

ПЕРКОЛЯЦИЯ ТОКА В ПОЛИМЕРО-ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СТРУКТУРЕ

В. И. Фистуль

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова,
117571, Москва, Россия

(Получена 26 июля 1993 г. Принята к печати 26 июля 1993 г.)

Изготовлены и исследованы образцы полимерно-полупроводниковых композиционных структур. Показано, что перколяция тока в них возникает при пороге протекания, значительно превышающем теоретическое значение. Предполагается, что это связано с образованием специфической пленки между частицами полупроводника в бесконечном кластере. Существование такой пленки косвенно подтверждается высоким сопротивлением композита, видом вольт-амперных характеристик, характеристиками спектров ЭПР и полного внутреннего отражения.

1. Введение

Время от времени у исследователей наблюдаются вспышки интереса к физическим свойствам полимеров, обещающим их применение в электронике. С этой целью неоднократно предпринимались попытки тем или иным способом модифицировать полимеры для придания им электрофизических, оптических, нелинейно-оптических, магнитных, магнитооптических и других свойств [1, 2], приближающих использование полимеров к традиционным «твердотельным» применениям. Не последнее место в таких попытках занимают работы по созданию различных композиционных материалов, представляющих полимерную матрицу с различного рода включениями углеродных и металлических частиц (см., например, [3]). Принцип создания таких композитов основан на использовании эффекта перколяции (протекания) тока по проводящим частицам, распределенным в полимерной матрице. Теория проводимости такого композита базируется на образовании бесконечного кластера из проводящих частиц [4].

Однако нам не известны подобные материалы с полупроводниковыми включениями. Наши собственные многочисленные эксперименты в течение ряда лет с углеродными полимерами и частицами кремния в качестве наполнителя не приводил к успеху. Исследование причин такого фиаско показало, что частицы полупроводника обволакиваются относительно толстой полимерной пленкой и оказываются полностью изолированными друг от друга, что и препятствует образованию проводящих кластеров.

Поэтому в данной работе предпринята попытка использовать кремниевый полимер в надежде на взаимодействие оборванных химических связей на поверхности кремниевой частицы с химическими связями атомов кремния или кислородных групп полимерных молекул.

2. Образцы для исследования

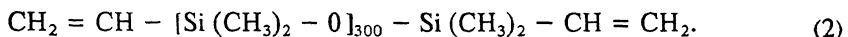
Наиболее благоприятным условием для реализации высказанной идеи должно служить выполнение соотношений

$$E_{12} > E_{11} \text{ и } E_{22} > E_{12}, \quad (1)$$

где E_{11} — энергия взаимодействия кинетических единиц полимерной макромолекулы друг с другом, E_{22} — энергия взаимодействия полупроводниковых частиц друг с другом, E_{12} — энергия взаимодействия частиц полимера с частицами полупроводника.

Из-за большого количества оборванных связей на частицах кремния, получаемых дроблением, энергия E_{22} , очевидно, всегда будет велика. Поэтому для реализации бесконечного кластера надо выполнить первое из неравенств (1): $E_{12} > E_{11}$. Можно предположить, что взаимодействие частиц полимера с частицами полупроводника имеет адсорбционный характер. Разумеется, что большую гарантию выполнения (1) дает химическая адсорбция, а она более вероятна за счет кислородосодержащих силоксановых групп, входящих в состав кремниевого полимера.

Приведенные соображения легли в основу выбора типа полимера, в качестве которого мы выбрали силоксановый каучук,



В качестве кремниевых частиц мы использовали легированный кремний марок КДБ и КЭС, а также нелегированный кремний различного удельного сопротивления.

Кремниевый порошок изготавливался путем дробления, растирания в агатовой ступе и просеивания через сетку с ячейкой 100 мкм. Из навесок полимера и кремниевого порошка приготавливались смеси с разным массовым содержанием наполнителя при сохранении общей массы смесей постоянной и равной 6 г. После 15—20 мин выдержки смесь разливалась между двумя стеклянными пластинами. Между ними и смесью сверху и снизу помещались обезжиренные листки Al-фольги, которые затем служили электрическими контактами к образцу. В таком виде образец затвердевал. Для улучшения и ускорения затвердения смеси был использован катализатор — сшивающий агент.

Конечной операцией была вырубка круглых образцов диаметром 15 мм и толщиной 0.8—2 мм.

3. Электропроводность и вольт-амперные характеристики образцов

График зависимостей удельного сопротивления двух композиций от доли полупроводниковых частиц показан на рис. 1. Видно, что в интервале от 0.6 до 0.7 мас. ч. кремния удельное сопротивление композиций значительно снижается, а дальнейшее увеличение содержания наполнителя до 0.8 мас. ч. приводит лишь к незначительному уменьшению удельного сопротивления. Таким образом, при содержании кремния более 0.7 мас. ч. можно говорить о существовании бесконечного кластера.

Теорема протекания [4] дает выражение для электропроводности композита σ в виде

$$\sigma = \sigma_s (x - x_c)^\mu, \quad (3)$$

где x — объемная доля частиц наполнителя в композите; x_c — порог протекания; σ_s — электропроводность частиц наполнителя; μ — критический индекс [4], имеющий значения 1.5—2.

Из теории [4] следует, что для смеси проводящих и непроводящих частиц сферической формы при статистическом распределении их в объеме протекание тока возникает при $x_c = 0.17$. Для сравнения наших результатов с этим числом необходимо перевести массовое содержание наполнителя в объемное. Но для

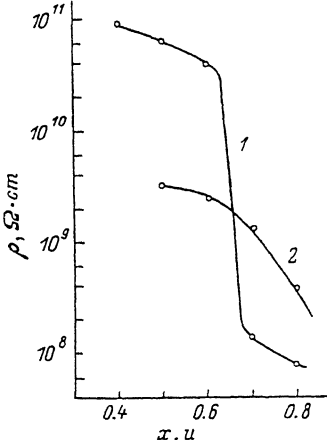


Рис. 1. Перколяционные кривые двух образцов композиции полимер—полупроводник. ρ , Ом·см: 1 — 40, 2 — $4.5 \cdot 10^3$.

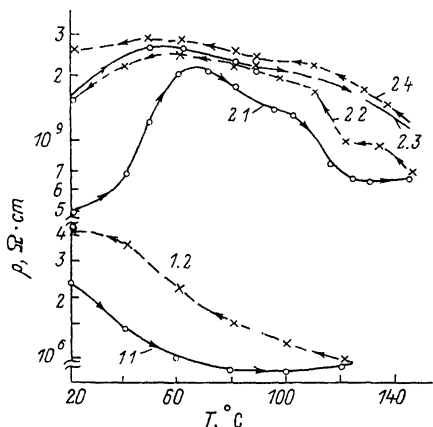


Рис. 2. Кривые «нагрев-охлаждение» образцов с 0.8 мас. ч. нелегированного кремния разного удельного сопротивления. ρ , Ом·см: 1.1, 1.2 — 1.5, 2.1—2.4 — 4.5. Первый нагрев — 1.1, 2.1; первое охлаждение — 1.2, 2.2; второй нагрев — 2.3; второе охлаждение — 2.4.

этого надо знать плотность порошка кремния, т. е. его насыпную плотность, что оказалось затруднительным определить при малых навесках порошка. Поэтому для грубой оценки мы приняли плотность порошкообразного кремния равной плотности монокристаллического. Результаты пересчета для $x_c = 0.6$ мас. ч. явилась величина $x_c = 0.38$ объемн. ч. кремния. Большое отличие этого значения от теоретического может быть объяснено тем, что значительное количество частиц кремния покрыто достаточно толстым изолирующим слоем полимера и они не участвуют в формировании токопроводящей структуры.

Обращает на себя внимание очень высокое сопротивление образцов, несмотря на не очень высокое сопротивление исходного монокристаллического кремния. Более того, использование высокоомного кремния (4.5 кОм·см) приводит к меньшему сопротивлению композиции по сравнению с образцами с низкоомным кремнием (40 Ом·см). Это свидетельствует о том, что величина σ в (3) не является удельной электропроводностью используемого полупроводника. Скорее, эта величина определяется контактным сопротивлением между частицами с пленкой.

На образование пленок вокруг кремниевых частиц указывает и исследование температурной зависимости $\rho(T)$ образцов. Некоторые типовые кривые $\rho(T)$ для образцов с низкоомным кремнием приведены на рис. 2—4. К сожалению, все кривые обнаруживают гистерезис, уменьшающийся по мере температурного циклирования образцов. И сам гистерезис, и его температурная «тренировка» могут быть объяснены формированием пленок в контактных областях полупроводниковых частиц.

Кроме того, данные (рис. 2—4) обнаруживают важную тенденцию — в зависимости от удельного сопротивления исходного кремния можно получить три вида кривых $\rho(T)$: растущую с увеличением температуры, падающую и практически независимую от температуры. Для объяснения этого факта обратимся к уравнению (3) и перепишем его применительно к композиции полимер—полупроводник с учетом изменения температуры

$$\sigma(T) = \sigma_s(T) \left[\frac{V_s}{V_s + V_p(T)} - x_c \right]^\mu, \quad (4)$$

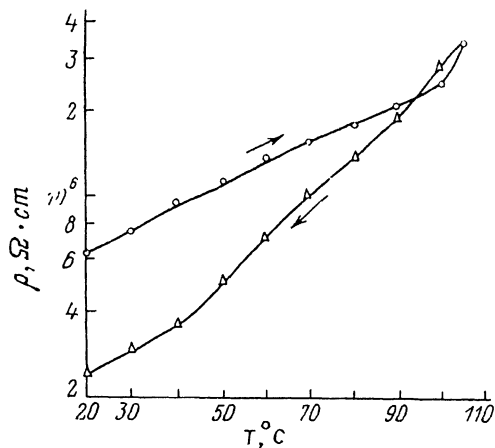


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления образца с $x = 0.7$ мас. ч. кремния, $\rho = 0.01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (первый цикл нагрев—охлаждение).

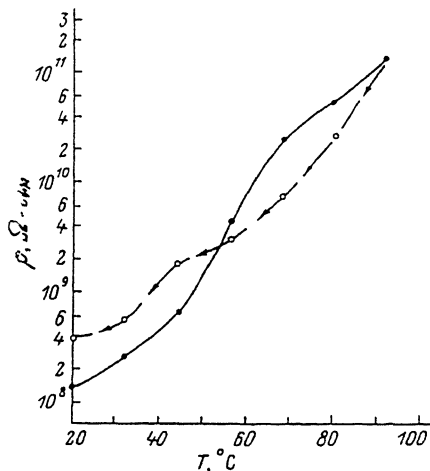


Рис. 4. Кривые нагрева и охлаждения образца, содержащего 0.7 мас. ч. кремния, $\rho = 40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

где V_s — объемная доля частиц наполнителя в композите; $V_p(T)$ — объемная доля полимера, которую мы считаем расширяющейся с увеличением температуры.

Величину V_s мы считаем не зависящей от температуры из-за малого интервала и относительно низкой рабочей температуры композита ($\leq 200^\circ\text{C}$). Зависимость $V_p(T)$ принимаем, как обычно, в виде

$$V_p(T) = V_{p0}(1 + \alpha T), \quad (5)$$

где α — коэффициент термического расширения.

Отвлекаясь от природы величины σ_s , примем ее в наиболее часто встречающемся виде экспоненциальной функции от температуры. После разложения ее в ряд получим

$$\sigma_s \approx \sigma_s(T_0) \left[1 + \frac{E_0}{T_0^2} \Delta T \right]. \quad (6)$$

Подстановка (5) с учетом (6) в (4) приводит к

$$\sigma(T) = C \left[1 + \left\{ \frac{E_0}{T_0^2} - \frac{\mu V_{p0} x_0^2 \alpha}{V_s [x(T_0) - x_c]} \right\} \Delta T \right]. \quad (7)$$

K — коэффициент при ΔT в (7). Видно, что при

$K > 0$, проводимость растет с температурой;

$K < 0$, проводимость падает с температурой;

$K = 0$, проводимость не зависит от температуры. (8)

Для легированного полупроводника E_0 мало и $K < 0$. Для нелегированного полупроводника E_0 гораздо больше и K может быть больше нуля. При некотором легировании можно получить $K = 0$. Эти же рассуждения, по-видимому, остаются в силе, если E_0 определяется не как энергия ионизации примесей в кремнии,

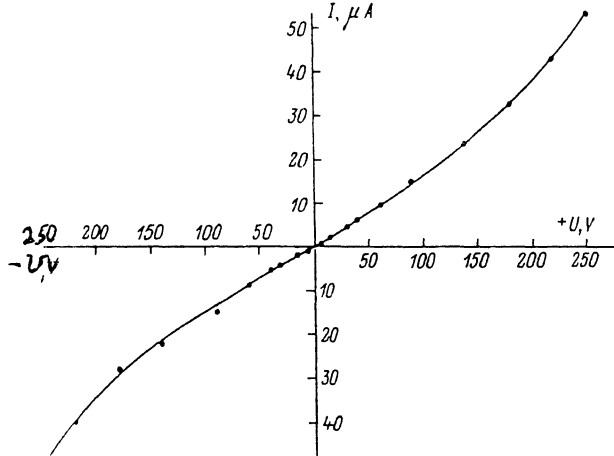


Рис. 5. Типичная ВАХ образца, содержащего 0.7 мас. ч. кремния, $\rho = 0.1-0.2$ Ом·см.

а как высота энергетического барьера для туннелирующих электронов, которых понижается с повышением степени легирования полупроводника.

Численная оценка E_0 при $T = 300$ К, $V_{p0}/V_s = 3$, $\mu = 2$ и $\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ дает $E_0 = 8 \cdot 10^{-3}$ эВ для случая $K = 0$.

Предположение о существовании некоторой пленки между частицами кремния, сквозь которую туннелируют электроны, подтверждается видом типичных вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов (рис. 5). Явно не омический характер ВАХ хорошо описывается экспоненциальной зависимостью $\ln(j/U) - C/U$, которая и была установлена ранее для эффекта туннелирования в металлонаполненных полимерных композитах [5].

4. Спектры ЭПР образцов

Существование прослойки между частицами в бесконечном кластере косвенно подтверждают спектры ЭПР (рис. 6). Кривая 4 на этом рисунке соответствует

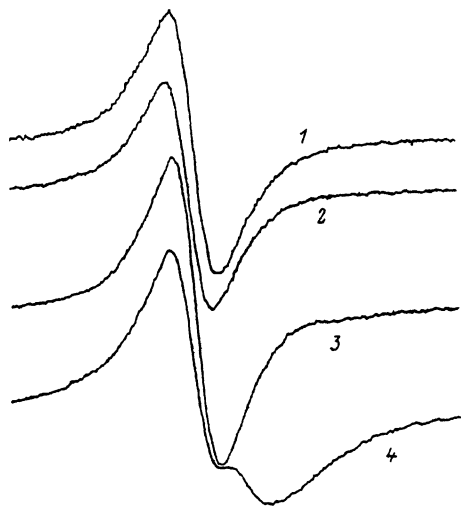


Рис. 6. Спектры ЭПР исходного порошка кремния (кривая 4) и трех образцов полимер—полупроводник с $x = 0.7$ мас. ч. ρ , Ом·см: 1 — 40, 2 — 10^5 , 3 — 0.1.

исходному порошку кремния. Спектр состоит из двух линий. Из рис. 6 видно, что спектр ЭПР того же порошка, помещенного в полимер, состоит только из одной линии. Чистый полимер без кремниевого наполнителя вообще не дает никаких сигналов ЭПР.

По нашему мнению, в результате механического измельчения в частицах кремния возникают два типа центров ЭПР: поверхностные центры из-за сильнейшего разупорядочения кристаллической решетки (они близки к тем, что наблюдаются в аморфном кремнии) и объемные центры, являющиеся следствием механических напряжений, возможно, осложненных большим количеством дислокаций, созданных механической обработкой. Эти объемные центры остаются в частицах кремния и после их помещения в полимер. Поверхностные же центры претерпевают превращения из-за взаимодействия с молекулами полимера и исчезают из спектра ЭПР.

5. Спектры полного внутреннего отражения

Следует отметить непрозрачность образцов в области длин волн менее 2 мкм. Поэтому мы исследовали спектры полного внутреннего отражения.

Спектр исходного полимера состоит из группы полос валентных колебаний молекул и из полосы «деформационных» колебаний, отражающих структуру молекул полимера, точнее углы валентных химических связей. Сравнение спектров чистого полимера и полимера с кремнием показывает, на первый взгляд, неизменность полос валентных колебаний и более существенное изменение деформационных колебаний. Поэтому можно утверждать, что частицы кристаллического кремния участвуют в химической связи в структуре исследованного композита. Более подробное изучение ее природы предстоит выполнить в будущем.

6. Выводы

1. Показано существование специфической прослойки на поверхности частиц кремния, составляющих бесконечный кластер в полимеро-полупроводниковом композите.
2. Межчастичная прослойка определяет ряд свойств композита и в первую очередь — ВАХ образцов за счет туннелирования электронов сквозь нее.
3. Существование межчастичных прослоек объясняет превышение наблюдаемого на опыте порога протекания над теоретическим значением тем, что только кластеры с тонкими прослойками участвуют в протекании тока.
4. Повышение электропроводности при сохранении хороших деформационных свойств, присущих каучукоподобной матрице, открывает перспективу различных практических применений полимеро-полупроводникового композита.

Автор благодарен В. М. Копылову за помощь в выборе полимера, М. Н. Волкову и студентам МИТХТ Е. В. Шевлюк и К. В. Жуковой за помощь в изготовлении образцов, а также Ю. А. Бобровникову и Г. А. Юрьеву, участвовавшим в исследованиях на отдельных этапах работы. Автор с большой благодарностью отмечает поддержку этой работы Фондом интеллектуального сотрудничества и благодарит его руководителей В. В. Леманова, А. Я. Вуля и С. В. Козырева за систематическое и плодотворное обсуждение различных аспектов исследования.

Хочу выразить искреннюю признательность Редколлегии журнала ФТП за публикацию этой статьи в выпуске, посвященном памяти Д. Н. Наследова, много значившего для меня на протяжении всей моей научной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Технические полимерные композиционные материалы. М. (1990).
- [2] D. S. Chemla, J. Zyss. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. N. Y. (1987)
- [3] В. Е. Гуль, Л. З Шенфиль. Электропроводящие полимерные композиции. М. (1984).
- [4] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М (1979).
- [5] Б. И. Сажин. Электропроводность полимеров. М.—Л. (1965).

Редактор Т. А. Полянская
