

Импеданс композитов Si/SiO₂ в окрестности порога протекания

© Н.А. Поклонский¹, Н.И. Горбачук¹, Д. Алейникова²

¹ Белорусский государственный университет,
Минск, Белоруссия

² College of State Island, CUNY,
Staten Island, N.Y., USA

E-mail: poklonski@bsu.by

(Поступила в Редакцию 28 июня 2010 г.)

На переменном токе исследовались полученные по керамической технологии композиты Si/SiO₂ с концентрацией электропроводящей фазы кремния, близкой к порогу протекания. Установлено, что увеличение разности потенциалов постоянного электрического поля приводит к уменьшению разброса постоянных времени диэлектрических прослоек структур „зерно“ Si–прослойка SiO₂–„зерно“ Si, формирующих электропроводящий кластер в композите.

Работа поддержана программой „Нанотех“ Министерства образования Республики Беларусь.

1. Введение

Композиционные материалы используются в электронике и электротехнике для создания силовых резисторов [1] и сенсоров [2], работающих в цепях переменного тока. Если концентрация электропроводящей фазы в композитах близка к пороговой для перехода диэлектрик–металл, то распределение тока по объему образца крайне неравномерно [3,4], и зависимость тока I через образец от приложенной к нему разности электрических потенциалов U не является линейной [5–8]. Известно также, что в композиционных материалах из проводящих волокон в изолирующей матрице напряженность внутреннего электрического поля значительно превосходит напряженность внешнего [9]. Нелинейные эффекты в электропроводности композитов могут приводить к нежелательным изменениям частотных характеристик приборов. Дополнительный интерес представляет исследование композиционных материалов в связи с перспективными применениями их в качестве материалов для варисторов [8,10]. В этом случае использование методов импедансной спектроскопии позволит получить дополнительную информацию об изменениях, происходящих с неоднородным электропроводящим кластером в композите [11] под действием внешнего электрического поля.

Цель работы — установить влияние постоянного электрического поля на импеданс композитов Si/SiO₂ на диэлектрической стороне концентрационного перехода диэлектрик–металл.

2. Методика эксперимента

Исследовались композиты на основе порошков кремния и диоксида кремния [8]. Порошки получали раздельным измельчением в шаровой фарфоровой мельнице кристаллического p -Si:В (удельное сопротивление $12 \Omega \cdot \text{cm}$ при комнатной температуре, концентрация бора $\approx 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) и кварцевого стекла. Средний размер

частиц в порошках кремния и диоксида кремния составлял $\sim 15 \mu\text{m}$. Для снижения температуры спекания к порошкам Si и SiO₂ добавлялись оксиды: 6.0 wt.% B₂O₃, 2.0 wt.% Na₂O, 2.8 wt.% K₂O.

Массовая концентрация частиц кремния в композитах составляла 17, 19 и 21%. Смешивание компонентов выполнялось в фарфоровой ступке. При формовке заготовок в качестве связующего применялся поливиниловый спирт. Заготовки спекались в муфельной печи на воздухе при температуре 1100–1250°C в течение 1 h. Во время спекания происходило „выгорание“ поливинилового спирта. Шлифовкой образцам придавали форму параллелепипеда $12 \times 10 \times 5 \text{ mm}$. Электрические контакты из алюминия имели площадь $10 \times 5 \text{ mm}$.

Измерения модуля импеданса $|Z|$ и угла сдвига фаз φ выполнялись на переменном токе в интервале температур 25–110°C с использованием измерителя иммитанса E7-20. Исследования проводились в диапазоне частот f переменного тока от 25 Hz до 1 MHz. Амплитуда напряжения переменного тока во время измерений составляла 40 mV. Одновременно с измерением на переменном токе на образцы подавалось постоянное напряжение U смещения от –20 до 20 V. Погрешность измерений $|Z|$ и φ не превышала 5%.

Композиты с массовой концентрацией частиц кремния $C_m(\text{Si}) \approx 19$ и 21% находились на металлической стороне концентрационного перехода диэлектрик–металл. Их электропроводность изменялась от образца к образцу в диапазонах $3\text{--}5 \text{ k}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (при $C_m(\text{Si}) \approx 19\%$) и $60\text{--}90 \text{ k}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (при $C_m(\text{Si}) \approx 21\%$), а величина действительной Z' и мнимой Z'' части импеданса в интервале $20\text{--}10^6 \text{ Hz}$ не зависела от частоты f переменного тока. Приложение к образцам внешней разности потенциалов U в диапазоне от –20 до +20 V не приводило к заметному изменению импеданса, а вольт-амперные характеристики композитов на постоянном токе были линейными [8].

В качестве объекта исследования были выбраны находящиеся на диэлектрической стороне концентрацион-

ного перехода диэлектрик–металл и имеющие симметричные нелинейные вольт-амперные характеристики [8] композиты с массовой концентрацией частиц кремния $\approx 17\%$. Представленные далее результаты относятся к ним.

3. Результаты измерений

На рис. 1 показаны годографы импеданса $Z = Z' + iZ''$ композитов, полученные при напряжениях смещения $U = 0$ (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4), 20 В (5). На рис. 1, *a* представлено „семейство“ годографов Z для $T = 25^\circ\text{C}$. Годографы на рис. 1, *b* построены по результатам измерений при температуре образцов 100°C . Увеличение напряжения смещения приводит к уменьшению действительной части импеданса Z' в области низких частот (правая часть годографа). Увеличение температуры сужает интервал изменения Z' . Например, если для $T = 25^\circ\text{C}$ при возрастании U с 0 до 20 В действительная часть импеданса в области низких (25–10³ Hz) частот уменьшается с 220 до 40 к Ω (рис. 1, *a*), то для температуры 100°C — с 100 до 35 к Ω (рис. 1, *b*). Для измерений в интервале температур 25–110 $^\circ\text{C}$ увеличение U приводит к смещению в сторону более высоких частот участков дисперсионного спада Z' , что соответствует смещению в высокочастотную область максимума зависимости $Z''(f)$. На рис. 2 представлены соответствующие семейства зависимостей $Z''(f)$ для значений напряжения смещения $U = 0$ (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4), 20 В (5). Видно, что при комнатной температуре с ростом U максимум зависимости $Z''(f)$ смещает-

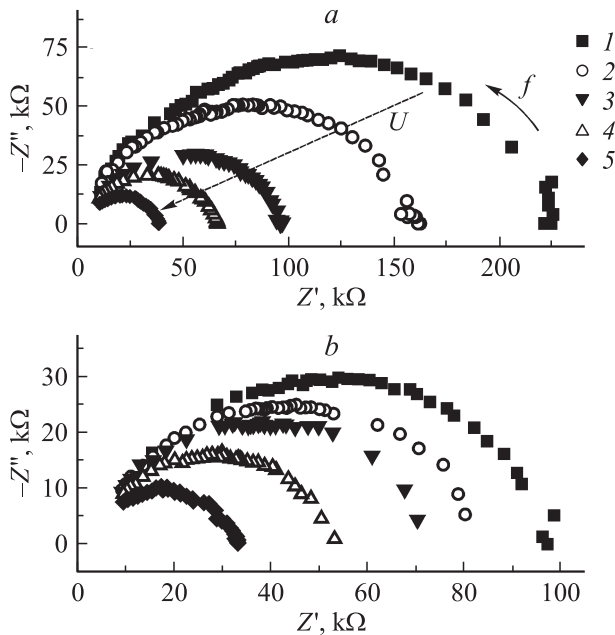


Рис. 1. Годографы импеданса при 25°C (*a*) и 100°C (*b*). U , В: 1 — 0, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 20. Стрелки f и U показывают направление увеличения частоты и напряжения смещения.

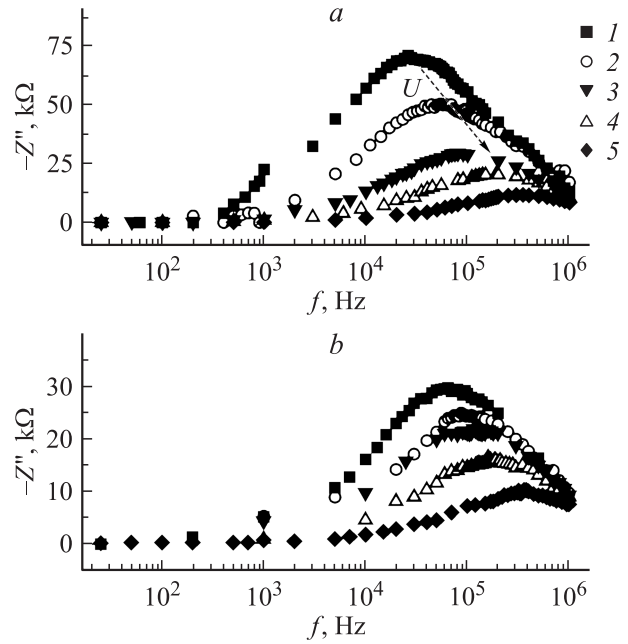


Рис. 2. Зависимости мнимой части импеданса Z'' от частоты f при 25°C (*a*) и 100°C (*b*). 1–5 — то же, что на рис. 1. Стрелка U показывает направление увеличения напряжения смещения.

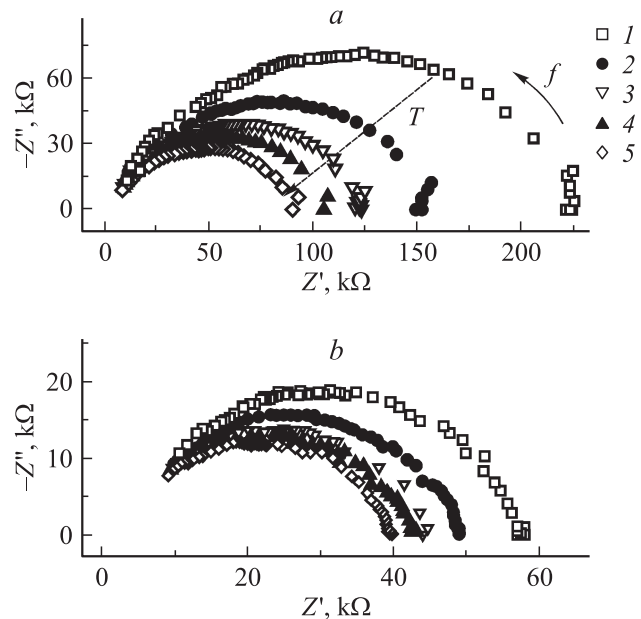


Рис. 3. Годографы импеданса при $U = 0$ (*a*) и 15 В (*b*). T , $^\circ\text{C}$: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 70, 4 — 90, 5 — 110. Стрелки f и T показывают направление увеличения частоты и температуры.

ся от $f_{\text{max}} \approx 30$ kHz (при $U = 0$ В) до $f_{\text{max}} \approx 330$ kHz (при $U = 20$ В). Увеличение температуры (ср. рис. 2, *a* и *b*) сдвигает интервал, в пределах которого изменяется максимум $Z''(f)$ в сторону более высоких частот.

На рис. 3 представлены годографы импеданса композитов, полученные при температурах 25 (1), 50 (2), 70 (3), 90 (4), 110 $^\circ\text{C}$ (5). На рис. 3, *a* показано семей-

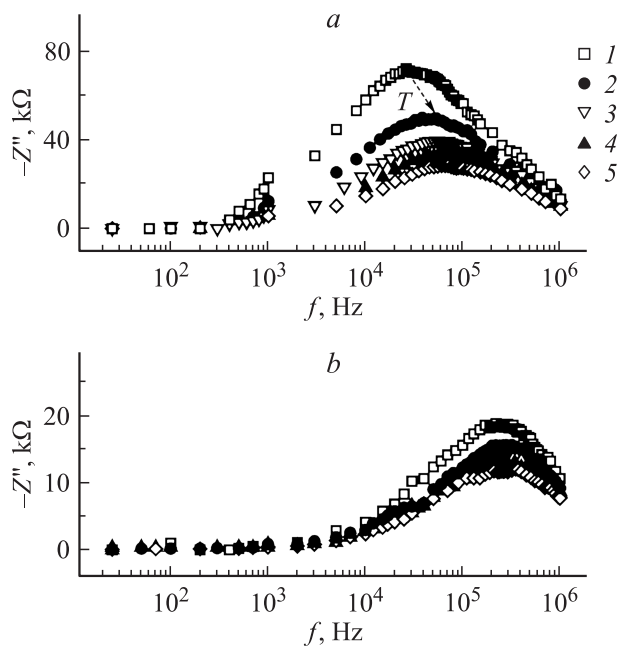


Рис. 4. Зависимости мнимой части импеданса Z'' от частоты f при $U = 0$ (a) и 15 V (b). 1–5 — то же, что на рис. 3. Стрелка T показывает направление увеличения температуры.

ство годографов в отсутствие напряжения смещения, на рис. 3, b — при $U = 15$ V. Увеличение температуры приводит к уменьшению действительной части импеданса в области низких частот. При нулевом смещении по мере увеличения температуры с 25 до 110°C низкочастотный (25 – 110° Hz) предел Z' уменьшается с 220 до 90 kΩ (рис. 3, a), при напряжении смещения 15 V — с 60 до 40 kΩ (рис. 3, b). С ростом температуры в сторону более высоких частот смещается участок дисперсионного спада Z' и соответственно максимум зависимости $Z''(f)$. На рис. 4 представлены семейства зависимостей $Z''(f)$ для различных температур. При $U = 0$ с возрастанием температуры максимум зависимости $Z''(f)$ смещается от 30 (при температуре 25°C) до 70 kHz (при 110°C). Наличие внешней разности потенциалов сдвигает (см. рис. 4, б) интервал температурно-индуцированного изменения максимума $Z''(f)$ в сторону более высоких частот.

4. Обсуждение результатов эксперимента

Для композитов с концентрацией электропроводящей фазы ниже пороговой связь между омическими контактами к исследуемым образцам через кластеры частиц наполнителя отсутствует, и прослойки диэлектрической матрицы играют в токопереносе главную роль [8,11,12]. В исследуемом композите „элементарная“ структурная единица электропроводящего кластера „зерно“ Si–прослойка SiO₂–„зерно“ Si характеризуется сопротивлением R_{dl} и емкостью C_{dl} диэлектрической

прослойки SiO₂ и сопротивлением частицы кремния R_{cl} . Импедансы диэлектрических прослоек соответствуют импедансу параллельных $R_{dl}C_{dl}$ -цепей. Постоянная времени таких цепей $\tau_l = R_{dl}C_{dl} \sim \epsilon\epsilon_0/\sigma$, где ϵ_0 — электрическая постоянная, а ϵ и σ — локальные значения диэлектрической проницаемости и электропроводности прослоек. Фактически τ_l представляет собой время максвелловской релаксации в структуре „зерно“ Si–прослойка SiO₂–„зерно“ Si. Полный импеданс композита можно получить суммированием импеданса структурных единиц электропроводящего кластера

$$Z(\omega) = \sum_l R_{cl} + (R_{dl}^{-1} + i\omega C_{dl})^{-1}, \quad (1)$$

где R_{cl} — сопротивление частицы кремния, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, i — мнимая единица. Эквивалентная схема замещения композита до порога протекания представляет собой резистор, соединенный с параллельной RC -цепью [8]. На низких частотах эффективная электропроводность композита определяется прослойками SiO₂ [8]. На высоких частотах, когда сопротивление прослоек шунтируется их емкостью, действительная часть импеданса композита определяется сопротивлением частиц кремния. Годограф подобной эквивалентной схемы замещения представляет собой правильную полуокружность с центром на оси Z' , правое пересечение которой с осью дает суммарную величину сопротивления диэлектрических прослоек и частиц кремния, а левое — сопротивление частиц кремния.

Однако из рис. 1, 3 следует, что годографы импеданса представляют собой полуокружности, центры которых смещены вниз относительно действительной оси. Используя аналогии из физики диэлектриков [13], например известное [13,14] уточнение модели Дебая с помощью введения непрерывного спектра времен релаксации, подобное поведение годографа импеданса можно связать с неоднородностью электропроводящего кластера. В силу случайного размещения частиц кремния по объему диэлектрической матрицы значения R_{dl} и C_{dl} являются случайными величинами, соответственно в композите присутствует набор микроскопических релаксаторов — $R_{dl}C_{dl}$ -цепей, постоянная времени которых τ_l также является случайной функцией.

Такого рода частотные зависимости импеданса могут быть описаны с помощью выражения [15]

$$Z = R_c + \frac{R_d}{1 + (i\omega\tau)^s}, \quad (2)$$

где R_c и R_d — сопротивление кластеров из частиц кремния и диэлектрических прослоек, входящих в электропроводящий кластер, τ — эффективная постоянная времени, соответствующая максимуму распределения τ_l [13,15], а параметр s характеризует смещение центра полуокружности годографа импеданса вниз относительно оси Z' и может использоваться для косвенной оценки „ширины“ распределения τ_l . На эквивалентной схеме замещения подобная особенность годографа импеданса учитывается заменой конденсатора на элемент

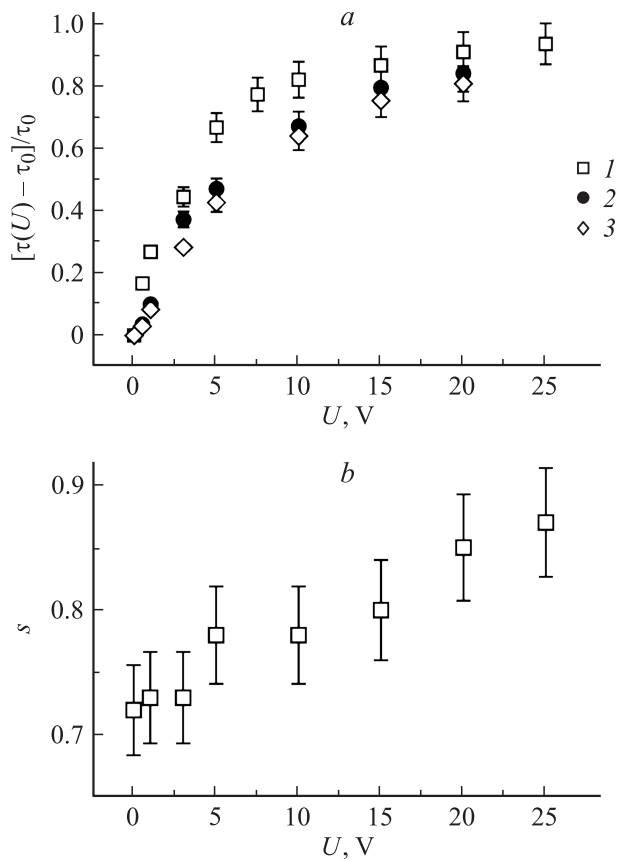


Рис. 5. *a*) — Относительные изменения эффективных значений постоянной времени диэлектрических прослоек при увеличении U . T , °C: 1 — 25, 2 — 70, 3 — 100. *b*) — Зависимость параметра s от напряжения смещения.

постоянной фазы (СРЕ) [15]. Адмитанс элемента СРЕ равен $Y = A(i\omega)^s$. Отметим, что при $s = 1$ элемент СРЕ тождественен конденсатору, при $s = 0$ — резистору. Таким образом, для описания частотных зависимостей импеданса композитов необходимы два эмпирических параметра: постоянная времени τ и s . Известной методикой исследования диэлектриков и композиционных материалов является восстановление распределения времен релаксации по частотным зависимостям комплексной диэлектрической проницаемости [16] и импеданса [11]. Данная методика позволяет получить более полную информацию об исследуемом объекте, однако для оценки симметричных (как следует из годографов на рис. 1, 3) распределений времен релаксации можно ограничиться параметрами τ и s .

На рис. 5, *a* представлены зависимости относительно изменения эффективной постоянной времени диэлектрических прослоек $(\tau(U) - \tau_0)/\tau_0$ от напряжения смещения U (τ_0 — постоянная времени при $U = 0$). Значения τ определялись как $\tau = 2\pi/f_{\max}$, где f_{\max} — частота, при которой наблюдается максимум зависимости $Z''(f)$. Зависимость 1 соответствует измерениям, выполненным при $T = 25^\circ\text{C}$, 2 — при 70°C , 3 — при

100°C . Видно, что с увеличением напряжения смещения зависимости $(\tau(U) - \tau_0)/\tau_0$ выходят на насыщение. Возрастающие температуры приводят к снижению „плато“ на зависимостях $(\tau(U) - \tau_0)/\tau_0$.

Изменение эффективной постоянной времени диэлектрических прослоек τ композитов при внешних воздействиях сопровождается изменением параметра s , а следовательно, и ширины распределения τ [13,15]. На рис. 5, *b* представлена зависимость $s(U)$ для измерений при $T = 25^\circ\text{C}$. Значения s рассчитывались по методике, описанной в [15]. Видно, что увеличение внешней разности потенциалов приводит к росту s .

Из-за того, что частицы Si дополнительно легируются бором в процессе спекания композита, емкостью обедненных слоев в кремнии можно пренебречь, а измерение емкости диэлектрической прослойки C_{dl} , вызываемое увеличением U , незначительно. Напряжение смещения прежде всего вызывает изменение сопротивления прослойки SiO_2 и соответственно $\tau_l = R_{dl}C_{dl}$. Экспериментально же (рис. 1–4) фиксируется уменьшение эффективного времени релаксации τ , которое характеризует максимум распределения τ_l . Наблюдаемое при этом увеличение параметра s от 0.72 при $U = 0$ до 0.87 при $U = 25$ V свидетельствует о „гомогенизации“ электропроводящего кластера, при которой композит уже с большей точностью может описываться простой эквивалентной схемой без элемента СРЕ. Следуя [17], гомотенизацию электропроводящего кластера следует понимать как сближение (выравнивание) значений локальной электропроводности структур „зерно“ Si–послойка SiO_2 –„зерно“ Si. Таким образом, если в качестве модели композита выбрана сеть из конденсаторов и резисторов двух типов с линейной и нелинейной электропроводностью, то процессам, наблюдаемым в композите при росте U , соответствует полученный авторами [17] методом численного моделирования выход электропроводности на насыщение.

Сближение значений локальных сопротивлений элементов электропроводящего кластера, возможно, сопро-

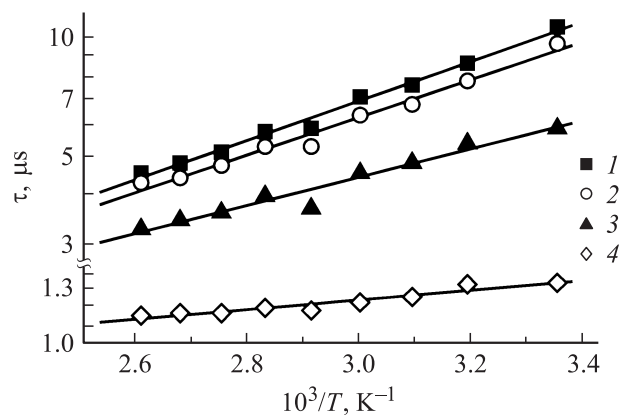


Рис. 6. Зависимости эффективных значений постоянной времени диэлектрических прослоек от температуры измерения при $U = 0$ (1), 1 (2), 3 (3) и 15 V (4).

вождается уменьшением вклада в общую проводимость композита каналов прыжковой электропроводности по прослойкам SiO₂ и увеличением роли туннелирования носителей заряда с частицы Si на частицу Si либо резонансного туннелирования по дефектам в окисле. Изменение доминирующего механизма электропроводности должно приводить к изменению температурных зависимостей τ . Зависимости τ от температуры измерения представлены на рис. 6. В интервале 25–110°C они удовлетворительно описываются линейной (в логарифмическом масштабе) аппроксимацией. Увеличение напряжения смещения приводит к уменьшению эффективной энергии активации (от ≈ 100 meV для $U = 0$ до ≈ 25 meV при $U = 15$ meV).

5. Заключение

Таким образом, нелинейность электропроводности прослойки SiO₂ приводит в случае роста напряженности постоянного внешнего электрического поля к изменению частотных зависимостей импеданса композита, выражающихся в: 1) уменьшении низкочастотного предела действительной части импеданса Z' ; 2) уменьшении эффективной постоянной времени τ диэлектрических прослоек в композите; 3) росте параметра s , описывающего дополнительную частотную дисперсию импеданса, вызванную случайным разбросом емкостей и сопротивлений прослоек SiO₂. Наблюдаемые изменения параметров τ и s могут рассматриваться как признак сближения значений локальной электропроводности структур „зерно“ Si–прослойка SiO₂–„зерно“ Si, формирующих электропроводящий кластер в композите.

Список литературы

- [1] Л.Е. Врублевский, Ю.В. Зайцев, А.И. Тихонов. Силовые резисторы. Энергоатомиздат, М. (1991). 256 с.
- [2] А.М. Гаськов, М.Н. Румянцева. Неорган. материалы **36**, 3, 369 (2000).
- [3] А. Дзедзиц, А.А. Снарский. С.И. Буда. ЖФТ **70**, 3, 48 (2000).
- [4] В.А. Соцков, В.А. Борисов. ЖТФ **77**, 11, 103 (2007).
- [5] А.А. Снарский, С.И. Буда. ЖТФ **68**, 6, 5 (1998).
- [6] А.А. Снарский, К.В. Слипченко, В.А. Севрюков. ЖЭТФ **116**, 4 (10) 1462 (1999).
- [7] R.K. Chakrabarty, K.K. Bardhan, A. Basu. Phys. Rev. B **44**, 13, 6773 (1991).
- [8] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, И.В. Потоцкий, Д.А. Трофимчук. Неорган. материалы **40**, 11, 1293 (2004).
- [9] Ю.В. Корнюшин. Письма в ЖТФ **36**, 9, 50 (2010).
- [10] М.К. Керимов, М.А. Курбанов, И.С. Султанхмедова, И.А. Фараджадзе, Ф.Н. Татардар, Х.С. Алиев, Ф.Ф. Яхьяев, У.В. Юсифова. ФТП **44**, 7, 934 (2010).
- [11] Н.А. Дрокин, А.В. Федотова, Г.А. Глушенко, Г.Н. Чурилов. ФТТ **52**, 3, 607 (2010).
- [12] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Материалы, технологии, инструменты **6**, 1, 45 (2001).
- [13] K. Asami. Prog. Polym. Sci. **27**, 8, 1617 (2002).
- [14] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов. ФТТ **47**, 9, 1722 (2005).
- [15] Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications / Eds E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Wiley Hoboken (2005). 595 p.
- [16] Y. Imanishi, K. Adachi, T. Kotaka. J. Chem. Phys. **89**, 12, 7593 (1988).
- [17] A.K. Gupta, A.K. Sen. Phys. Rev. B **57**, 6, 3375 (1988).