер (см. рис. 1). Увеличение ρ_s после 20-ти минутной обработки связано с тем, что рыхлая поверхность придает токопроводящим цепочкам извилистую

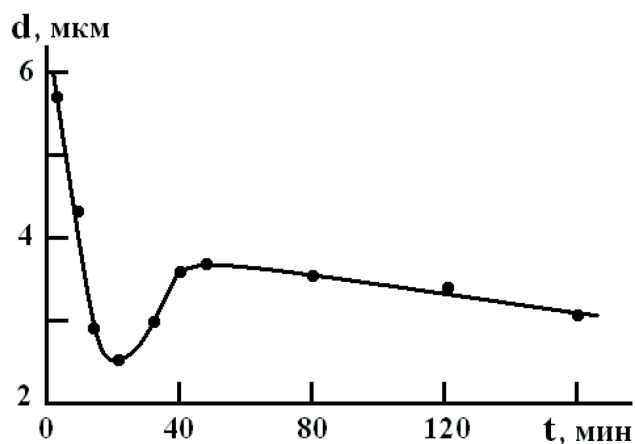


Рис. 1. Зависимость средних размеров агломератов частиц RuO_2 от времени ультразвуковой обработки

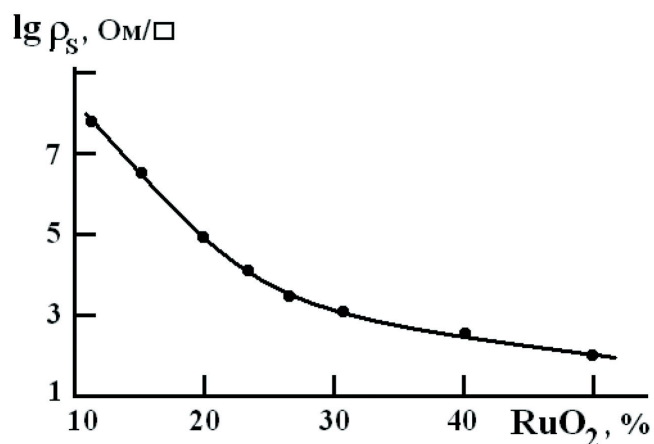


Рис. 2. Зависимость удельного поверхностного сопротивления ρ_s структур “ RuO_2 – стекло” от концентрации RuO_2 (без ультразвуковой обработки). Температура вжигания 870 °С

форму, увеличивая их длину и, следовательно, сопротивление. Кроме того, имеющиеся на поверхности агломератов мелкие наноразмерные кристаллы RuO_2 могут не участвовать в переносе заряда. Дальнейшее увеличение времени ультразвукового измельчения агломератов RuO_2 приводит к монотонному росту удельного поверхностного сопротивления резистивной пленки для всех соотношений концентраций RuO_2 :стекло, а ТКС (см. рис.3) переходит из области отрицательных в область положительных значений.

Показано, что при ультразвуковом измельчении агломератов RuO_2 в водной среде в течение 20 минут происходит резкое уменьшение их размеров от 6 мкм до 2,8 мкм, далее идет процесс коагуляции с небольшим ростом конгломератов и дальнейшее уменьшение их размеров до 3 мкм. Уменьшение средних размеров агломератов RuO_2 (при фиксированных размерах частиц стекла) приводит к увеличению удельного поверхностного сопротивления гетерофазной системы “стекло- RuO_2 ” для всех соотношений концентраций RuO_2 :стекло (от 10 до 50% ТПФ).

В терминах теории обобщенной проводимости рассмотрены особенности электропроводности гетерогенной системы “стекло- RuO_2 ”. Такое рассмотрение, как известно, проводится для случаев двух не взаимодействующих фаз, предполагающих отсутствие влияния граничной поверхности между фазами на их свойства. Из возможных моделей двухфазных систем (последовательная, параллельная, матричная и др.) наиболее реализуемой является статистическая, которая предусматривает перколяционное поведение гетерогенной системы [7].

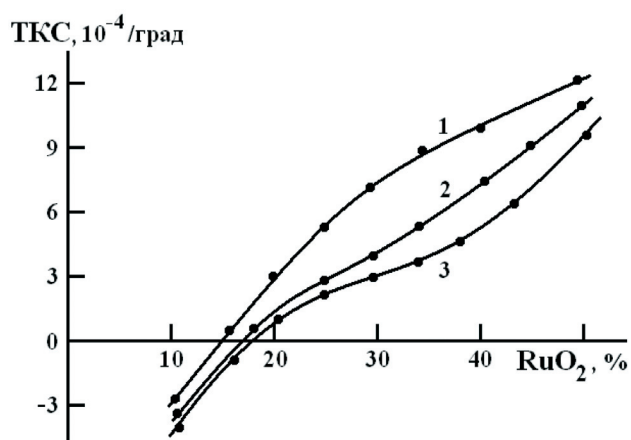


Рис. 3. Зависимость ТКС от концентрации RuO_2 . Время ультразвуковой обработки, мин.: 1 – 0, 2 – 90, 3 – 180. Температура вжигания 870°C

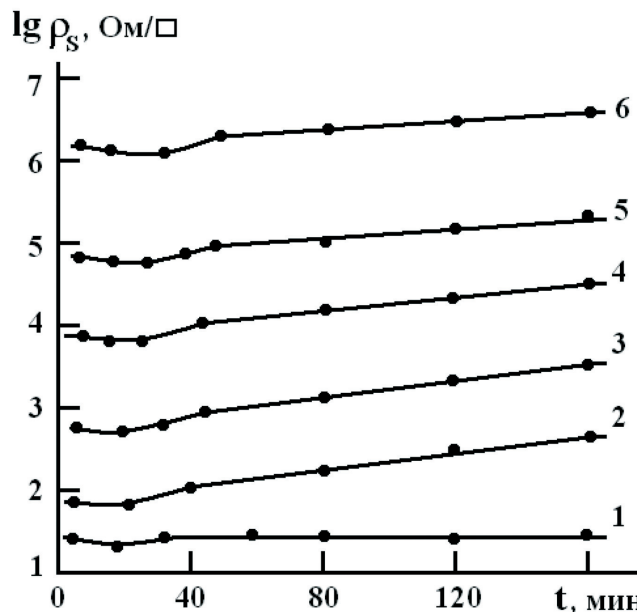


Рис. 4. Зависимость удельного поверхностного сопротивления ρ_s от времени ультразвуковой обработки. Концентрация RuO_2 , мас. %: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50

В качестве механизма токопротекания рассмотрен перенос электронов между отдельными проводящими зернами посредством термоэлектронной эмиссии, предполагающей наличие активационного процесса. Установлено, что величина термоэлектронного тока экспоненциально зависит от высоты потенциального барьера между проводящими островками. При достаточно близком расположении перекрытие потенциалов сил изображения понижает высоту барьера, что приводит к возрастанию протекающего тока. Температурно-активационная составляющая может появляться из-за перераспределения зарядов между островками. Рассмотрен также механизм туннелирования электронов через наноразмерные прослойки стекла. Установлено, что вероятной является возможность туннельно-резонансной электропроводности вследствие наличия примесей в стеклянной матрице.

Литература

1. Гребенкина В.Г., Дышель Д.Е., Смолин М.Д., Федоров В.Н. Механизм электропроводности резистивных толстых пленок на основе рутенатов свинца и висмута. // Техн. средств связи. Серия ТПО. – 1990. - № 2. – С. 26-28.
2. Лозинский Н.С., Груба А.И., Левченко Л.И., Гарштя О.Н. Влияние компонентов рутениевых паст на параметры керметных

- резисторов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1997. – №4. – С. 39-44.
3. Перепелкин В.И., Телегин В.М., Шеховцева Н.Т. Оптимизация процесса вжигания керметных резистивных слоев // Электронная промышленность. - 1995 . - №1.- С. 55.
 4. Заричняк Ю.П., Орданьян С.С., Соколов А.Н., Степаненко Е.К. Взаимосвязь электропроводимости спеченных композиций и дисперсности исходных компонентов // Порошковая металлургия. – 1986. - №6. – С. 97-101.
 5. Волков Д.П., Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П., Муратова Б.Л. Теория протекания и проводимость неоднородных сред (II) // Инж.-физ. журн. – 1984. – Т. 46, №2. – С. 247-252.
 6. Курмашев Ш.Д., Садова Н.Н., Лавренова Т.И., Бугаева Т.Н. Исследование воспроизводимости электрофизических параметров толсто пленочных структур “RuO₂ – стекло” // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2005. -№ 4. –С. 62-64.
 7. Курмашев Ш.Д., Лавренова Т.И., Бугаева Т.Н., Садова Н.Н., Софронков А.Н.. Перколяционные токи в гетерогенных системах «стекло - RuO₂ // Тез.докл. IV МНТК «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-4), Україна, Одеса, 2010.- С. 151.