

07
Электрофизические характеристики композитных нелинейных резисторов на основе полимера и твердых растворов $\text{CuInSe}_2 + 10 \text{ mol \% MnSe}$

© Ш.М. Гасанли, У.Ф. Самедова

Институт физики АН Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан
e-mail: hasanli_sh@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 30 августа 2012 г. В окончательной редакции 29 января 2013 г.)

Приведены результаты исследований вольт-амперной характеристики удельного сопротивления композитных резисторов (варисторов) на основе неполярного пропилена и твердого раствора на основе халькопирита $\text{CuInSe}_2 + 10 \text{ mol \% MnSe}$. Обнаружено влияние содержания компонентов композита на вольт-амперные характеристики, на величины удельного сопротивления.

Введение

Получение полимерных композиций с особыми электрофизическими, сенсорными, тензочувствительными и т.д. свойствами в значительной степени зависит от природы наполнителя, от формы, размера и характера распределения частиц, а также от степени взаимодействия между компонентами. Характер агрегации частиц наполнителя, условия кристаллизации и ряд других факторов изменяют морфологию полимерной матрицы, и в результате получаемые на их основе композиционные материалы приобретают уникальные свойства, что и приводит к возрастанию возможностей их практического применения. В связи с этим особый интерес представляют полимерные композитные материалы типа полимер-металлосодержащие, полимер-полимерные, полимер-наночастицы и полимер-полупроводниковые наполнители [1–5]. Это связано с тем, что в отличие от традиционных нелинейных приборов они содержат симметричные вольт-амперные характеристики (ВАХ).

Область применения этих материалов простирается от наноэлектроники, интегральных микросхем до маломощных разрядников (переключающих элементов) различных назначений [1,6].

Развитие физикохимии и технологии композитных материалов, являющихся в большинстве случаев наполненными линейными и сетчатыми полимерами, требует уточнения наших представлений о характере их ближней упорядоченности и об их надмолекулярном порядке. Кроме того, малоизученными являются контактные явления, изменение электрофизических и электроактивных свойств гетерогенных систем полимер-полупроводник, особенности межфазных явлений.

Настоящая работа посвящена изучению влияния объемного содержания наполнителя на ВАХ и на величину удельного сопротивления (при фиксированном напряжении) композитных нелинейных резисторов (варисторов)

на основе неполярного полимера полиэтилен (ПЭ) и твердого раствора $\text{CuInSe}_2 + 10 \text{ mol \% MnSe}$ ТВ.

Выбор ПЭ высокой плотности в качестве связующего обусловлен хорошей изученностью электрофизических свойств данного материала. А выбор в качестве наполнителя $\text{CuInSe}_2 + 10 \text{ mol \% MnSe}$ ТВ связан с возможностью вариации структуры CuInSe_2 и химического состава, условий синтеза, легирования, что позволяет управляемым образом получать материалы с широким спектром таких физических характеристик, как ширина запрещенной зоны, энергетическое положение полос излучения, тип проводимости и удельная электропроводность. Это обстоятельство может представлять интерес, если учесть, что халькопирит является достаточно дешевым и доступным материалом.

1. Экспериментальная методика

В качестве компонентов были использованы твердый раствор типа $\text{CuInSe}_2 + 10 \text{ mol \% MnSe}$ ТВ и ПЭ в виде порошка. Для получения резисторов твердый раствор $\text{CuInSe}_2 + 10 \text{ mol \% MnSe}$ ТВ предварительно был измельчен в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами до размеров гранул $\leq 60 \mu\text{m}$. Композиты получены из гомогенной смеси компонентов путем горячего прессования при температуре 160°C и давлении 15 МПа. Содержание компонентов варьировало в широком диапазоне (20–40% ТВ и 80–60% ПЭ соответственно). Толщина образцов составляла $150 \mu\text{m}$.

На всех образцах были исследованы ВАХ и удельное сопротивление в зависимости от объемного содержания наполнителя ТВ). Измерения проведены при $T = 293 \text{ K}$.

Из микрофотографии структуры композита видно, что соседние частицы наполнителя разделены полимерной прослойкой матрицы (рис. 1). Микрофотография композита снята с помощью микроскопа типа МИМ-7. Экспериментальные результаты приведены на рис. 2, 3. Из рис. 2 видно, что зависимость величины тока ВАХ от приложенного напряжения на образцах 20–30% ТВ

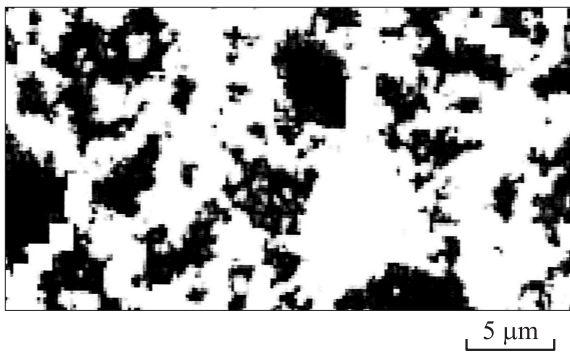


Рис. 1. Микрофотография композитной пленки.

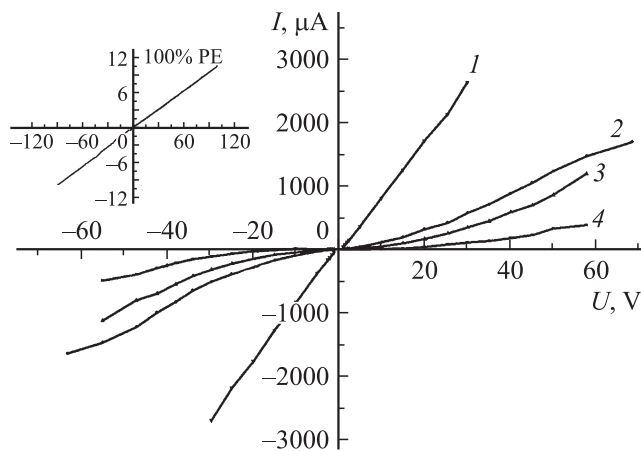


Рис. 2. ВАХ композитов на основе 10 mol% MnSe + 90 mol% CuInSe₂: 1 — 40% MnSe + 60% PE, 2 — 25% MnSe + 75% PE, 3 — 30% MnSe + 70% PE, 4 — 20% MnSe + 80% PE.

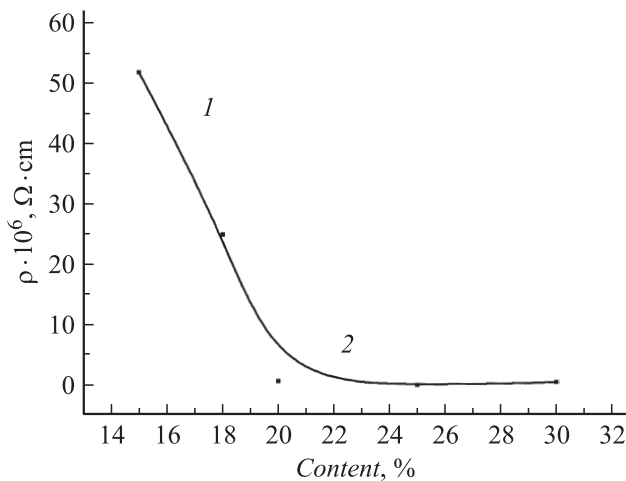


Рис. 3. Зависимость электрического сопротивления композита от процентного содержания наполнителей.

и 80–70% ПЭ нелинейная и носит симметричный характер, а на образцах 100% ПЭ и 40% ТВ + 60% ПЭ ВАХ линейная. При этом величина тока через варистор растет и изменяется на 2–3 порядка, т.е. ВАХ имеет

варисторный характер. Кроме того, в зависимости от процентного содержания наполнителя изменяется напряжение ($V_{пер}$) перехода от линейности к нелинейности ВАХ ($V_{пер}$ напряжения открывания варистора). Отметим, что в исследованных композитах напряжения перехода $V_{пер}$ изменяется в пределах 0.35–0.55 V. Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что формирование варисторного эффекта в композитах непосредственно связано с наличием потенциального барьера на границах наполнитель-аморфная фаза [1,2,6,7].

Зависимость удельного сопротивления от процентного содержания наполнителя ТВ условно можно разбить на два участка (рис. 3): на начальном участке величина удельного сопротивления ρ большая и определяется в основном сопротивлением полимера, с ростом процентного содержания наполнителя величина ρ экспоненциально уменьшается с последующим выходом на постоянную величину при содержании наполнителя ТВ $\geq 22\%$.

2. Обсуждение экспериментальных результатов

Согласно работам [7,8], проводимость композиции представляет собой функцию среднего числа контактов, приходящихся на одну частицу. Кроме того, согласно теории электрических контактов, ток между двумя проводниками может протекать не только при их непосредственном соприкосновении, но и при наличии тонкой прослойки диэлектрика между ними. В таком случае проводимость может быть осуществлена путем туннелирования носителей заряда через потенциальные барьеры [9]. В свою очередь, согласно работам [6,9], высота потенциального барьера на границе раздела фаз определяется следующей формулой:

$$\varphi = \frac{e^2 n_d b^2}{2\epsilon_k \epsilon_0}, \tag{1}$$

где e — заряд электрона, n_d — концентрация доноров, b — ширина полимерных слоев между соседними частицами наполнителя, ϵ — диэлектрическая проницаемость композита. Согласно работе [9], расстояние между частицами наполнителя в полимере (толщина прослойки полимера) может быть рассчитано по формуле

$$b = d \left(\left(\frac{\pi(1 + \Phi)}{6\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right), \tag{2}$$

где Φ — объемная доля наполнителя в полимере, d — диаметр частиц наполнителя ($d = 40 \mu\text{m}$).

Принимая во внимание формулы (1) и (2), представляется, что зависимость удельного сопротивления от содержания наполнителя ТВ (рис. 3) можно объяснить следующим образом: при малом содержании наполнителя за счет большой толщины полимерных прослоек между частицами наполнителя (см. таблицу) величина

Зависимость диэлектрической проницаемости и расстояние между частицами наполнителя от их процентного содержания

Композитные образцы	ε	$b, \mu\text{m}$
CuInSe ₂ –MnSe		
20% MnSe + 85% PE	21.6	47.5
25% MnSe + 80% PE	60.32	27.8
30% MnSe + 70% PE	144	19

потенциального барьера велика (1). В свою очередь, из-за экспоненциальной зависимости туннельного сопротивления R

$$R \sim \exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (3)$$

от величины потенциального барьера вероятность туннелирования носителей заряда через толстый барьер мала, и вклад туннельной проводимости будет незначительным (рис. 3, кривая 1). Следовательно, сопротивление композита будет определяться в основном сопротивлением полимера. На этом участке проводимость носит прыжковый характер. При дальнейшем увеличении процентного содержания наполнителя уменьшается толщина полимерных прослоек между частицами наполнителя (см. таблицу), и тем самым среднее число контактов между частицами увеличивается. Как следствие, уменьшаются величины потенциального барьера φ и туннельного сопротивления R (3). В результате увеличивается проводимость и соответственно уменьшается удельное сопротивление композита (рис. 3, кривая 2). При дальнейшем увеличении содержания наполнителя частицы наполнителя начинают образовывать непрерывные цепочки, и потому проводимость композита в основном будет определяться проводимостью частиц наполнителя.

Заключение

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о перспективности композитов, представляющих собой высококонцентрированную систему макрочастиц на основе твердого раствора типа CuInSe₂ + 10 mol% MnSe ТВ и полимерного материала ПЭ, которые в будущем позволят разработать различные низковольтные, малоэнергоемкие, дешевые варисторные элементы для использования в микроэлектронике и других областях.

Список литературы

- [1] Souza F.L., Gomes J.W., Bueno P.R. et al. // Mater. Chem. Phys. 2003. Vol. 80. P. 512.
- [2] Hashimov A.M., Hasanli Sh.M., Mehtizadeh R.N., Bayramov Kh.B., Azizova Sh.M. // J. Phys. Stat. Sol. C. 2006. N 8. P. 2871–2875.
- [3] Липатов Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1967. 232 с.

- [4] Каргин В.А., Соголова Т.И., Рапопорт Н.Я. // Высокомол. соедин. 1965. № 7. С. 576.
- [5] Држэйл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968. 551 с.
- [6] Валеев Х.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлооксидные полупроводники. М.: Энергоиздат, 1983. 160 с.
- [7] Kjstic P., Milosevic O., Pistic M.M. // Physica B. C. 1990. Vol. 150. N 1–2. P. 175.
- [8] Shaul M. Aharoni // J. Appl. Phys. 1972. Vol. 43. N 5. P. 2463.
- [9] Лосото Л.П., Усиченко В.М., Будницкий Ю.М. и др. // Доклады АН СССР. 1984. Т. 27. № 6. С. 1410.