

Варисторный эффект в сильногетерогенных системах полимер—ZnO

© М.А. Курбанов¹, Ш.М. Ахадзаде¹, И.С. Рамазанова¹, З.А. Дадашов¹, И.А. Фараджаде²

¹ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

² Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: mKurbanov@physics.ab.az

(Получена 16 ноября 2016 г. Принята к печати 28 ноября 2016 г.)

Исследованы композитные варисторы на основе полярных и неполярных полимеров (матрица) и неорганической фазы (диспергатор) ZnO. Показано, что вариацией физической структуры гетерогенной системы полимер—ZnO можно разработать композитные варисторы с высокой напряженностью электрического поля пробоя и коэффициентом нелинейности. В качестве полимерной матрицы выбраны неполярный полиэтилен и неполярный поливинилиденфторид.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44660.8390

1. Введение

Одним из перспективных направлений применения композитных материалов является использование их в качестве варисторов, т.е. в качестве нелинейного элемента, сопротивление которого зависит от приложенного напряжения [1–5]. Поиск варисторного эффекта в композитах предопределил существование потенциального барьера на границе полупроводников, сегнетопьезоэлектриков и полимеров, параметры которых зависят от напряженности электрического поля. Простота технологии изготовления композитных варисторов состоит в том, что неорганические полупроводниковые или сегнетопьезокерамические варисторы в основном изготавливаются по керамической и полимерной технологиям. Механические и электрические прочностные характеристики активных диэлектриков являются одним из важнейших эксплуатационных показателей в любой области их применения. Так, например, прохождение ударной волны по варисторам сопровождается возникновением в них электрического поля, способствующего ускоренному разрушению указанного элемента.

В настоящее время существуют в основном три направления в области создания варисторных элементов на основе активных твердых диэлектриков и полупроводников. Одно из них связано с созданием все новых и новых полупроводниковых варисторных материалов [1,2]. Второе базируется на синтезе новых полимерных диэлектриков, проявляющих варисторные свойства [3]. Третье направление связано с созданием различных композитов на основе полимеров (матрица) и неорганических полупроводников и сегнетопьезоэлектриков (диспергатор) [1]. Установление взаимосвязи между характеристиками композитных варисторов и со свойствами полимерной фазы и полупроводниковых наполнителей (диспергаторы), безусловно, является ключевым вопросом на пути решения этой весьма важной проблемы, заключающейся в создании более эффективных композитных варисторных элементов различных назначений.

Цель работы — разработка технологии создания композитных варисторных элементов с регулируемым напряжением срабатывания и коэффициентом нелинейности. Известно, что определение влияния свойств полимерных матриц (органическая фаза) и ZnO, SiC (неорганическая фаза) на напряжение срабатывания и коэффициент нелинейности композитного варистора является ключевым вопросом на пути создания их технологии. Свойства ZnO варьированы путем введения примесей небольших концентраций (3%). Проведенные исследования показывают, что наиболее подходящим диспергатором для создания композитных варисторных элементов являются ZnO, SiO₂, SiC [6–8].

2. Методика эксперимента

В работе рассмотрены технологии плазменного модифицирования композитного варистора для целенаправленной вариации их напряжения срабатывания и коэффициента нелинейности (рис. 1). Способ получения материала предлагаемого состава для изготовления пленочных композитных варисторов состоит в следующем: изготовление пресс-порошка варисторной керамики; выбор порошка полимеров (полиэтилен ПЭ, поливинилиденфторид ПВДФ); смешивание порошков органической и неорганической фаз; методом горячего прессования получаем варисторный элемент. Размер частиц ZnO выбран от 60 до 320 мкм.

Затем полученную смесь помещают в пресс-форму и подвергают горячему прессованию следующим образом.

В начале смешанную порошковую смесь под давлением $P = 1$ МПа подогревают до температуры плавления ($T = 160^\circ\text{C}$) в течение 20 мин. Давление в прессе увеличивают до $P = 15$ МПа. В этом положении выдерживают под давлением в течение 5 мин. Полученный пленочный композит охлаждают путем закалки в воде. После этого с помощью серебряной пасты на поверхность полученных образцов наносят измерительные электроды диаметром 10 мм. Коэффициент нелинейности определен по

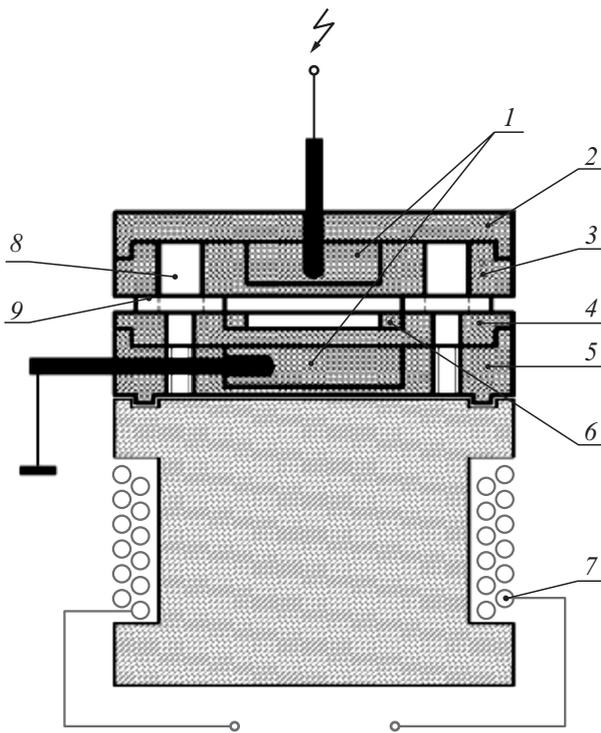


Рис. 1. Ячейка, предназначенная для химической модификации полимеров в условиях действия плазмы электрического разряда в газе, ограниченном композитными диэлектриками: 1 — электроды, 2 — диэлектрическая шайба, 3 — диэлектрический анод, 4 — диэлектрическая кювета (диэлектрический катод), 5 — изолятор, 6 — шайба упорная, 7 — нагревательный элемент, 8 — направляющий, 9 — диэлектрический ограничитель расстояния.

вольт-амперной характеристике варисторного элемента. Напряжение срабатывания варистора также определено по вольт-амперной характеристике.

В условиях наших экспериментов коэффициент нелинейности варистора изменяется в пределах от 3 до 8. Эксперименты проведены при постоянно приложенном напряжении. Напряжение срабатывания композитных варисторов регулировалось в пределах от 30 до 600 В. Электрическая прочность определялась по известной методике, приведенной в [9,10]. При определении механизма электрического разрушения композитных варисторов использован метод термоактивационной спектроскопии [7].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно, что напряжение срабатывания и коэффициент нелинейности являются определяющими параметрами композитных варисторных материалов. Поэтому определение влияния внешних факторов (электрического разряда, электрического и механического напряжений) на напряжение срабатывания и коэффициент нели-

нейности композитов позволяют разработать варисторы различных назначений, в том числе маломощных и низковольтных.

На рис. 2 приведена вольт-амперная характеристика варисторов. При этом толщина варисторного элемента выбрана 320 мкм, а диаметр частиц ZnO варьирован от 63 до 320 мкм. В качестве действующего напряжения выбрано синусоидальное напряжение частотой 50 Гц. Полученные результаты показывают, что диаметр частиц ZnO существенно влияет на напряжение срабатывания композитного варистора. С увеличением диаметра частиц неорганической фазы напряжение срабатывания существенно уменьшается, а коэффициент нелинейности практически остается неизменным. Полученные результаты в первом приближении можно объяснить следующим образом.

— с увеличением диаметра частиц ZnO уменьшается эффективная толщина полимерной фазы между частицами ZnO, между электродом и поверхностью частиц (рис. 3);

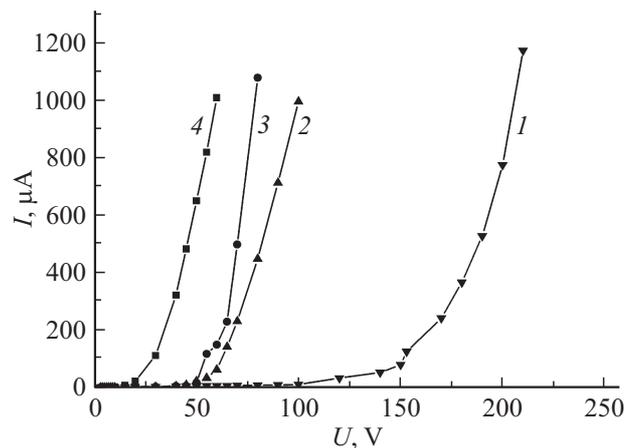


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика варисторов ZnO–полимер с различными диаметрами частиц ZnO. Объемное содержание ZnO выбрано 70%; диаметр диспергатора d , мкм: 1 — 63, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 315 мкм.

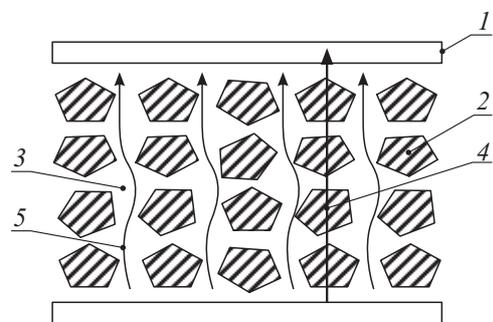


Рис. 3. Возможные пути переноса зарядов через композит полимер–ZnO: 1 — электрод, 2 — кристаллит, 3 — межкристаллитная граница, 4 — проводимость по кристаллитам разделенной полимерной прослойкой, 5 — проводимость по полимерной матрице.

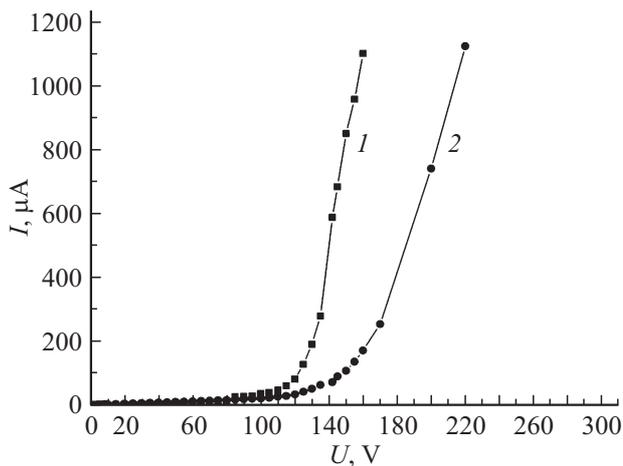


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика композитного варистора на основе ZnO–ПЭ с различными примесями (50%ZnO + 50%ПЭ): 1 — композитный варистор на основе ПЭ и ZnO, легированный Al_2O_3 ; 2 — композитный варистор на основе ПЭ и ZnO, легированный ZrO_2 .

— более интересными являются линии тока, проходящие по полимерным прослойкам между частицами;
— переход линии тока по вышеуказанной картине зависит от сопротивления полимерной прослойки между частицами и самой частицы ZnO.

Немаловажное значение имеет учет третьей фазы, связанной с формированием переходного слоя, структура которой формируется под действием поверхности частиц ZnO.

На первый взгляд полученные результаты показывают, что в условиях наших экспериментов наблюдается аномальный эффект, так как с уменьшением размера частиц (при постоянном объемном содержании) напряжение срабатывания должно было бы уменьшаться. Однако полученные результаты показывают, что напряжение срабатывания варистора увеличивается, т.е. роль интегральной контактной поверхности в условиях наших экспериментов (при вариации размера частиц ZnO от 63–320 мкм) не реализуется.

Как было уже отмечено, что на характеристики изучаемых композитных варисторов существенно влияют полярность полимерной матрицы и свойства неорганической фазы. На рис. 4 показана вольт-амперная характеристика композитов на основе полиэтилена и ZnO, легированной Al_2O_3 и ZrO_2 . Полученные результаты показывают, что легирование неорганической фазы заметно влияет на напряжение срабатывания композитного варистора, а именно в случае ZnO + Al_2O_3 напряжение срабатывания варистора меньше, чем аналогичного параметра, полученного для ZnO + ZrO_2 . Более интересными являются результаты исследования о влиянии полярности полимерной матрицы на варисторные свойства композитов на основе поливинилиденфторида (Ф2М) (рис. 5, *a* и *b*). Из сопоставления результатов

этих исследований отчетливо видно, что коэффициент нелинейности композитов на основе полярного полимера ZnO–Ф2М заметно больше, чем у композитов ZnO–ПЭ.

Из вольт-амперной характеристики определено напряжение срабатывания вышеуказанных композитов (рис. 6, *a* и *b*). Видно, что напряжение срабатывания композитов ZnO–Ф2М заметно меньше, чем у композитов ZnO–ПЭ. Механизм вышеуказанных эффектов представляет собой интерес и в первом приближении можно объяснить межфазными взаимодействиями на границе раздела компонентов композитов. Ранее нами было показано [11], что предварительное модифицирование композитов в условиях действия плазмы электрического разряда позволяет регулировать величину напряжения срабатывания композитов в широком интервале напряжений (рис. 7). Считаем, что такое изменение величины напряжения срабатывания композитов непосредственно связано с физико-химическими изменениями структу-

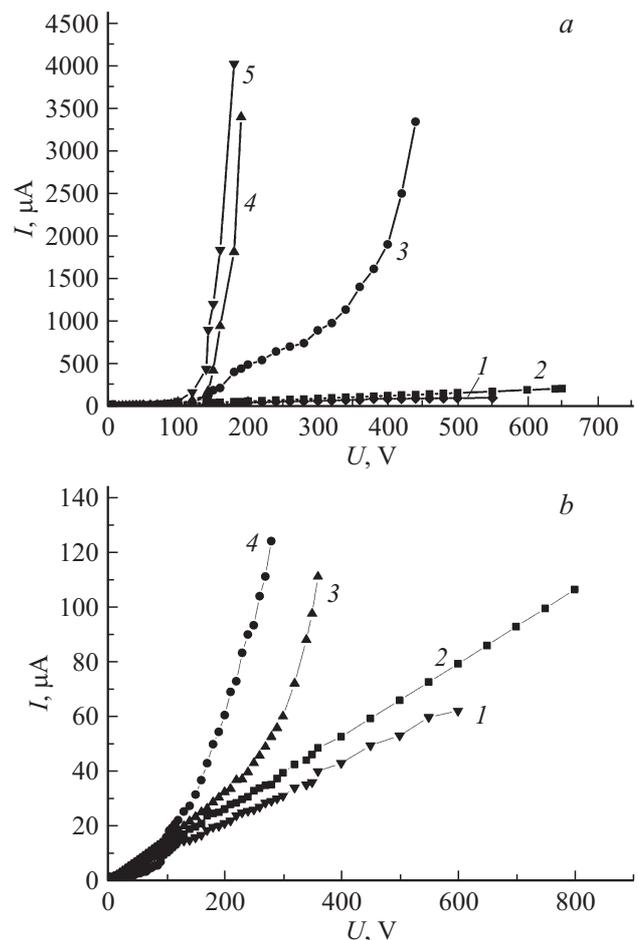


Рис. 5. *a* — вольт-амперная характеристика композитного варистора на основе ZnO–Ф2М: 1 — $C = 0\%$, Ф2М = 100%; 2 — $C = 10\%$, Ф2М = 90%; 3 — $C = 30\%$, Ф2М = 70%; 4 — $C = 50\%$, Ф2М = 50%; 5 — $C = 60\%$, Ф2М = 40%. *b* — вольт-амперная характеристика композитного варистора на основе ZnO–ПЭ: 1 — 100%ПЭ, 2 — 10%ZnO + 90%ПЭ, 3 — 30%ZnO + 70%ПЭ, 4 — 60%ZnO + 40%ПЭ.

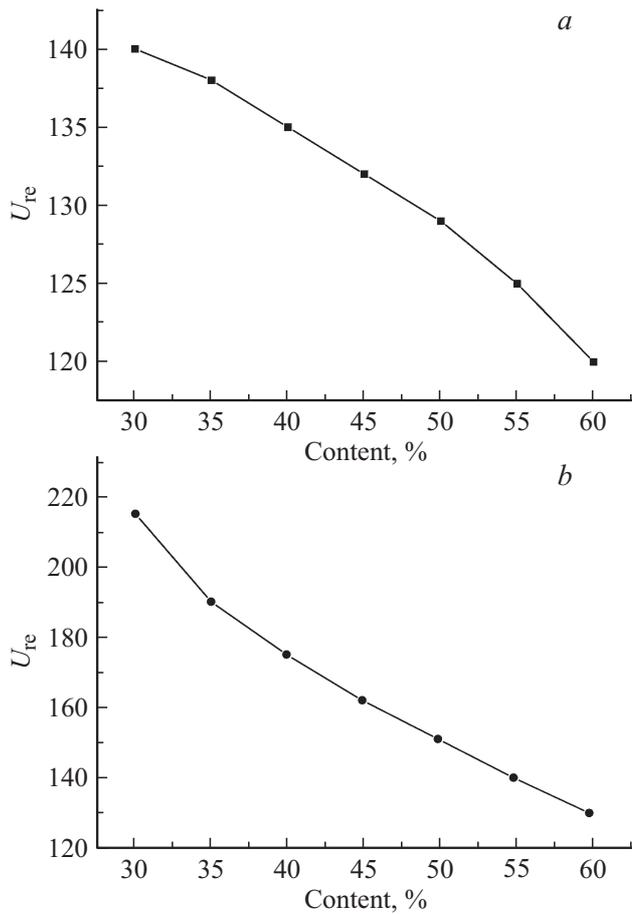


Рис. 6. *a* — зависимость величины напряжения срабатывания варисторного композита ZnO–Ф2М от объемного содержания ZnO. *b* — зависимость величины напряжения срабатывания варисторного композита ZnO–ПЭ от объемного содержания ZnO.

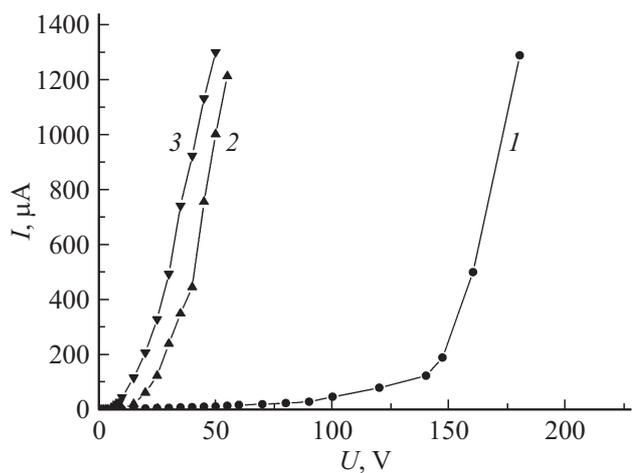


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика варисторов, модифицированных в условиях действия плазмы электрического разряда: 1 — немодифицированный образец; 2 — образец, модифицированный в условиях действия плазмы электрического разряда в течение 3 мин; 3 — образец, модифицированный в условиях действия плазмы электрического разряда в течение 10 мин.

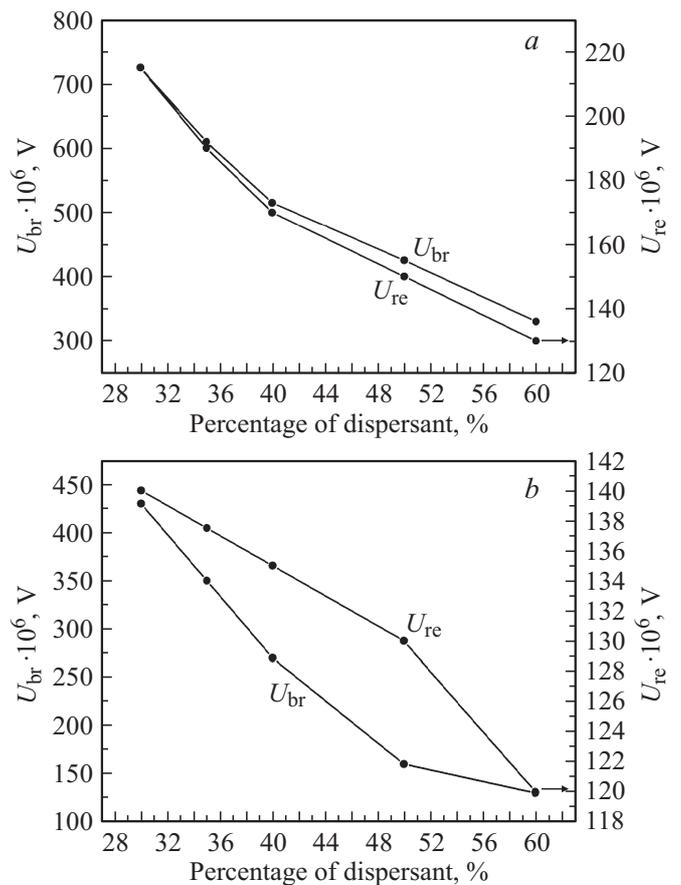


Рис. 8. *a* — зависимость напряжений срабатывания и пробоя композитов ZnO–ПЭ от объемного содержания ZnO. *b* — зависимость напряжений срабатывания и пробоя композитов ZnO–Ф2М от объемного содержания ZnO.

ры полимерной матрицы в условиях действия плазмы электрического разряда [7]. Полагаем, что любое изменение структуры полимерной фазы сопровождается возникновением локальных уровней в квазипрещенной зоне и сдвигом уровня Ферми в сторону зоны проводимости. Уменьшается величина потенциального барьера на границе фаз. Поэтому срабатывание таких варисторов вызывает прохождение относительно большого по структуре ZnO-полимер. Это в свою очередь приводит к увеличению коэффициента нелинейности композитного варистора в целом.

Одним из важнейших параметров варисторного элемента с точки зрения практического применения является его напряжение электрического пробоя (U_{br}). Эта величина практически определяет значение высокого предела напряжения срабатывания композитного варистора.

На рис. 8, *a* и *b* представлена зависимость величины напряжения электрического пробоя (U_{br}) и напряжения срабатывания (U_{re}) от объемного содержания неорганической фазы (диспергатор). Видно, что при всех значениях объемного содержания диспергатора величина U_{br}

больше, чем U_{re} . Аналогичные результаты получены и для варисторов на основе ZnO–Ф2М. Для объяснения некоторых результатов по формированию варисторного эффекта в сильно гетерогенных материалах ZnO–полимер рассмотрим роли заряженных частиц и релаксационных процессов в формировании электрического пробоя исследуемых варисторов. Отметим, что подобные исследования были проведены для полимеров в широком пределе температур в работе [7].

Известно, что начальной стадией электронно-ионных процессов в композитах в условиях действия сильного электрического поля является инжекция электронов в композит, стабилизация инжектированных электронов на различных ловушках полимерной фазы, перенос зарядов до границы раздела фаз и формирование потенциального барьера на границе ZnO–полимер. Именно наличие потенциального барьера на границе раздела фаз определяет механизм формирования варисторного эффекта в указанных системах. Поэтому, по нашему мнению, исследования влияния релаксационных явлений инжектированных заряженных частиц на температурную зависимость электрического времени жизни композитных материалов представляет интерес с точки зрения создания маломощных варисторов различных назначений.

В работе [7] показано, что релаксационные явления в композитах являются главным фактором опустошения ловушек и, следовательно, возникновения свободных электронов, определяющих начало электрического пробоя гетерогенной системы ZnO–полимер. Если учесть, что развитие релаксационных явлений тесно связано с температурой, то исследование температурно-временной зависимости времени жизни варисторного материала позволит выявить роль инжектированных заряженных частиц и релаксационных процессов композита. На рис. 9, *a* приведена зависимость электрического времени жизни от температуры. Наблюдаются максимумы при 175 и 250 К. Такое изменение $\log \tau_E$ от температуры можно объяснить следующим образом:

— сопоставлением температурной зависимости времени жизни с термостимулированным деполаризационным током (ТСД) полимера (рис. 9, *b*);

— определением источников образования свободных эффективных электронов, которые являются началом процесса электрического разрушения.

Согласно теории Артбауэра [12–14], наличие в полимерах газовых включений размером больше 50 Å приводит к возникновению частичных разрядов, которые в конечном итоге сопровождаются разрушением (пробой) полимеров в сильном электрическом поле. Учитывая это, полагаем, что в гетерогенной системе полимер–ZnO на границе раздела фаз с большой вероятностью возникают газовые включения различных размеров. Именно эти очаги в сильном электрическом поле являются основной причиной электрического разрушения варисторных композитов полимер–ZnO. Подтверждением этого эффекта является совпадение максимумов ТСД и зависимости $\log \tau_E = f(T)$ (рис. 9, *b*).

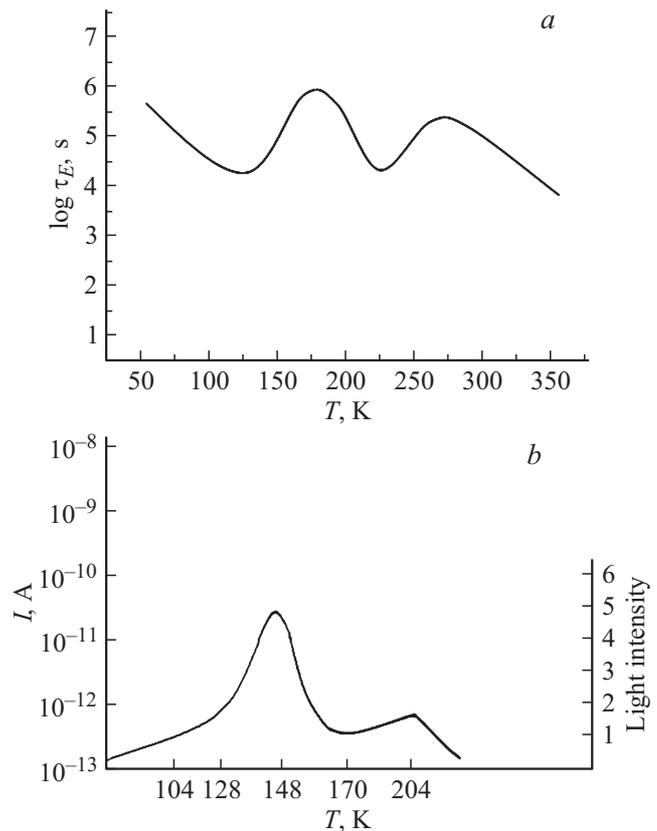


Рис. 9. *a* — зависимость логарифма времени жизни полиэтилена от температуры. *b* — спектр термостимулированного деполаризационного тока композита полимер–ZnO.

Поэтому регулирование микроскопической физической структуры системы ПЭ–ZnO позволит создать композитные варисторы с высокой напряженностью электрического поля пробоя по сравнению с напряжением его срабатывания. Предложен возможный механизм регулирования напряжения срабатывания варисторов путем их плазменной модификации. Считаем, что плазменная модификация полимерной фазы варисторного элемента сопровождается возникновением локальных уровней в его квазизапрещенной зоне. Это, в свою очередь, сопровождается перемещением уровня Ферми к дну зоны проводимости. Этот процесс завершается электростатическим взаимодействием ионизированных уровней. Такое возможно при заметном увеличении концентрации ловушек, возникающих в результате плазменной модификации композита. Допускаем, что до плазменной модификации уровень Ферми практически располагается в середине запрещенной зоны полимера и определяет величину потенциального барьера на границе раздела фаз. Именно этот параметр, т.е. $E_F^{ZnO} - E_F^{pol}$, определяет величину напряжения срабатывания варистора. Любая модификация изучаемых композитов сопровождается изменением энергетической структуры запрещенной зоны полимерной матрицы или неорганической фазы (ZnO). Модификация структуры полимерной матрицы

осуществлена действием плазмы электрического разряда (рис. 1). Модификация неорганической фазы осуществлена путем введения примесей в ZnO (Al_2O_3 , ZrO_2).

4. Заключение

Полученные многочисленные экспериментальные результаты показывают, что более эффективной модификацией композитов является модификация их полимерной фазы [11] в условиях действия плазмы электрического разряда.

Список литературы

- [1] А.Ю. Ляшков, А.С. Тонкошкур. ЖТФ, **81** (3), 112 (2011).
- [2] М.К. Керимов, М.А. Курбанов, И.С. Султанамедова, И.А. Фараджаде, Ф.Н. Татардар, Х.С. Алиев. ФТП, **44** (7), 934 (2010).
- [3] С.В. Горелов, Е.В. Иванова. Ползуновский вестн., **4**, 238 (2005).
- [4] А.А. Пикулев, В.М. Цветков. ЖТФ, **77** (9), 22 (2007).
- [5] Л.Н. Тялина, А.М. Минаев, В.А. Пручкин. *Новые композиционные материалы*. Учеб. пособие (Тамбов, Изд-во ТГТУ, 2011).
- [6] A.M. Hashimov, Sh.M. Hasanli, R.N. Mehtizadeh, Sh.M. Azizova, Kh.B. Bayramov. Phys. Status Solidi C, **8**, 2871 (2006).
- [7] М.А. Курбанов. Автореф. докт. дис. (Баку, 1985).
- [8] А.М. Гашимов, Ш.М. Гасанли, Р.Н. Мехтизаде, Ш.М. Азизова, Х.Б. Байрамов. ФТП, **77** (8), 127 (2007).
- [9] В.Г. Шевченко. *Основы физики полимерных композиционных материалов*. Учебн. пособие для студентов по специальности „Композиционные наноматериалы“ (М., 2010).
- [10] Э.Р. Блайт, Д. Блур. *Электрические свойства полимеров*. Пер. с англ. (М., Физматлит, 2008).
- [11] L. Paral, M.A. Kurbanov, A.A. Bayramov, F.N. Tatardar, I.S. Ramazanov, G.X. Huseynova. J. Electron. Mater., **44** (11), 4322 (2015).
- [12] J. Artbauer, J. Griac. Electrotech. Casopis, **16**, 560 (1965).
- [13] J. Artbauer. J. Phys. D: Appl. Phys., **29** (2), 446 (1996).
- [14] J. Artbauer, J. Griac. Conf. of Dielectric and Insulating Materials, IEE (1964) p. 3.

Редактор Г.А. Оганесян

Varistor effect in highly heterogeneous systems polymer–ZnO

M.A. Kurbanov¹, Sh.M. Ahadzade¹, I.S. Ramazanov¹, Z.A. Dadashov¹, I.A. Faradzhzade²

¹ Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Az-1143 Baku, Azerbaijan,
² Institute of Radiation Problems,
National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Composite varistors is studied based on polar and non-polar polymers and inorganic phase ZnO. It is shown that the variation of the physical structure of ZnO heterogeneous polymer systems can be developed composite varistors with high electric breakdown field and nonlinearity coefficient. The non-polar polyethylene (PE), polyvinylidene fluoride and a non-polar (F2M) are chosen as the polymer matrix.