

## Краткие сообщения

05;06;07;12

### Нелинейный резистор на основе композиции полимер—керамика

© А.М. Гашимов, Ш.М. Гасанли, Р.Н. Мехтизаде, Ш.М. Азизова, Х.Б. Байрамов

Институт физики НАН Азербайджана,  
AZ-1143 Баку, Азербайджан  
e-mail: Hasanli\_sh@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 26 сентября 2006 г.)

Приведены результаты исследований удельного сопротивления, инфракрасных спектров и рентгенограммы композитных нелинейных резисторов (варисторов), состоящих из керамики на основе оксида цинка и полиэтилена (*PE*) высокой плотности. Обнаружено влияние содержания компонентов композита на значение удельного сопротивления и на характер инфракрасных и рентгеновских спектров.

PACS: 81.05.-t

#### Введение

Современная полупроводниковая техника, а также электрическое оборудование различного назначения часто подвергаются воздействиям импульсов произвольной полярности. В связи с этим одной из насущных проблем в настоящее время является защита приборов микроэлектроники и их элементов от коммутационных и грозовых перенапряжений. В последнее время во всем мире эффективным средством защиты электрических сетей от импульсов напряжений любого вида признано использование нелинейных резисторов (варисторов) на основе различных соединений (карбид кремния, титанат бария, оксид цинка и др.) Среди них благодаря некоторым показателям (быстродействие  $\sim 10^{-8}$  с, малые габариты, стабильность характеристик и т.д.) широкое применение находят варисторы на основе оксида цинка [1]. Отметим также, что с переходом микроэлектроники на нанотехнологии будет возрастать потребность в низковольтных защитных устройствах.

В последнее время одним из перспективных направлений в области создания таких устройств является разработка двух- и многофазных композитных материалов, в частности композитов на основе системы полимер—наполнитель (в роли которого могут выступать полупроводники, сегнетоэлектрики и т.д.), обладающих варисторными, позисторными и пьезорезисторными свойствами [2,3]. Эти свойства связаны с образованием потенциального барьера на границе раздела фаз или на границе между частицами полимера и наполнителя. В свою очередь, формирование различных свойств в композитах и параметры потенциального барьера, образованного на границе раздела фаз, сильно зависят от структуры и электрофизических параметров отдельных индивидуальных фаз и от явлений на границе раздела полимер—наполнитель. Следовательно, открываются большие возможности, варьируя состав композитов, создавать новые, более эффективные устройства для

различных областей техники с требуемыми сочетаниями характеристик.

Настоящая работа посвящена получению композитных нелинейных резисторов (варисторов) на основе оксида цинка с примесями и неполярного полимера, а также изучению влияния объемного процентного содержания наполнителя на величину их удельного сопротивления (при фиксированных напряжениях), а также на характер инфракрасных спектров и рентгенограмм, снятых для указанных композитов.

#### Экспериментальная методика

В качестве компонентов композита были использованы керамика на основе оксида цинка (*C*) и неполярный полиэтилен высокого давления (*PE*). Для получения керамики на основе оксида цинка была использована шихта, состоящая из оксида цинка 96.5 mol% и особо чистых оксидов типа  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , которые в необходимом количестве взвешивались и измельчались до размеров частиц  $60 \mu\text{m}$  и менее в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Для изготовления гранул полученную массу смешивают с двукратно дистиллированной водой, затем путем прессования гранулы с усилием до 60 тонн получают образцы в виде шайб высотой 10 и диаметром 20 mm, из которых синтезируется керамика в печи в атмосфере воздуха при температуре  $1300^\circ\text{C}$ .

Резисторы изготавливались из гомогенной смеси порошков путем горячего прессования при температуре  $160^\circ\text{C}$  и давлении 15 МПа. Содержание компонентов композита варьировалось в широком диапазоне 10–70% (*C*) и 90–30% (*PE*) соответственно. Толщина образцов составляла  $150 \mu\text{m}$ .

На всех образцах были исследованы зависимости вольт-амперной характеристики (*ВАХ*) и удельного сопротивления, а также инфракрасных спектров, рентгено-

граммы от объемного процентного содержания наполнителя (керамики). Исследуемые параметры измерены при комнатной температуре (293 К).

## Обсуждение экспериментальных результатов

Результаты исследований приведены на рис. 1–4.

Из рис. 1 видно, что ВАХ для всех образцов носит нелинейный характер; с ростом приложенного напряжения величина тока через варистор изменяется на 2–3 порядка, другими словами, ВАХ имеет варисторный характер.

Зависимость удельного сопротивления и интенсивности рентгеновского спектра от процентного содержания наполнителя ( $C$ ) условно можно разбить на три участка (рис. 2, 3): на начальном участке 1 величина удельного сопротивления ( $\rho$ ) и интенсивность рентгеновского спектра с ростом процентного содержания керамики

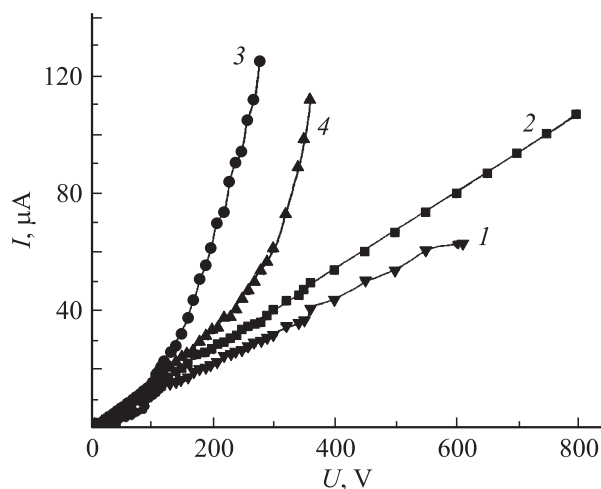


Рис. 1. ВАХ композитов с различным содержанием керамики: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 60%.

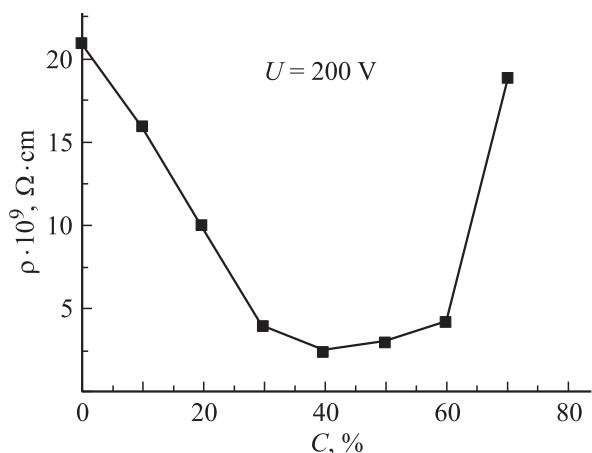


Рис. 2. Зависимость электропроводности композита от содержания керамики.

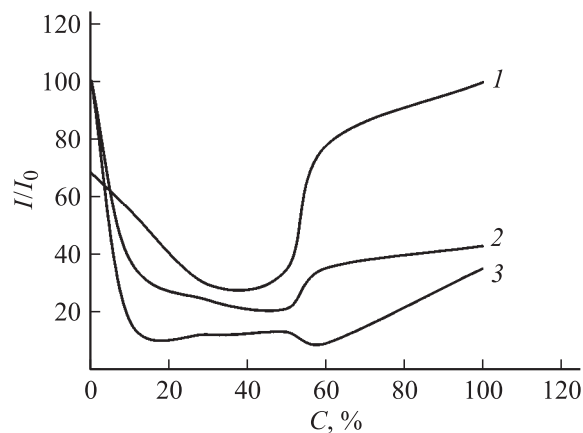


Рис. 3. Зависимости интенсивности рентгенограммы композита для различных индексов Миллера от содержания керамики: 1 — (101), 2 — (110), 3 — (002).

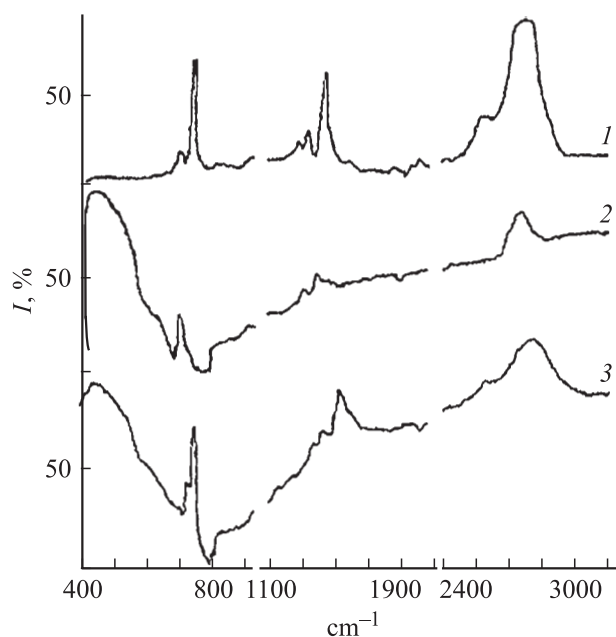


Рис. 4. Спектры поглощения композита и его компонентов: 1 — PE (100%), 2 — C (100%), 3 — 10% (C) + 90% (PE).

до  $C = 30\text{--}40\%$  сильно уменьшаются, на участке 2  $\rho$  и интенсивность с ростом  $C = 40\text{--}60\%$  остаются почти постоянными, на участке 3 с дальнейшим ростом содержания керамики  $C > 60\%$  величина удельного сопротивления и интенсивность рентгеновского спектра резко возрастают.

Отметим, что найденная зависимость интенсивности рентгеновского спектра от процентного содержания керамики не зависит от коэффициента Миллера (рис. 3).

Полученные экспериментальные результаты обсуждаются с точки зрения переноса носителей тока в поликристаллических структурах, а именно:

а) туннелированием носителей заряда через межкристаллические и межфазные потенциальные барьеры,

возникающие между частицами наполнителя из-за наличия между ними тонких полимерных изолирующих прослоек;

б) эмиссией носителей через барьеры между частицами наполнителя и полимера;

в) переносом носителей заряда через непосредственные контакты между частичками керамического наполнителя, которые образуют в композиции проводящие цепочки.

Согласно работе [4], проводимость композиции представляет собой функцию среднего числа контактов, приходящихся на одну частицу. Как известно, электрический ток между двумя проводниками может протекать не только при их непосредственном соприкосновении, но и когда между ними имеется тонкая прослойка диэлектрика. В таком случае проводимость может быть осуществлена путем туннелирования носителей заряда через потенциальные барьеры. Дело в том, что при туннельном эффекте носитель заряда с энергией, меньшей, чем высота потенциального барьера, имеет отличную от нуля вероятность преодолеть его, сохранив при этом свою энергию. В свою очередь, согласно работе [3], туннельное сопротивление экспоненциально зависит от толщины потенциального барьера.

Исходя из вышеизложенного зависимость удельного сопротивления от процентного содержания наполнителя ( $C$ ) (рис. 2) можно объяснить следующим образом. При малом содержании наполнителя среднее число контактов на одну частицу мало и проводимость имеет прыжковый механизм, связанный с преодолением потенциального барьера между частицами наполнителя. Другими словами, из-за большой толщины полимерных прослоек вероятность туннелирования носителей заряда через толстый барьер мала, и вклад туннельной проводимости на участке  $I$  будет незначительным. Следовательно, сопротивление композиции будет определяться в основном сопротивлением полимера. С ростом процентного содержания керамики, с одной стороны, среднее число контактов между частицами увеличивается, с другой — ширина потенциального барьера уменьшается и при этом вероятность туннелирования носителей через барьер экспоненциально увеличивается. В результате увеличивается проводимость композита, и соответственно уменьшается его удельное сопротивление (2). При дальнейшем увеличении содержания наполнителя частицы композита начинают образовывать непрерывные цепочки, благодаря чему проводимость композита в основном будет определяться проводимостью частичек наполнителя — керамики (3). Механизмы проводимости в варисторах подробно рассмотрены в [2].

Согласно работе [5], интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновского спектра в основном определяется разностью плотностей кристаллических и аморфных участков. В принципе, кристаллические участки полимера недоступны для посторонних атомов. Поэтому посторонние атомы могут накапливаться в аморфных участках полимера. В работе [5] приведена формула, ко-

торая показывает зависимость интенсивности малоуглового рассеяния от разности плотностей кристаллических и аморфных областей полимера:

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

где  $A$  — постоянная величина;  $\rho_k$ ,  $\rho_a$  — соответственно плотность кристаллических и аморфных участков полимера.

Согласно вышеизложенному, наблюдаемую экспериментальную зависимость между интенсивностью ( $I$ ) малоуглового рассеяния рентгеновского спектра и объемным содержанием наполнителя (варисторной керамики,  $C$ ) (рис. 3) можно объяснить следующим образом.

Большая величина удельного сопротивления на начальном участке объясняется тем, что из-за малого процентного содержания наполнителя плотность кристаллической области матрицы (полимера) намного больше, чем аморфной области ( $\rho_k \gg \rho_a$ ). Из-за того что посторонние добавки недоступны кристаллической области полимера, и они могут накапливаться только в его аморфной области, с ростом содержания наполнителя растет плотность аморфной области ( $\rho_a$ ), в результате чего уменьшается разность ( $\rho_k - \rho_a$ ), а также, согласно формуле, и интенсивность ( $I$ ) рентгеновского спектра.

При дальнейшем увеличении процентного содержания наполнителя продолжается рост плотности ( $\rho_a$ ) аморфной области полимера и при  $\rho_k \rightarrow \rho_a$  в формуле разность ( $\rho_k - \rho_a$ ) приближается к минимуму, тем самым уменьшается интенсивность ( $I$ ) малоуглового рассеяния. Дальнейший рост процентного содержания наполнителя приводит к росту плотности ( $\rho_a$ ) аморфной области ( $\rho_k < \rho_a$ ), в результате чего снова начинает увеличиваться разность ( $\rho_k - \rho_a$ ) (см. формулу) и соответственно интенсивность ( $I$ ) рентгеновского спектра, что подтверждается экспериментальными результатами на рис. 3.

Из сравнения инфракрасных спектров (рис. 4) обнаружено, что в образце с содержанием (10%  $C$  + 90%  $PE$ ), по сравнению с образцом 100%  $PE$ , интенсивности полос поглощения, характерные для колебаний валентной связи (2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ ) и деформации (1380  $\text{cm}^{-1}$  и 1465  $\text{cm}^{-1}$ ) и присущие чистому полимеру, значительно уменьшаются.

## Заключение

Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что смесь из полимера и керамики не является полностью механической — по-видимому, между ними существует межфазное взаимодействие.

Таким образом, разработана технология получения композитных варисторов на основе керамики из оксида цинка с примесями и полимерного материала, которая в будущем позволит создать различные низковольтные, малоэнергоемкие дешевые композитные варисторы для использования в микроэлектронике и других областях.

Обнаружено влияние содержания компонентов композита на ВАХ, на величину удельного сопротивления, на характер рентгеновских и инфракрасных спектров.

## Список литературы

- [1] Souza F.L., Gomes J.W., Bueno P.R. et al. // Mat. Chemistry and Physics. 2003. Vol. 80. P. 512.
- [2] Bidadi H., Azizova Sh.M., Hasanli Sh.M., Mehtizadeh R.N., Allazov M.R. // Int. Conf. on Composite Science and Technology. ICCT/5. 2005. P. 430–435.
- [3] Kjustic P., Milosevic O., Pistic M.M. // Phys. B.C. 1990. Vol. 150. N 1–2. P. 175.
- [4] Shaul M. Aharoni. // J. Appl. Phys. 1972. Vol. 43. N 5. P. 2463.
- [5] Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Хусаинов А.А., Френкель С.Я. // Тр. XV науч. конф. „Синтез, структура и свойства полимеров“. Л., 1968. С. 165.