

Осцилляции напряжения в тонких углеродных пленках в области отрицательного дифференциального сопротивления

Л. А. Буркова, Д. К. Иванов, К. Г. Иванов, А. П. Щербаков

Исследована тонкая пленка, полученная осаждением на подложку фрагментов углеродного волокна, образовавшихся вследствие его взрывного разрушения при пропускании сильных импульсных токов. Показано, что при напряжении порядка 300 В пленка входит в область отрицательного дифференциального сопротивления N-типа, в которой наблюдаются релаксационные осцилляции напряжения. Предложен механизм возникновения отрицательного дифференциального сопротивления и появления осцилляций напряжения.

Ключевые слова: углеродная пленка, отрицательное дифференциальное сопротивление, релаксационные осцилляции напряжения.

Ссылка: Буркова Л. А., Иванов Д. К., Иванов К. Г., Щербаков А. П. // Прикладная физика. 2019. № 1. С. 66.

Reference: L. A. Burkova, D. K. Ivanov, K. G. Ivanov, and A. P. Shcherbakov, Prikl. Fiz., No. 1, 66 (2019).

Введение

Нелинейные сопротивления в электрических цепях демонстрируют отклонение от классической омической проводимости и приводят к появлению областей с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС), в которых возникают самоподдерживающиеся колебания напряжения, частота которых не зависит от внешних параметров цепи, а определяется внутренними свойствами нелинейного элемента.

Первоначально такие осцилляции были обнаружены в полупроводниках и объяснены неустойчивостью однородного распределения электрического поля или тока относительно малых флуктуаций плотности заряда в ОДС-области. Неустойчивость приводит либо к появлению и распространению областей с сильным электрическим полем (ОДС N-типа), либо к возникновению и разрушению проводящих каналов (ОДС S-типа) [1]. Основным механизмом образования доменов с

сильным полем является перераспределение электронов между зоной проводимости и локализованными состояниями примесей, приводящее к зависимости концентрации свободных зарядов от величины поля [2]. Проводящие каналы образуются вследствие ударной ионизации примесей, в результате чего происходит лавинообразное возрастание концентрации свободных носителей и резкое увеличение тока [3].

Позднее нелинейная проводимость была обнаружена и в тонких полимерных пленках, что вызвало огромный интерес исследователей, поскольку позволяла создавать гибкие активные элементы для новой электроники [4]. В литературе предложено несколько механизмов появления ОДС и осцилляций напряжения в полимерных пленках [5–8]. Хотя они и различаются в деталях, однако все связывают появление нелинейной проводимости с перераспределением зарядов между полимером и металлическим электродом, происходящим на контакте «металл–полимер». Таким образом, механизмы возникновения ОДС в полупроводниках и полимерных пленках принципиально различны.

Ранее нами было установлено, что сильный импульсный ток, протекающий по углеродному волокну (УВ), приводит к частичному испарению материала волокна и образованию пылевой плазмы [9]. В настоящей работе мы исследовали электрические свойства осажденной на подложку плазмы и установили, что полученная тонкая пленка обладает свойством ОДС и демонстрирует спонтанные осцилляции напряжения.

Буркова Людмила Алексеевна, доцент, к.ф.-м.н.

Иванов Дмитрий Константинович, ст. преподаватель, к.э.н.

Иванов Константин Георгиевич, зав. кафедрой, д.ф.-м.н.

Щербаков Александр Павлович, доцент, к.т.н.

Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна.

Россия, 191186, Санкт-Петербург, Большая Морская ул., 18.

Тел.: 8(812) 315-13-83, 8(812) 315-15-56.

E-mail: kivanov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2018 г.

© Буркова Л. А., Иванов Д. К., Иванов К. Г., Щербаков А. П.,
2019

Экспериментальная часть

Источником импульсного тока служила установка, в которой пять импульсных конденсаторов типа ИМ-5 емкостью по 100 мкФ заряжались до напряжения от сотен вольт до 5 кВ. Замыкание цепи на УВ или пленку производилось экранированным искровым разрядником. Для получения многократных разрядов с одного и того же напряжения с разбросом в несколько вольт применялось специально изготовленное устройство.

При пропускании через УВ импульсного тока с амплитудным значением в сотни и тысячи ампер происходит частичное разрушение его поверхности, и в окружающее пространство выбрасываются фрагменты волокна, образующие пылевую плазму. Вылетевшие фрагменты покрывали диэлектрическую подложку, образуя тонкую углеродную пленку. Размеры последней ограничивались диэлектрической диафрагмой размером $2 \times 1 \text{ см}^2$, закрепленной на подложке. Взвешивание на аналитических весах подложки до напыления и после с учетом плотности углерода $1,7 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ позволяла оценить толщину пленки, которая была порядка 10 мкм. Измерение толщины подложки микрометром с ценой деления 10 мкм вне пленки и в месте, где она была, показало разницу, совпадающую с указанной расчетной толщиной.

Запись падения напряжения на углеродной пленке во время разряда осуществлялась USB-осциллографом, информация с которого записывалась в аналоговой и цифровой формах на персональный компьютер. Зависимость падения напряжения от времени на углеродной пленке в импульсном режиме проводилась при начальных напряжениях на конденсаторах 500, 600 и 800 В.

Ток через углеродную пленку для получения вольт-амперной характеристики измерялся при постоянном напряжении, которое можно было менять от 0 до 800 В.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики пленки. Из рисунка видно, что при напряжении порядка 300 В наблюдается резкое падение тока, уменьшающегося в пять раз в узком интервале напряжений. Это свидетельствует о том, что образец входит в область отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) N-типа. При обратном ходе напряжения сопротивление пленки остается большим. При повторном увеличении напряжения ОДС не наблюдается, и кривые первичного обратного хода и повторного прямого хода полностью совпадают. Сопротивление плен-

ки до ОДС-области составляет 0,2 МОм, после ОДС оно увеличивается до 2 МОм.

Для выяснения механизма проводимости пленки были построены зависимости $\log I$ от $\log U$ (вставка на рис. 1). Из рисунка видно, что $I \sim U^n$, причем при малых напряжениях наблюдается линейная зависимость с наклоном $n = 1,1$, а при напряжении $\sim 100 \text{ В}$ наклон прямой увеличивается до $n = 1,5$.

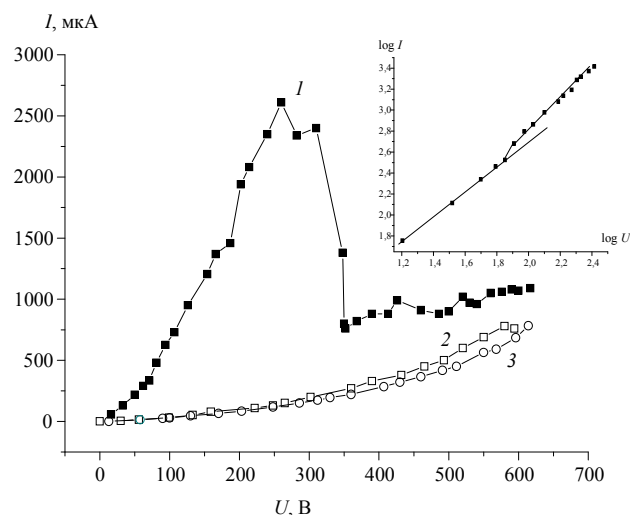


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики пленки: кривая 1 – при увеличении напряжения; 2 – при уменьшении напряжения; 3 – при повторном увеличении напряжения. На вставке – зависимость $\log I$ от $\log U$.

При приложении импульсного напряжения в окрестности ОДС в образце возникают спонтанные релаксационные колебания, отраженные на рис. 2.

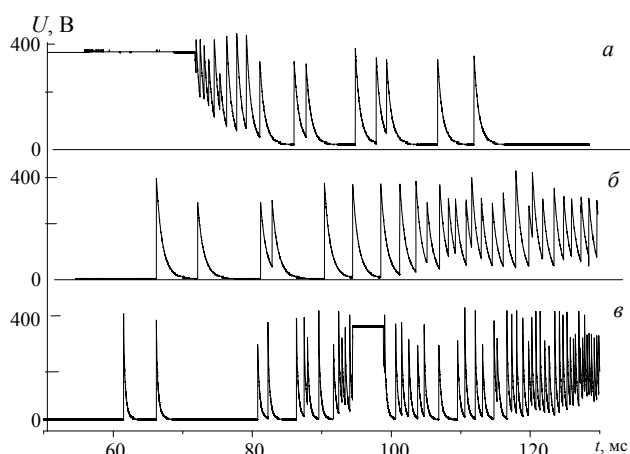


Рис. 2. Релаксационные колебания в пленке при входных напряжениях: а – 500 В; б – 600 В; в – 800 В.

Напряжение 400 В устанавливается в пленке сразу после включения и держится в течение 70 мс (рис. 2, а). Затем начинается пробой, напряжение

уменьшается, попадая в ОДС область. Как показано в работе [10], колебания в ОДС-области при постоянном напряжении оказываются периодическими. Однако в нашем эксперименте колебания возникают на фоне разряда, поэтому их период медленно растет со временем от 0,48 до 1,10 мс. Амплитуда этих квазипериодических колебаний флуктуирует из-за нелинейности системы. При дальнейшем уменьшении напряжения пленка выходит из области ОДС, промежутки времени между пиками увеличиваются, и они становятся нерегулярными. При входном напряжении 600 В процесс протекает в обратном порядке по отношению к предыдущему случаю (см. рис. 2, б). По мере увеличения напряжения на образце сначала наблюдаются нерегулярные колебания, которые сменяются квазипериодическими с уменьшающимся с ростом напряжения периодом при входе образца в ОДС-область. Пробой в пленке не успе-

вает произойти за время регистрации. При входном напряжении 800 В (рис. 2, в) процесс начинается с появления одиночных пиков, разделенных интервалом времени 20 мс (не показаны на рисунке), затем частота появления пиков возрастает. В этом случае процесс протекает быстрее, чем при 600 В, и удается пронаблюдать как колебания, предшествующие пробоем, так и колебания, следующие за пробоем. Надо отметить, что все периодические колебания в области ОДС наблюдаются в одном и том же интервале напряжений от 100 до 400 В, причем вне зависимости от начального напряжения на конденсаторах.

Форма единичного пика, представленная на рис. 3, описывается формулой зарядки $U = U_0(1 - e^{-t/\tau_1})$ и разрядки $U = U_0e^{-t/\tau_2}$ конденсатора, но с сильно различающимися временами: $\tau_1 = 1$ мкс и $\tau_2 = 0,3$ мс.

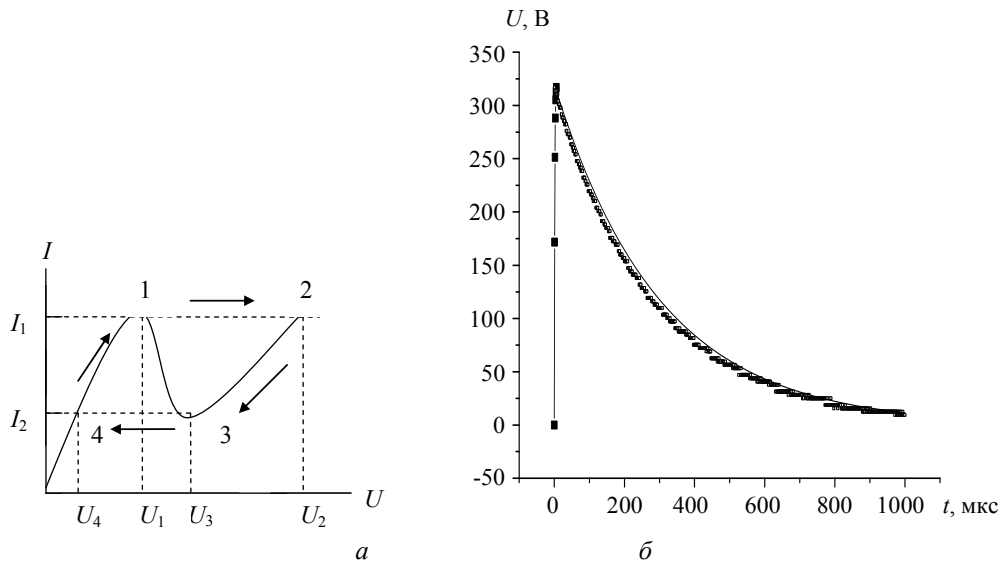


Рис. 3. Колебательные процессы: а – схема образования колебательного цикла; б – форма единичного пика.

Обсуждение результатов

Заметим, что исходное УВ представляет собой собственный полупроводник с проводимостью n -типа при комнатной температуре. Из данных, полученных в работе [11] для энергии активации проводимости исходного волокна, следует, что оно характеризуется узкой запрещенной зоной с шириной 0,064 эВ, что и приводит к его электронной проводимости. При протекании через УВ импульсных токов происходит изменение типа его проводимости с электронной на дырочную [11], которой обладает и пленка, полученная на подложке.

Проводимость p -типа возникает в результате присоединения кислорода к ненасыщенным угле-

родным связям, располагающимся на границе углеродных кластеров [12, 13]. Кислород притягивает неспаренный электрон, при этом на цепи возникает катион (дырка) C^+ , стабилизированный анионом O_2^- . Присоединение кислорода изменяет электронное строение УВ, увеличивая ширину запрещенной зоны. В работе [14] получено, что ширина запрещенной зоны возрастает от 0,1 эВ при процентном соотношении О/С = 6,25 % до 0,78 эВ при О/С = 25 %, что и приводит к дырочной проводимости осажденной пленки.

Соотношение между работами выхода медного электрода (4,6 эВ) и УВ (4,9 эВ) указывает на то, что контакт «металл-полупроводник» представляет собой барьер Шоттки для дырок. Эмиссия же электронов будет затруднена, поскольку

зона проводимости полупроводника лежит выше энергии Ферми электрода. Из вставки на рис. 1 видно, что зависимость $\log I$ от $\log U$ представляет в совокупности две прямые с отличающимся наклоном. При низком напряжении $I \sim U$, что свидетельствует об омическом характере тока, обеспечиваемым свободными зарядами, уже имеющимися в полупроводнике, т. е. дырками. При напряжения порядка 100 В зависимость тока от напряжения меняется на $I \sim U^n$, где $n = 1,5$, что указывает на начавшуюся эмиссию дырок с электрода, и в пленке возникает ограниченный пространственным зарядом ток [15]. При дальнейшем увеличении напряжения пленка входит в ОДС-область (см. рис. 1).

Мы полагаем, что возникновение ОДС связано с неоднородностью плёнки, в которой проводящие кластеры углеродных волокон случайным образом распределены в непроводящей матрице [16]. В нашем случае исходная пленка находится в состоянии, в котором имеются проводящие каналы, количество которых возрастает при вхождении в область тока, ограниченного пространственным зарядом. Однако при дальнейшем увеличении напряжения проводящие каналы начинают разрушаться, что связано с неоднородностью их структуры. В них имеются участки с большим сопротивлением, которые разогреваются при протекании тока сильнее, температура в них значительно повышается, что и приводит к их разрушению [17] и является причиной падения тока с ростом напряжения и появления ОДС-области.

В ОДС-области возникают колебания напряжения, форма которых выглядит как рекуррентный релаксационный процесс (рис. 2). Как отмечалось ранее, осцилляции происходят в одном и том же интервале от 100 до 400 В вне зависимости от входного напряжения. Кроме того, этот интервал оказывается шире, чем ОДС-область, полученная в вольт-амперной характеристике пленки, которая начинается с 250 В. Это означает, что в стационарном режиме образование проводящих каналов превалирует над их разрушением до более высоких напряжений. Вероятно, это связано с тем, что в стационарном режиме имеется достаточно времени для развития локального пробоя и появления проводящего канала.

Колебательный цикл состоит из четырех шагов, схематически представленных на рис. 3, а. В исходном состоянии в пленке имеется некоторое количество микроканалов, то есть она находится в относительно высоко проводящем состоянии. При достижении тока I_1 при напряжении U_1 происходит разрушение проводящего канала, и напряжение увеличивается до значения U_2 , что отражает переход пленки в низко проводящее со-

стояние. Затем начинается медленный сброс напряжения до значения U_3 через большое сопротивление пленки, происходящий по кривой 2–3. При достижении тока I_2 пленка попадает в область активной эмиссии дырок с электрода, образуются новые проводящие каналы, и напряжение падает до значения U_4 . Затем начинается быстрое увеличение напряжения на пленке, происходящее через малое сопротивление внешней цепи по кривой 4–1, и цикл повторяется вновь. Таким образом, колебательный цикл состоит из двух релаксационных процессов (рис. 3, б), константа времени которых определяется сопротивлением и емкостью как внешней цепи, так и пленки [18]. Переключение же между этими процессами управляется нелинейными свойствами пленки, имеющей два стабильных состояния с высокой и низкой проводимостью.

Заключение

В работе исследованы релаксационные колебания в ОДС-области в новом типе объектов, представляющих собой тонкие пленки, образованные из фрагментов углеродного волокна, разрушенного под воздействием сильного импульсного тока.

В электрическом поле в пленке возникают два конкурирующих процесса: образование проводящих каналов в области тока, ограниченного пространственным зарядом, и их разрушение вследствие разогрева за счет джоулева тепла. В ОДС-области разрушение каналов начинает превалировать над образованием, что приводит к падению тока при увеличении напряжения. Таким образом, мы связываем возникновение ОДС N-типа с динамикой разрушения и образования проводящих каналов, а не с образованием доменов [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ridley B. K. // Proc. Phys. Soc. 1963. Vol. 82. No. 6. P. 954.
2. Piazza F., Christianen P. C. M., Maan J. // Phys. Rev B. 1997. Vol. 55. No. 23. P. 15591.
3. Mayer K. M., Parisi J., Huebener R. P. // Z. Phys. B. Condensed Matter. 1988. Vol. 71. No. 2. P. 171.
4. Nogaret A. // J. App. Polym. Sci. 2014. Vol. 131. No. 24. P. 40169.
5. Tseng R. J., Huang J., Quyang J., Kaner R. B., Yang Y. // Nano. Let. 2005. Vol. 5. No. 5. P. 1077.
6. Lee J. U., Kim G. Y., Jung H., Park G. H. // J. Electrochem. Soc. 1977. Vol. 144. No. 1. P. 2284.
7. Meoller S., Forrest S. R., Perlov C., Jackson W., Tausig C. // J. App. Phys. 2003. Vol. 94. No. 12. P. 7811.
8. Chen J., Xu L., Lin J., Geng Y., Wang L., Ma D. // Semicond. Sci. Technol. 2006. Vol. 21. No. 8. P. 1121.
9. Иванов К. Г., Щербakov А. П., Иванов Д. К. // Прикладная физика. 2015. № 3. С. 47.

10. Kahn A. M., Mar D. J., Westervelt M. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. No. 12. P. 9740.
11. Иванов К. Г., Урюпин О. Н., Иванов Д. К. // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 870.
12. Collins P. G., Bradley K., Ishigami M., Zettl A. // Science. 2000. Vol. 287. No. 5459. P. 1801.
13. Imai J., Kaneko K. // Langmuir. 1998. Vol. 8. No. 7. P. 1695.
14. Huang H., Li Z., She J., Wang W. // J. App. Phys. 2012. Vol. 111. No. 5. P. 054317.
15. Tang A., Teng F., Qian L., Hou Y., Wang Y. // App. Phys. Lett. 2007. Vol. 95. No. 14. P. 143115.
16. Wang M. L., Zhou J., Gao X. D., Ding B. F., Shi Z., Sun X. Y., Ding Y. M., Hou X. Y. // App. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. No. 14. P. 143511.
17. You Y. T., Wang M. L., Xuxie H. N., Wu B., Sun Z. Y., Hou X. Y. // App. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. No. 23. P. 233301.
18. Rau U., Clauss W., Kittel A., Lehr M., Bayerbach M., Parisi J., Pienke J., Huebener R. P. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. No. 3. P. 2255.

PACS: 52.00.00

Voltage oscillations in thin carbon films in the region of negative differential resistance

L. A. Burkova, D. K. Ivanov, K. G. Ivanov, and A. P. Shcherbakov

Saint Petersburg State University of Industrial Technology and Design
18 Bolshaya Morskaya st., Saint Petersburg, 191186, Russia
E-mail: kivanov@mail.ru

Received November 22, 2018

We investigated thin films formed by deposition on dielectric substrate solid particles, released from carbon fiber, subjected to strong pulsed current. It is shown that a current-voltage characteristic of the film has a region of the N type negative differential resistance in which the recurrent relaxation oscillations of voltage are observed. The mechanism of the appearance of negative differential resistance and the formation of voltage oscillatory cycle is proposed.

Keywords: carbon film, negative differential resistance, relaxation oscillations of the voltage.

REFERENCES

1. B. K. Ridley, Proc. Phys. Soc. **82** (6), 954 (1963).
2. F. Piazza, P. C. M. Christianen, and J. Maan, Phys. Rev. B **55** (23), 15591 (1997).
3. K. M. Mayer, J. Parisi, and R. P. Huebener, Z. Phys. B. Condensed Matter. **71** (2), 171 (1988).
4. A. Nogaret, J. App. Polym. Sci. **131** (24), 40169 (2014).
5. R. J. Tseng, J. Huang, J. Quyang, et al., Nano Lett. **5** (5), 1077 (2005).
6. J. U. Lee, G.Y. Kim, H. Jung, et al., J. Electrochem. Soc. **144** (1), 2284 (1977).
7. S. Meoller, S.R. Forrest, C. Perlov, et al., J. App. Phys. **94** (12), 7811 (2003).
8. J. Chen, L. Xu, J. Lin, et al., Semicond. Sci. Technol. **21** (8), 1121 (2006).
9. K. G. Ivanov, A. P. Shcherbakov, and D. K. Ivanov, Prikl. Fiz., No. 3, 47 (2015).
10. A. M. Kahn, D. J. Mar, and M. Westervelt, Phys. Rev. B. **43** (12), 9740 (1991).
11. D. K. Ivanov, O. N. Urupin, and K. G. Ivanov, FTP **51** (7), 870 (2017).
12. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, et al., Science **287** (5459), 1801 (2000).
13. J. Imai and K. Kaneko, Langmuir. **8** (7), 1695 (1998).
14. H. Huang, Z. Li, J. She, et al., J. App Phys. **111** (5), 054317 (2012).
15. A. Tang, F. Teng, L. Qian, et al., App. Phys. Lett. **95** (14), 143115 (2007).
16. M. L. Wang, J. Zhou, X. D. Gao, et al., App. Phys. Lett. **91** (14), 143511 (2007).
17. Y. T. You, M. L. Wang, H. N. Xuxie, et al., App. Phys. Lett. **97** (23), 233301 (2010).
18. U. Rau, W. Clauss, A. Kittel, et al., Phys. Rev. B **43** (3), 2255 (1991).