

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ РЕЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И КРЕМНИЯ

*Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан, hasanli_sh@rambler.ru*

Введение

Получение полимерных композиций с особыми электрофизическими, электретыными, сенсорными, тензочувствительными и т. п. свойствами в значительной степени зависит от природы наполнителя, от формы, размера и характера распределения частиц, а также от степени взаимодействия между компонентами. В зависимости от природы полимерной матрицы и типа наполнителя применяются разные способы получения электроактивного состояния, а для изучения особенностей стабилизации зарядов используются разные диэлектрические и электрофизические методы.

Многочисленные экспериментальные [1–5] данные убедительно показывают, что электроактивные свойства гетерогенной системы полимер-наполнитель в основном определяются зарядовым состоянием фаз и особенностями структуры и межфазового взаимодействия, распределения поляризованности в композите. Управление процессом накопления и релаксации заряда в полимерных композитах под действием электрического разряда на воздухе имеет большой научно-практический интерес для выяснения взаимосвязи параметров поляризации с особенностями структуры и межфазового взаимодействия.

Настоящая работа посвящена изучению влияния электрического разряда на вольт-амперные характеристики (ВАХ), на величину удельного сопротивления (при фиксированном напряжении) и диэлектрической проницаемости на основе неполярного полимера полипропилена (ПП) и монокристаллического кремния (Si).

1. Экспериментальная методика

В качестве компонентов использовали полупроводниковый монокристаллический кремний (p-Si) и неполярный пропилен (ПП) в виде порошка. Композиты были получены из гомогенной смеси порошков путем горячего прессования. Содержание компонентов композита варьировалось в широком диапазоне (1–60% (Si) и 99,99–40% ПП соответственно). Способ получения материала предлагаемого состава для изготовления пленочных композитных варисторов состоит в следующем: компоненты шихты, состоящей из Si(C) и полипропилена (ПП), в необходимом количестве взвешивают и измельчают до размеров частиц 60 мкм и менее в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Затем эту смесь помещают в пресс-форму и подвергают горячему прессованию: а) вначале смешанную шихту под давлением $P=1$ МПа подогревают до температуры плавления ($T=200^\circ\text{C}$) в течение 20 мин; б) затем давление в прессе поднимают до $P=15$ МПа, расплавленную шихту в течение 5 мин выдерживают при этом давлении; в) полученный пленочный композитный варистор охлаждают путем закалки в воде. При таком способе охлаждения пленки становятся более эластичными.

Толщина образцов составляла 150 мкм. Измерительные электроды диаметром 6 мм изготовлялись нанесением на образцы серебряной пасты.

Исследуемые образцы были подвержены барьерному электрическому разряду в интервале 3–15 мин. Электрический разряд проводился с помощью установки (см. рис.1) при комнатной температуре.

На всех образцах исследовались вольт-амперные характеристики и удельное сопротивление, диэлектрическая проницаемость в зависимости от времени действия электрического разряда. Измерения этих параметров проведены при $T=293\text{K}$.

2. Обсуждение экспериментальных результатов

Экспериментальные результаты приведены на рис. 2–5, из которых выявлено влияние времени действия электрического разряда на вольт-амперные характеристики, зависимость удельного сопротивления и диэлектрическую проницаемость композита.

Отметим, что на всех исследованных композитах наблюдается заметное изменение электрического тока. На рис. 2 в качестве примера приведена ВАХ для композита 30%(Si)+70%(ПП). Из данного рисунка можно видеть, что после барьерного разряда независимо от продолжительности действия разряда величина электрического тока через образец сильно растет. В частности, после $t_{\text{раз}}=15$ мин величина тока через композит изменяется на 2–3 порядка (см. рис. 2).

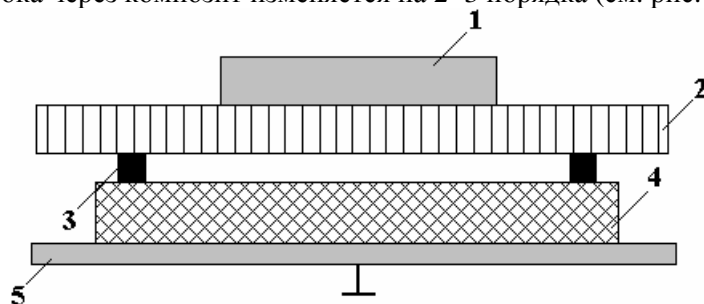


Рис. 1. Экспериментальная ячейка: 1, 5 – верхний и нижний электроды, 2 – ситаловая пластина, 3 – изолирующие подставки, 4 – исследуемый образец

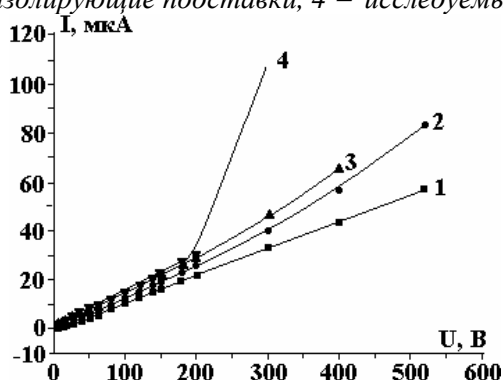


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики для композита 30%(Si)+70%(PP) до и после барьерного разряда в зависимости от его продолжительности, мин: 1 – 0, 2 – 3, 3 – 8, 4 – 15

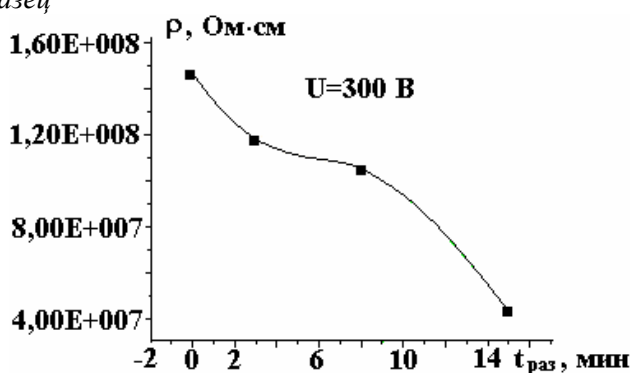


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от продолжительности времени разряда

Зависимость удельного сопротивления от продолжительности действия разряда приведена на рис. 3, из которого видно, что величина удельного сопротивления до $t_{\text{раз}}=8$ мин медленно, а затем при $t_{\text{раз}}=15$ мин резко уменьшается.

Согласно литературным данным [6–8] после разряда растет как поверхностная, так и объемная проводимость композитов. При этом рост поверхностной проводимости связывается с появлением на поверхности композитов полупроводящего слоя влаги и низкомолекулярных продуктов разрушения композита или же с абсорбцией заряженных частиц из зоны действия разряда. Причинами роста объемной проводимости композита после разряда могут быть:

- 1) образование внутри исследуемого образца объемного заряда (ОЗ) за счет инжекции заряженных частиц из зоны разрядов;
- 2) диффузия в глубь образца низкомолекулярных соединений, образовавшихся в результате окислительной деструкции макромолекул поверхностного слоя;
- 3) изменение поляризационных процессов в образце вследствие изменения его структуры под действием разрядов.

Отметим, что ОЗ в полимере возникает в результате проникновения в образец носителей зарядов из зоны действия разряда и с поверхности электрода, которые теряют при столкновении свою энергию и располагаются между молекулами полимера в так называемых «ловушках», обусловленных нерегулярностью строения макромолекул. Причем вначале эти носители располагаются в некоторой зоне вблизи поверхности образца, но после того как все ловушки этой зоны заполняются, они за счет диффузии и поля объемного заряда продвигаются в глубь образца, пока все ловушки в образце не будут заняты.

С учетом вышеизложенного наблюдаемое уменьшение величины удельного сопротивления

(рост электропроводности) связано, по-видимому, с одной стороны, с инъекцией заряженных частиц в глубь композита, а с другой – с ростом объемного заряда в композите. О чем свидетельствует резкое уменьшение удельного сопротивления после $t_{\text{раз}}=8$ мин.

О росте объемного заряда в композите свидетельствует также обнаруженная нами зависимость диэлектрической проницаемости от процентного содержания наполнителя (см. рис. 4). Отметим, что при всем этом не исключается также роль деструкции поверхностного слоя после разряда.

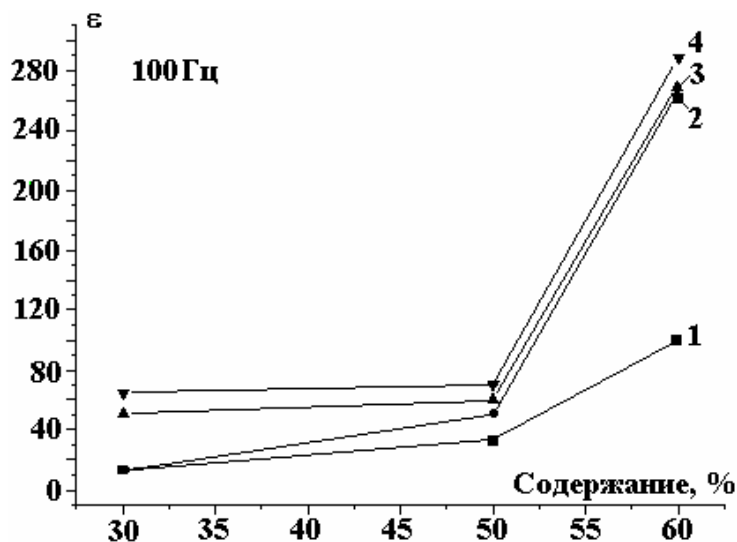


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости от процентного содержания наполнителя после электрического разряда при частоте $F = 100$ Гц: 1 – 0, 2 – 3 мин, 3 – 8 мин, 4 – 15 мин

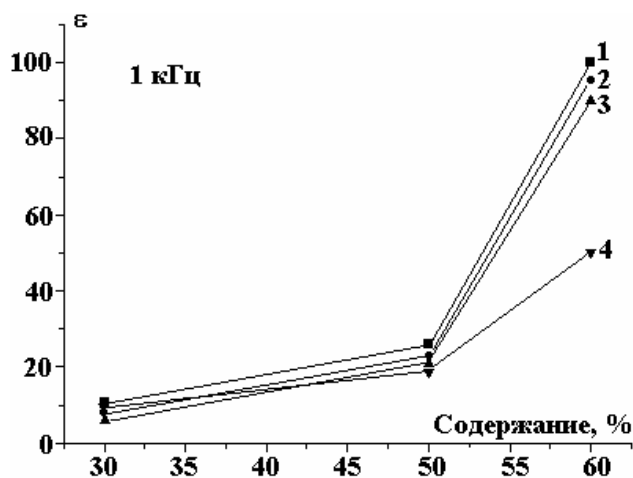


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости от процентного содержания наполнителя после электрического разряда при частоте $F = 1$ кГц: 1 – 0, 2 – 3 мин, 3 – 8 мин, 4 – 15 мин

На рис. 4 и 5 приведены зависимости диэлектрической проницаемости от процентного содержания наполнителя до и после барьерного разряда. Из рисунков видны следующие особенности зависимости $\epsilon=f(t_{\text{раз}})$: 1) независимо от частоты измерения ($f=100$ Гц, $f=1$ кГц) величина диэлектрической проницаемости ϵ до и после разряда с ростом процентного содержания наполнителя сильно растет, 2) из сравнения кривых 1, 4 на рис. 4 видно, что после электрического разряда с продолжительностью $t_{\text{раз}}=15$ мин величина ϵ при частоте $f=100$ Гц на порядок больше, чем при $t_{\text{раз}}=0$ минут.

Рост диэлектрической проницаемости с увеличением продолжительности времени разряда объясняется с тем, что с ростом времени разряда за счет накопления объемного заряда увеличивается степень поляризованности композита в целом [9–10]. Наблюдаемое уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом частоты измерения объясняется тем, что при больших частотах заряженные состояния, определяющие барьерную емкость, не успевают перезарядиться. При больших частотах емкость системы определяется емкостью между зёрнами частиц кремния.

Таким образом, из анализа полученных результатов установлено, что в исследуемых компо-

зитах с ростом времени действия электрического разряда величина удельного сопротивления сильно уменьшается, а диэлектрическая проницаемость увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Souza F.L., Gomes J.W., Bueno P.R. et al. // Materials chemistry and physics. 2003,80, p.512.
2. Hashimov A.M., Hasanli Sh.M., Mehtizadeh R.N., Bayramov Kh.B., Azizova Sh.M. // J. Phys.stat. sol.(c),2006, No.8, pp.2871–2875.
3. Багиров М.А., Малин В.П. Электрическое старение полимерных диэлектриков. Баку: Азерб. гос. издательство, 1987. 200 с.
4. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Леонов П.В. // Электронная техника, 1977, с.6.
5. Hasanli Sh.M., Mehtizadeh R.N., İmanova A.Y., Nuriyev M.A. Features of electrophysical characteristics of composite varistors based on semiconductor (GaAs and InAs) and polymer. 5th International Conference on “Technical and Physical Problems of Power Engineering” 3-5 September 2009, University of the Basque Country Bilbao, Spain. p.210–213.
6. Абрамов Р.Х., Багиров М.А., Малин В.П. // Электронная обработка материалов. 1990. № 2. С. 51–53.
7. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Леонов П.В. Электрический разряд в газовых включениях высоковольтной изоляции. Баку: «Элм». 1983. 185 с.
8. Гасанли Ш.М., Гусейнли А.Я., Абдуллаев М.И., Абдуллаев А.П. Электрофизические характеристики композитных нелинейных резисторов на основе полипропилена и кремния. VI национальная конференция по применению рентгеновского, синхронного измерения нейтронов и электронов для исследования материалов. РСНЭ-2008. 12-17 ноября 2007, стр.257.
9. Hassan Bidadi, Shamistan M. Hasanli, İmanova A.Y., Mamedova S.İ. Electrophysical Characteristics of Composite Varistors Based on Semiconductor (GaAs and InAs) and Polymer. 7th International Conference on Composite Science and Technology (ICCST/7), January 20-22, 2009. P. 150–155.
10. Пикулев А.А., Цветков В.М. // Журнал технической физики. 2007. Т. 77. N 9. С. 22–27.

Поступила 20.10.09

Summary

Thus, from the analysis of the received results it is established, that in investigated composites with growth of time of action of the electric category the size of specific resistance strongly decreases, and dielectric permeability increases.
