

## Варисторный эффект в композитах полимер—проводник

© М.К. Керимов, М.А. Курбанов<sup>¶</sup>, И.С. Султанахмедова, И.А. Фараджзаде,  
Ф.Н. Татардар, Х.С. Алиев\*, Ф.Ф. Яхьяев, У.В. Юсифова

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

\* Азербайджанский технический университет,  
Az-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 3 сентября 2009 г. Принята к печати 30 ноября 2009 г.)

Определен механизм формирования варисторного эффекта в композитах на основе полярных (поливинилиденфторид), неполярных (полиэтилен, полипропилен) полимеров и полупроводников: кремния и германия. Показано, что варисторный эффект в композитах полимер—полупроводник обусловлен туннельным переносом носителей заряда через барьер на границе раздела фаз, параметры которого зависят от напряжения, температуры, объемного содержания и дисперсности частиц полупроводника и диэлектрической проницаемости компонентов композита.

### 1. Введение

Изучение физических процессов, приводящих к формированию симметричных нелинейных вольт-амперных характеристик (биполярная проводимость) или варисторного эффекта в сильно гетерогенных (полупроводниковых керамических) материалах и полимерных композитах, является актуальной задачей электроники, электроэнергетики и материаловедения. В принципе получение более эффективных приборов с биполярной неомической проводимостью идет несколькими путями: созданием новых полупроводниковых и керамических материалов [1]; через синтез полимеров нового химического строения, например полимеров с системой сопряжения [2]; посредством введения полупроводниковых или сегнетопьезоэлектрических частиц в полимерную матрицу (композиты) [3]; разработкой нанокомпозитов [4]. Отметим, что заметное изменение сопротивления моно-, поликристаллических полупроводниковых и керамических резисторов под действием электрического поля — варисторный эффект — наблюдается при достаточно высоких напряжениях, что несколько ограничивает их применение для микроэлектроники и наноэлектроники. Они в основном применяются в силовой электроэнергетике в качестве ограничителей высоких коммутационных перенапряжений и грозовых импульсов [5,6]. Несмотря на то что число синтезированных и исследованных органических полупроводников непрерывно растет и на их основе созданы фотовольтаические, фотопроводящие, термостойкие, электропроводящие и термисторные элементы, однако до настоящего времени из органических полупроводников не созданы более эффективные энергоемкие или энергонизкие варисторы различных назначений. Более перспективным является направление, связанное с созданием различных композиционных активных материалов, в частности варисторов, на основе полимеров (матрица) и сегнетоэлектриков, керамик и полупроводников (диспергатор). Установление физико-технологических особенностей формирования биполяр-

ной проводимости в композитах и определения взаимосвязи между характеристиками композитного варистора с параметрами полимерной матрицы и диспергатора, безусловно, является ключевой задачей на пути разработки композитных варисторов нового поколения для электроэнергетики, микро- и наноэлектроники.

Цель работы — выявление физико-технологических особенностей формирования варисторного эффекта в гетерогенной системе полимер—полупроводник путем определения связей в составе компонентов и характеристик композитного варистора, а также путем определения роли межфазных, электронных, ионных и релаксационных явлений в формировании варисторного эффекта в гетерогенной системе полимер—полупроводник.

### 2. Методика эксперимента

Исследуемый композит являлся совокупностью двух совместно работающих компонентов — полимера и наполнителя. По характеру распределения композиты являются матричными и характеризуются наличием непрерывной основы из одного компонента, в нашем случае — полимера, в котором содержатся включения другого компонента — наполнителя (диспергатора). Процесс создания композиции включает в себя три этапа: выбор и подготовка исходных компонентов, их смешивание и, наконец, получение гомогенной смеси композитного материала. Выбор компонентов обусловлен в основном комплексом свойств, которыми должен обладать конечный материал, и реальными возможностями технологического оборудования. Нами в качестве полимерной матрицы использовались термопластичные полимеры — полиолефины и галогеносодержащие полимеры. Этот выбор обусловлен тем, что термопластичные полимеры обладают хорошей перерабатываемостью, высокой пластичностью и механической прочностью, а также низкой электропроводностью. Нами были выбраны полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полипропилен (ПП), поливинилиденфторид (ПВДФ). Первые два полимера неполярные и имеют практически одинаковые

<sup>¶</sup> E-mail: mKurbanov@physics.ab.az

электрические характеристики, в то же время они отличаются своими физико-механическими характеристиками. ПВДФ обладает высокой диэлектрической проницаемостью и полярностью. Он имеет более высокую электропроводность, чем полиолефины. Такой выбор полимеров позволяет проследить влияние электрических и физико-химических свойств полимерной матрицы на свойства варисторных композитов. Известно, что такие композиты можно получить, вводя в полимер электропроводящие наполнители, в частности сажу или металлические порошки [7,8]. Эти наполнители имеют ряд существенных недостатков. Свойства сажи сильно зависят от способа ее синтеза, а также от условий получения и обработки [9]. Все это делает невозможным применение сажи в качестве наполнителя для получения варисторных композитов со стабильными свойствами. Кроме того, в этом случае трудно проследить за влиянием свойств сажи на свойства композитов. То же самое можно сказать о металлических порошках, к тому же технология получения этих порошков достаточно сложна и они легко поддаются окислению при получении и обработке композитов [10]. В связи с этим в данной работе в качестве наполнителя в варисторных композитах использовались полупроводниковые металлы, которые свободны от этих недостатков. Нами использовались простые поликристаллические полупроводники — кремний (Si) и германий (Ge) [11,12]. Выбор этих наполнителей обусловлен и тем, что их электрофизические характеристики (электропроводность, концентрация и подвижность носителей заряда) можно регулировать в широких пределах, что дает возможность исследовать влияние этих параметров на варисторные свойства композитов.

Варисторные композиты получались методом горячего прессования, суть которого заключается в одновременном приложении к заготовке из смеси полимер–наполнитель высоких температур и давлений. Достоинством метода горячего прессования является его универсальность, экспрессность и экономичность, а также то, что он позволяет получать беспористый композит [13]. За один цикл прессования можно наносить электроды на композиционный элемент, варьировать относительно легко надмолекулярную структуру полимерной матрицы путем изменения параметров процесса прессования и температурно-временных режимов кристаллизации. Из однородной смеси компонентов при комнатной температуре и давлении 15 МПа прессуются таблетки. Потом эти таблетки прессуются при соответствующей температуре между двумя гладкими, предварительно очищенными и обезжиренными алюминиевыми фольгами. Толщина образца задается стальной прокладкой. После выдержки под давлением в течение определенного времени образцы быстро охлаждаются с определенной скоростью без или же под давлением. Для регулирования надмолекулярной структуры полимерной фазы композит охлаждался с различными скоростями под давлением. Режим прессования композита, т.е. температура  $T_{пр}$  и давление  $P_{пр}$ , в основном определяется

свойствами полимерной матрицы. После прессования образцы сначала выдерживались при температуре 373 К в течение 6 ч, а затем на них напылялись в вакууме оловянные электроды.

Основным методом исследования варисторного эффекта является измерение вольт-амперной характеристики (ВАХ) варисторов. Вольт-амперные характеристики варисторов измерялись с помощью характеристикографа типа TP-4805 в диапазоне напряжений от 0.5 до 300 В. Характеристикограф дает возможность измерять токи от 5 пА до 1 А. Важной характеристикой варисторов является коэффициент нелинейности ВАХ и определяется как

$$\beta = \frac{R}{r} = \frac{U}{J} \frac{dJ}{dU}, \quad (1)$$

где  $R$  — сопротивление варистора при постоянном напряжении,  $r$  — дифференциальное сопротивление ( $r = \frac{dU}{dJ}$ ).

Коэффициент чувствительности сопротивления к напряжению определяется по формуле

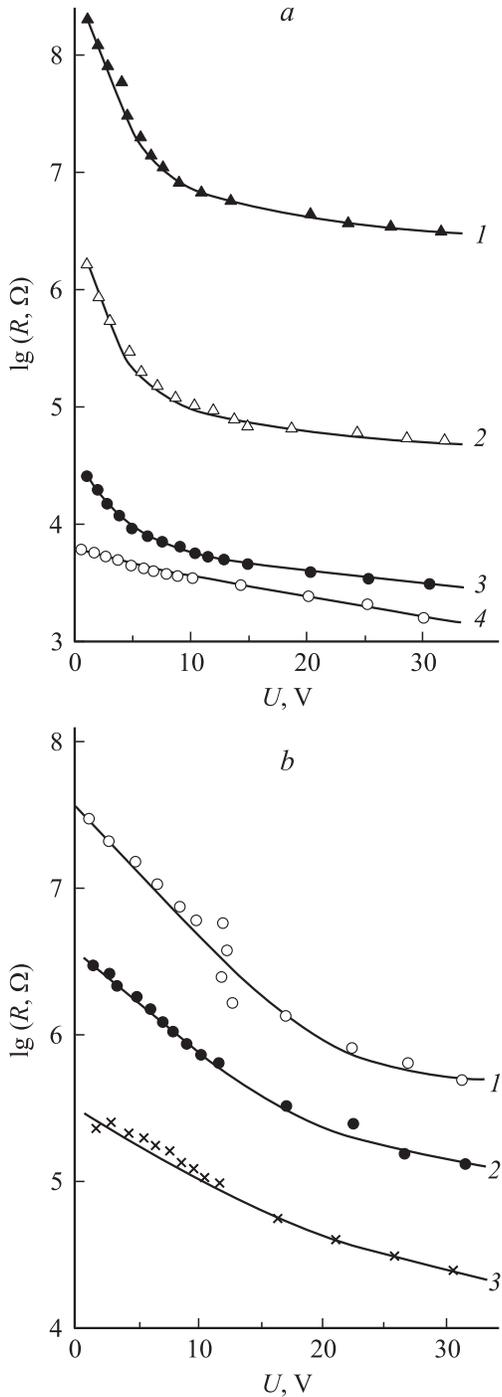
$$B = \frac{\lg(R_0/R_1)}{U_1 - U_0}, \quad (2)$$

где  $R_0$  и  $R_1$  — сопротивление варистора при напряжениях  $U_0$  и  $U_1$  соответственно. Погрешность измерения тока составляла  $\pm 2\%$ , а погрешность напряжения  $\pm 1\%$ .

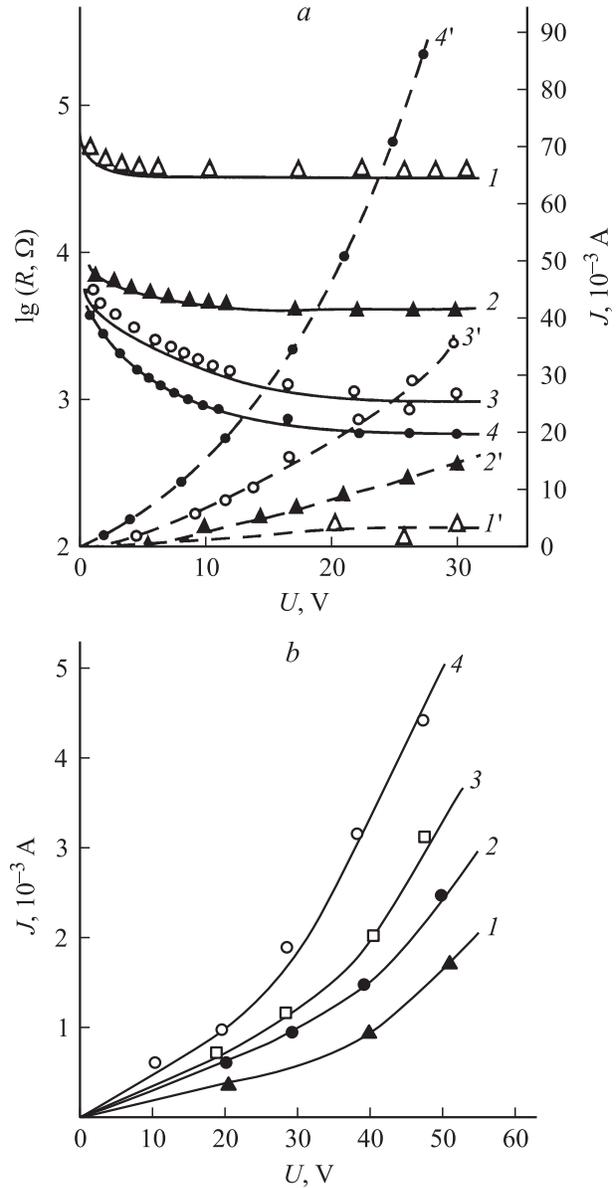
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* показаны зависимости сопротивления композита ПЭВП + Si от напряжения при различном содержании наполнителя. Образцы имели толщину 200 мкм, диаметр электродов 30 мм, размеры частиц наполнителя были 50–100 мкм. Видно, что с увеличением напряжения сопротивление образцов композита уменьшается. В случае малого содержания кремния в композите уменьшение сопротивления с напряжением происходит круто при малых напряжениях (до 10 В), а при более высоких напряжениях это уменьшение замедляется. С увеличением содержания кремния уменьшается начальное сопротивление композита (сопротивление при  $U = 1$  В) и степень изменения сопротивления с напряжением. Так, при содержании кремния в композите, равном  $V = 10\%$  объема, логарифм относительного изменения сопротивления при изменении напряжения от 1 до 30 В равен 1.68, а при  $V = 40\%$  — 0.58. На рис. 1, *b* показаны зависимости сопротивления композита ПП + Si от напряжения при различном содержании наполнителя (размеры частиц кремния 50–100 мкм). Здесь также сопротивление уменьшается с увеличением напряжения, но это уменьшение происходит более плавно во всем исследованном диапазоне напряжений, чем у композита ПЭВП + Si. Чувствительность композита ПП + Si к напряжению, т.е. величина  $\lg(R_1/R)$ , где  $R_1$  и  $R$  — сопротивление соответственно при  $U_1 = 1$  В и  $U = 30$  В, так

же как у композита ПЭВП + Si, уменьшается с увеличением содержания кремния. Отметим, что с уменьшением размера частиц наполнителя чувствительность композитов к напряжению увеличивается. Так, например, при размере частиц от 50 до 100 мкм композит ПЭВП + Si с  $V = 40\%$  имеет чувствительность, равную 0.59, а на примере частиц меньше 50 мкм чувствительность



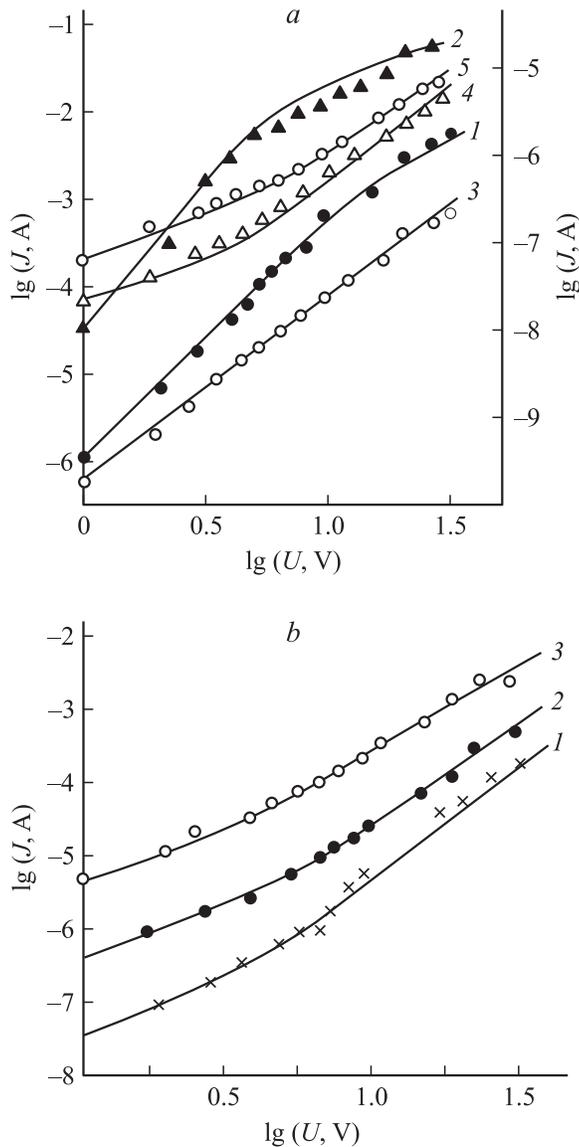
**Рис. 1.** Зависимости сопротивления от напряжения для композитов: *a* — ПЭВП + Si при содержании *n*-Si в объеме образца  $V, \%$ : 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40. *b* — ПП + Si при содержании *n*-Si  $V, \%$ : 1 — 20, 2 — 30, 3 — 40.



**Рис. 2.** *a* — зависимости сопротивления ( $I-4$ ) от напряжения и вольт-амперные характеристики ( $I'-4'$ ) композита ПВДФ + Si при содержании *n*-Si в объеме образца  $V, \%$ : 1,  $I'$  — 10; 2,  $2'$  — 20; 3,  $3'$  — 30; 4,  $4'$  — 40. *b* — вольт-амперные характеристики композита полиэтилена высокой плотности + Ge при содержании *n*-Ge в объеме образца  $V, \%$ : 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40; толщина образца 200 мкм, диаметр электрода 30 мм, размер полупроводниковой частицы 63–100 мкм.

равна 1.19. Из сравнения чувствительности композита ПЭВП + Si и ПП + Si при одинаковом содержании наполнителя и одинаковой дисперсности наполнителя видно, что они примерно одинаковы.

На рис. 2, *a* показаны вольт-амперные характеристики и зависимости сопротивления от напряжения для композита ПВДФ + Si с различным содержанием кремния. Видно, что вольт-амперные характеристики этих композитов нелинейны и сопротивление композитов умень-



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики в двойном логарифмическом масштабе композитов: *a* — ПЭВП + Si при содержании *n*-Si в объеме образца *V*, %: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40; *b* — ПП + Si при *V*, %: 1 — 20, 2 — 30, 3 — 40.

шается с увеличением напряжения. Чувствительность композита ПВДФ + Si в отличие от чувствительности композитов ПЭВП + Si и ПП + Si с увеличением содержания кремния увеличивается. Так, при  $V = 10\%$   $\lg(R_1/R)$  равен 0.2, а при  $V = 40\%$  — 0.9. Кроме того, при малых содержаниях кремния сопротивление композита ПВДФ + Si зависит от напряжения только при малых напряжениях. Отметим также, что и сопротивление, и чувствительность композитов ПВДФ + Si меньше, чем у композитов на основе ПЭВП и ПП. Аналогичные результаты получаются и для композитов ПЭВП + Ge (рис. 2, *b*) и ПВДФ + Ge.

Основным методом исследования механизма проводимости полимерных композитов является изучение их

вольт-амперных характеристик. Для многих композитов, наполненных непроводящими частицами, установили, что зависимость силы тока от напряжения удовлетворительно описывается уравнением [8,14]

$$J = CU^n, \quad (3)$$

где *C* и *n* — некоторые постоянные, зависящие от рода наполнителя и полимера, степени наполнения и режимов обработки. В логарифмических координатах эта зависимость будет изображаться прямой линией. На рис. 3, *a, b* в двойном логарифмическом масштабе показаны вольт-амперные характеристики для композиций ПЭВП + Si и ПП + Si с различным содержанием кремния. Видно, что для композита ПЭВП + Si эти зависимости нелинейны и при малых содержаниях кремния они имеют вид выпуклых кривых, а затем становятся вогнутыми. Для композита ПП + Si зависимости  $\lg J$  от  $\lg U$ , которые показаны на рис. 3, *b*, также имеют вид вогнутых кривых. Для других исследованных композитов с полупроводниками зависимости  $\lg J$  от  $\lg U$  также криволинейны, т.е. можно утверждать, что зависимость вида (3) не подходит для описания вольт-амперных характеристик этих композитов полимер–полупроводник. На рис. 4 показаны зависимости  $\lg J$  от  $U$  для композита ПЭВП + Si с различным содержанием наполнителя. Видно, что эти зависимости криволинейны, а это означает, что вольт-амперные характеристики этого композита нельзя описать формулой вида

$$J = Ae^{BU}.$$

Для анализа вольт-амперных характеристик высокоомных композитов, в которых преобладающим является туннельный механизм, предложено использовать формулу [14]

$$J = AU^n \exp(-B/U), \quad (4)$$

где *A*, *B* и *n* — константы, зависящие от свойств наполнителя и полимерной матрицы. Рассмотрим применимость формулы (4) для описания вольт-амперных характеристик композиций с полупроводниковым наполнителем. Запишем отношение тока *J* при напряжении *U* к току  $J_1$  при напряжении  $U_1$ . В результате получим

$$\frac{J}{J_1} = \left(\frac{U}{U_1}\right)^n \exp\left(\frac{B}{U_1}\left(1 - \frac{U}{U_1}\right)\right).$$

Прологарифмировав и разделив на величину  $(1 - \frac{U}{U_1})$ , получим

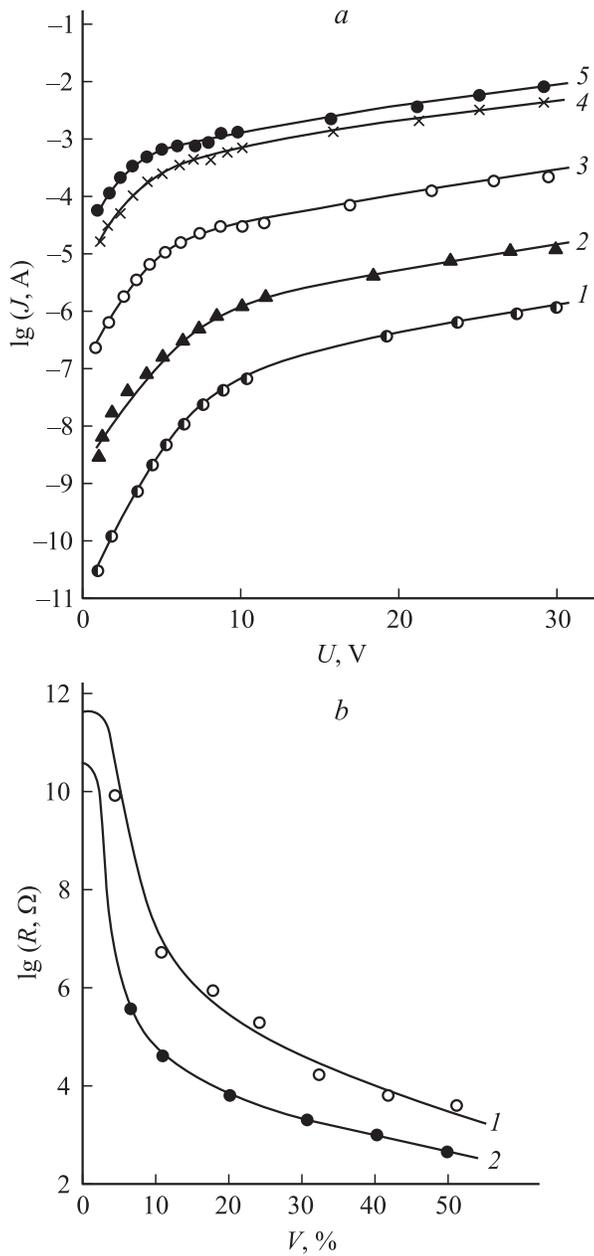
$$\frac{1}{1 - \frac{U}{U_1}} \lg \frac{J}{J_1} = \frac{n}{1 - \frac{U}{U_1}} \lg \frac{U}{U_1} + \frac{B \lg e}{U_1}. \quad (5)$$

Введем новые переменные

$$M = \frac{1}{1 - \frac{U}{U_1}} \lg \frac{U}{U_1} \text{ и } N = \frac{1}{1 - \frac{U}{U_1}} \lg \frac{J}{J_1}.$$

Тогда формула (5) запишется в виде

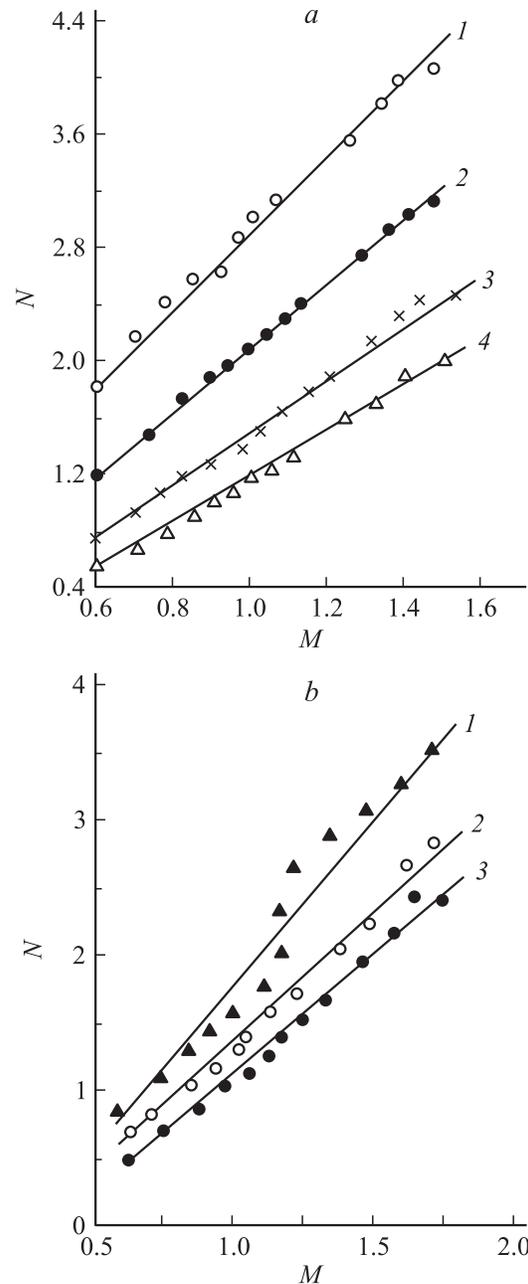
$$N = nM + \frac{B \lg e}{U_1}. \quad (6)$$



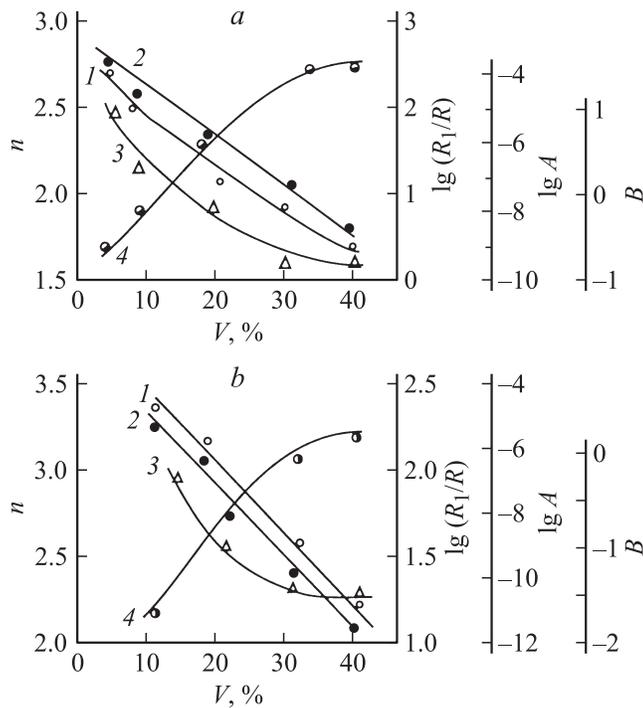
**Рис. 4.** *a* — зависимости  $\lg J$  от напряжения для композита ПЭВП + Si при содержании  $n$ -Si в объеме образца  $V, \%$ : 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50. *b* — зависимости сопротивления композитов ПЭВП + Si (1) и ПВДФ + Si (2) от содержания кремния. Напряжение измерения  $U = 10$  В.

Из этой формулы видно, что зависимость  $N$  от  $M$  должна быть прямолинейной. На рис. 5, *a, b* приведены зависимости  $N$  от  $M$  для композитов ПЭВП + Si и ПП + Si соответственно при различном содержании кремния. Видно, что эти зависимости изображаются прямой линией, т. е. вольт-амперные характеристики композитов достаточно хорошо описываются формулой (4). Воспользовавшись методом наименьших квадратов, по экспериментальным значениям  $M$  и  $N$  можно вычислить коэффициенты  $B$  и  $n$ , а затем из формулы (4) определить

коэффициент  $A$ . На рис. 6, *a, b* показана зависимость коэффициентов  $A$ ,  $B$  и  $n$  от содержания кремния в композитах ПЭВП + Si и ПП + Si соответственно. На этих рисунках также показана зависимость чувствительности варисторов из этих композитов  $\lg(R_1/R)$  от содержания кремния. Чувствительность варисторов определялась выражением  $K = \lg \frac{R_1}{R}$ , где  $R_1$  — сопротивление при  $U_1 = 1$  В,  $R$  — сопротивление при  $U = 30$  В. Из рис. 6 видно, что величины  $n$  (кривые 1) и  $K$  (кривые 2) практически линейно уменьшаются с увеличением содержания кремния. Коэффициент  $A$ , который, по-видимому, про-



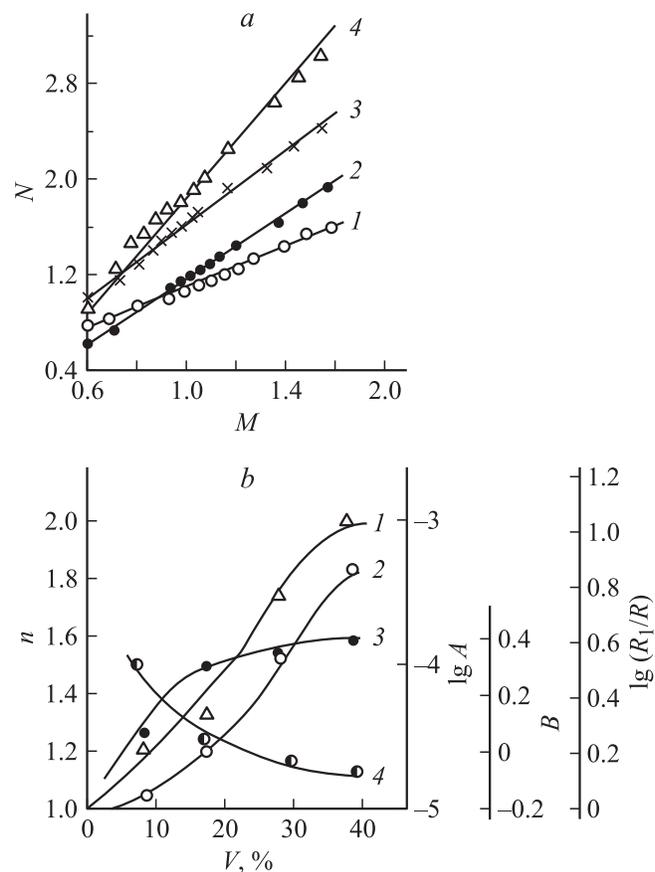
**Рис. 5.** Зависимости переменной  $N$  от  $M$  для композитов: *a* — ПЭВП + Si при содержании  $n$ -Si в объеме образца  $V, \%$ : 1 — 50, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40. *b* — ПП + Si при содержании  $n$ -Si в объеме образца  $V, \%$ : 1 — 20, 2 — 30, 3 — 40.



**Рис. 6.** Зависимости коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $n$  и чувствительности  $K = \lg(R_1/R)$  от содержания наполнителя для композитов ПЭВП + Si (a) и ПП + Si (b). Номера кривых:  $K$  — 1,  $n$  — 2,  $B$  — 3,  $A$  — 4.

порционален проводимости композита, увеличивается сначала быстро, а затем при  $V > 30\%$  объема образца рост  $A$  замедляется. Коэффициент  $B$  с увеличением содержания кремния до  $\sim 30\%$  объема быстро уменьшается, а затем уменьшение его замедляется. Отметим, что коэффициент  $B$  для композита ПЭВП + Si изменяет свой знак с плюса на минус при  $V \approx 20\%$  объема, что соответствует изменению выпуклости кривых  $\lg J = f(\lg U)$  на вогнутость, а при  $V \approx 20\%$  объема коэффициент  $B = 0$ , что соответствует прямолинейной зависимости  $\lg J$  от  $\lg U$  (рис. 3, a). Так как изменение коэффициента  $B$  противоположно изменению коэффициента  $A$ , можно предположить, что коэффициент  $B$  пропорционален ширине потенциального барьера. Это согласуется с тем, что с увеличением содержания наполнителя в композите толщина полимерных прослоек между частицами наполнителя уменьшается, а следовательно, уменьшается и ширина потенциального барьера (уменьшается коэффициент  $B$ ), что приводит к увеличению проводимости композиции (росту коэффициента  $A$ ). В свою очередь коэффициент  $n$  изменяется симбатно с чувствительностью варисторов, поэтому можно предположить, что он характеризует зависимость высоты барьера от приложенного напряжения. Чем больше будет коэффициент  $n$ , тем больше будет зависеть вероятность туннелирования носителей заряда через барьер от напряжения и тем чувствительнее будет композиция к изменению напряжения. Эти предположения подтверждаются результатами, полученными для композита ПВДФ + Si. На

рис. 7, a показаны зависимости переменной  $N$  от  $M$  для композита ПВДФ + Si при различном содержании кремния, а на рис. 7, b зависимости коэффициента  $A$ ,  $B$ ,  $n$  и чувствительности  $K$  от содержания кремния в композите. Видно, что и в этом случае зависимости  $N$  от  $M$  изображаются прямой линией, т.е. уравнение (4) применимо к описанию вольт-амперных характеристик композита ПВДФ + Si при различном содержании кремния. И в этом случае изменение коэффициента  $B$  противоположно изменению коэффициента  $A$ , а коэффициент  $n$  меняется так же, как и чувствительность. Это подтверждает предположение о том, что коэффициент  $A$  характеризует электропроводность композиции, коэффициент  $B$  — ширину барьера на границе частиц наполнителя (диспергатора), а коэффициент  $n$  — зависимость высоты барьера от напряжения. Отметим, что у композитов ПВДФ + Si коэффициенты  $A$  и  $B$  изменяются с увеличением содержания кремния так же, как у композита ПЭВП + Si и ПП + Si, а коэффициент  $n$  и чувствительность  $K$  нелинейно растут с увеличением содержания кремния, в то время как у композита ПЭВП + Si и ПП + Si они уменьшаются (рис. 6). Такое



**Рис. 7.** a — зависимости переменной  $N$  от  $M$  для композита ПВДФ + Si при содержании  $n$ -Si в объеме образца  $V$ , %: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40. b — зависимости коэффициентов  $A$  (кривая 3),  $B$  (4),  $n$  (2) и чувствительности  $K = \lg(R_1/R)$  (1) от содержания наполнителя для композита ПВДФ + Si.

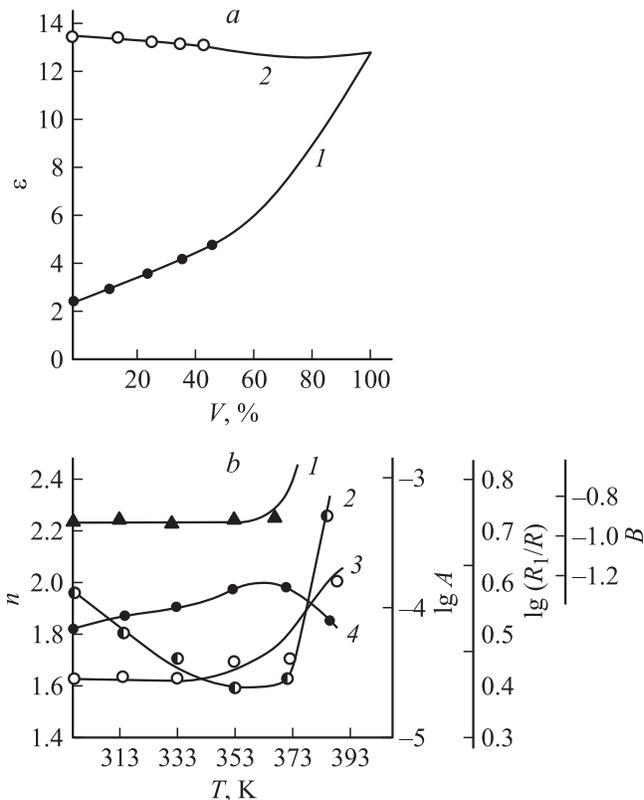
различие можно объяснить следующим образом. Так как полимерная матрица и полупроводниковый наполнитель отличаются по своим электрическим свойствам (проводимость, диэлектрическая проницаемость), на границе раздела полимер–наполнитель возникает барьер, высота которого определяется числом глубоких состояний  $N_s$  на границе, которые создают обедненный слой. Высота барьера связана с шириной обедненного слоя ( $d$ ) уравнением Пуассона

$$\varphi = \frac{e^2 N_s}{2\epsilon_0 \epsilon_k} d, \quad (7)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная;  $\epsilon_k$  — диэлектрическая проницаемость. Таким образом, проводимость композита определяется величиной  $\varphi$ . Как видно из уравнения (7), высота барьера пропорциональна ширине обедненного слоя, и, следовательно, с увеличением содержания кремния в композиции высота барьера должна уменьшаться. Кроме того, высота барьера обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости  $\epsilon_k$ . Диэлектрическая проницаемость композитного материала, согласно теории Вагнера, определяется по формуле

$$\epsilon_k = \frac{\epsilon_1[\epsilon_2 + 2\epsilon_1 - 2\Phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)]}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \Phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)}, \quad (8)$$

где  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — диэлектрические проницаемости полимерной матрицы и наполнителя. Диэлектрическая проницаемость кремния равна 12, ПВДФ — 13 и ПФВП — 2,4, т.е.  $\epsilon_k$  кремния близка к  $\epsilon_k$  ПВДФ и значительно выше, чем у ПЭВП. Поэтому с увеличением содержания кремния в композите ПВДФ + Si его диэлектрическая проницаемость практически не меняется, а у композита ПЭВП + Si нелинейно возрастает (рис. 8, а), следовательно, высота барьера композита ПВДФ + Si с изменением содержания Si определяется только шириной обедненного слоя, а у композита ПЭВП + Si также и диэлектрической проницаемостью. Следует отметить, что при содержании кремния меньше 50% объема значение  $\epsilon_k$  композита ПВДФ + Si более чем в 2 раза превышает величину  $\epsilon_k$  композита ПЭВП + Si. Поэтому высота барьера в случае композита ПВДФ + Si будет меньше, чем у композита ПЭВП + Si. Так как туннельное сопротивление ( $R_T$ ) является экспоненциальной функцией высоты барьера ( $\varphi$ ), сопротивление композита ПВДФ + Si должно быть меньше, чем у композита ПЭВП + Si при одинаковом содержании Si (рис. 4, б). Вследствие экспоненциальной зависимости  $R_T$  от  $\varphi$ , чем больше высота барьера, тем больше влияния оказывает напряжение на величину  $R_T$  при одинаковом изменении  $\varphi$  от  $U$ . Поэтому в случае варисторов из композитов ПЭВП + Si и ПП + Si чувствительность растет с уменьшением объемного содержания Si до некоторого значения. При дальнейшем уменьшении содержания Si чувствительность варисторов этих композитов уменьшается из-за изменения механизма проводимости. Наблюдаемую зависимость чувствительности варисторов из композита ПВДФ + Si от содержания Si можно объяснить следующим образом. Во-первых, отметим,



**Рис. 8.** а — зависимости диэлектрической проницаемости композитов ПЭВП + Si (1) и ПВДФ + Si (2) от содержания кремния. б — зависимости коэффициентов А (кривая 4), В (1),  $n$  (3) и  $\lg(R_1/R)$  (2) от температуры композита ПЭВП + Si.  $V = 40\%$ .

что чувствительность варисторов ПВДФ + Si в целом меньше, чем варисторов из ПЭВП + Si и ПП + Si, из-за относительно меньшей высоты барьера. Во-вторых, в чувствительность варисторов ПВДФ + Si будут вносить вклад как изменение ширины обедненного слоя ( $d$ ), так и изменение  $\epsilon_k$  с напряжением, так как ПВДФ является сегнетоэлектриком [15]. Можно предположить, что с увеличением содержания Si в матрице вклад  $\epsilon_k$  в изменение высоты барьера преобладает над вкладом  $d$ . Действительно, с увеличением содержания Si уменьшается толщина полимерных прослоек между частицами, и это приводит к увеличению напряженности локального поля на этих прослойках при данном напряжении, что сопровождается ростом  $\epsilon_k$ . Поэтому степень изменения  $\epsilon_k$  от напряжения с ростом содержания Si увеличится, и, следовательно, растет чувствительность (см. рис. 7, б, зависимость  $\lg(R_1/R)$  от  $V$ ) варисторов из ПВДФ + Si. Эти зависимости также можно объяснить исходя из туннельного механизма проводимости композитов, наполненных полупроводниками. Если нагревать застеклованный полимер, то при температуре больше чем температура стеклования он начинает размягчаться и переходить в высокоэластическое состояние, характеризующееся относительно большим удельным объемом и высокой

подвижностью сегментов макромолекул, в результате чего макромолекулы на границе раздела фаз стремятся принять самые разнообразные конформации. В случае матричного композита указанные эффекты приводят к изменению расстояния между частицами и, следовательно, ширины потенциального барьера на границе раздела полимер—полупроводник. Кроме того, при повышении температуры в композите происходят несколько процессов, которые также влияют на параметры барьера на границе частиц наполнителя и, следовательно, на чувствительность композита к напряжению. Во-первых, происходит увеличение концентрации свободных носителей в частицах полупроводника, во-вторых, увеличение проводимости полимера и, в третьих, тепловое расширение. Первые два процесса ведут к увеличению вероятности туннелирования носителей через барьер на границе частиц наполнителя и, следовательно, к уменьшению сопротивления композита, а также к снижению чувствительности композита к напряжению вследствие уменьшения высоты барьера. Третий процесс — тепловое расширение — приводит к увеличению средней толщины полимерных прослоек между частицами наполнителя и, следовательно, к увеличению сопротивления композита и его чувствительности. Взаимодействие этих процессов приводит к сложной зависимости сопротивления, чувствительности и коэффициентов  $A$ ,  $B$  и  $n$  от температуры. При температурах до 353 К преобладают первые два процесса, в результате сопротивление композита и чувствительность, а также коэффициенты  $B$  и  $n$ , характеризующие ширину барьера и степень ее изменения с напряжением, медленно уменьшаются, в то время как коэффициент  $A$ , характеризующий электропроводность композита, медленно возрастает. Выше 373 К тепловое расширение начинает играть решающую роль в проводимости композита, т. е. при этом оно может быстро возрасти в результате плавления кристаллической фазы полимера. Поэтому выше этой температуры ход зависимости всех коэффициентов от температуры изменяется на противоположный. Вследствие быстрого увеличения толщины полимерных прослоек быстро возрастает сопротивление композита, что отражается в уменьшении коэффициента  $A$  и увеличении коэффициента  $B$ ; чувствительность композита к напряжению при этом также резко возрастает, что сопровождается увеличением коэффициента  $n$ .

Таким образом, варисторный эффект в композитах полимер—полупроводник обусловлен туннельным переносом носителей заряда через барьер на границе раздела фаз, параметры которого зависят от напряжения, объемного содержания и размера частиц полупроводника, а также от температуры и диэлектрической проницаемости компонентов композита.

#### 4. Заключение

Основные результаты данной работы можно суммировать следующим образом. Во-первых, анализ

вольт-амперных характеристик матричных композитов полимер—полупроводник показывает, что варисторный эффект в них обусловлен туннелированием носителей заряда через барьер, сформированный на границе раздела фаз. Во-вторых, параметры потенциального барьера на границе раздела фаз определяются размером и объемным содержанием полупроводниковых частиц, температурой и диэлектрической проницаемостью отдельных фаз: полимера и полупроводника. В-третьих, определенные в этой работе параметры  $N$ ,  $M$ ,  $n$ ,  $\lg(R_1/R)$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $\epsilon$  в зависимости от содержания полупроводника  $V$  и температуры  $T$  позволяют выявить механизм формирования варисторного эффекта в композитах с сильно гетерогенной структурой. В-четвертых, полученные экспериментальные результаты позволяют целенаправленно выбрать компоненты (полимера и полупроводника) композитных варисторов различных назначений.

#### Список литературы

- [1] В.Б. Квасков. *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью* (М., Энергоатомиздат, 1988).
- [2] А.А. Дулов, А.А. Слинкин. *Органические полупроводники* (М., Наука, 1970).
- [3] М.Г. Шахтагинский, М.А. Курбанов, А.И. Мамедов, А.А. Гарагашев, Б.А. Гусейнов и др. А.с. № 1302338. Оpubл. 8 мая 1985 г. *Композиция для варисторов*.
- [4] В.И. Балабанов. *Нанотехнологии и наука будущего* (М., ЭКСМО, 2009).
- [5] *Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения*, под ред. Г. Харбека. (М., Мир, 1989).
- [6] *Аморфные и поликристаллические полупроводники*, под ред. В. Хейванга (М., Мир, 1987).
- [7] В.С. Крикоров, Л.А. Колмакова. *Электропроводящие полимерные материалы* (М., Энергоатомиздат, 1984).
- [8] В.Е. Гуль, Л.Э. Шенфиль. *Электропроводящие полимерные композиции* (М., Химия, 1984).
- [9] К.А. Печковская. *Сажка как усилитель каучука* (М., Химия, 1968).
- [10] Э.М. Натансон, З.Р. Ульберг. *Коллоидные металлы и металлополимеры* (Киев, Наук. думка, 1971).
- [11] Б.А. Красюк, А.М. Грибов. *Полупроводники — германий и кремний* (М., Металлургиздат, 1961).
- [12] *Матер. конф. „Рост полупроводниковых кристаллов и пленок“* (июнь, 1982) (Новосибирск, Наука. Сиб. отд-ние, 1984) с. 154.
- [13] *Энциклопедия полимеров* (М., Сов. энцикл., 1974) т. 3.
- [14] E.K. Sichel, J.S. Cittleman. *Tunneling conduction in carbon-polymer composites. Carbon-black-polymer composites. The physics of electrically contacting composites* (N.Y.-Basel, Marsell Dekker, 1982) p. 51.
- [15] Сб.: *Электреты*, под ред. Г. Сесслера (М., Мир, 1983).

Редактор Т.А. Полянская

## The varistor effect in composite polymer–semiconductor

*M.K. Kerimov, M.A. Kurbanov, I.S. Sultanahmedova,  
I.A. Faradzhzade, F.N. Tatardar, H.S. Aliyev\*,  
F.F. Yahyaev, U.V. Yusifova*

Institute of Physics,  
National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

\* Azerbaijan Technical University,  
Az-1073 Baku, Azerbaijan

**Abstract** The mechanism of formation of varistor effect in composites based on polar (polyvinylidene fluoride), polar (polyethylene, polypropylene), polymers and semiconductors (Si and Ge) have been determined. It is shown that the varistor effect in composites of polymer–semiconductor interface is due to tunneling transfer of carriers through the barrier at the border, the parameters of which depend on voltage, temperature, volume content and the despersion of the particles of the semiconductor and dielectric components of the composite.