

## ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИМПЕДАНСА КОМПОЗИТОВ Si/SiO<sub>2</sub> В ОКРЕСТНОСТИ ПОРОГА ПРОТЕКАНИЯ

Поклонский Н.А.<sup>\*</sup>, Горбачук Н.И.<sup>\*</sup>, Алейникова Д.А.<sup>\*</sup>, Потоцкий И.В.<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Белорусский государственный университет,  
220050, пр. Независимости 4, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>\*\*</sup> Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины  
246699, ул. Советская 104, г. Гомель, Республика Беларусь

1. Композиционные материалы (КМ) используются в электронике и электротехнике для создания силовых резисторов [1] и сенсоров [2], работающих в цепях переменного тока. В ряде случаев на эти устройства наряду с переменным напряжением подается постоянная разность потенциалов. Если концентрация электропроводящей фазы в КМ близка к пороговой для перехода "диэлектрик—металл", то распределение плотности тока по объему образца крайне неравномерно, и зависимость силы тока  $I$  через образец от приложенной к нему разности электрических потенциалов  $U$  не является линейной [3–5]. Нелинейные эффекты в электропроводности композитов могут приводить к нежелательным изменениям частотных характеристик приборов.

Цель работы — на примере композитов Si/SiO<sub>2</sub> на диэлектрической стороне концентрационного перехода "диэлектрик—металл" установить влияние постоянного электрического поля на частотные зависимости их импеданса.

2. Исследовались КМ на основе порошков кремния и диоксида кремния. Порошки получали раздельным измельчением в шаровой фарфоровой мельнице кристаллического  $p$ -Si:B (концентрация бора  $\approx 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) и кварцевого стекла. Средний размер частиц в порошках кремния и диоксида кремния составлял  $\approx 15$  мкм. Для снижения температуры спекания к порошкам Si и SiO<sub>2</sub> добавлялись оксиды: В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 6.0 мас.%; Na<sub>2</sub>O — 2.0 мас.%; К<sub>2</sub>O — 2.8 мас.%. Массовая концентрация частиц кремния в КМ составляла 17 %, что меньше пороговой для перехода диэлектрик-металл [6]. Композиты спекались в муфельной печи на воздухе при температуре 1100–1250 °С в течение 1 часа. Шлифовкой образцам придавали форму параллелепипеда 12×10×5 мм. Электрические контакты (Al) имели площадь 10×5 мм<sup>2</sup>. Измерения модуля импеданса  $|Z|$  и угла сдвига фаз  $\varphi$  выполнялись на переменном токе в диапазоне частот  $f = (25\text{--}10^6)$  Гц при температуре  $T = 25$  °С прибором Е7-20. Амплитуда напряжения переменного тока во время измерений составляла 40 мВ. Погрешность измерений для всего диапазона частот не превышала 7.5 % и для основной массы измерений (при  $|Z| < 10 \text{ МОм}$ ) составляла от 0.5% до 3%.

3. На рис. 1а представлены годографы импеданса композитов, полученные при разности потенциалов постоянного электрического поля (напряжениях смещения)  $U = 0 \text{ В}$  (1), 3 В (2), 5 В (3), 10 В (4), 20 В (5). Увеличение внешнего напряжения смещения приводит к уменьшению действительной части импеданса  $Z'$  в области низких частот (правая часть годографа). С ростом  $U$  сдвигаются в сторону более высоких частот участки дисперсионного спада  $Z'$  и максимумы зависимостей мнимой части импеданса  $Z''$  от частоты. На рис. 1б представлены зависимости  $Z''(f)$  для значений разности потенциалов:  $U = 0 \text{ В}$  (1), 3 В (2), 5 В (3), 10 В (4), 20 В (5). Видно, что при комнатной температуре с ростом  $U$  максимум зависимости  $Z''(f)$  смещается от  $f_{\text{max}} \approx 30 \text{ кГц}$  (при  $U = 0 \text{ В}$ ) до  $f_{\text{max}} \approx 330 \text{ кГц}$  (при  $U = 20 \text{ В}$ ).

Как известно [6], токопроводящий кластер в исследуемых КМ является неоднородным, поскольку он включает в себя как кластеры, состоящие из частиц проводника, так и диэлектрические прослойки SiO<sub>2</sub>, находящиеся между ними. "Элементарная" структурная единица токопроводящего кластера "зерно" Si — прослойка SiO<sub>2</sub> — "зерно" Si обладает

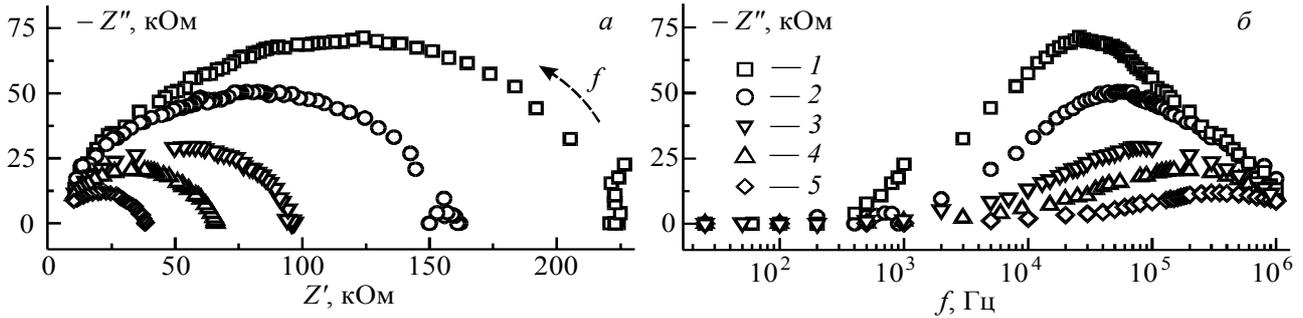


Рис. 1. Годографы импеданса (а) и зависимости (б) мнимой части импеданса  $Z''$  от частоты  $f$ . Измерения выполнены при разности потенциалов постоянного электрического поля: 1 —  $U = 0$  В, 2 — 3 В, 3 — 5 В, 4 — 10 В, 5 — 20 В

сопротивлением  $R_{dl}$  и емкостью  $C_{dl}$ , и может быть представлена параллельной  $R_{dl}C_{dl}$ -цепью с постоянной времени  $\tau_{dl} = R_{dl}C_{dl}$ . В приближении плоского конденсатора без учета краевых эффектов имеем  $R_{dl}C_{dl} \approx \epsilon_l \epsilon_0 / \sigma_l$ , где  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\epsilon_l$  и  $\sigma_l$  — локальные значения относительной диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности прослоек. Поэтому  $\tau_{dl}$  может рассматриваться как время максвелловской релаксации в структуре "зерно" Si — прослойка  $\text{SiO}_2$  — "зерно" Si. В силу случайного размещения частиц кремния по объему диэлектрической матрицы значения  $R_{dl}$  и  $C_{dl}$  являются случайными величинами с неизвестным заранее законом распределения, соответственно в композите присутствует набор микроскопических релаксаторов, время релаксации которых  $\tau_{dl}$  также являются случайной функцией координат.

Согласно [4, 5] электропроводность композита определяется прослойками  $\text{SiO}_2$ , импеданс которых лежит в достаточно узкой области (высокоомные прослойки не принимают участия в переносе зарядов, падением напряжения на низкоомных прослойках можно пренебречь). Эквивалентная схема замещения токопроводящего кластера содержит параллельную  $RC$ -цепь, постоянная времени которой  $\tau_d = R_d C_d$ , где  $R_d$  и  $C_d$  — сопротивление и емкость диэлектрических прослоек токопроводящего кластера [6]. На высоких частотах, когда сопротивление прослоек шунтируется их емкостью, значение  $Z'$  определяется сопротивлением кластеров, состоящих только из частиц кремния, которые на эквивалентной схеме учитываются резистором  $R_c$  последовательно соединенным с  $R_d C_d$ -цепью. Годограф такой эквивалентной схемы представляет собой правильную полуокружность с центром на оси  $Z'$ , правое пересечение с осью дает величину  $R_d + R_c$ , левое —  $R_c$ .

Однако из рис. 1 следует, что годографы импеданса имеют вид полуокружностей, центры которых смещены вниз относительно действительной оси. Такого рода частотные зависимости импеданса могут быть описаны с помощью выражения [7]:

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

где  $\tau_d = (R_d C_d)^{1/s}$  в первом приближении соответствует среднему значению  $\tau_{dl}$  элементов токопроводящего кластера [7] и, следовательно, может рассматриваться как эффективное время релаксации, а параметр  $s$  характеризует смещение центра полуокружности годографа импеданса вниз относительно оси  $Z'$ . На эквивалентной схеме подобная особенность годографа импеданса учитывается заменой конденсатора  $C$  на элемент постоянной фазы (СРЕ). Таким образом, для более точного описания частотных зависимостей импеданса КМ необходимо два эмпирических параметра:  $\tau_d$  и  $s$ .

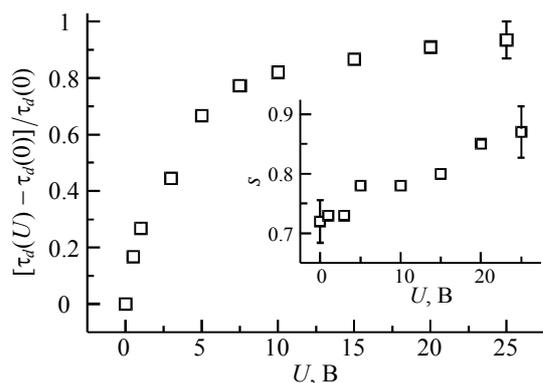


Рис. 2. Зависимости относительного изменения времени релаксации  $\tau_d$  от напряжения  $U$ . На вставке зависимость параметра  $s$  от  $U$

На рис. 2 представлена зависимость относительного изменения времени релаксации  $[\tau_d(U) - \tau_d(0)]/\tau_d(0)$  от напряжения  $U$  ( $\tau_d(0)$  — время релаксации при  $U = 0$ ). Значения  $\tau_d$  определялись как  $\tau_d = 1/2\pi f_{\max}$ , где  $f_{\max}$  — частота, при которой наблюдается максимум зависимости  $Z''(f)$ . Видно, что с ростом напряжения смещения зависимости  $[\tau_d(U) - \tau_d(0)]/\tau_d(0)$  выходят на насыщение. Уменьшение эффективного времени релаксации  $\tau_d$  композитов сопровождается изменением параметра  $s$ . На вставке рис. 2 представлена зависимость  $s(U)$ . Значения  $s$  рассчитывались по методике, описанной в [7].

Видно, что увеличение внешней разности потенциалов приводит к росту  $s$ .

Из-за того, что частицы Si дополнительно легируются бором в процессе спекания композита, изменение емкости  $C_{dl}$ , вызываемое увеличением  $U$ , незначительно. Внешнее напряжение смещения, прежде всего, приводит к изменению сопротивления прослоек SiO<sub>2</sub>. Поэтому с ростом разности потенциалов к изначально (т.е. при  $U = 0$ ) существовавшим путям протекания добавляются новые. Происходит "уплотнение сети" токопроводящего кластера. Изменяются также значения  $\tau_{dl} = R_{dl}C_{dl} \sim \epsilon_l \epsilon_0 / \sigma_l$ . Соответственно экспериментально наблюдается уменьшение эффективного времени релаксации  $\tau_d$ . Наблюдаемое при этом увеличение параметра  $s$  от 0,72 при  $U = 0$  до 0,87 при  $U = 25$  В свидетельствует о "гомогенизации" токопроводящего кластера, при которой композит уже с большей (при  $s \rightarrow 1$ ) точностью может описываться простой эквивалентной схемой без элемента СРЕ. Следуя авторам [8], гомогенизацию токопроводящего кластера можно понимать как переход части структур "зерно" Si — прослойка SiO<sub>2</sub> — "зерно" Si в высокопроводящее состояние, когда их электропроводность становится близкой к электропроводности структур "зерно" Si — "зерно" Si.

4. Таким образом, нелинейность электропроводности прослоек SiO<sub>2</sub> приводит в случае роста разности потенциалов постоянного внешнего электрического поля к изменению частотных зависимостей импеданса композита, выражающихся в: 1) уменьшении низкочастотного предела  $Z'$ ; 2) уменьшении  $\tau_d$ ; 3) увеличении  $s$ . Изменения параметров  $\tau_d$  и  $s$  характеризуют рост плотности токопроводящего кластера (увеличение числа путей протекания в нем).

1. Л.Е. Врублевский, Ю.В. Зайцев, А.И. Тихонов. Силовые резисторы. Энергоатомиздат, М. (1991).
2. А.М. Гаськова, М.Н. Румянцев. Неорг. материалы **36**, 3, 369 (2000).
3. А.П. Виноградов. Электродинамика композитных материалов. Эдиториал УРСС, М. (2001).
4. А.А. Снарский, С.И. Буда. ЖТФ **68**, 6, 5 (1998).
5. А.А. Снарский, К.В. Слипченко, В.А. Севрюков. ЖЭТФ **116**, 4(10), 1462 (1999).
6. Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, И.В. Потоцкий, Д.А. Трофимчук // Неорг. материалы **40**, 11, 1293 (2004).
7. J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. Wiley, N.Y. (1987).
8. A.K. Gupta, A.K. Sen. Phys. Rev. B. **57**, 6, 3375 (1998).