

06;12

О применении полимерных нанокompозитов в качестве болометров

© А.Е. Варфоломеев, А.В. Волков, Д.Ф. Зарецкий,
М.А. Москвина, В.З. Мордкович

Российский научный центр „Курчатовский институт“, Москва
E-mail: varfol@imp.kiae.ru

Поступило в Редакцию 17 февраля 2004 г.

Исследованы температурные и временные зависимости проводимости, вольт-амперные характеристики высоконаполненных полимерных нанокompозитов с частицами CdS размером около 50 \AA . Оценены энергия активации проводимости, концентрация электронов, их подвижность. Температурный коэффициент сопротивления нанокompозитов достигал величины 0.15 K^{-1} при комнатной температуре. Показана перспективность использования пленочных нанокompозитов с полупроводниковыми частицами в качестве высокочувствительных температурных датчиков, например болометров.

Введение. Полимерные нанокompозиты с полупроводниковыми наночастицами могут обладать уникальными физическими свойствами, сочетающими характеристики полупроводников и полимерных пленок, а наличие наночастиц в полимерной матрице может приводить к принципиально новым эффектам. Полимерные нанокompозиты исследовались, например, в качестве новых оптических и электрофотографических сред с улучшенными свойствами [1]. В синтезированных нами нанокompозитах с полупроводниковыми частицами CdS благодаря большому диапазону концентраций последних имеется возможность исследовать электрофизические свойства и коллективные эффекты, вызванные взаимодействием наночастиц при высоких степенях запол-

нения [2]. Исследованиям электрофизических свойств композитов с высокой концентрацией полупроводниковых наночастиц уделялось мало внимания, хотя известно большое количество работ по проводимости металл-диэлектрических нанокомпозитов вблизи порога перколяции. Прыжковый характер проводимости в определенном диапазоне составов вблизи порога перколяции является причиной большой чувствительности нанокомпозитов к внешним воздействиям. Поэтому задачи исследования электрофизических свойств полимерных нанокомпозитов и создания различных высокочувствительных датчиков на их основе представляются достаточно важными.

Эксперимент. Для приготовления композиций полимер–наночастицы CdS с высокой концентрацией наполнителя в качестве исходной матрицы использовались смеси поливинилового спирта (ПВС), обладающего хорошими пленкообразующими свойствами, и полиакриловой кислоты (ПАК), характеризующейся высоким сорбционным потенциалом по отношению к ионам кадмия. Композиции получали в две стадии: сначала в набухшую полимерную матрицу вводили ионы кадмия, а затем синтезировали в ней высокодисперсный сульфид кадмия [3]. Полимерные пленки получали поливом 4%-ного водного раствора смеси этих полимеров. Типичная толщина полученной нанокомпозитной пленки составляла $100\ \mu\text{m}$. Содержание ионов кадмия и CdS в пленках определялось термогравиметрическим методом по остатку после сжигания образцов на приборе „Mettler TA-4000“. Средний размер частиц в композите, оцененный по полуширине рентгеновского рефлекса, составлял $\approx 50\ \text{Å}$. Размер частиц в этих нанокомпозитах подробно исследовался нами ранее и был подтвержден измерениями на электронном микроскопе [2]. Исследования были проведены на нанокомпозитной пленке с концентрацией CdS в полимере 31% vol. Типичный размер образца составлял $1 \times 4\ \text{mm}$. При температурных измерениях проводимости образец с контактами из серебряной пасты помещался на поликорковую подложку, к которой крепился резистивный нагреватель. Температура измерялась хромель-копелевой термопарой. Для измерений проводимости использовались терраомметр Е6-13А и электромметр В7-29. Регистрация осуществлялась на самописце Н307/1.

Болометрические измерения проводились с помощью монохроматора МДР-2, лампы накаливания мощностью 500 W, измерителя мощности излучения ИМО-2 и калиброванного термоэлемента РТН-31С.

Результаты. Поведение вольт-амперных характеристик исследуемых нанокомпозитов было характерным для высокоомных полупроводников, где ток ограничивается объемным зарядом, захваченным на ловушках [4]. В связи с этим вольт-амперная характеристика нанокомпозитов измерялась после установления равновесного значения тока. Максимальное напряжение на образце достигало значения 1000 V. В двойном логарифмическом масштабе полученная вольт-амперная характеристика хорошо аппроксимируется двумя линейными участками, которые соответствуют степенным зависимостям тока от напряжения с показателями степени, равными 1 и 2. Таким образом, начальный участок вольт-амперной характеристики носит линейный омический характер, а при больших напряжениях — квадратичный, что характерно для инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом. По величине напряжения, при котором происходит переход от линейной зависимости к квадратичной, и по величине проводимости в омической области $\sigma = 3 \cdot 10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при $t = 20^\circ\text{C}$ можно оценить концентрацию равновесных носителей заряда n и их эффективную дрейфовую подвижность μ [5]:

$$\begin{aligned} V_x &= enL^2/\varepsilon, \\ \sigma &= \mu ne. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $V_x \approx 200 \text{ V}$ — напряжение, при котором происходит переход от закона Ома к квадратичному закону; L — расстояние между контактами; ε — диэлектрическая проницаемость нанокомпозита. Проведенные оценки дали значения концентрации носителей $n \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ и эффективной дрейфовой подвижности $\mu \approx 0.1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

В исследуемых нанокомпозитах были обнаружены долговременные релаксационные токи. Если после выдержки образца под высоким напряжением электроды образца замкнуть накоротко, то в электрической цепи будет протекать релаксационный ток обратного направления — ток разрядки. Подгонка методом наименьших квадратов показала, что наилучшим образом процесс релаксации тока в зависимости от времени описывается суммой двух экспонент:

$$I(t) = A^* \exp[-t/\tau_1(T)] + B^* \exp[-t/\tau_2(T)]. \quad (2)$$

При температуре 20°C типичные значения составили $\tau_1 \sim 70 \text{ s}$ и $\tau_2 \sim 6200 \text{ s}$. Была исследована температурная зависимость этих времен релаксации. С увеличением температуры времена релаксации тока

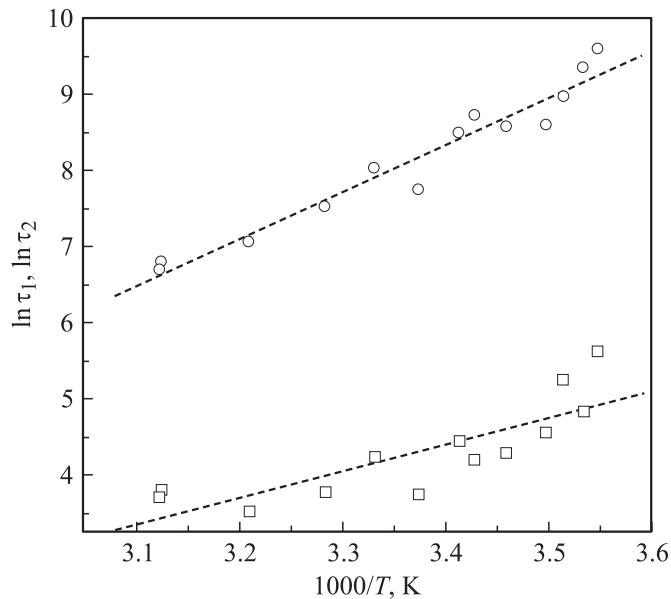


Рис. 1. Температурная зависимость времен релаксации тока τ_1 и τ_2 .

уменьшались. Температурные зависимости времен релаксации тока приведены на рис. 1. Их можно описать экспоненциальной зависимостью

$$\tau = A \cdot \exp(E_a/kT) \quad (3)$$

с соответствующими энергиями активации: $E_a(\tau_1) = 0.3 \pm 0.06$ eV и $E_a(\tau_2) = 0.53 \pm 0.03$ eV. Можно предположить, что эти энергии характеризуют положение уровней ловушек, ответственных за токи разрядки в полимерном нанокомпозите.

Болометр на основе нанокомпозита. Температурная зависимость проводимости нанокомпозитной пленки в интервале температур 20–60°C хорошо описывается одной экспонентой с энергией активации 1.06 eV. Найденное значение энергии активации соответствует температурному коэффициенту сопротивления $\alpha = 0.15$ K⁻¹ при комнатной температуре. Такой высокий температурный коэффициент сопротивления может быть использован в термочувствительных датчиках. Подобные термочувствительные элементы на основе полимерных

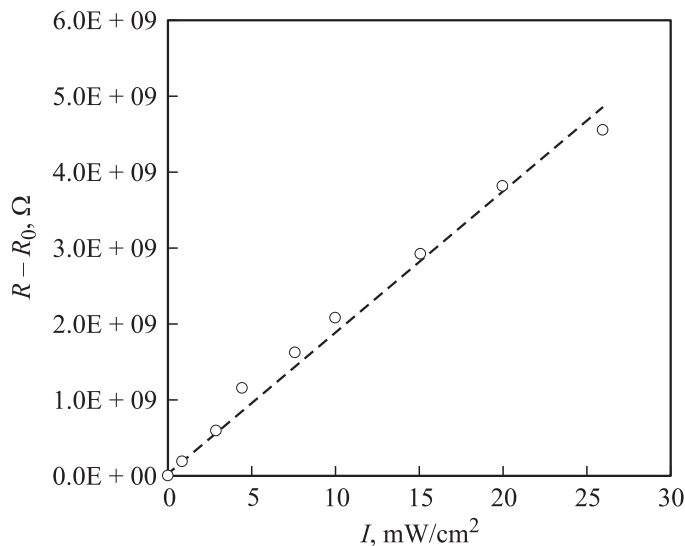


Рис. 2. Изменение сопротивления ($R - R_0$) в зависимости от интенсивности падающего света I .

нанокомпозитов могут быть перспективны в качестве болометров [6]. Полученное значение α во много раз превосходит значения, типичные для болометров с металлическими ($\alpha \sim 0.003 \text{ K}^{-1}$) или полупроводниковыми термочувствительными элементами ($\alpha \sim 0.03 \text{ K}^{-1}$).

Для оценки параметров возможного болометра на основе полимерной нанокомпозитной пленки при комнатной температуре была измерена зависимость сопротивления образца пленки от абсолютной интенсивности падающего на него света лампы накаливания (рис. 2). Для измерения использовался образец, по параметрам аналогичный вышеописанным образцам нанокомпозитной пленки. Сопротивление образца было $3.6 \cdot 10^{10} \Omega$ при напряжении на нем 100 V, что соответствовало омической области вольт-амперной характеристики, и тем самым эффектами, обусловленными объемным зарядом, можно было пренебречь. Интегральная чувствительность опытного болометра составила $5 \cdot 10^{12} \Omega/\text{W}$, что соответствовало вольт-ваттной чувствительности — $1.39 \cdot 10^4 \text{ V/W}$ или относительной чувствительности по сопротивлению — $1.75 \cdot 10^4 \text{ \%/W}$. Заметим, что характерная инте-

гральная чувствительность полупроводниковых болометров достигает того же порядка величины [7]. Однако следует отметить, что данный образец и его конструкция не были оптимизированы специально для применения в качестве болометра и возможно дальнейшее улучшение полученных параметров. Пленка нанокompозита имела слишком большую толщину $\approx 100 \mu\text{m}$. При уменьшении толщины нанокompозитной пленки и оптимизации конструкции возможно дальнейшее увеличение чувствительности. Использование наночастиц других полупроводников может еще больше увеличить энергию активации проводимости и повысить тем самым температурный коэффициент сопротивления. Кроме высокого температурного коэффициента сопротивления, за счет подбора материала пленки имеется возможность регулирования спектра поглощения активного элемента болометра (неселективные по спектру или спектрально селективные болометры), также может быть создана матрица болометров на одной гибкой полимерной нанокompозитной пленке с большой площадью поверхности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01–03–32931) и ICMR (Япония).

Список литературы

- [1] *Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М.* // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. В. 4. С. 1026–1031.
- [2] *Варфоломеев А.Е., Волков А.В., Годовский Д.Ю.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. В. 4. С. 344–348.
- [3] *Волков А.В., Волынский А.Л., Москвина М.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекулярные соединения. А. 2002. Т. 44. В. 8. С. 1390–1398.
- [4] *Vube R.H.* Photoconductivity of Solids. New York–London: J. Wiley&Sons, 1960.
- [5] *Ламперт М., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
- [6] *Zaretsky D., Varfolomeev A., Volkov A.* et al. Jap. Pat. Appl. 11–366578 of 24.12.99.
- [7] *Смит Р., Джонс Ф., Чесмер Р.* Обнаружение и измерение инфракрасного излучения. М.: Изд-во иностр. литер., 1959. 105 с.