

Электрофизические характеристики композитных нелинейных резисторов на основе полимера и кремния

*Ш. М. Гасанли^а, А. Я. Иманова^б, У. Ф. Самедова^а

^аИнститут физики Национальной академии наук Азербайджана,
г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, *e-mail: Hasanli_sh@rambler.ru

^бАзербайджанская государственная морская академия,
г. Баку, AZ-1000, Азербайджанская Республика

Приведены результаты исследований вольт-амперной характеристики, удельного сопротивления, а также инфракрасных спектров и рентгенограммы композитных резисторов (варисторов) на основе полипропилена и монокристаллического кремния. Обнаружено влияние содержания компонентов композита на вольт-амперные характеристики, на величины удельного сопротивления и характер инфракрасных и рентгеновских спектров.

Ключевые слова: полипропилен, монокристаллический кремний, композитный резистор, вольт-амперная характеристика, электрофизические характеристики, удельное сопротивление, ИК-спектры.

УДК 633.3

DOI: 10.5281/zenodo.1168362

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для защиты аппаратуры микроэлектроники и в связи с переходом ее на нанотехнологии потребность в низковольтных ограничителях перенапряжений будет возрастать. Поэтому разработка низковольтных нелинейных резисторов-варисторов с различными сочетаниями композитных материалов носит актуальный характер [1–7].

Кроме того, структура полимерных материалов является основным фактором, определяющим их физические и химические свойства. Развитие физикохимии и технологии композитных материалов, являющихся многокомпонентными системами и представляющих в большинстве случаев наполненные линейные и сетчатые полимеры, требует уточнения наших представлений о характере их ближней упорядоченности и об их надмолекулярном порядке. В этом отношении, наряду с другими методами, метод дифракции рентгеновских лучей занимает одно из ведущих мест.

Настоящая работа посвящена изучению влияния объемного процентного содержания наполнителя на вольт-амперные характеристики, на величину удельного сопротивления (при фиксированном напряжении) и на характер инфракрасных и рентгеновских спектров композитных нелинейных резисторов (варисторов) на основе неполярного полимера и монокристаллического кремния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве компонентов композита были использованы полупроводниковый монокристаллический кремний (p-Si) и полипропилен

(ПП). Для получения резисторов монокристаллический кремний предварительно был измельчен до порошкообразного состояния с размерами 60 мкм и менее в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Резисторы получены из гомогенной смеси компонентов путем горячего прессования при температуре 180°C и давлении 15 МПа. Содержание компонентов композита варьировалось в широком диапазоне (0,01–60% Si и 99,99–40% ПП соответственно). Толщина образцов составляла 150 мкм. На всех образцах были исследованы зависимости вольт-амперной характеристики и удельного сопротивления, а также инфракрасных спектров (ИК-Фурье спектрометр-Vector-22) и рентгенограммы от объемного процентного содержания наполнителя (Si). Измерения исследуемых параметров проведены при комнатной температуре ($T = 293$ К).

На основе экспериментальных результатов, приведенных на рис. 1–6, выявлено влияние процентного содержания кремния на вольт-амперные характеристики, величину удельного сопротивления, ИК-спектры и на рентгенограммы композитов. Как видно из рис. 1, зависимость величины тока резистора от приложенного напряжения, за исключением ПП-100%, для всех образцов носит нелинейный характер, а именно с ростом приложенного напряжения величина тока через варистор растет и изменяется на 2–3 порядка. Кроме того, в зависимости от процентного содержания наполнителя, изменяется напряжение перехода ВАХ из линейной в нелинейную область (напряжения перехода $V_{пер}$).

Зависимость удельного сопротивления от процентного содержания наполнителя (Si) условно можно разбить на два участка (рис. 2).

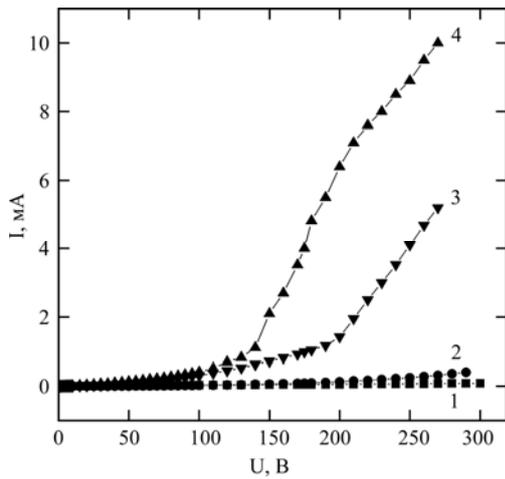


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики композитов с различным содержанием кремния. 1 – 100% ПП; 2 – 40% Si + 60% ПП; 3 – 50% Si + 50% ПП; 4 – 60% Si + 40% ПП.

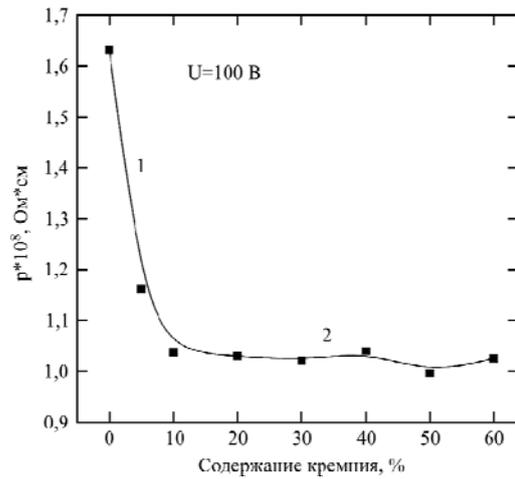


Рис. 2. Зависимость электропроводности композита от содержания кремния.

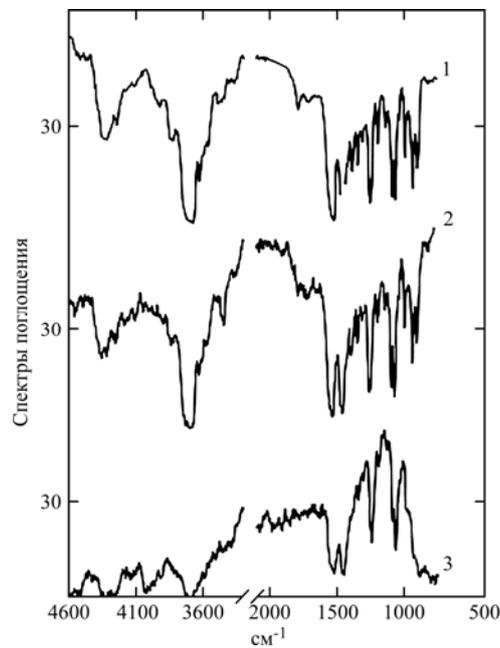


Рис. 3. Спектры поглощения композита и его компонентов. 1 – 100% ПП; 2 – 0,01% Si + 99,99% ПП; 3 – 0,05% Si + 99,95% ПП.

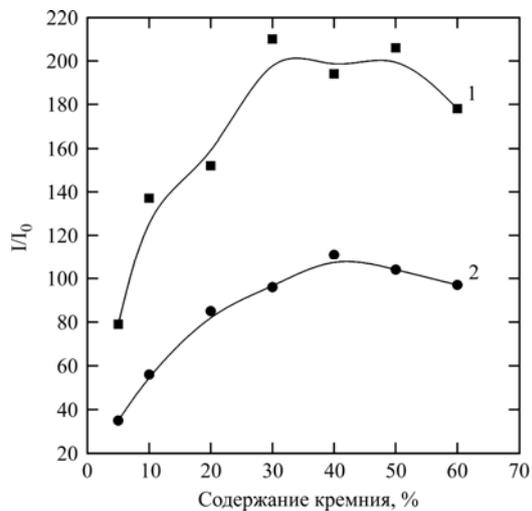


Рис. 4. Зависимости интенсивности рентгенограммы композита для различных индексов Миллера от содержания кремния. 1 – $d = 3,13 \text{ \AA}$ (111); 2 – $d = 1,92 \text{ \AA}$ (220).

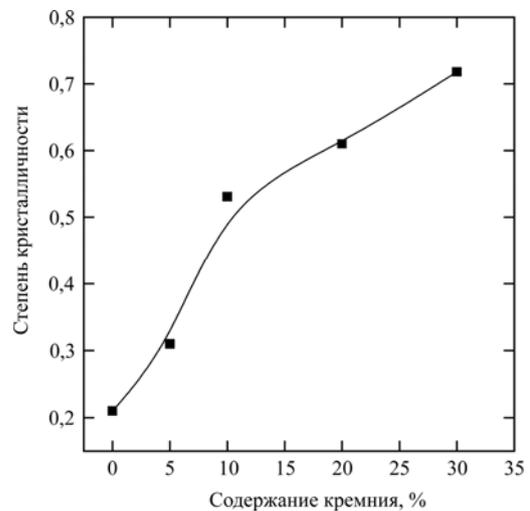


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности от содержания кремния.

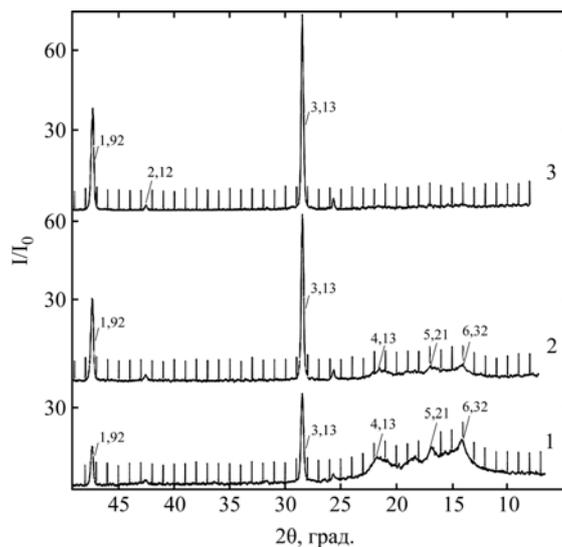


Рис. 6. Дифрактограмма композитов с различными содержаниями компонентов Si + ПП.
1 – 5% Si – 95% ПП; 2 – 20% Si – 80% ПП; 3 – 60% Si – 40% ПП.

На начальном участке 1 величина удельного сопротивления (ρ) большая и до Si-10% определяется в основном сопротивлением полимера. На участке 2 величина удельного сопротивления (ρ) с ростом процентного содержания наполнителя резко уменьшается и с дальнейшим ростом процентного содержания наполнителя Si $\geq 30\%$ величина удельного сопротивления остается почти постоянной.

Из анализа ИК-спектров (рис. 3) выявлено, что для полипропилена с наполнителем, по сравнению с образцом (100% ПП), интенсивности полос поглощения, характерные для симметричных CH_2 (1435 см^{-1}) и CH_3 (1378 см^{-1}) и асимметричных деформационных колебаний CH_3 (1454 и 1400 см^{-1}) и присущие чистому полипропилену, значительно уменьшаются.

Из рентгенограммы установлено, что зависимость интенсивности рефлексов, соответствующая различным индексам (hkl) Миллера, с ростом процентного содержания наполнителя резко растет, достигая максимального значения. Дифрактограммы были сняты на дифрактометре XRD D8 фирмы «Bruker» на $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Перед обсуждением экспериментальных результатов отметим, что, согласно нашим и другим работам [2–7], основной причиной наблюдаемой нелинейности ВАХ являются потенциальные барьеры, возникающие между частичками наполнителя (кремния) и полимерной матрицы. При этом перенос носителей заряда в композите может осуществляться:

- 1) путем туннелирования через межкуристаллические и межфазные потенциальные барьеры;
- 2) через непосредственные контакты между частичками кремния;
- 3) эмиссией носителей через барьеры между частицами наполнителя.

В работах [8, 9] показано, что в проводимости композиций немаловажную роль играет среднее число контактов, приходящееся на одну частицу. Кроме того, из электротехники известно, что электрический ток между двумя проводящими веществами может протекать как при их соприкосновении, так и при наличии между ними тонкого слоя диэлектрической пленки.

Таким образом, зависимость удельного сопротивления композита от процентного содержания наполнителя Si можно объяснить следующим образом. При малом содержании кремния в композите среднее число контактов, приходящееся на одну частицу, мало, соответственно будет мало и число контактов. В таком случае сопротивление композиции будет определяться в основном сопротивлением полимера (матрицы), а проводимость носить прыжковый характер (участок 1). Рост процентного содержания кремния приводит: 1) к росту среднего числа контактов; 2) к уменьшению ширины потенциального барьера между частицами кремния и полимера. Это, в свою очередь, ведет к экспоненциальному увеличению числа носителей через барьер. В результате чего увеличивается проводимость композита и соответственно уменьшается его удельное сопротивление (участок 2). Дальнейший рост содержания кремния приводит к тому, что частички кремния образуют непрерывные проводящие цепочки. По этой причине в дальнейшем проводимость композита в основном будет определяться

проводимостью частичек кремния. Отметим, что степень структурного совершенства полимеров может изменяться в широких пределах, в зависимости от природы полимера, от его предыстории и внешних условий. Кроме того, появление на дифрактограммах диффузных максимумов свидетельствует о том, что эти максимумы обусловлены рассеянием на неупорядоченных областях полимера. Таким образом, можно прийти к выводу о двухфазном характере структуры данного полимера. По простейшим представлениям двухфазность структуры кристаллизующихся полимеров обусловлена наличием в их объеме областей полностью аморфных и областей с кристаллической структурой. Количественной характеристикой двухфазной структуры таких материалов является степень кристалличности, определяющая соотношение в материале кристаллических и аморфных областей.

В настоящее время имеется много различных методов оценки степени кристалличности материалов, основанных на измерениях плотности, инфракрасной спектроскопии [10–13], спектров ядерного магнитного резонанса и др. К числу наиболее распространенных относятся методы измерения, основанные на данных широкоугольной и малоугольной дифракции рентгеновских лучей [14]. Дело в том, что использование рентгенографии предполагает справедливость следующих положений: 1) интегральная интенсивность каждого кристаллического рефлекса пропорциональна содержанию соответствующей кристаллической фазы; 2) интенсивность кривой аморфного рассеяния материала данной фазы в каждой точке пропорциональна количеству материала этой фазы; 3) общий вклад рассеяния материала данной фазы (кристаллической или аморфной) является интегральной величиной.

Отметим, что наиболее простым методом определения относительной степени кристалличности является метод Мэтьюза [11]. Он основан на сопоставлении степени кристалличности с отношением площади под кристаллическими рентгеновскими рефлексами ($S_{кр}$) к общей площади под кривой когерентного рассеяния ($S_{кр}+S_{ам}$). С учетом этого степень кристалличности композита определялась с помощью формулы (1):

$$X_{кр} = S_{кр}/(S_{кр} + S_{ам}). \quad (1)$$

Кроме того, согласно работе [15], интенсивность рассеяния рентгеновского излучения в основном определяется разностью плотностей кристаллических и аморфных участков. В принципе, кристаллические участки полимера недоступны для посторонних атомов. Поэтому последние могут аккумулироваться в аморфных

участках полимера. В работе [15] приведена формула, которая выражает соотношение между плотностями аморфных и кристаллических областей и интенсивностью рассеяния рентгеновского излучения I :

$$I \sim A (\rho_k - \rho_a)^2, \quad (2)$$

где A – постоянная величина; ρ_k , ρ_a – соответственно плотности кристаллических и аморфных участков полимера.

Согласно вышеизложенному, наблюдаемую экспериментальную зависимость между интенсивностью (I) рентгеновского излучения и объемным процентным содержанием наполнителя (кремния) можно объяснить следующим образом (см. рис. 4, и б).

По нашему мнению, причинами роста кристалличности композита являются: а) с одной стороны, наполните монокристаллический кремний; б) с другой стороны, что посторонние добавки недоступны кристаллической области полимера и могут аккумулироваться только в аморфной области полимера, с ростом процентного содержания наполнителя (кремния) будет уменьшаться аморфная доля и расти доля кристалличности композита. Тогда, согласно формуле (2), должны увеличиваться множитель $(\rho_k - \rho_a)$ и, как следствие, интенсивность (I) рентгеновского излучения (см. рис. 4), что подтверждается полученными экспериментальными результатами.

Рост степени кристалличности композита с увеличением процентного содержания наполнителя подтверждается также зависимостью степени кристалличности композита, рассчитанной по формуле (1) (рис. 5). Как видно из рисунка, с ростом процентного содержания кремния возрастает степень кристалличности композита.

Наблюдаемое некоторое уменьшение интенсивности после 40% Si (рис. 4), по-видимому, можно связать с изменением кинетики кристаллизации полимера в присутствии второго компонента и с некоторым повышением содержания неупорядоченных структур в межкомпонентных областях. Сравнительно небольшой диапазон изменений индекса кристалличности при смешении свидетельствует о незначительном взаимном влиянии компонентов в данных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа полученных экспериментальных результатов установлено влияние процентного содержания наполнителя на электрофизические характеристики, а также ИК-спектры и рентгеновские рефлексы композита. Разработана технология получения композитных варисторов на основе монокристаллического кремния и поли-

мерного материала, которая в будущем позволит создать различные низковольтные, малоэнергетические дешевые композитные варисторы для использования в микроэлектронике и других областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Souza F.L., Gomes J.W., Bueno P.R. et al. *Mater Chem Phys.* 2003, **80**, 512–516.
2. Hasanli Sh.M., Samadova U.F., Harirchi F. *IJARPS.* 2015, **2**(6), 30–34.
3. Валеев Х.С., Квасков В.Б. *Нелинейные металлооксидные полупроводники.* М.: Энергоиздат, 1983. 160 с.
4. Gasanly Sh.M., Imanova A.Ya., Samadova U.F. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(2), 165–168.
5. Магеррамов А.М., Мамедова Р.Л., Исмаилов И.М., Багирбеков Х.В. *ЖТФ.* 2017, **87**(9), 1367–1370.
6. Серенко О.А., Луцейкин Г.А., Гетманова Е.В., Грищенко О.Т. и др. *ЖТФ.* 2011, **81**(9), 63–66.
7. Alizade Rasim A., Hasanli Sh.M. *J Adv Phys.* 2014, **3**, 80–86.
8. Kjustic P., Milosevic O., Pistic M.M. *Physica B+C.* 1990, **150**(1–2), 175–178.
9. Aharoni Shaul M. *J Appl Phys.* 1972, **43**(5), 2463–2465.
10. Джейл Ф.Х. *Полимерные монокристаллы.* Л.: Химия, 1968. 551 с.
11. Dinnebier R.E. & Billinge S.J.L. *Powder diffraction theory and practice.* UK Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. 605 p.
12. Woolfson M. & Fan H.-F. *Physical and non-physical methods of solving crystal structures.* Cambridge University Press, 1995. 292 p.
13. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ.* М.: МИСИС, 2003. 200 стр.
14. Липатова Ю.С., Шилова В.В. *Рентгенографические методы изучения полимерных систем.* Киев: Наукова думка, 1982. 296 с.
15. Редчук А.С., Буря А.И., Головятинская В.В. *Композитные материалы.* 2011, **5**(2), 59–65.

Поступила 07.09.17

После доработки 10.11.17

Summary

This work presents the results of studies of the current-voltage characteristic, resistivity, as well as infrared spectra and X-ray diffraction patterns of composite resistors (varistors) based on polypropylene and monocrystalline silicon. The influence of the composition of the components of the composite on the current-voltage characteristics, on the resistivity values, and on the nature of the infrared and X-ray spectra was established.

Keywords: polypropylene, monocrystalline silicon, composite resistor, current-voltage characteristic, electrophysical characteristic, resistivity spectrum, X-ray diffraction.