

05

Переходные процессы на границе нанонаполненный полиэтилен—металлический контакт

© А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН
E-mail: nmu@bk.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2012 г.

Определена зависимость диэлектрической проницаемости образцов композитов со стабилизированными в объеме диэлектрической матрицы из полиэтилена высокого давления наночастицами оксидов переходных металлов от температуры и времени равновесия концентрации носителей заряда в приповерхностной области контакта к образцу в условиях, препятствующих протеканию инжекционных процессов на границе металл—нанокompозит.

Интерес к исследованиям нанокompозитных полимеров не ослабевает в силу их важности для фундаментальных и практических задач [1,2]. Несмотря на развернувшиеся во всем мире исследования новых материалов, их свойства пока что недостаточно изучены. Проведенные на сегодняшний день исследования показали противоречивые результаты в объяснении наблюдаемых эффектов. Практически не изученным на сегодняшний день является вопрос получения контактов с требуемыми характеристиками к образцам металлополимерных нанокompозитов и их влияния на возникающую при изменении внешних условий реакцию диэлектрических свойств данных материалов. Необходимость изучения влияния материала контактных групп на получаемые результаты очевидна из практики проектирования радиоэлектронных приборов на основе органических материалов и классических полупроводников. Следует также отметить, что создание приборов на базе органических материалов показало крайне слабую теоретическую проработку вопросов о возникновении потенциального барьера на границе металла и полимера. В силу этого задача о возникновении потенциального барьера на границе многокомпонентных систем и металла ограничивается на настоящий момент лишь рядом экспериментальных исследований.

Целью представленной работы явилось изучение процессов инжекции носителей на границе контакт–наноккомпозит и границе наночастица–матрица, их влияния на время установления равновесия концентрации носителей заряда в образце и температурные зависимости диэлектрической проницаемости полимерных наноккомпозитных материалов.

Измерения диэлектрических свойств образцов проводились на частоте 1 МГц с применением установки, основанной на цифровом измерителе LCR E7-12. Исследования проводились с применением ячейки типа „сэндвич“, размещаемой в нагревательной системе. Используемая система позволяла проводить изменения температуры со скоростями от 2 до 10 К/мин, все измерения проводились в открытой атмосфере.

В состав изучавшихся образцов наноккомпозитов входили материалы на основе наночастиц оксидов кобальта (CoO), меди (Cu/Cu₂O) и диэлектрической матрицы из полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Концентрация наночастиц в исследованных материалах лежала в пределах от 10 до 20 mass.%. Методика получения комплексной диэлектрической проницаемости (ДП), потерь и проводимости была аналогична описанной в работе [3].

В тонкослойных структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ, в рассматриваемом случае металл–наноккомпозит–металл) возникает инжекция электронов из катода, концентрация которых резко уменьшается по мере удаления от него. В этом случае диффузионная составляющая тока может быть сравнима с дрейфовой. В аналитических решениях, как правило, учитывается только дрейфовая компонента тока, которая в ряде работ принята постоянной по толщине диэлектрика, в данном же случае появляется еще одна составляющая, способная вызвать значительные отклонения от получаемых теоретических величин. Также немаловажно то, что обычно все процессы в приконтактных областях материала рассматриваются в предположении, что термодинамическое равновесие в сформированной границей контакта системой уже установилось к моменту анализа [4]. Знание переходных процессов, возникающих при формировании металлического контакта к полимерному наноккомпозиту полезно при попытке практического применения данного материала, а также информативно с точки зрения расположения центров накопления заряда по глубине. Полученные результаты показали, что уменьшение толщины материала ведет к увеличению

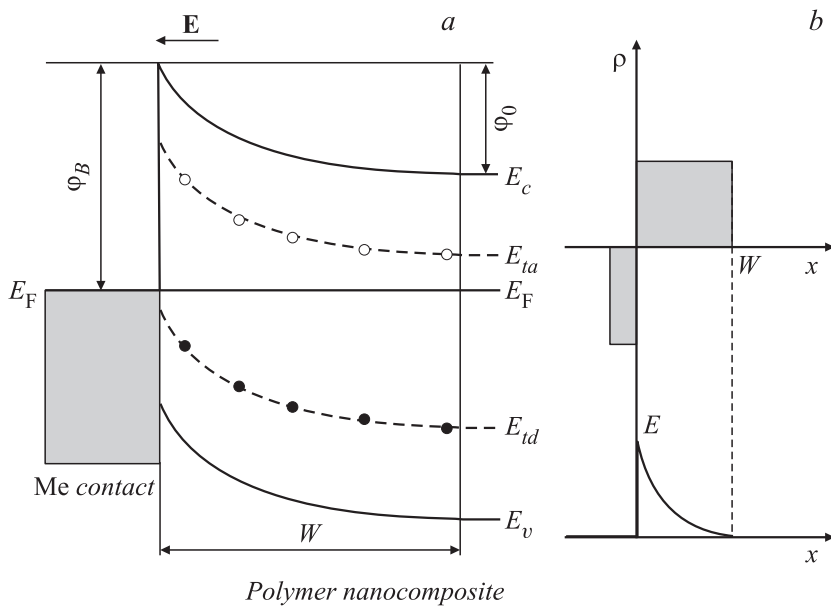


Рис. 1. Зонная диаграмма контакта металл–полимерный нанокompозит (а), распределение плотности заряда и электрического поля в ОПЗ (b) для полимерного нанокompозита. E — вектор напряженности электрического поля; E_F — уровень Ферми; E_c, E_v — границы запрещенной зоны полимерного нанокompозита; ϕ_B и ϕ_0 — высота барьера и изгиб зон контакта металл–полимер; E_{ta} и E_{td} — энергетическая полоса глубоких ловушек акцепторного и донорного типа; W — ширина ОПЗ.

разности между начальным и конечным значениями диэлектрической проницаемости в начальной и конечной точке температурного цикла нагрев–охлаждение.

Создание прижимного контакта к образцам нанокompозитов ведет к началу диффузного переноса носителей заряда (электронов) в приповерхностный слой полимерного нанокompозитного материала, являющийся областью пространственного заряда (ОПЗ) контакта металл–нанокompозит.

На рис. 1 приведена зонная диаграмма контакта металл–полимер (нанокompозит) (рис. 1, а), распределение плотности заряда и элек-

трического поля в ОПЗ (рис. 1, *b*) для полимерного нанокомпозита, отражающие модель формирования барьера на границе раздела материалов. Приведенная зонная диаграмма отражает состояние установления равновесия на границе раздела в момент времени $t_1 < t < \tau_2$, где t_1 — время протекания „быстрых“ процессов ионизации мелких уровней (порядка 10^{-12} – 10^{-13} s), τ_2 — время протекания процессов ионизации глубоких уровней и вынос носителей заряда из ОПЗ [5]. Для аморфных полупроводников время τ_2 составляет порядка 10^3 s и меньше. По сути эти времена характеризуют процесс установления термодинамического равновесия на границе металл–полимер.

В рамках рассматриваемой модели присутствие захватываемых в объеме материала ловушками носителей приводит к возникновению температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости. Предполагается, что в пренебрежении влиянием контактов источником электронов, заполняющих ловушки в объеме материала, является термоэлектронная эмиссия из наночастиц. Данная ситуация не справедлива для приконтактных областей, где источником электронов является диффузионный перенос. Дрейфовым переносом носителей можно пренебречь, потому как отсутствует значительное внешнее смещение (в процессе измерений к образцу прикладывается напряжение в 1.5 V); кроме того, подвижность носителей в объеме материала матрицы крайне низка 10^{-8} V·cm/s² [5], что позволяет отказаться от рассмотрения вклада дрейфовой составляющей. Таким образом, приповерхностный слой материала оказывается насыщен электронами из металла контакта.

Согласно литературным данным [7], толщина слоя, в который могут проникать инжектированные носители, составляет для полимеров порядка $5 \mu\text{m}$. Таким образом, для рассматриваемого случая объемный слой толщиной около $10 \mu\text{m}$ оказывается насыщен инжектированными носителями. В рамках предложенного механизма носители, достигающие дефектов структуры матрицы, могут быть там захвачены, обеспечивая увеличение поляризации захвативших их мономеров и, как следствие, повышая полярные свойства материала. Это, в свою очередь, проявится в увеличении значения диэлектрической проницаемости [8].

Использование ячейки, содержащей промежуточный слой, препятствующий инжекции, между материалами контакта и нанокомпозита показало присутствие гистерезиса в отсутствие инжекции. Для проверки данного утверждения были измерены температурные зависимости емкости при нагревании и охлаждении образца ПЭВД–Cu/Cu₂O с 10 mass.%

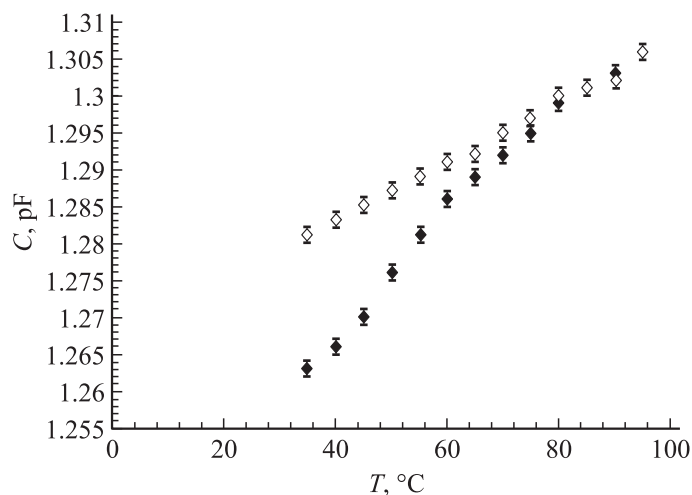


Рис. 2. Температурная зависимость емкости образца ПЭВД–10 mass.% Cu/Cu₂O, полученная с использованием стеклянных обкладок при его нагревании (темный ромб) и охлаждении (светлый ромб). Показан доверительный интервал значений диэлектрической проницаемости.

наночастиц, помещенного между двумя стеклянными пластинами толщиной более 2000 μm каждая (рис. 2).

В рамках рассматриваемой модели диэлектрика, емкость образца предполагается возрастающей со временем в период $0 < \tau \leq \tau_2$, в соответствии с соотношением

$$C(\tau) = C_0 \left[1 - \frac{\beta\tau}{2\tau_2} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где β — постоянная, достигая максимума при $\tau = \tau_2$. При этом при значениях $\tau \geq \tau_2$, величина C не должна зависеть от времени, становясь постоянной. На стационарном участке $C = 1.5C_0$ [7]. Величина τ_2 фактически является временем установления равновесия концентрации носителей заряда в приповерхностной области.

На зависимости (рис. 3) приведено изменение емкости образца от времени после создания прижимного металлического контакта. Как видно, данным зависимостям не свойственно проявление пикового

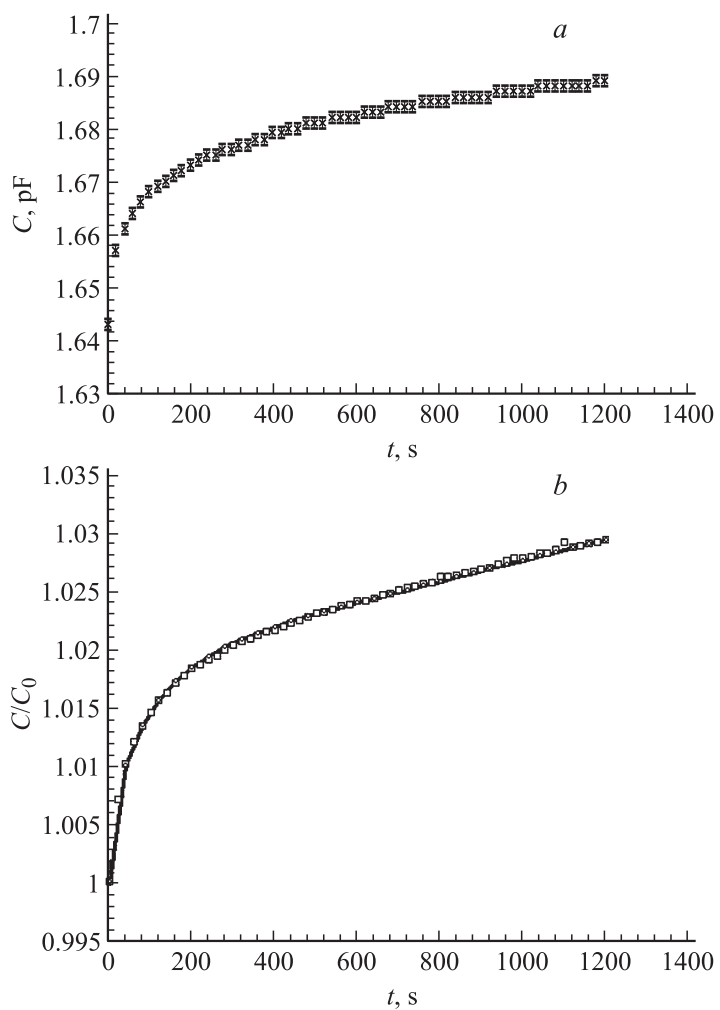


Рис. 3. Зависимость емкости от времени после формирования контакта для полимерного нанокомпозита — 10 mass.% CoO–ПЭВД (a) и 20 mass.% CoO–ПЭВД (b). Указан доверительный интервал значений емкости. Точками показаны экспериментальные, линией — теоретические значения.

значения, которое должно соответствовать времени пересечения инжектированными носителями межэлектродного промежутка. Данный факт наблюдался многими исследователями (см., например, [7]), после чего был сделан вывод о том, что плавный спад инжекционного тока (медленный рост емкости) вызван присутствием в материале глубоких ловушек для носителей зарядов. Отдельно необходимо указать на то, что отсутствие пика может также являться следствием крайне значительной концентрации ловушек, превышающей концентрацию инжектированного заряда. Последнее может приводить к тому, что носители, проникшие в материал, просто будут захватываться в межэлектродном промежутке.

Проведенный анализ полученных кривых показал, что они могут быть аппроксимированы зависимостями вида

$$f = B - A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right), \quad (2)$$

Где B и A_i — константы, τ_i — времена релаксации.

На рис. 3 приведены временные зависимости емкости образца для композита ПЭВД–CoO с 10 и 20 mass.% наночастиц; точками показаны экспериментальные данные, линией — теоретическая кривая. Средняя точность аппроксимации составила 0.01%; $\tau_1 = 20$ s, $\tau_2 = 300$ s, $\tau_3 = 510\,000$ s (приблизительно 142 h).

Можно предположить существование трех инжекционных процессов на границе контакт–наноккомпозит: первый, наиболее быстрый, ответственный за насыщение носителями заряда тонкого приповерхностного слоя (толщиной менее $1\ \mu\text{m}$); второй, соответствующий насыщению носителями приповерхностной области в целом ($4\ \mu\text{m}$); третий, соответствующий заполнению ловушек в объеме образца. Предположительная длительность процессов может являться оправданной величиной в случае, если речь идет о выходе полученной зависимости на квазистационарный участок и достижении увеличения емкости в полтора раза.

Чистому материалу матрицы также присуще проявление сходных инжекционных процессов [9]. Поэтому можно предположить, что возникновение дефектов структуры полимера, связанных со стабилизацией наночастиц в матрице, не оказывает значительного влияния на протекание процессов захвата диффундировавшего в объем со стороны контактов заряда в тонком приповерхностном слое. Подобный результат можно интерпретировать как следствие того, что в объеме полимера

присутствует количество дефектов, превышающее число проникающих в него носителей. Также это является следствием стабилизации наночастиц в аморфной части полиэтиленовой матрицы, во многом обладающей хаотической структурой и насыщенной ловушками. Следует полагать, что различие процессов захвата проявится более очевидно при сравнении результатов, полученных для образцов полимерного нанокompозита на основе полиэтилена и монокристаллического полиэтилена.

Таким образом, в работе показано, что, наблюдавшийся в ходе проводившихся исследований температурный гистерезис диэлектрических свойств [1,8] не определяется исключительно носителями, проникшими в образец в ходе диффузионных процессов на границе контакт–композит. Кроме того, оценены времена, необходимые для установления равновесных концентраций носителей в приконтактных областях после формирования контакта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-08-00351).

Список литературы

- [1] Ушаков Н.М., Кособудский И.Д., Ульзутуев А.Н. и др. // Радиотехника. 2005. № 10. С. 105–109
- [2] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. // Природа. 2006. № 1. С. 11–19.
- [3] Ушаков Н.М., Ульзутуев А.Н., Кособудский И.Д. // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 12. С. 65–69.
- [4] Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2 т. / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. Т. 1. 456 с.
- [5] Вишняков Н.В., Вихров С.П., Мищустин В.Г., Авачев А.П., Уточкин И.Г., Попов А.А. // ФТП. 2005. Т. 39. В. 10. С. 1189–1194.
- [6] Новиков Г.Ф. Явления переноса, электропроводность в диэлектриках. / Учебн. пособие к курсу лекций. Воронеж–Черноголовка, 2000. 203 с.
- [7] Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. и др. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. 224 с.
- [8] Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 19. С. 73–78.
- [9] Луцейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 158 с.