

Электрические свойства тонкопленочных композитов на основе кремния и полипропилена

© Ш.М. Гасанли[¶], А.Я. Иманова, У.Ф. Самедова

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 1 ноября 2010 г. Принята к печати 21 января 2011 г.)

Приведены результаты исследований вольт-амперной характеристики композитных резисторов (варисторов) на основе неполярного пропилен и монокристаллического кремния. Показано, что область более резкого роста тока в вольт-амперной характеристике описывается в рамках термополевого эффекта Пула–Френкеля. Установлено, что с ростом процентного содержания наполнителя концентрации ионизованных центров N_i увеличивается $(1.7–16) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, длины свободного пробега носителей заряда уменьшаются $(4–1.9) \cdot 10^{-8} \text{ м}$, высоты потенциальных ям уменьшаются.

1. Введение

В последнее время исследование физических процессов в сильно гетерогенных материалах и полимерных композитах, приводящих к формированию симметричных нелинейных вольт-амперных характеристик или варисторного эффекта, является актуальной задачей современной электроники, электроэнергетики и материаловедения. Для получения приборов с биполярной проводимостью используются следующие методы:

- 1) синтез новых полупроводниковых и керамических материалов [1],
- 2) синтез полимеров нового химического строения [2],
- 3) получение композитных материалов на основе полимеров и наполнителей [3],
- 4) разработка нанокompозитов [4].

Следует отметить, что варисторный эффект в полупроводниках и керамических материалах (ZnO, SiC) наблюдается при достаточно высоких напряжениях, что несколько ограничивает их применение для микроэлектроники и нанoeлектроники. Они в основном применяются в силовой электроэнергетике в качестве ограничителей коммутационных перенапряжений и грозовых импульсов [5,6].

Установление физико-технологических особенностей формирования биполярной проводимости в композитах и определение взаимосвязи между характеристиками композитного варистора с параметрами полимерной матрицы и диспергатора, безусловно, является ключевой задачей на пути разработки композитных варисторов нового поколения для электроэнергетики, микро- и нанoeлектроники. Для этой цели более перспективным является направление, связанное с разработкой двух- и многофазных композитных материалов, в частности, композитов на основе системы полимер–наполнитель (в роли которого могут выступать полупроводники, сегнетoeлектрики и т.д.), обладающих варисторными, позисторными и пьезорезисторными свойствами [1,5–6]. Эти свойства связаны с образованием потенциального

барьера на границе раздела фаз, т.е. на границе между частицами полимера и наполнителя. Формирование различных свойств в композитах и параметры потенциального барьера, образованного на границе раздела фаз, сильно зависят от структуры и электрофизических параметров отдельных индивидуальных фаз и от явлений на границе раздела полимер–наполнитель. В связи с этим особый интерес представляют электрически активные полимерные композитные материалы типа полимер–металлоксидные, полимер–полупроводниковые, полимер–полимерные, полимер с металлсодержащими наполнителями и т.д. [7–9]. Путем варьирования состава композитов можно создавать новые, более эффективные материалы для различных областей техники (например, низковольтные ограничители напряжений, варисторы, позисторы и др.) с требуемыми сочетаниями характеристик.

Данная работа посвящена изучению влияния объемного содержания наполнителя на вольт-амперные характеристики (ВАХ), электропроводность и на форму потенциальной ямы композитных нелинейных резисторов (варисторов) на основе неполярного полимера и монокристаллического кремния.

2. Экспериментальная методика и обсуждение полученных результатов

В качестве компонентов были использованы полупроводниковый монокристаллический кремний (p -Si) и неполярный пропилен (ПП) в виде порошка. Для получения резисторов монокристаллический кремний предварительно был измельчен в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами до размеров гранул 60 мкм и менее. Резисторы были получены из гомогенной смеси компонентов путем горячего прессования при температуре 180°C и давлении 15 МПа. Содержание компонентов варьировалось в широком диапазоне (30–60% Si и 70–40% ПП соответственно). Толщина образцов составляла 150 мкм.

[¶] E-mail: Hasanli_sh@rambler.ru

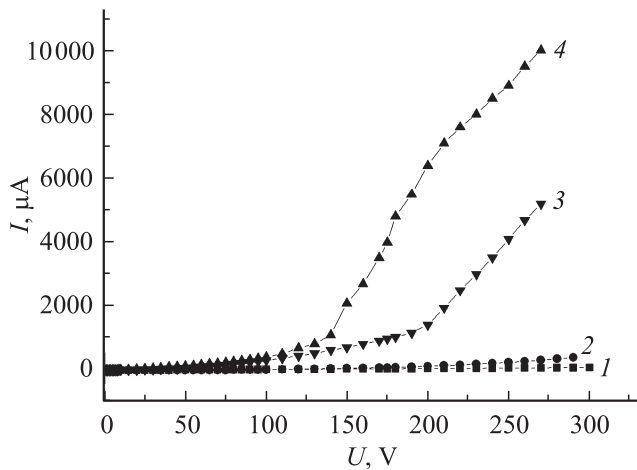


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики композитов с различным содержанием кремния: 1 — 100% ПП, 2 — 40% Si + 60% ПП, 3 — 50% Si + 50% ПП, 4 — 60% Si + 40% ПП.

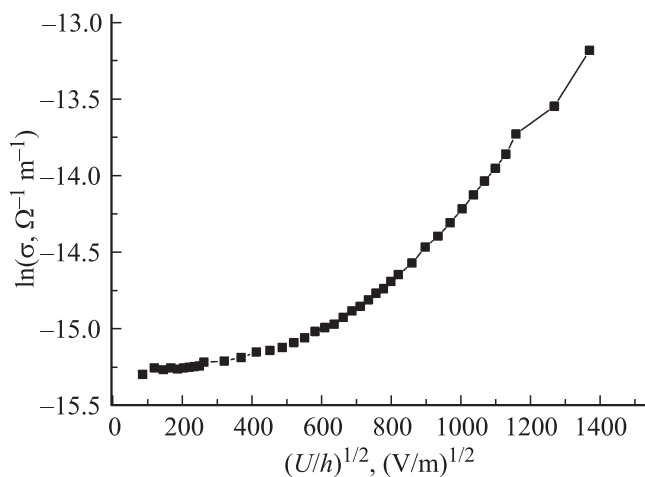


Рис. 2. Зависимость электропроводности σ от электрического поля U/h в координатах $\ln \sigma = f(\sqrt{U/h})$ при комнатной температуре для композита 40% Si + 60% ПП.

На всех образцах были исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) и электропроводность в зависимости от объемного содержания наполнителя (Si). Измерения исследуемых параметров проведены при $T = 293$ К. Экспериментальные результаты приведены на рис. 1, 2.

Из данных на рис. 1 видно, что зависимость величины тока резистора от приложенного напряжения, за исключением 100% ПП, для всех образцов носит нелинейный характер. Величина тока через резистор растет и изменяется на 2–3 порядка, т.е. ВАХ имеет варисторный характер.

На рис. 2 для области резкого роста тока в вольт-амперной характеристике композита представлены рассчитанные зависимости электропроводности при комнатной температуре в координатах $\ln \sigma = f(\sqrt{U/h})$. Со-

гласно теории Пула–Френкеля [10], экспоненциальный рост полевой зависимости проводимости представляется в виде

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\beta \sqrt{U/h}), \quad (1)$$

где β — коэффициент Френкеля, σ_0 — величина электропроводности при слабых полях, h — толщина образца,

$$\beta = \frac{\sqrt{e^3}}{kT\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0}}, \quad (2)$$

e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

По наклону зависимости $\ln \sigma = f(\sqrt{U/h})$ было определено значение $\beta = 2.2 \cdot 10^{-2} (\text{см/В})^{1/2}$, которое хорошо согласуется с литературными данными [11].

Известно, что минимальное значение электрического поля, соответствующее началу нелинейной зависимости электропроводности от приложенного напряжения, содержит информацию о концентрации дефектов (N_t), ответственных за термополевую ионизацию и проводимость композитной системы [10,11] согласно выражению [10]

$$N_t = \left(\frac{2e}{kT\beta\sqrt{E_{cr}}} \right)^3, \quad (3)$$

где E_{cr} — напряженность электрического поля.

По значениям минимального электрического поля E_{cr} , при котором начинается нелинейная зависимость электропроводности σ от поля E_{cr} по формуле (3), были определены концентрации ионизованных центров N_t в исследованных композитах (см. таблицу). Из таблицы видно, что с ростом процентного содержания наполнителя в композитах величина N_t увеличивается.

Важное значение имеет определение формы потенциальной ямы, ибо, зная ее, можно определить пространственное распределение заряда вблизи примесного центра или ловушки (с учетом уравнения Пуассона). Согласно работам [12,13], эта связь выражается с помощью формулы

$$\varphi(x) = -\frac{kT\beta}{2}\sqrt{E} = -eEx, \quad (4)$$

где

$$x = \frac{kT\beta}{2e\sqrt{E}}. \quad (5)$$

Используя экспериментальные данные, с помощью формул (4) и (5) были определены формы потенциальных ям ловушек для исследованных композитов (рис. 3),

Материал	$\lambda, 10^{-8} \text{ м}$	$N, 10^{22} \text{ м}^{-3}$
10% Si + 90% ПП	3.96	1.71
30% Si + 70% ПП	3.58	2.3
40% Si + 60% ПП	2.49	6.43
50% Si + 50% ПП	2.28	8.87
60% Si + 40% ПП	1.89	15.7

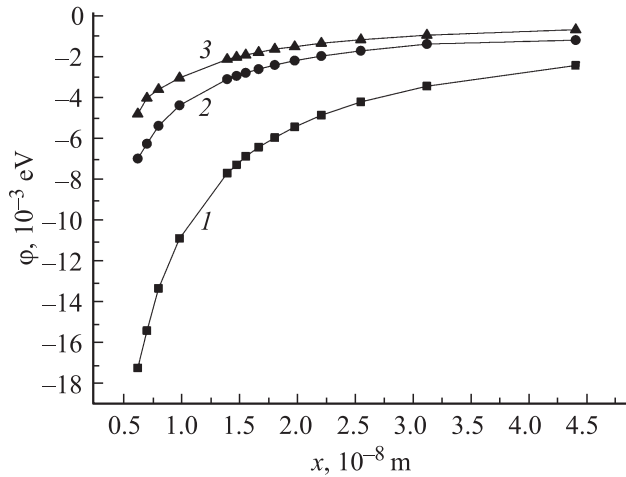


Рис. 3. Форма потенциальных ям, связанных с электронными ловушками для композитов: 1 — 30% Si + 70% ПП, 2 — 50% Si + 50% ПП, 3 — 60% Si + 40% ПП. Измерения проведены при комнатной температуре.

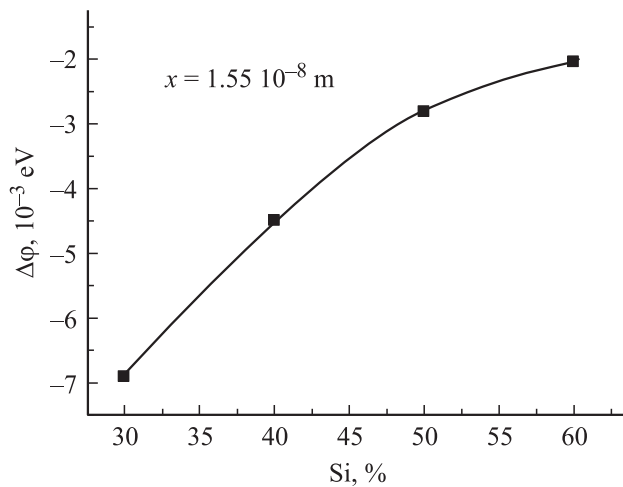


Рис. 4. Зависимость понижения высоты потенциальной ямы от содержания кремния для исследованных композитов.

позволяющие оценить параметры центров захвата носителей заряда. Из рис. 3, 4 видно, что в исследованных композитах с ростом электрического поля и процентного содержания наполнителя высоты потенциальных ям уменьшаются.

Действительно, для того чтобы электрон покинул центр, должно выполняться условие $\varepsilon_e > E_0 - \Delta U$ [13] (где E_0 — глубина уровня, на котором локализован электрон, ΔU — уменьшение высоты потенциальной ямы под действием электрического поля). Необходимо, чтобы электрон сохранил энергию до того момента, когда он минует точку перевала, и не потерял бы ее при тепловых соударениях.

Это может быть лишь в тех случаях, когда длина свободного пробега электрона больше эффективных размеров потенциальной ямы. При этом длина свободного

пробега носителей была определена по формуле [13,14]:

$$\lambda = \frac{kT\beta}{2e} \frac{1}{\sqrt{E_{cr}}}. \quad (6)$$

Как видно из таблицы, для всех композитов величина длины свободного пробега носителей заряда с ростом процентного содержания наполнителя уменьшается.

3. Заключение

Анализ зависимости $\ln \sigma = f(\sqrt{U/h})$ показывает, что ток в нелинейной области ВАХ в композитах обусловлен термополевым эффектом Пула–Френкеля. Из наклона зависимости $\ln \sigma = f(\sqrt{U/h})$ определено значение коэффициента Френкеля β .

Для исследованных композитов определены значения концентрации ионизованных центров (ловушек) N_t , а также длины свободного пробега носителей заряда λ . Показано, что с ростом процентного содержания наполнителя концентрация ионизованных центров (ловушек) N_t увеличивается, а длины свободного пробега носителей заряда уменьшаются.

Для композитов определены формы потенциальных ям и показано, что рост процентного содержания наполнителя приводит к уменьшению высоты потенциальных ям.

Список литературы

- [1] В.Б. Квасков. *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью* (М., Энергоатомиздат, 1988).
- [2] А.А. Дулов, А.А. Силкин. *Органические полупроводники* (М., Наука, 1970).
- [3] Ю.С. Липатов. *Физико-химия наполненных полимеров* (Киев, Наук. думка, 1967).
- [4] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, С.М. Жарков, А.И. Польский, В.В. Киргизов. *ФТТ*, **45**, 12 (2003).
- [5] В.П. Горелов, Г.А. Пугачев. *Композиционные резисторы для энергетического строительства* (Новосибирск, Наука, 1989).
- [6] *Аморфные и поликристаллические полупроводники*, под ред. В. Хейванга (М., Мир, 1987).
- [7] F.L. Souza, J.W. Gomes, P.R. Bueno et al. *Mater. Chem. Phys.*, **80**, 512 (2003).
- [8] A.M. Hashimov, Sh.M. Hasanli, R.N. Mehtizadeh, Kh.B. Bayramov, Sh.M. Azizova. *Phys. Status Solidi C*, **8**, 2871 (2006).
- [9] X.C. Валеев, В.Б. Квасков. *Линейные металлооксидные полупроводники* (М., Энергоиздат, 1983).
- [10] Я.И. Френкель. *Сборник избранных трудов* (М., Наука, 1975) т. 2, с. 217.
- [11] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев. *ФТП*, **41**, 17 (2007).
- [12] R.H. Hill. *Phil. Mag.*, **23**, 59 (1971).
- [13] Н.Г. Волков, В.К. Ляпидевский. *ФТТ*, **14**, 1337 (1972).
- [14] Н.Н. Нифтиев, М.А. Алиджанов, О.Б. Тагиев, М.Б. Мурадов. *ФТП*, **37**, 173 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Electric properties of thin-film composites based on silicon and polypropylene

Sh.M. Gasanli, A.Y. Imanova, U.F. Samedova

Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Azerbaijan,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract The results of researches on the current-voltage characteristics of composite resistors (varistors) on the basis of non polar polypropylene and monocrystal silicon have been shown. It has been studied that the area of sharper growth of the current in current-voltage characteristics is described within the limits of thermo-field Poul–Frenkel effect. It has been defined that with the growth of filler percentage the concentration of the ionized centers N_i increases $(1.7–16) \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, lengths of free run of charge carriers decrease $(4–1.9) \cdot 10^{-8} \text{ m}$, and the heights of potential wells decrease.