

Электрические свойства тонкопленочных композитов на основе неполярного полиэтилена и твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x (x = 0,1)$

Ш. М. Гасанли, У. Ф. Самедова, А. Я. Иманова

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика,
e-mail: neytrino7@gmail.com; hasanli_sh@rambler.ru

Приведены результаты исследований вольт-амперной характеристики (ВАХ) композитных резисторов (варисторов) на основе неполярного полиэтилена и твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x (x = 0,1)$. Показано, что область более резкого роста тока в ВАХ описывается в рамках термополевого эффекта Пуля-Френкеля. Установлено, что с ростом процентного содержания наполнителя концентрация ионизованных центров N_i увеличивается $((1,1-3) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3})$, длина свободного пробега носителей заряда уменьшается $((5,6-2,2) \cdot 10^{-8} \text{ м})$, высота потенциальных ям уменьшается.

Ключевые слова: твердые растворы, композиты, ВАХ, потенциальная яма, эффект Пуля-Френкеля, проводимость.

УДК 549.2

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-технологических особенностей формирования биполярной проводимости в композитах и определение взаимосвязи между характеристиками композитного нелинейного резистора (варистора) с параметрами полимерной матрицы и наполнителя (диспергатора) являются актуальными задачами для разработки композитных варисторов нового поколения для микро- и наноэлектроники, электроэнергетики. Отметим, что разработка и создание различных полупроводниковых и композиционных варисторов позволяют расширить разработки аппаратуры и устройства с использованием различных активных диэлектриков, проявляющих варисторное свойство, то есть способность уменьшать свое сопротивление с увеличением приложенных электрических напряжений. В связи с этим особый интерес представляют полимерные композитные материалы типа полимер-металлоксидные, полимер-полупроводниковые, полимер с металлосодержащими наполнителями и т.д. [1–10].

В настоящее время особое внимание уделяется многокомпонентным полупроводниковым соединениям, которые обладают большим разнообразием электрофизических и оптических свойств по сравнению с элементарными и бинарными полупроводниками. Среди них особое место занимают полупроводники со структурой халькопирита (CuInSe_2) [11]. Введение атомов переходных элементов с незаполненными d -оболочками в тройные полупроводниковые соединения типа I-III-VI₂ приводит к получению новых материалов, сочетающих в себе как полу-

проводниковые, так и магнитные свойства. Возможность вариации их химического состава, условий синтеза, легирования позволяет управляемым образом получать материалы с широким спектром таких физических характеристик, как ширина запрещенной зоны, энергетическое положение полос излучения, тип проводимости и удельная электропроводность.

Настоящая работа посвящена изучению влияния объемного содержания наполнителя на вольт-амперные характеристики (ВАХ), электропроводность и на форму потенциальной ямы композитных нелинейных резисторов (варисторов) на основе неполярного полимера (ПЭ) и твердого раствора (ТВ) $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x (x = 0,1)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве компонентов композита использовались неполярный полиэтилен и твердый раствор $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x (x = 0,1)$. Твердый раствор синтезировался из особо чистых элементов (индий марки Ин-000, селен ОСЧ 17-3, медь и марганец электролитические) в эвакуированных (0,1 Па) кварцевых ампулах при температуре 1100°C. Для приведения сплава в состояние, максимально близкое к равновесному, он подвергался отжигу при 600°C в течение 500 ч.

Композиты были получены из гомогенной смеси порошков путем горячего прессования. Содержание компонентов композита варьировалось в следующих соотношениях: 20% ТВ +80% ПЭ, 25% ТВ +75% ПЭ, 30% ТВ +70% ПЭ, 40%

ТВ +60% ПЭ. Способ получения материала предлагаемого состава для изготовления пленочных композитных варисторов состоит в следующем: компоненты шихты, состоящей из ТВ на основе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$) и ПЭ, в необходимом количестве взвешивают и измельчают до размеров частиц 60 мкм и менее в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Затем полученную смесь помещают в пресс-форму и подвергают горячему прессованию: а) вначале смешанную шихту под давлением $P = 1$ МПа подогревают до температуры плавления (160°C) в течение 3 минут; б) затем давление в прессе поднимают до $P = 15$ МПа, расплавленную шихту в течение 3 минут выдерживают при этом давлении; в) полученный пленочный композитный варистор охлаждают путем закалки в воде. При таком способе охлаждения пленки получаются более эластичными.

Толщина образцов составляла 140 мкм. Измерительные электроды диаметром 6 мм изготавливались нанесением на образцы серебряной пасты.

Выбор полиэтилена в качестве связующего объясняется хорошей изученностью электрофизических свойств данного материала, а наполнителя $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$) – с тем, что структурные позиции индия в халькопирите могут легко замещаться ионами железа, благодаря чему вероятность образования твердых растворов в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$) большая. Из анализа диаграммы состояния установлено [12], что растворимость FeSe в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ равна $\sim 17\%$, из дифрактограммы (рис. 1) видна однофазность твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$). Из рисунка видно, что кристаллическая структура соединения относится к упорядоченной структуре халькопирита, что следует из наличия типичных рефлексов типа (112), (220/204), (116/312), (316/332).

При комнатной температуре на всех образцах были исследованы вольт-амперные характеристики. Экспериментальные результаты приведены на рис. 2.

В результате исследований обнаружено влияние содержания компонентов композита на вольт-амперные характеристики исследованных образцов. Так, например: 1) на образцах с содержанием 20% ТВ +80% ПЭ, 25% ТВ +75% ПЭ, 30% ТВ +70% ПЭ (рис. 1) ВАХ, за исключением композита 20% ТВ +80% ПЭ, носит сильно нелинейный характер, а именно наблюдается резкое возрастание (на 2–3 порядка) величины электрического тока с ростом приложенного напряжения.

Перед тем как объяснить механизм проводимости в исследованных композитах, отметим, что, согласно многочисленным работам [1–2, 6, 9], основная причина наблюдаемой нелинейности ВАХ в гетерогенных системах состоит в образовании потенциального барьера между частицами наполнителя и полимерной матрицы. Дело в том, что после синтеза композита характерным являются отсутствие непосредственного контакта частиц полупроводника (наполнителя) между собой и возникновение контактов типа полупроводник-полимер. Так как полимерная матрица и полупроводниковый наполнитель отличаются по своим электрическим свойствам (проводимость, диэлектрическая проницаемость, ширина запрещенной зоны), на границе раздела полимер-наполнитель возникает барьер. Происходит это следующим образом. Из-за того, что ширина запрещенной зоны полупроводника ($E_g = 0,95\text{--}1,0$ эВ) и полимера ($E_g > 3$ эВ) разная, после их контактирования из-за перемещения электронов из полупроводника в полимер происходит выравнивание уровней Ферми E_F . В свою очередь образование пространственных зарядов вблизи границы раздела приводит к изгибу зон и служит начальной стадией формирования электростатического потенциального барьера. При этом в области полимерного материала появляется избыточный заряд, распределенный в контактной области в зависимости от плотности и пространственного распределения центров локализации (захвата N_s ловушки) электронов. Таким образом, для того чтобы через границу раздела протекал электрический ток, электрон (дырка) должен преодолевать электростатический потенциальный барьер. Согласно работам [1–2, 6, 13–17], одним из путей выхода электрона (дырки) из потенциальной ямы является термополевая ионизация. В свою очередь высота потенциального барьера на границе раздела определяется формулой

$$\varphi = \frac{e^2 N_s b^2}{2\epsilon_{kom} \epsilon_0}, \quad (1)$$

где e – заряд электрона; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; ϵ_{kom} – диэлектрическая проницаемость композита; b – ширина обедненного слоя; N_s – число глубоких состояний на границе, которые создают обедненный слой.

Как видно из формулы, высота барьера пропорциональна ширине обедненного слоя, и, следовательно, с увеличением содержания наполнителя в композиции она должна уменьшаться. Кроме того, высота барьера обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости композита. С увеличением содержания полупроводниковой фазы высота потенциального барьера

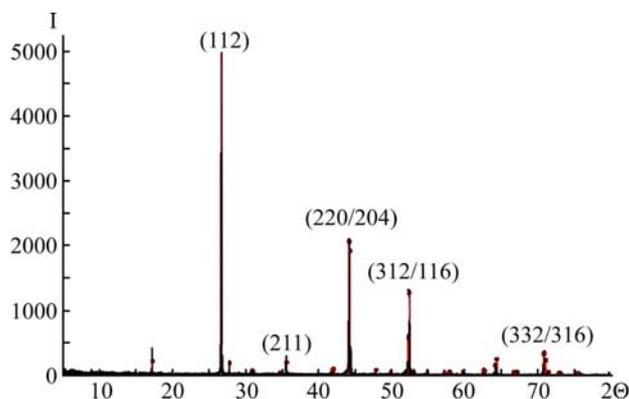


Рис. 1. Дифрактограмма $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x (x = 0,1)$.

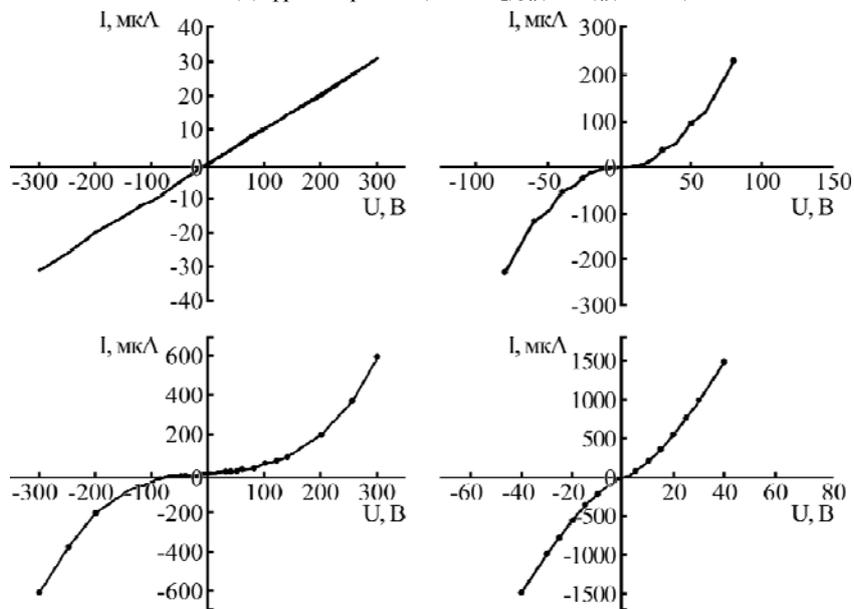


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики композитов:

1 – 20% ТВ + 60% PE; 2 – 25% ТВ + 70% PE; 3 – 30% ТВ + 75% PE; 4 – 40% ТВ + 80% PE (ТВ-10mol%FeSe + 90mol%CuInSe₂).

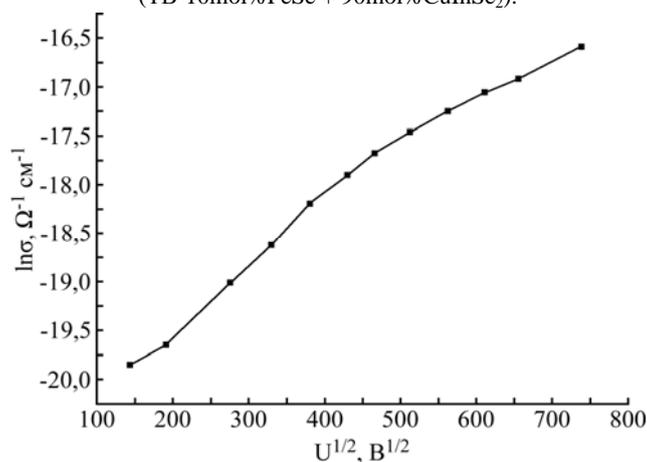


Рис. 3. Зависимость электропроводности от напряженности электрического поля в координатах

$\ln \sigma \sim \sqrt{U/h}$ при комнатной температуре для композита 25% ТВ + 75% PE (ТВ-10mol%FeSe + 90mol%CuInSe₂).

уменьшается (из-за уменьшения толщины полимерного слоя и роста диэлектрической проницаемости), образуется непрерывная цепочка полупроводниковых частиц, которая в электрическом поле может создавать ток, обеспечивая электропроводность композита.

Чтобы уточнить вклад полевой ионизации ловушек в перенос заряда в композитах, на рис. 3

для области резкого роста тока в вольт-амперной характеристике композита представлены рассчитанные зависимости электропроводности от электрического поля при комнатной температуре в координатах $\ln \sigma = f(U/h)^{1/2}$, то есть в координатах Пуля-Френкеля. Как видно из рисунка, экспериментальная зависимость электропроводности от электрического поля хорошо согласуется с

теорией термополевой ионизации Пуля-Френкеля [15]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\beta\sqrt{U/h}\right), \quad (2)$$

где β – коэффициент Френкеля; σ_0 – величина электропроводности при слабых полях; h – толщина образца,

$$\beta = \frac{\sqrt{e^3}}{kT\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0}}, \quad (3)$$

где k – коэффициент Больцмана; T – абсолютная температура; e – заряд электрона; ϵ – диэлектрическая проницаемость композита; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная. По наклону этой зависимости определено значение $\beta = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ (см/В)}^{1/2}$, которое хорошо согласуется с литературными данными [17].

Согласно работам [15, 17], минимальное значение электрического поля, соответствующее началу нелинейной зависимости $\sigma(E)$, содержит информацию о концентрации ионизованных центров (ловушек) N_t , ответственных за термополевую ионизацию и проводимость композитной системы. Согласно формуле [17]:

$$N_t = \left(\frac{2e}{kT\beta\sqrt{E_{кр}}}\right)^3. \quad (4)$$

По значениям минимального электрического поля $E_{кр.}$, при котором начинается нелинейная зависимость электропроводности σ от поля $E_{кр.}$, по формуле (4) были определены концентрации ионизованных центров N_t в исследованных композитах (см. таблицу). Из таблицы видно, что с ростом процентного содержания наполнителя в композитах N_t увеличивается.

Таблица

10mol%FeSe + 90mol%CuInSe ₂ (ТВ)		
Образец	$N_t \cdot 10^{22}, \text{ м}^{-3}$	$\Lambda \cdot 10^{-8}, \text{ м}$
20% ТВ	1,1	5,6
25% ТВ	1,5	4
30% ТВ	2	3,5
40% ТВ	3	2,2

Ценную информацию о структуре центров захвата можно получить, если известна форма кривой потенциальной энергии $\varphi(x)$ взаимодействия изучаемого центра с электроном (дыркой), то есть, зная ее, можно определить пространственное распределение заряда вблизи примесного центра или ловушки (с учетом уравнения Пуас-

сона). Согласно работам [13], эта связь выражается с помощью формулы

$$\varphi(x) = -\frac{kT\beta}{2}\sqrt{E} = -eE_x, \quad (5)$$

где

$$x = \frac{kT\beta}{2e\sqrt{E}}. \quad (6)$$

Используя экспериментальные данные, с помощью формул (5) и (6) были определены формы потенциальных ям ловушек для исследованных композитов (рис. 4), позволяющих оценить параметры центров захвата носителей заряда. Из рисунка видно, что в исследованных композитах с ростом электрического поля и процентного содержания наполнителя высоты потенциальных ям уменьшаются.

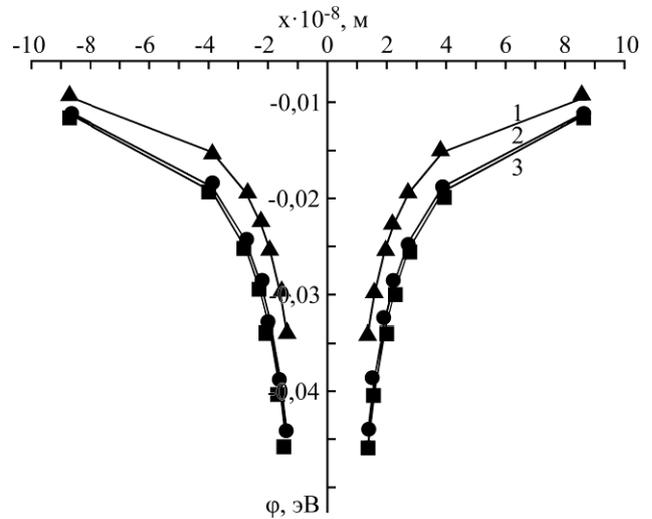


Рис. 4. Форма потенциальных ям, связанных с электронными ловушками для композитов: 1 – 40% ТВ + 60% ПЭ; 2 – 30% ТВ + 70% ПЭ; 3 – 25% ТВ + 75% ПЭ; (ТВ-10mol%FeSe + 90mol%CuInSe₂).

Отметим, что влияние сильного электрического поля на электропроводность обусловлено тем, что носитель заряда (электрон), связанный с локальным уровнем, находится по отношению к зоне проводимости в потенциальной яме, а высота последней при наличии сильного электрического поля уменьшается на величину, определяемую формулой

$$\Delta E = -\frac{2e\sqrt{eE}}{\sqrt{4\pi\epsilon\epsilon_0}}. \quad (7)$$

На основе экспериментального значения диэлектрической проницаемости для композита 25% ТВ + 75% ПЭ по формуле (7) были рассчитаны зависимости ΔE от напряженности электрического поля (рис. 5). Из рисунка видно, что высота потенциальной ямы ΔE линейно уменьшается с ростом напряженности электрического поля.

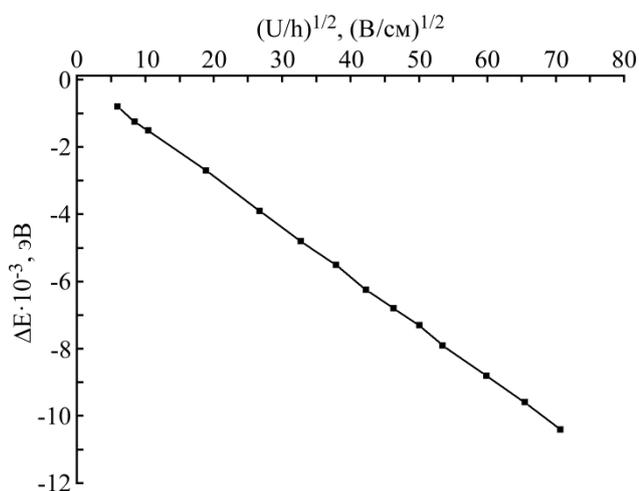


Рис. 5. Зависимость высоты потенциальной ямы от $\sqrt{U/h}$ для композита 25% ТВ +75%РЕ (ТВ-10mol%FeSe + 90mol%CuInSe₂).

Действительно, для того чтобы электрон покинул центр, должно выполняться условие $\varepsilon_e > E_0 - \Delta E$ (где E_0 – глубина уровня, на котором локализован электрон; ΔE – уменьшение высоты потенциальной ямы под действием электрического поля). Необходимо, чтобы электрон сохранил энергию до того момента, когда он минует точку перевала и не потеряет ее при тепловых соударениях. Это может быть лишь в тех случаях, когда длина свободного пробега электрона больше эффективных размеров потенциальной ямы. При этом длина свободного пробега носителей была определена по формуле (8) [13]:

$$\lambda = \frac{kT\beta}{2e} \frac{1}{\sqrt{E_a}}. \quad (8)$$

Как видно из таблицы, для всех композитов величина длины свободного пробега носителей заряда с ростом процентного содержания наполнителя уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлены результаты исследований вольт-амперных характеристик композитных резисторов (варисторов) на основе неполярного полиэтилена и твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0,1$). Анализ зависимости $\ln \sigma = f(U/h)^{1/2}$ показывает, что ток в нелинейной области ВАХ в композитах обусловлен термополевым эффектом Пуля-Френкеля. Из наклона зависимости $\ln \sigma = f(U/h)^{1/2}$ найдено значение коэффициента Френкеля β .

Для исследованных композитов вычислены значения концентрации ионизованных центров (ловушек) N_i , а также длина сводного пробега носителей заряда λ . Показано, что с ростом процентного содержания наполнителя концентрация

ионизованных центров (ловушек) N_i увеличивается, а длина свободного пробега носителей заряда уменьшается.

Для композитов определены формы потенциальных ям и показано, что рост процентного содержания наполнителя приводит к уменьшению высоты потенциальных ям. Установлено, что высота потенциальной ямы ΔE линейно уменьшается с ростом напряженности электрического поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Квасков В.Б. *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью*. М.: Энергоатомиздат, 1988. 127 с.
2. Валеев Х.С., Квасков В.Б. *Линейные металлоксидные полупроводники*. М.: Энергоиздат, 1983, 260 с.
3. Мамедов Г.А., Курбанов М.А., Татардар Ф.Н. Пьезоэлектрические композиты с высокой устойчивостью пьезомодуля к воздействиям механического и температурного полей. *ФТТ*. 2010, **52**(6), 1067–1074.
4. Липатов Ю.С. *Физико-химия наполненных полимеров*. Киев: Наукова думка, 1967. 232 с.
5. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Жарков С.М., Польский А.И., Киргизов В.В. Микроструктура и свойства наногранулированных пленок Co-Sm-O. *ФТТ*. 2003, **45**(12), 2198–2203.
6. Горелов В.П., Пугачев Г.А. *Композиционные резисторы для энергетического строительства*. Новосибирск: Наука, СО РАН, 1989. 214 с.
7. Хейванга В. *Аморфные и поликристаллические полупроводники*. М.: Мир, 1987. 160 с.
8. Hasanli Sh.M., Samedova U.F., Bayramov Ch.B. Electrophysical Characteristics of Composite Varistors Based on Chalcopyrite Phases of the CuInSe₂ Type. *Proceedings International Conference for Applications of Traditional and High Performance Materials in Harsh Environments*. January 18, 2010. Sharjah, UEA, 186–192.
9. Hashimov A.M., Hasanli Sh.M., Mehdizadeh R.N., Bayramov Kh.B., Azizova Sh.M. Zink Oxide and Polymer Based Composite Varistors. *Physica Status Solidi*. 2006, (8), 2871–2875.
10. Gashimov A.M., Gasanly Sh.M., Samedova U.F. Electric Properties of Thin-film Composite Resistors on the Basis of CuInSe₂-MnSe and CuInSe₂-FeSe Chalcopyrite Compounds. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(1), 75–79.
11. Герменок В.Ф., Ильчук Г.А., Никитин С.Е., Рудь В.Ю., Рудь Ю. Получение и фотоэлектрические свойства гетеропереходов ZnO-Cu(In,Ga)Se₂. *ФТП*. 2005, **39**(2), 218–222.
12. Мирзоева Р.Дж., Аллазова Н.М., Бабанлы М.Б. Исследование системы CuInSe₂-FeSe. *Universitetin Xəbərləri*, Bakı. 2005, (1), 20–25.
13. Сардарли Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П., Гусейнов Э.К., Салманов Ф.Т., Садяров Г.Р.

Особенности проводимости γ -облученных кристаллов TlGaTe_2 с нанопочечной структурой. *ФТП*. 2010, **44**(5), 610–614.

14. Новиков Ю.Н. Эффект Пула-Френкеля с учетом многофотонной ионизации глубоких центров в аморфном нитриде кремния. *ФТТ*. 2005, **47**(12), 2142 с.
15. Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкостей*. М.: Наука, 1975. 217 с.
16. Базанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М. Влияние атомной структуры на диэлектрические свойства наноматериалов. *Доклады Академии наук*. 2009, **428**(3), 322–324.
17. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б. Термополевой эффект Френкеля в слоистых монокристаллах MnGaInS_4 . *ФТП*. 2007, **41**(1), 17–20.
18. Vlasov D.V. PVC Composite Internal Process of Current-voltage Time Delay Formation and Conductivity Levels Lifetimes. URL:<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1307/1307.3058.pdf>

Поступила 26.02.14
После доработки 29.05.14

Summary

The paper presents the results of investigations of the current-voltage characteristics (CVC) of composite resistors (varistors) based on non-polar polyethylene (PE) and the solid solution of $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ ($x = 0.1$). The analysis shows that the current in the nonlinear region of the CVC in the composites is conditioned by the Poole-Frenkel effect. The values of the concentration of ionized centers (traps) N_t , and the length of the composite path of charge carriers λ have been determined for the studied composites. It is shown that the higher the filler percentage, the higher the concentration of ionized centers (traps) N_t , and the shorter the length of a free path of the charge carriers. The forms for the composites have been defined and it is shown that an increase in the percentage of the filler content leads to the reduction in the height of the potential wells. It has been established that the height of the potential well ΔE linearly decreases with the rise of the electric field intensity.

Keywords: solid solution, composite, current-voltage characteristic, potential well, Poole-Frenkel effect, conductivity.