

ВПЛИВ РОЗМІРІВ ЧАСТОК І СПІВВІДНОШЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ ВИХІДНИХ КОМПОНЕНТІВ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ПАРАМЕТРИ ГЕТЕРОФАЗНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА БАЗІ “СКЛО-RuO₂”

Досліджено залежності питомого поверхневого опору, температурного коефіцієнта опору товстоплівкових структур на основі системи “скло-кластери RuO₂” від розмірів часток свинцевоборосилікатного скла і струмопровідної фази та співвідношення концентрацій компонентів скло:RuO₂. Показано, що властивості плівкових структур визначаються класичною залежністю від складу резистивних матеріалів. Вона прямо пов'язана зі зменшенням товщини діелектричних прошарків між струмопровідною фазою і розгалуженням їх кластерних ланцюжків. Встановлено, що залежність опору від розмірів часток для високоомних плівок пов'язані з процесами спікання і впливом дисперсності компонентів на геометричні розміри струмоведучих ланцюжків. Поверхневий опір плівок з низьким вмістом RuO₂ істотно залежить від розмірів часток скла, причому його зміна досягає 2х порядків.

Ключові слова: товстоплівкові структури, резистивні матеріали, гетерофазні наноконpozити.

Вступ та постановка задачі. Розвиток електроніки супроводжується значним розширенням досліджень наноструктурованих композитів. Об'єднання склоподібних діелектриків з дисперсними електропровідними наповнювачами дозволяє отримувати композиційні матеріали із специфічними експлуатаційними характеристиками. Нанодисперсні композити на базі скло - RuO₂ широко використовуються в мікроелектроніці, зокрема у якості товстоплівкових резистивних елементів гібридних інтегральних схем та сенсорних елементів. Незважаючи на широке використання таких систем, до теперішнього часу немає однозначного пояснення структурно-фазових перетворень, фізичних механізмів електропровідності. Відомі експериментальні дані про електропровідність бінарних композицій, математичні моделі не виявляють залежності електропровідності спечених порошкових композицій від дисперсності вихідних компонентів [1-6]. Крім того, проведені нами раніше дослідження товстоплівкових резисторів, виготовлених за стандартною технологією на базі промислових вітчизняних паст показали низьку відтворюваність їх електрофізичних параметрів. У існуючих сьогодні Стандартах і Технічних умовах дисперсність порошків для товстоплівкових елементів не регламентована. Тому, актуальною задачею є дослідження залежності питомого поверхневого опору і температурного коефіцієнта опору (ТКО) товстоплівкових елементів системи скло-RuO₂ від розмірів часток скла і струмопровідної фази RuO₂ та співвідношення їх концентрацій.

Основна частина. Об'єкт досліджень – товстоплівкові резистори, які виготовлено на основі свинцево-боросилікатних стекол с фіксованими розмірами часток скла 0, 5 мкм, 1 мкм, 3 мкм, 5 мкм і функціонального матеріалу RuO₂, який складався з об'ємних агломератів діаметром ~ 6 мкм, що містили монокристали RuO₂ розмірами ~ 50 нм. Склад органічного зв'язуючого – етилцелюлоза, терпінеол, бутилкарбітолацетат.

Розмір часток порошків вихідних матеріалів визначався за допомогою системи аналізу зображень "QUANTIMET - 720", растрового електронного мікроскопа РЕМ-100У і електронного мікроскопа, що просвічує JEM-2100F.

Отримано залежності питомого поверхневого опору (ρ_s), і ТКО плівкових структур на основі “скло-кластери RuO₂” від розмірів часток свинцевоборосилікатного скла і

співвідношення концентрацій скло:RuO₂ (при фіксованих розмірах часток двоокису рутенію ~ 0,1мкм і температурі відпалу 870° С) (рис. 1, 2).

Встановлено, що із збільшенням концентрації RuO₂ питомий поверхневий опір плівок знижується, а температурний коефіцієнт опору переходить з області «-» в область «+» значень. Таким чином, досліджені шари описуються класичною залежністю властивостей від складу для товстопліткових резистивних матеріалів. Вона обумовлена зменшенням товщини діелектричних прошарків між частинками струмопровідної фази і розгалуженням їх кластерних ланцюжків при зменшенні об'ємної частки скла.

Зміна опору найбільш сильно виражена у плівок з низьким вмістом RuO₂. Опір зростає зі збільшенням вмісту скла, причому найбільш висока швидкість росту спостерігається в плівках з розміром часток скла 0,5 мкм. Наприклад, опори плівок, сформованих на базі скла з розмірами часток 0,5 мкм і 5 мкм, при співвідношенні концентрацій RuO₂ - скло (10:90) відрізняється більше, ніж на два порядки. Зі збільшенням вмісту RuO₂ (більш 50 %) ця відмінність зменшується, опір наближається до постійного значення і не залежить від розмірів часток скла. Залежність (збільшення) опору від розмірів часток для високоомних плівок можна пов'язати з процесами їх спікання і впливом дисперсності компонентів на геометричні розміри струмоведучих ланцюгів. Таким чином питомий поверхневий опір плівок з низьким вмістом RuO₂ (високоомні резистори) дуже залежить від розмірів часток скла, причому його зміна досягає 2-х порядків.

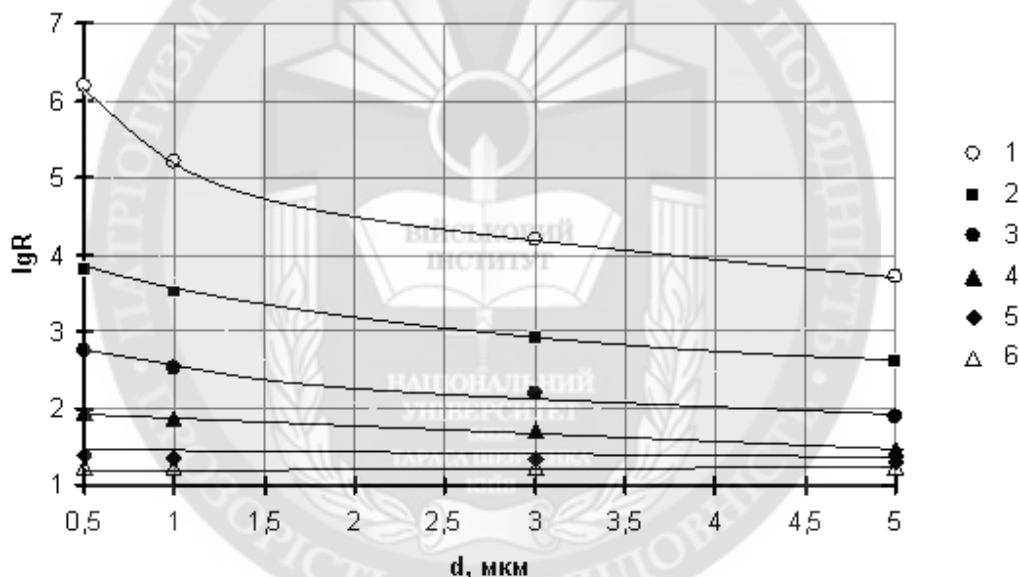


Рис. 1. Залежність R_s (Ом/□) від розмірів часток скла і співвідношення концентрацій скло/RuO₂, %: 1–90:10; 2–80:20; 3–70:30; 4 – 60:40; 5 – 50:50; 6 – 45 – 55

Залежність опору від розмірів частинок скла для високоомних плівок можна пов'язати з процесами їх спікання і впливом дисперсності компонентів на геометричні розміри струмоведучих ланцюжків. Із зменшенням розмірів частинок скла збільшується довжина і зменшується площа поперечного перетину ланцюжків провідної фази. В системах RuO₂ - скло спостерігається змішаний характер провідності як комбінація процесів, що відбуваються в струмопровідній фазі і скляній матриці. В плівках з високим опором основний внесок в провідність вносить стеклофрита, отже, стан цієї фази відіграє суттєву роль у процесі струмопереносу.

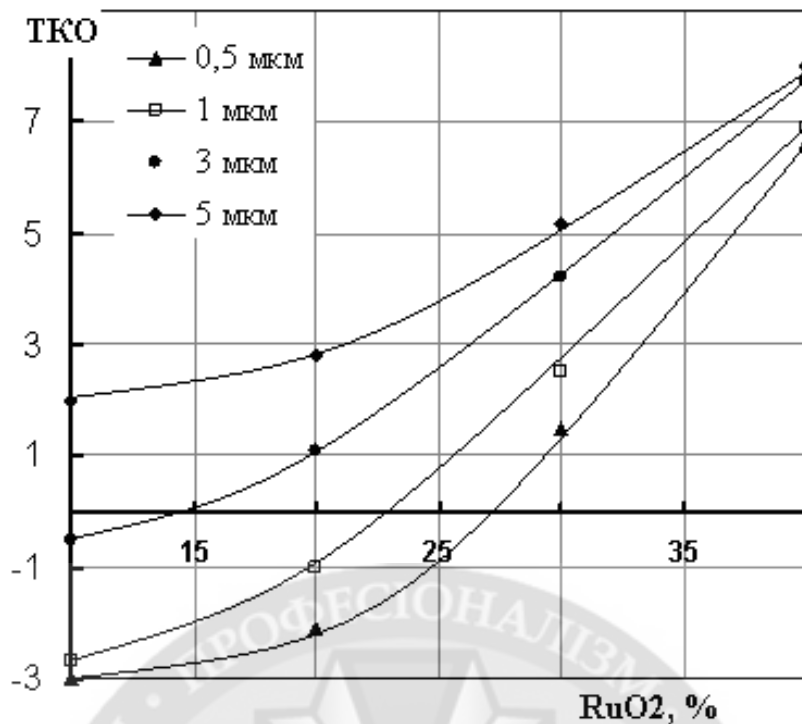


Рис. 2. Залежність ТКО ($10^{-4} \cdot \text{град}^{-1}$) від геометричних розмірів часток скла для різних співвідношень концентрацій скла: RuO₂

Для визначення впливу розмірів агломератів RuO₂ (при фіксованих розмірах частинок скла) проводили ультразвукову обробку (подрібнення) вихідного порошку RuO₂. Для ультразвукової обробки вихідного порошку RuO₂ використовувалася установка УЗДНТ-0,4. Ультразвуковій дії (частотою 20 ± 2 кГц) піддавалася водна суспензія порошку RuO₂ з ваговим співвідношенням твердої і рідкої фази 1:5. Потужність генератора при об'ємі оброблюваної суспензії 20 см³ складала 400 Вт. Після ультразвукової обробки порошки просувалися при температурі 40° С.

Морфологія і розмір частинок порошоків визначався за допомогою електронного мікроскопа ПЕМ 100-01, що просвічує, рентгенівського дифрактометра ДРОН УМ-1.

Дослідження показали, що вихідний порошок RuO₂ складається з об'ємних агломератів, діаметром ~ 6 мкм, які містять монокристали RuO₂ розмірами ~50 нм. Після ультразвукового подрібнення агломератів протягом 20 хвилин відбувається різке зменшення їх розмірів від 6 мкм до 2,8 мкм, далі йде процес коагуляції з невеликим зростанням конгломератів і подальше зменшення їх розмірів до 3 мкм (рис. 3).

Далі досліджувалися питомий поверхневий питомий опір R_s і ТКО відпалених товстоплівкових резисторів при різних розмірах агломератів RuO₂, отриманих після ультразвукового подрібнення (20 – 180 хв). Розмір частинок скла фіксований (0,5 мкм).

Залежності R_s від співвідношення концентрацій RuO₂: скло і часу ультразвукової обробки представлено на рис. 4, ТКО – рис. 5.

Встановлено, що при 20-хвилинній обробці відбувається зменшення R_s .

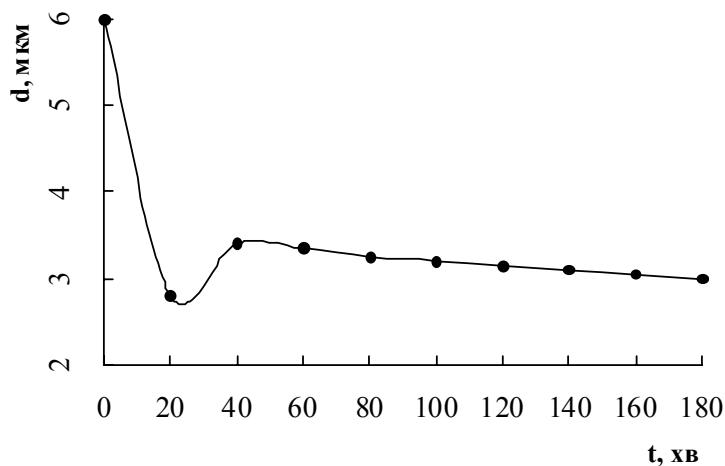


Рис. 3. Залежність середніх розмірів агломератів RuO₂ від часу ультразвукового подрібнення

Електронно-мікроскопічні дослідження морфології вихідного порошку RuO₂ показали, що він складається з об'ємних агломератів дендритної структури, діаметром ~ 6 мкм, які містять монокристали RuO₂ розмірами ~50 нм. Протягом 20 – хвилинної обробки відбувається облом рихлих утворень на поверхні агломератів, ущільнення структури і досягається їх мінімальний середній розмір 2,8 мкм. Первинне зменшення R_s після 20 хв. обробки, може бути пов'язано з тим, що рихла будова поверхні агломерату надає струмопровідним ланцюжкам звивисту форму, збільшуючи їх довжину і, отже, опір. Окрім цього, дрібні кристали, які знаходяться на поверхні агломератів, можуть не брати участі у перенесенні заряду.

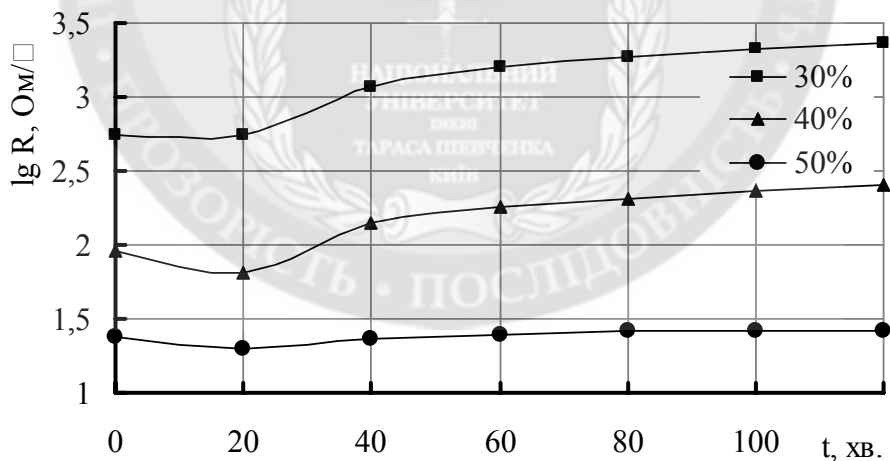


Рис. 4. Залежність R_s від часу ультразвукового подрібнення і концентрації RuO₂ (30 %, 40 %, 50 %). Розміри часток скла ~ 0,5 мкм, температура відпалу 870° С

Подальше збільшення часу ультразвукового подрібнення агломератів RuO₂ призводить до монотонного зростання питомого поверхневого опору резистивної плівки для всіх співвідношень концентрацій RuO₂: скло (від 10 до 50% RuO₂), а ТКО переходить з області негативних в область позитивних значень.

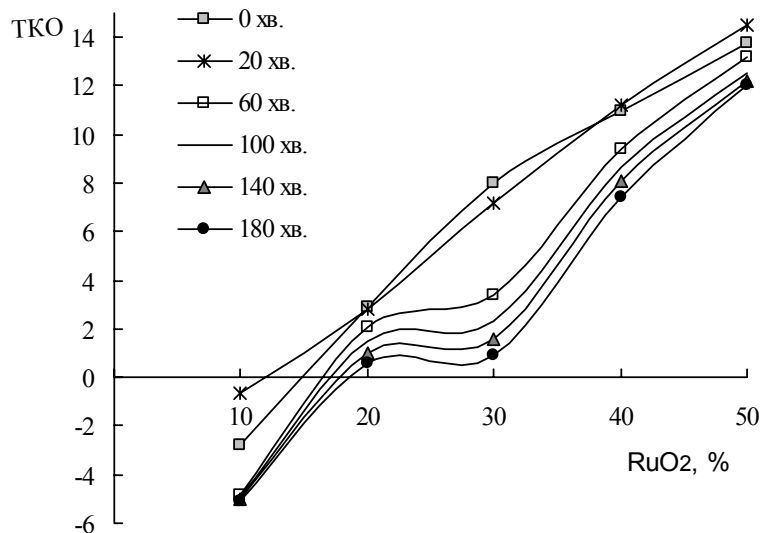


Рис. 5. Залежність ТКО, 10^{-4} ·град $^{-1}$ (в інтервалі температур 25–155° С) від співвідношення концентрацій RuO₂ : скло и часу ультразвукового подрібнення

Збільшення опору резисторів при ультразвуковій обробці можна пов'язати із зменшенням розмірів агломератів RuO₂ (при фіксованих розмірах частинок скла), що призводить до збільшення кількості контактів, довжини ланцюжків провідної фази і, отже, до зростання R_s .

Основні результати і висновки. 1. Визначено сумісний вплив структури скляної фази, геометричних розмірів часток скла, співвідношення концентрацій скла: RuO₂ і термообробки на електрофізичні параметри резистивних плівок в системі "скло- RuO₂".

Встановлено, що зі збільшенням концентрації скла (від 50% до 90%) опір товстої плівки суттєво залежить як від розмірів часток вихідних матеріалів, так і від температури відпалювання, причому зміна опору досягає від 2-х до 4-х порядків. Таким чином, при відпалюванні високоомних товстих плівок для отримання високого відтворення електрофізичних параметрів слід використовувати гомогенні порошки вихідних матеріалів (з фіксованими розмірами часток скла).

2. Отримано залежності ρ_s і ТКО від співвідношення концентрацій RuO₂: скло і часу ультразвукової обробки. Встановлено, що збільшення часу (до 180 хвилин) ультразвукового подрібнення агломератів RuO₂ призводить до монотонного зростання питомого поверхневого опору резистивної плівки для всіх співвідношень концентрацій RuO₂: скло (від 10 до 50% RuO₂), а ТКО переходить з області негативних в область позитивних значень. Збільшення опору резисторів при ультразвуковій обробці можна пов'язати із зменшенням розмірів агломератів RuO₂ (при фіксованих розмірах частинок скла), що призводить до збільшення кількості контактів, довжини ланцюжків провідної фази і, отже, до зростання ρ_s .

ЛІТЕРАТУРА:

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. Пучкова Н.С., Смирнов А.Н., Лазур А.И. Система паст «Аналог-4» расширяет возможности толсто пленочной технологии // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2000. – №5-6. – С. 58-59.

Без рецензії.

**д.ф.-м.н., проф. Лепих Я.И., Лавренова Т.И., Бугайова Т.Н. д.т.н., проф. Ленков С.В.
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ И СООТНОШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВЫХОДНЫХ
КОМПОНЕНТОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА БАЗЕ "СТЕКЛО-RuO₂"**

Исследовано зависимости удельного поверхностного сопротивления температурного коэффициента сопротивления толсто пленочных структур на основе системы «стекло-кластеры RuO₂ от размеров частиц свинцово-силикатного стекла и токопроводящей фазы и соотношения концентраций компонентов стекло: RuO₂. Показано, что свойства пленочных структур определяются классической зависимостью от состава резистивных материалов. Она прямо связана с уменьшением толщины диэлектрических прослоек между токопроводящей фазой и разветвлением их кластерных цепочек. Установлено, что зависимость сопротивления от размеров частиц для высокоомных пленок связаны с процессами спекания и влиянием дисперсности компонентов на геометрические размеры токоведущих цепочек. Поверхностное сопротивление пленок с низким содержанием RuO₂ существенно зависит от размеров частиц стекла, причем его изменение достигает 2х порядков.

Ключевые слова: толсто пленочные структуры, резистивные материалы, гетерофазные наноконкомпозиты.

**Y. Lepikh, T. Lavrenova, T. Bugaeva, S. Lenkov
EFFECT OF PARTICLE SIZE AND CONCENTRATION RATIO OF OUTPUT
COMPONENTS ON THE ELECTRICAL PARAMETERS HETEROPHASE NANOCOMPOSITES
BASED ON "GLASS-RuO₂"**

The thick-film structures on the basis "glass - cluster RuO₂" system temperature factor resistance surface resistivity dependence on the leaden-silicate glass particle sizes, current-carrying phase and a glass: RuO₂ components concentration ratio has been investigated. It is shown, that film structure properties are determined by the classical dependence on resistive material structure. It is directly connected to dielectric layers thickness between a current-carrying phase and their branching cluster chains reduction. It is established, that resistance dependence on the particle sizes for high-resistance films are connected to sintering processes and component dispersiveness influence on the current carrying chains geometrical sizes. The films with low RuO₂ content surface resistance essentially depends on the glass particles sizes, and its change achieves 2 orders.

Keywords: thick-film structure, resistive materials, heterophase nanocomposites.