

РОЛЬ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В ФОРМИРОВАНИИ ВАРИСТОРНОГО ЭФФЕКТА КОМПОЗИТА ПОЛИМЕР-ПОЛУПРОВОДНИК

**М.К. КЕРИМОВ, М.А. КУРБАНОВ*, А.А. ГАРИБОВ, С.Н. МУСАЕВА*,
И.А. ФАРАДЖЗАДЕ**

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана

AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида 31а

**Институт Физики НАН Азербайджана*

AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида 33

Рассмотрен варисторный эффект в композитах на основе полярного (поливинилиденфторид), неполярных (полипропилен, полиэтилен) полимеров и простых полупроводников Si, Ge. Установлено, что полимерная матрица существенно влияет на варисторные свойства композитов. В частности, чувствительность композитов из сегнетоэлектрического поливинилиденфторида к электрическому напряжению меньше, чем у варисторов на основе полиолефинов. Предложена модель, на основе которой объясняется механизм формирования варисторного эффекта в композите полимер-полупроводник.

Нелинейные композиционные резисторы представляют широкий класс приборов, принцип действия которых основан на свойствах активных композитных материалов изменять свое сопротивление под действием различных внешних факторов: температуры, механического и электрического напряжений и электромагнитного излучения.

К наиболее распространенным нелинейным композитным резисторам относятся варисторы, которые нашли широкое применение в электронной и радиоэлектронной аппаратуре, автоматике и электротехнике [1,2]. Созданы различные полупроводниковые и композиционные варисторы, расширились разработки аппаратуры с использованием различных активных диэлектриков, проявляющих варисторное свойство, т.е. уменьшать свое сопротивление с увеличением приложенных электрических напряжений [1].

Использование композитных варисторов полимер-полупроводник позволяет просто и экономично решать многие проблемы создания функциональных блоков и схем управления с невысокой перегрузочной способностью по напряжению.

Ранее нами было показано, что способность композитного варистора изменять свое сопротивление зависит от величины потенциального барьера на границе раздела фаз и степени изменения его под действием приложенного напряжения [3,4]. Естественно полагать, что величина граничного потенциального барьера в композитах определяется свойствами фаз: полимера и полупроводника.

Целью настоящей работы является определение влияния электрофизических свойств полимерной фазы на варисторные свойства композитов полимер-полупроводник.

В качестве компонентов варисторного композита выбраны термопластические неполярные полимеры полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полипропилен (ПП), полярный полимер поливинилиденфторид (ПВДФ) и полупроводники кремний (Si), германий (Ge). Композиты получены из гомогенной смеси порошков полимера и полупроводника методом горячего прессования [3,4]. Электроды на поверхность элементов нанесены методом горячего прессования или вакуумным напылением. Электрическое сопротивление измеряли посредством тераомметра Е6-13А по методике, описанной в [4]. Вольт-амперные характеристики варисторных композитов снимались на характериографе типа TR-4805.

Образцы имели толщину 200мкм, диаметр электродов 30мм, размеры полупроводниковых частиц были 50÷100мкм. Напряжение на варисторах варьировалось в интервале от 1 до 30В. Содержание полупроводниковой фазы (С) в композите варьировалось в пределе от 0 до 50% масс.

На Рис.1(а и б) показаны зависимости удельного сопротивления ($lg\rho$) композитов ПЭВП+Si и ПП+Si от напряжении (U) при различных содержаниях полупроводниковой фазы Si. Эти зависимости состоят из двух участков: при малых напряжениях $lg\rho$ изменяется резко, а затем, когда U становится больше некоторого значения, влияние напряжения на удельное сопротивление композитов незначительно. Также видно, что в диапазоне напряжения от 1 до 30 В удельное сопротивление композитов нелинейно уменьшается приблизительно на 2 порядка. Причем степень уменьшения $lg\rho$ от U существенно зависит от содержания полупроводниковой фазы. Высокая чувствительность и широкая линейная область зависимости $lg\rho$ от U также определяются содержанием Si в композите.

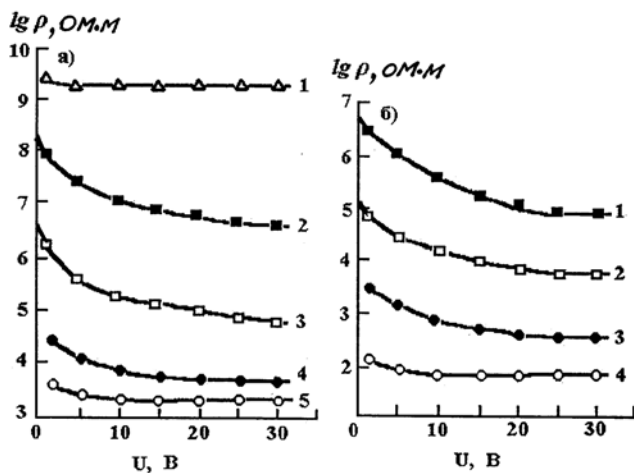


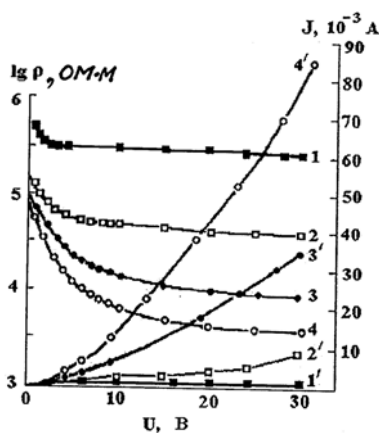
Рис. 1

Зависимости удельного сопротивления ($lg\rho$) композитов ПЭВП+Si (а) и ПП+Si (б) от напряжения (U) при различных содержаниях Si.

а) 1 - C=7% масс, 2 - C=17% масс, 3 - C=23% масс, 4 - C=40% масс, 5- C=50% масс;

б) 1- C=17% масс, 2 - C=23% масс, 3 - C=33% масс, 4- C=50% масс.

Это является важным фактором при создании варисторов различных назначений. Сравнение чувствительности удельного сопротивления к напряжению U композитов на основе неполярных полимеров ПЭВП и ПП показывает, что при одинаковом содержании и одинаковой дисперсности Si они практически равны, причем с увеличением содержания полупроводниковой фазы чувствительность уменьшается. Так, при содержании кремния в композите, равном C=17% масс, логарифм относительного изменения сопротивления при вариации U от 1 до 30В равен 1,68, а при C=50 % масс. - 0,58.



На Рис.2 показаны вольт-амперные характеристики и зависимости сопротивления от напряжения для композита из фторуглеродистого полярного ПВДФ и Si.

Рис. 2.

Вольт-амперные характеристики (I - U) и зависимости удельного сопротивления ($1 - 4$) от напряжения для композита ПВДФ+Si: 1- C=7% масс, 2- C=17% масс; 3 - C=33% масс; 4 - C=50% масс.

Видно, что вольт-амперные характеристики композита ПВДФ+Si нелинейны, и сопротивление его уменьшается с увеличением напряжения. Чувствительность

композита ПВДФ+Si в отличие от чувствительности композитов на основе полиолефинов (ПП+Si и ПЭВП+Si) увеличивается с ростом содержания полупроводниковой фазы (Si). Так, при $C=17\%$ масс Si логарифм относительного изменения сопротивления при вариации U от 1 до 30В равен 0,3, а при $C=50\%$ масс Si - 1,3. Эти результаты показывают, что варисторные свойства полимерных композитов зависят от электрофизических характеристик, в частности, от полярности полимерной фазы.

На Рис.3 приведены зависимости чувствительности варисторов на основе ПЭВП, ПП, ПВДФ и Si, Ge от содержания полупроводниковых фаз. Чувствительность (B) варисторов определялась как

$$B = \lg \frac{\rho_1}{\rho},$$

где ρ_1 и ρ - удельные сопротивления композита при напряжениях 1В и 30В, соответственно. Видно, что чувствительность композита на основе полярного фторуглеродистого полимера растет с увеличением содержания полупроводниковой фазы от 10 до 30% масс, а затем стремится к насыщению. У композитов на основе полиолефинов чувствительность практически линейно уменьшается с увеличением содержания Si и Ge. Такое различие в чувствительностях указанных композитов можно объяснить отличием межфазных явлений на границе раздела полимер-полупроводник при использовании в качестве

полимерной фазы полярных и неполярных полимеров с различными диэлектрическими проницаемостями.

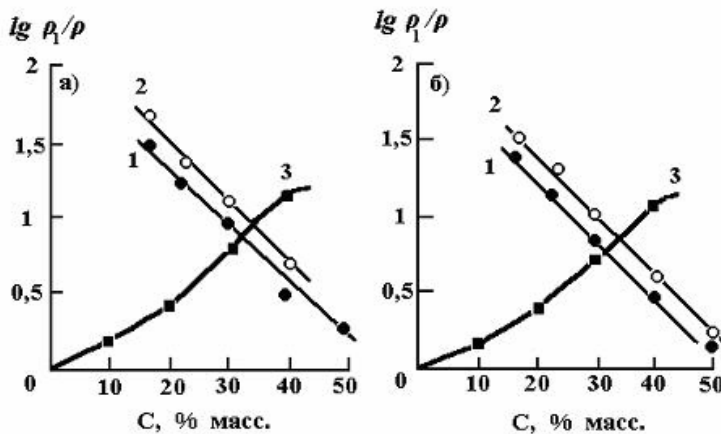


Рис.3.

Зависимости чувствительности композитов на основе ПП (1), ПЭВП (2) и ПВДФ (3) от содержания наполнителя: а) с кремнием (Si); б) с германием (Ge).

С микроскопической точки зрения наиболее важной характеристикой границы раздела полимер-полупроводник является их энергетическая зонная диаграмма. Такая диаграмма, построенная на основе модели Шокли-Андерсона [5,6] для двух компонентной системы полимер – полупроводник, показана на Рис.4. Каждая из фаз (полимер, полупроводник) характеризуется тремя энергетическими уровнями: краем зоны проводимости E_c , потолком валентной зоны E_v и уровнем Ферми E_F . Расстоянием этих уровней от уровня вакуума определяют соответственно электронное сродство χ , энергию ионизации E_i и работу выхода ϕ . Поскольку ширина запрещенной зоны с двух сторон контакта обычно разная, должны иметь место разрывы $\Delta E_c = E_c^n - E_c^{mn}$ ($\Delta E_v = E_v^n - E_v^{mn}$) краев зон E_c (E_v). Эти разрывы обусловлены различием зонных структур полимера и полупроводника. После установления контакта между полимером и полупроводником происходит выравнивание уровней Ферми E_F вследствие перемещения электронов из полупроводника в полимер. Образование слоев

пространственных зарядов вблизи границы раздела сопровождается изгибом зон и является начальной стадией формирования барьера Шоттки. Термодинамическое равновесие внутри перехода достигается путем выравнивания уровней Ферми E_F . При указанном на Рис. 4 соотношении работ выхода электроны в случае контакта полимер-полупроводник переходят через границу раздела из полупроводника в полимер, в результате чего у поверхности полимерной фазы появляется избыточный заряд, распределенный в контактной области в зависимости от плотности и пространственного распределения центров локализации электронов.

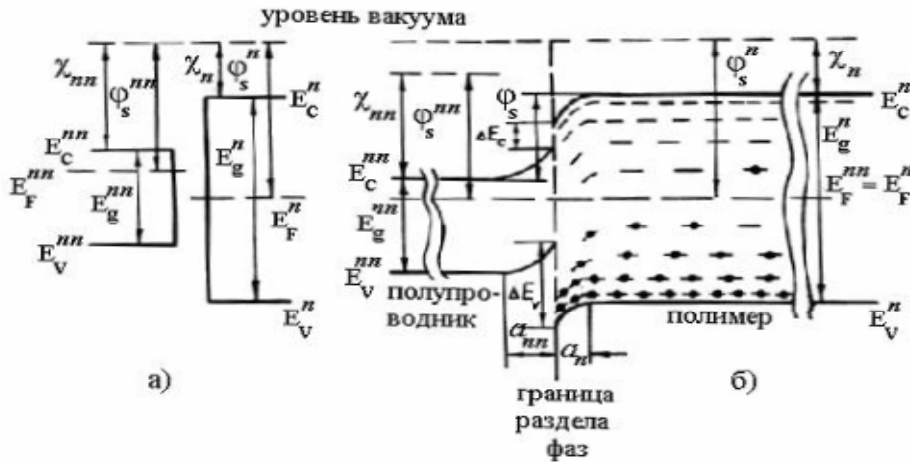


Рис. 4.

Энергетическая диаграмма границы полимер-полупроводник до и после контактирования фаз.

Этот отрицательный заряд уравнивается положительным зарядом в полупроводниковой частице, распределенным также в зависимости от плотности и пространственного распределения центров передачи электронов в полупроводнике. Поскольку состояния поверхности раздела заполнены электронами, по обе стороны границы образуется обедненный слой, что приводит к возникновению электростатического потенциального барьера ϕ_s , практически в форме острого клина. Высота барьера ϕ_s зависит от диэлектрической проницаемости ϵ_{nc} переходного слоя, его физико-химической структуры, сформированной в результате межфазного взаимодействия полимер-полупроводник. Можно допустить, что на границе, преимущественно в полимерной фазе, имеются акцепторные уровни с поверхностной плотностью n_s при плотности доноров в полупроводниковой фазе n_d . В результате чего образуется глубокий центр захвата N_s (Рис. 5), и формируется обедненный слой с эффективной шириной

$$b = \frac{N}{n_d} \left\{ \exp \left[\frac{(\phi_s - E_s - E_F)}{kT} \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (1)$$

где N - число электронов на единицу площади, которые захватываются акцепторами полимерной фазы из контактного слоя полупроводника, E_s - энергия активации поверхностного состояния при максимальном заполнении граничных центров захвата $N=N_s$.

Высота барьера на границе раздела фаз определяется формулой

$$\phi_s = \frac{e^2 n_d b^2}{2 \epsilon_{nc} \epsilon_0}. \quad (2)$$

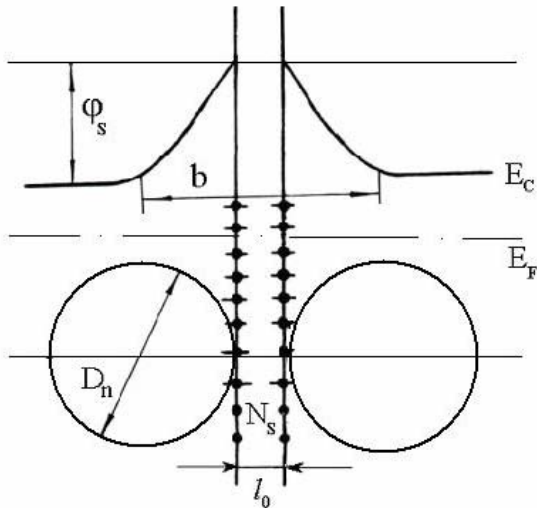


Рис.5.

Форма потенциального барьера между сферическими полупроводниковыми частицами, диспергированными в полимере (l_0 - толщина граничного слоя, D_n - диаметр полупроводниковой частицы, b - ширина барьера между частицами).

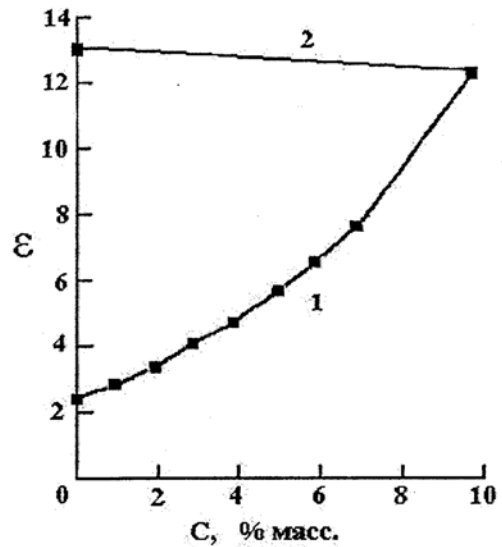


Рис.6.

Зависимость диэлектрической проницаемости композитов от содержания полупроводниковой фазы: 1- ПЭВП+ Si, 2 - ПВДФ+ Si.

Принимая во внимание Рис. 4, Рис. 5 и формулу (1), можно сделать вывод, что φ_s является потенциальным барьером, т.е. потенциалом, разделяющим две полупроводниковые частицы, и поэтому для того, чтобы через границу раздела фаз протекал ток, электроны должны преодолевать указанный барьер за счет теплового движения. Среднее удельное сопротивление растет за счет этих барьеров примерно пропорционально $\exp(\varphi/kT)$. Как следует из уравнения (2), высота барьера пропорциональна ширине обедненного слоя (b). С увеличением содержания полупроводниковой фазы в композите величина барьера должна уменьшаться из-за постепенного перехода полимерной фазы на приповерхностный слой. Кроме того, высота барьера обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости композита ε_k . Диэлектрическая проницаемость композиционного материала, согласно теории Вангера, определяется по формуле

$$\varepsilon_k = \frac{\varepsilon_1 [2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\Phi(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)]}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \Phi(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (3)$$

где ε_1 и ε_2 - диэлектрические проницаемости полимерной и полупроводниковой фаз, соответственно, Φ - объемное содержание полупроводника. Диэлектрическая проницаемость кремния равна 12, ПВДФ - 13 и ПЭВП - 2,4. Диэлектрическая проницаемость кремния близка к ε ПВДФ и значительно выше, чем у ПЭВП. Поэтому с увеличением содержания кремния в композите ПВДФ+Si диэлектрическая проницаемость композита практически не меняется, а у композита ПЭ+Si нелинейно возрастает (Рис.6), следовательно, высота барьера композита ПВДФ+Si с изменением содержания Si определяется только шириной обедненного слоя, а у композита ПЭ+Si также и диэлектрической проницаемостью. Следует отметить, что при содержании кремния меньше 50% ε_k композита ПВДФ+Si более

чем в два раза превышает ε_k композита ПЭ+Si. Поэтому высота барьера в случае композита ПВДФ+Si будет меньше, чем у композита ПЭ+Si. Так как туннельное сопротивление (R_T) является экспоненциальной функцией высоты барьера (φ), то сопротивление композита ПВДФ+Si должно быть меньше, чем у композита ПЭВП+Si при одинаковом содержании Si. Вследствие экспоненциальной зависимости R_T от φ , чем выше высота барьера, тем большее влияние оказывает напряжение на R, при одинаковом изменении φ от U . Поэтому в случае варисторов из композитов ПЭВП+Si и ПП+Si чувствительность растет с уменьшением объемного содержания Si до некоторого значения. При дальнейшем уменьшении содержания Si чувствительность варисторов из этих композитов уменьшается из-за изменения механизма проводимости.

Наблюдаемую зависимость чувствительности варисторов из композита ПВДФ+Si от содержания Si можно объяснить следующим образом. Во-первых, отметим, что чувствительность варисторов ПВДФ+Si в целом меньше, чем варисторов из ПЭВП+Si и ПП+Si из-за относительно меньшей высоты барьера. Во-вторых, в чувствительность варисторов ПВДФ+Si будут вносить вклад как изменение ширины обедненного слоя (d), так и увеличение ε_k с напряжением, так как ПВДФ является сегнетоэлектриком [7]. Можно предположить, что с увеличением содержания Si в матрице вклад ε_k в изменение высоты барьера преобладает над вкладом d . Действительно, с увеличением содержания Si уменьшается толщина полимерных прослоек между частицами, и это приводит к увеличению напряженности локального поля на этих прослойках при данном напряжении, что сопровождается ростом ε_k . Поэтому степень изменения диэлектрической проницаемости композита от напряжения с ростом содержания полупроводниковой фазы увеличивается и, следовательно, растет чувствительность варисторов из ПВДФ+Si.

Таким образом, можно сделать вывод, что структура (полярность и неполярность) и электрофизические свойства (диэлектрическая проницаемость, сегнетоэлектричество) полимерной фазы существенно влияют на варисторные свойства композитов из-за непосредственной зависимости от них высоты и ширины потенциального барьера на границе полимер-полупроводник.

1. Э.Д.Мэклин, *Терморезисторы*, М.: Радио и связь, (1983) 206.
2. В.Б.Квасков, *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью*, М.: Энергоатомиздат, (1988) 126.
3. М.Г.Шахтагинский, А.И.Мамедов, М.А.Курбанов, А.А.Гарагашов, *Изв.АН Азерб.ССР*, №4 (1987) 69.
4. А.И.Мамедов, М.Г.Шахтагинский, М.А.Курбанов, А.А.Гарагашов, *Пьезоре-зистивные, варисторные и позисторные свойства в системах полимер-полупроводник и полимер-пьезокерамика*, *Препринт №2 Института Физики АН, Баку*, (1987) 109.
5. А.Милнс, А.Фойхт, *Гетеропереходы и переходы метал-полупроводник*. М.: Мир, (1975) 432.
6. Э.Х. Родерик, *Контакты метал-полупроводник*, М.: Радио и связь, (1982) 208.
7. Г.А. Лушейкин, *Полимерные электреты*, М.: Химия, (1984) 145.

**POLİMER-YARIMKEÇİRİCİ KOMPOZİTDƏ VARİSTOR EFEKTİNİN FORMALAŞMASINDA
POLİMER MATRİSANIN ROLU**

M.K.KƏRİMOV, M.Ə.QURBANOV, A.Ə.QƏRİBOV, S.N.MUSAYEVA, İ.A.FƏRƏCZADƏ

Polyar (polivinilidenftorid), qeyri-polyar (polipropilen, polietilen) polimerlər və silisium, germanium kimi yarımkeçiricilər əsasında kompozitlərdə varistor effektinə baxılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, polimer matrisa kompozitlərin varistor xassələrinə xeyli təsir edir. Xüsusi halda seqnetoelektrik polivinilidenftorid əsasında kompozitlərin elektrik gərginliyinə həssaslığı poliolefinlər əsasında varistorlar ilə müqayisədə azdır. Polimer-yarımkeçirici kompozitdə varistor effektinin formalaşması mexanizmini izah etmək üçün model təklif edilmişdir.

**ROLE OF POLYMER MATRIX IN FORMATION OF THE VARISTOR EFFECT IN
POLYMER-SEMICONDUCTOR COMPOSITE**

M.K.KERIMOV, M.A.KURBANOV, A.A.GARIBOV, S.N.MUSAEVA, I.A.FARAJZADE

The varistor effect in the composites on the basis of polar (polyvinylidene fluoride), non-polar (polypropylene, polyethylene) polymers and semiconductors Si, Ge was considered. It was established, that polymer matrix essentially influenced on varistor properties of composites. In particular, the composites from ferroelectric polyvinylidene fluoride have less sensitivity to electric voltage in comparison with varistors on the basis of polyolefins. The model on the basis of which the mechanism of formation of the varistor effect in the polymer-semiconductor composite could be explained was proposed.

Редактор: М.Алиев