

## ВЛИЯНИЕ ФОТОТЕРМОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР-ПОЛУПРОВОДНИК

**М.К. КЕРИМОВ, А. А. ГАРИБОВ, М.А.КУРБАНОВ\*, И.А.ФАРАДЖЗАДЕ,  
Э.А. КЕРИМОВ, Р.Б. ИБРАГИМОВ\***

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана  
AZ 1143, г.Баку, пр Г.Джавида 31а  
Институт физики НАН Азербайджана\*  
AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида 33*

Рассматривается влияние фототермокristаллизации композитов полимер-полупроводник на их пьезорезистивные свойства. Источниками излучения являются каналы электрического разряда в воздушном зазоре, ограниченном диэлектриками (частичный разряд), выбор которых обусловлен стабильностью отдельных элементарных разрядов, а также возможностью регулирования интенсивности разрядного излучения и выделения активных газообразных продуктов разряда. Показано, что фототермокristаллизация композитов полимер-полупроводник приводит к расширению области чувствительности их электрического сопротивления к давлению и линейности коэффициента тензочувствительности.

Известно, что изменение свойств многих активных материалов и их преобразователей в условиях действия радиации, ионизирующего и рентгеновского излучения изучается с целью определения возможности применения их в указанных критических условиях [1-3]. Так как энергия указанных видов излучения изменяется в пределах от  $10^2$ эВ до 12МэВ, действие их, в основном, сопровождается ухудшением электрофизических и физико-механических свойств активных материалов. В связи с этим невозможно использовать радиационные излучения для целенаправленной вариации основных свойств активных материалов и преобразователей на их основе. Однако, излучения с энергией до 20эВ, в частности, разрядные излучения, можно использовать для создания более эффективных активных материалов [4-6].

Целью настоящей работы является определение влияния фототермокristаллизации композитов полимер-полупроводник, осуществляемой под действием электроразрядного излучения, на их пьезорезистивные свойства.

В качестве компонентов пьезорезистивного композита выбраны термопластические полимеры (полиэтилен высокого давления ПЭВД, полипропилен ПП) и полупроводники (кремний Si и германий Ge). Композиты получены из гомогенной смеси порошков полимера и полупроводника методом горячего прессования, описанным в [7]. Фототермокristаллизация осуществлена в специальной электроразрядной ячейке (Рис.1,а). Электрический разряд возникал между диэлектриками в воздушном зазоре толщиной 15мм под действием синусоидального напряжения с амплитудой 35кВ. Разрядные каналы (Рис.1,б) не имели непосредственных контактов с поверхностью композита. Каналы разряда были направлены параллельно поверхности композита и находились на расстоянии  $(1 \div 10)$ мм. Температура начала фотокristаллизации выбрана на  $(10 \div 30)$ К больше, чем температура плавления полимерной фазы (матрица). Вариация температурного режима фотокristаллизации композитов под действием электроразрядного излучения осуществлена по методике, описанной в [6,7]. В качестве диэлектрических барьеров выбраны пластинки толщиной 3мм из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Толщина полученных пьезорезистивных элементов выбрана

300 -мкм, а диаметр не больше 10мм. Электроды на поверхность элементов нанесены методом горячего прессования или вакуумным напылением. Электрическое сопротивление измерено в статическом и динамическом режимах посредством тераомметра Е6-13 А по методике, описанной в [7].

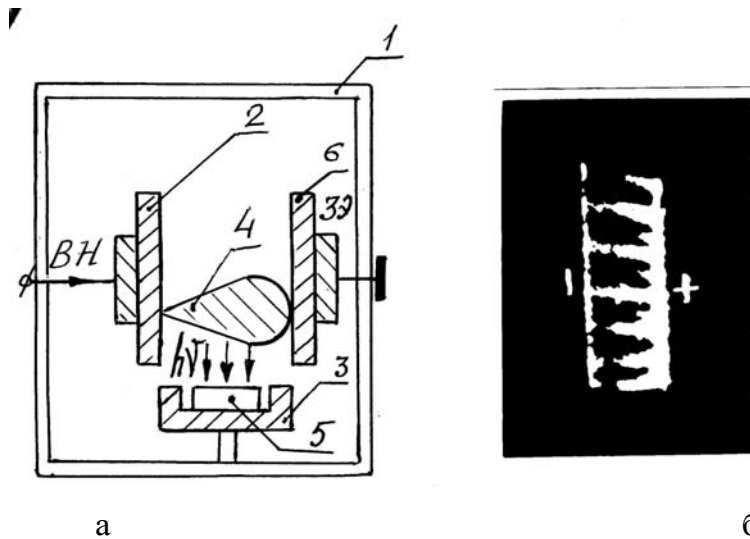


Рис.1.

а- Электроразрядовая ячейка:1-нагревательная камера, 2-диэлектрический барьер, 3-держатель композита, 4-канал электрического разряда в воздухе между диэлектриками, 5-композит, 6 - диэлектрический барьер, ВН-высокое напряжение на высоковольтном электроде, ЗЭ - заземленный электрод; б - оптическая картина (ЭОП-грамма) каналов разряда в воздушной среде между диэлектриками.

На Рис.2,а приведены зависимости удельного сопротивления от давления  $P$  композитов ПЭВП-Si, полученных методом горячего прессования с (кривая-2) и без (кривая-1) применения фототермокристаллизации.

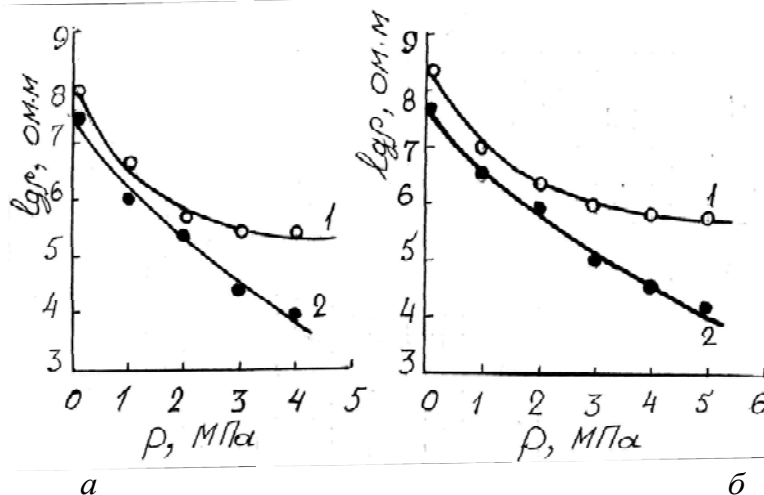


Рис.2.

Зависимость  $lg\rho=f(P)$

а) для композитов ПЭВП-Si: 1- без фотокристаллизации, 2- с фотокристаллизацией;  
б) для композитов ПЭВП-Si: 1 - без фотокристаллизации, 2 - с фотокристаллизацией,  $\phi=20\%$  об., измерительное напряжение  $U=10$  В.

Испытывались образцы диаметром 4мм, толщиной 300мкм с частицами полупроводника размерами от 10 до 200мкм. Видно, что с увеличением давления в диапазоне от 0 до 4МПа удельное сопротивление композита ПЭВП-Si нелинейно

уменьшается на 2-3 порядка. Однако, пьезорезисторы из фототермокристаллизованных композитов имеют более высокую чувствительность и широкую линейную область зависимости  $\lg \rho$  от  $P$ , что весьма важно для создания пьезорезистивных преобразователей различных назначений. Такие же результаты получены и для композитов ПП-Si (Рис.2,б).

Выяснение закономерности изменения этой зависимости даст возможность определить механизм формирования пьезорезистивного эффекта в композитах полимер-полупроводник. В первом приближении полагаем, что при малых давлениях проводимость композиции обусловлена туннелированием носителей через барьер на границе раздела фаз, обусловленным наличием тонких полимерных прослоек между частицами полупроводника. Здесь большую роль играет концентрация глубоких локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимерной фазы, так как она существенно будет влиять как на высоту, так и на ширину граничного потенциального барьера полупроводник-полимер-полупроводник. При относительно больших давлениях деформация полимерной фазы между частицами полупроводника растет и число частичек, находящихся в непосредственном контакте, увеличивается, и проводимость композита, в основном, теперь обусловлена контактным сопротивлением между частицами, которое медленно уменьшается с повышением давления (Рис. 2, а, б). Поскольку величина барьера уменьшается с повышением  $P$ , то чувствительность композита к давлению при определенных его значениях должна понижаться, и когда величина барьера становится незначительной, чувствительность практически не изменяется с давлением. С уменьшением как высоты, так и ширины потенциального барьера на границе полимер-полупроводник такой переход осуществляется при малых значениях  $P$ , что не желательно для создания пьезорезистивных преобразователей, работающих в широком интервале механического напряжения.

На Рис.3,а показана зависимость коэффициента тензочувствительности ( $K$ ) ПЭВП-Si. Коэффициент чувствительности  $K$  определяется, как

$$K = \frac{\lg \frac{\rho_0}{\rho}}{P - P_0},$$

где  $\rho_0$  и  $\rho$  - удельные сопротивления композита при давлениях  $P_0$  и  $P$ , соответственно:  $P_0$ -нормальное давление, принятое за 0. Из рисунка видно, что у композита, полученного методом горячего прессования без фототермокристаллизации, коэффициент тензочувствительности с увеличением давления сначала резко падает, а затем не изменяется. А для фототермокристаллизованных композитов зависимость  $K=f(P)$  линейно падает в исследованном нами интервале приложенного давления.

Рассмотрим возможный механизм влияния фототермокристаллизации композитов на их пьезорезистивные свойства, а следовательно, и на характер изменения зависимости  $K=f(P)$ . Здесь, можно выделить две основные особенности этого механизма.

1. Увеличение величины, в основном, ширины потенциального барьера на границе полимер-полупроводник.

Как уже было отмечено, в композитном пьезорезисторе между частицами полупроводника располагаются очень тонкие слои полимера, и поэтому каждая пара контактирующих слоев фаз образует микропьезорезисторы. На Рис.3,б приведена простая модель и энергетическая зонная структура микропьезорезистора, позволяющие качественно объяснить изменение

проводимости системы металл-полимер-полупроводник-полимер-металл под действием механического напряжения. При контакте фаз, образующих композит, между ними происходит обмен зарядом, приводящий к установлению на границе раздела указанных фаз термодинамического равновесия. При этом электроны текут из металла и полупроводника в полимер до тех пор, пока не выровняются уровни Ферми в указанных фазах. Переходящие из металла и полупроводника электроны в полимер стабилизируются в нем на различных граничных ловушках. Толщина слоя  $a_p$ , стабилизирующего электроны в полимерной граничной фазе, определяется гетерогенностью химической и надмолекулярной структур полимера. Толщина области пространственного заряда в полупроводнике, ( $a_{пол}$ ), образованной оставшимися положительно заряженными ионизованными атомами, определяется поверхностными состояниями и концентрацией зарядов в нем. Характеристики потенциального барьера металл-полимер и полупроводник-полимер определяются, как правило, разностью работы выхода указанных материалов. Это энергия необходимая для перемещения электрона с верхних уровней распределения Ферми в указанных материалах на бесконечность. В нашем случае  $\phi_M < \phi_P$  и  $\phi_{пол} < \phi_P$  (Рис.3,б), где  $\phi_M$ ,  $\phi_{пол}$  и  $\phi_P$  работа выхода металла, полупроводника и полимера, соответственно.

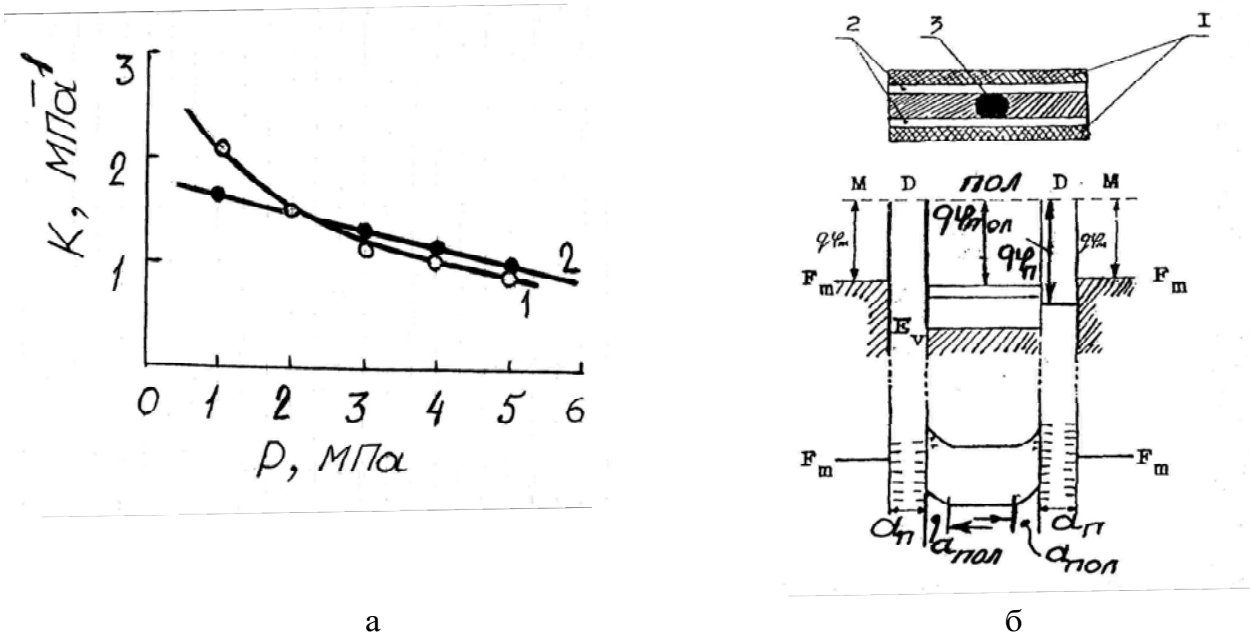


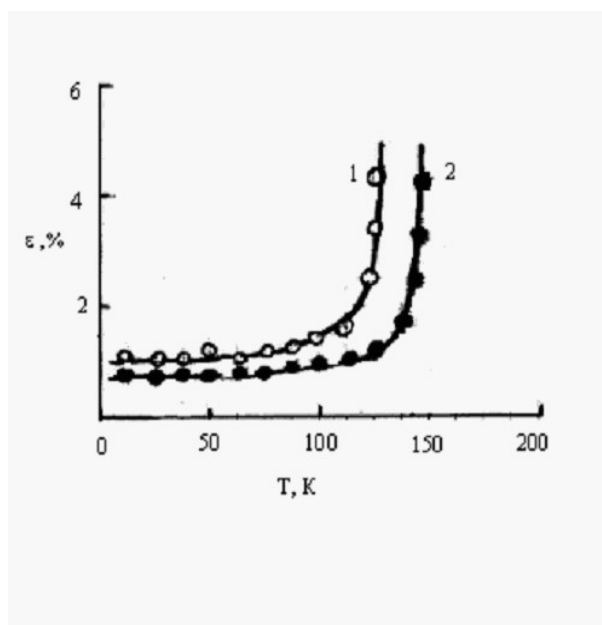
Рис.3.

а - Зависимости коэффициента тензо-чувствительности композита ПЭВП+Si,  $U=10V$ ,  $\phi=20\%$  об., 1-без фототермокристаллизации, 2 - с фототермокристаллизацией; б - модель и энергетическая зонная структура пьезорезистора: 1-металлические электроды, 2-прослойки полимера, 3-частица полупроводника,  $\phi_M$ ,  $\phi_{пол}$ ,  $\phi_P$ -работы выхода металла, полупроводника и полимера, соответственно,  $F_M$ ,  $F_{пол}$ ,  $F_P$  - уровни Ферми металла, полупроводника и полимера, соответственно,  $a_p$ -толщина слоя полимера, где локализованы заряды,  $a_{пол}$ -толщина слоя пространственного заряда полупроводника.

Таким образом, на границе полимер-полупроводник формируется потенциальной барьер с толщиной  $a = a_p + a_{пол}$ . Можно полагать, что фототермокристаллизация влияет на толщину  $a_p$ , так как при этом существенно изменяются как химическая, так и физическая структуры полимерной фазы. В результате окислительно-деструктивной реакции, происходящей в полимере при

фототермокristаллизации [5], растут число и энергия активации ловушек в полимерной фазе. Растет и электроотрицательность макромолекул за счет их окисления. Указанные факторы несомненно увеличивают концентрации центров ионизации (ловушек) и приводят к увеличению толщины полимерного слоя, где распределены глубокие центры локализации зарядов, и следовательно, росту ширины  $a_n$  и высоты потенциального барьера полимер-полупроводник. Это, в свою очередь, приводит к увеличению верхнего предела значения механического напряжения, при котором роль граничного потенциального барьера в электропроводности композита становится незначительным, т.е. в зависимости  $\lg \frac{R_0}{R} = f(P)$  достигается насыщение.

2. Изменение деформационных свойств композита. На Рис.4 приведена температурная зависимость деформации композита ПЭВП–Si. Видно, что температура резкого роста деформации фототермокristаллизованного композита больше, а величина его деформации меньше. Это показывает, что в процессе фототермокristаллизации композита имеют место усиление межфазного взаимодействия и эффекта сшивания макромолекул полимерной фазы композита, и следовательно, рост модуля упругости в целом. Это, в свою очередь, приводит к увеличению верхнего предела значения механического напряжения, при котором диспергированные в полимерной фазе частицы полупроводника контактируют, и электропроводность композита определяется контактным сопротивлением частиц Si, а не туннелированием.



**Рис.4.**

Температурные зависимости деформации композита ПЭВП+20% об. Si : 1-без фотокристаллизации; 2-с фотокристаллизацией.

Полученные результаты позволяют сделать следующие важные выводы для разработки высокой технологии пьезорезисторов:

- 1) для разработки высокоэффективных пьезорезисторов на основе полимер-полупроводник необходимо увеличивать гетерогенность структуры полимерной фазы и плотность локализованных уровней с высокой энергией активации в ее квазизапрещенной зоне;
- 2) высокая неупорядоченность полимерной фазы и связанное с ней наличие в квазизапрещенной зоне локальных уровней высокой плотности приводят к формированию на границе полимер-полупроводник потенциального барьера большой ширины;
- 3) чем больше потенциальный барьер на границе раздела фаз пьезорезистивного композита полимер-полупроводник, тем шире область линейности его тензочувствительности.

1. А.В.Ванников, В.К.Матвеев, В.П.Сичкар, А.П.Тютнев, *Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., Наука, (1982) 272.*
2. А.Б.Буне, К.А. Верховская, В.М.Фридкин, *Известие АН СССР, сер. физич., 54 (1990)695.*
3. А.В.Рудиев, А.Г.Постарев, В.А.Борисенок, *Изв. РАН. сер. Физика, 61 (1997) 346.*
4. А.М.Магерамов, *Структурное и радиационное модифицирование электретных и пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку – ЭЛМ, (2001) 325.*
5. М.К.Керимов, *Молекулярные механизмы электростимулированных процессов в полимерных диэлектриках. Диссер.д.ф.м.н. Баку, (1987) 239.*
6. М.К.Керимов, М.А.Курбанов, А.О.Оруджев, Г.Г.Алиев, И.Н.Оруджев, *Transaction of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXIII №5 (2003) 89.*
7. М.Г.Шахтактинский, А.И.Мамедов, М.А.Курбанов, А.А.Гарагашов, Ю.Н.Газаян, *Изв. АН. Азерб. СССР. сер. физ. тех. и матем. наук, №4 (1987) 44.*

**FOTOTERMOKRİSTALLAŞMANIN POLİMER-YARIMKEÇİRİJİ KOMPOZİTLƏRİN  
PYEZOREZİSTİV XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ**

**M.K. KƏRİMOV, A.A. QƏRİBOV, M.Ə.QURBANOV, İ.A.FƏRƏJZADƏ,  
E.A. KƏRİMOV, R.B. İBRAHİMOV**

Polimer–yarımkeçiriji kompozitlərin fototermokristallaşmasının onların pyezorezistiv xassələrinə təsirinə baxılır. Şüalanma mənbəi dielektrlərlə məhdudlaşmış hava aralığında alınan elektrik boşalma kanalları götürülür (qismi boşalma). Qismi boşalmanın seçilməsi ayrı-ayrı elementar boşalma kanallarının stabilliyi, həmçinin boşalma şüalanmasının intensivliyinin tənzimlənməsinin mümkünlüyü və elektrik boşalması zamanı aktiv qaz məhsullarının ayrılması ilə əlaqədardır. Göstərilmişdir ki, polimer-Si kompozitinin fototermokristallaşması kompozitin təzyiqa həssaslıq oblastını genişləndirir və həssaslıq əmsalının təzyiqa əsəlliyi xətti olur.

**INFLUENCE OF CRYSTALLIZATION OF POLYMER-SEMICONDUCTOR COMPOSITES  
UNDER THE ACTION OF THE DISCHARGE RADIATION AND TEMPERATURE ON THEIR  
PIEZORESISTIVE PROPERTIES**

**M.K. KERIMOV, A.A. QARIBOV, M.A. KURBANOV I.A. FARAJZADE, E.A. KERIMOV,  
R.B. IBRAGIMOV**

Influence of the phototermocrystallization of polymer-semiconductor composites on their piezoresistive properties have been considered. Channels of the electric discharge in air between dielectrics (the partial discharge) are the source of radiation. Choice of the partial discharge was caused by stability of channels of separate elementary discharges and also opportunity of regulation of discharge radiation intensity and allocation of active gaseous products of the discharge. It was shown that the phototermocrystallization of polymer-Si composites expanded area of sensitivity of the composite to pressure and promotes improvement of linearity of dependence of coefficient of sensitivity on pressure.

Редактор: М.Алиев