

Электрофизические характеристики композитных нелинейных резисторов на основе полимера и бентонита

*Ш. М. Гасанли^а, С. Р. Иманова^б, У. Ф. Самедова^а

^аИнститут физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 131, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, *e-mail: hasanli_sh@rambler.ru

^бГянджинский государственный университет,
ул. Хатаи, 187, г. Гянджа, AZ-2000, Азербайджанская Республика

В работе приведены результаты исследований вольт-амперной характеристики, удельного сопротивления композитных резисторов (варисторов) на основе неполярного полиэтилена и бентонита (глинистого минерала). Обнаружено влияние содержания компонентов композита на вольт-амперные характеристики и величину удельного сопротивления. Показано, что с увеличением молярного содержания наполнителя величина удельного сопротивления экспоненциально уменьшается.

Ключевые слова: полимер, бентонит, композит, монтмориллонит, нанокompозит, проводимость, удельное сопротивление.

УДК 651.183.123.54.183

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и исследование свойств слоисто-силикатных полимерных нанокompозитов являются перспективным направлением полимерной химии в связи с возможностью получения наноструктурированных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. В конце 80-х годов XX века исследователи концерна «Toyota» получили первый нанокompозит на основе полиамида-6 и органо-модифицированного монтмориллонита, который показал повышенные физико-механические и термические свойства, что определило перспективность таких систем и всплеск исследований в этой области [1–5]. На сегодняшний день рынок слоисто-силикатных полимерных нанокompозитов является одним из наиболее динамично развивающихся с объемом около 950 миллионов долларов. Отметим, что получение полимерных композиций с особыми электрофизическими свойствами в значительной степени зависит от природы наполнителя, формы, размера и характера распределения частиц, а также от степени взаимодействия между компонентами. Характер агрегации частиц наполнителя, условия кристаллизации и ряд других факторов изменяют морфологию полимерной матрицы, и в результате получаемые на их основе композиционные материалы приобретают уникальные свойства, что и приводит к возрастанию возможностей их практического применения. Это связано с тем, что в отличие от традиционных нелинейных приборов они содержат симметричные вольт-амперные характеристики (ВАХ). Развитие физикохимии и технологии композитных материалов, являющихся в большинстве случаев наполненными линейными

и сетчатыми полимерами, требует уточнения наших представлений о характере их ближней упорядоченности и об их надмолекулярном порядке. Кроме того, малоизученными являются контактные явления, изменение электрофизических и электроактивных свойств гетерогенных систем «полимер-наполнитель», особенности межфазных явлений.

Отметим, что область применения композитных материалов простирается от наноэлектроники, интегральных микросхем до маломощных разрядников (переключающих элементов) различных назначений [6, 7].

Настоящая работа посвящена изучению влияния объемного содержания наполнителя на ВАХ и величину удельного сопротивления (при фиксированном напряжении) композитных нелинейных резисторов на основе неполярного полимера полиэтилена (ПЭ) и бентонита (глинистого минерала) – монтмориллонита.

Таблица. Химический состав Даш-Салахлинского бентонита

Химические соединения	Количество, %	Химические соединения	Количество, %
SiO ₂	58,60	MgO	2,30
Al ₂ O ₃	13,40	P ₂ O ₅	0,11
Fe ₂ O ₃	4,70	SO ₃	0,25
FeO	0,18	K ₂ O	0,39
TiO ₂	0,39	Na ₂ O	2,30
CaO	2,05	ппп*	15,33
Всего			100

ппп* – проценты прочих примесей.

В работе используется бентонит из Даш-Салахлинского месторождения. Данный бентонит относится к типу Na-монтмориллонита.

Добываемые на Даш-Салахлинском месторождении бентонитовые глины содержат от 80 до 95% монтмориллонита. Данное месторождение является одним из высококачественных природно-натриевых месторождений. Из таблицы видно, что химический состав и процентное содержание химических соединений используемого бентонита хорошо согласуются с данными бентонитов из других месторождений [8, 9].

Монтмориллонит является одним из породообразующих минералов бентонитовых глин, месторождения которых расположены по всему миру, и относится к глинистым минералам из группы смектитов подкласса слоистых силикатов. Химический состав непостоянный, сильно зависит от варьирующего содержания воды. По анализам чистых разностей устанавливаются следующие колебания (в %): SiO_2 – 48–56, Al_2O_3 – 11–22, Fe_2O_3 – 5 и более, MgO – 4–9, CaO – 0,8–3,5 и более, H_2O – 12–24. Кроме того, иногда выявляются K_2O , Na_2O и др. Сингония моноклинная, кристаллическая структура слоистая. В межслоевое пространство иногда входят полярные жидкости (глицерин), обменные катионы и анионы. Цвет белый, серовато-белый, голубоватый, розовый, красновато-розовый, зеленоватый. Ширина запрещенной зоны равна 3,7 эВ [10]. Многие бентонитовые глины, состоящие из монтмориллонита, образовались в качестве продукта разложения вулканических пеплов, оседавших главным образом в морских бассейнах. Благодаря высокой поглотительной способности монтмориллонитовые глины широко используются для различных целей в промышленности, в том числе в нефтяной, текстильной и косметической, в медицине и т.д., либо непосредственно в просушенном виде, либо после предварительной химической обработки (активации). Выбор полиэтилена (ПЭ) в качестве связующего материала обусловлен подробным изучением его электрофизических свойств. Выбор бентонита связан с малоизученностью его электрофизических характеристик, а также перспективностью его получения для новых достаточно эластичных тонкопленочных композитов с новыми свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В качестве компонентов были использованы бентонит-монтмориллонит и полиэтилен низкого давления в виде порошков. Для получения композитов порошки бентонита (БТ) и полимера предварительно были измельчены в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами до размеров гранул менее 5 мкм. Композиты были получены из гомогенной смеси компонентов путем горячего прессования при температуре 140°C и давле-

нии 15 МПа. Содержание композитов варьировалось в широком диапазоне компонентов (5–70% БТ и 95–30% ПЭ соответственно). Толщина образцов составляла в среднем 150 мкм. В качестве электродного материала была использована серебряная паста. На всех образцах были исследованы ВАХ и удельное сопротивление в зависимости от объемного содержания наполнителя (БТ), а также диэлектрические свойства.

Измерения параметров исследованных образцов проводили при комнатной температуре. Экспериментальные результаты приведены на рис. 1–6.

На микрофотографии структуры композита видно, что частицы наполнителя в композите распределены достаточно гетерогенно, а именно соседние частицы наполнителя разделены полимерной прослойкой матрицы (рис. 1). Микрофотография композита снята с помощью микроскопа типа АЛЬТАМИ.

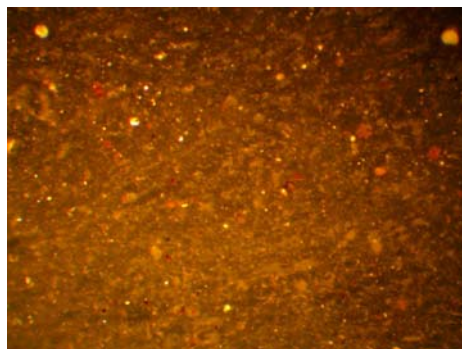


Рис. 1. Морфология поверхности композита.

Дифрактограммы неотожженного и отожженного ($T_{отж.} = 200^\circ\text{C}$) бентонитовых порошков были сняты на дифрактометре XRD D8 фирмы «Broker» на CuK_α -излучении (рис. 2а). На рис. 2а приведена дифрактограмма отожженного ($T_{отж.} = 200^\circ\text{C}$) бентонитового порошка, на которой четко виден характерный пик в области $2\theta = 7,5^\circ$, соответствующий Брэгговскому периоду расположения гетерогенных областей и отвечающий за расстояние между базальными поверхностями глины.

Кроме того, из дифрактограммы видна многофазность исходного материала, а именно заметны рефлексы NaAlSi - и др. ($2\theta = 6^\circ, 20^\circ, 35^\circ, 54^\circ, 62^\circ$), а также рефлексы Albite , syn ($2\theta = 28^\circ$). На рис. 2а также видно, что, несмотря на отжиг, дифрактограмма порошка носит аморфный характер, другими словами, степень кристалличности исходного порошка низкая (дальнейшие отжиги приводят к росту кристалличности порошка – этой теме будет посвящена отдельная статья). При анализе ИК-спектра рис. 2б выявлено наличие различных структурных групп в бентоните, а именно валентные

колебания ОН-групп в диапазоне 3400–3600, валентные колебания Si-O-Si и Si-O-Al при 1037, деформационные колебания H₂O при 1635 и Al-OH-Mg при 843 и др. Отметим, что данные ИК-спектра хорошо сочетаются с данными работ [11, 12].

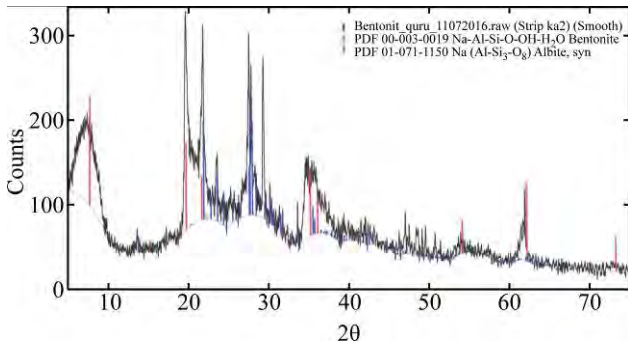


Рис. 2а. Рентгенограмма отожженного (200°C) исходного бентонита.

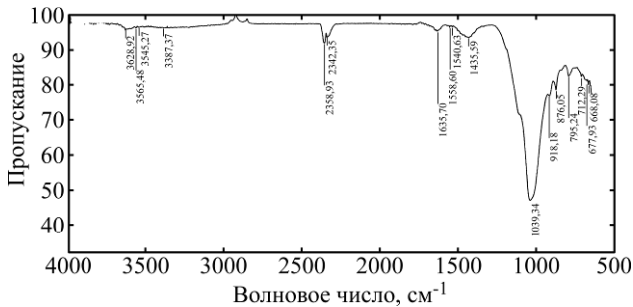


Рис. 2б. ИК-спектр бентонита.

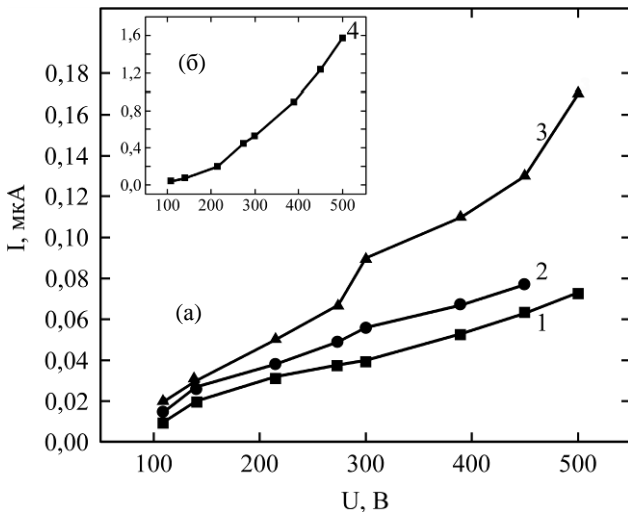


Рис. 3а. Вольт-амперные характеристики композитов с различным содержанием наполнителя: (а) – 1 – 5% БТ + 95% ПЭ; 2 – 10% БТ + 90% ПЭ; 3 – 20% БТ + 80% ПЭ; 3б – 4 – 30% БТ + 70% ПЭ.

На рис. 3а,б видно, что зависимость величины тока (ВАХ) от приложенного напряжения на исследованных композитах носит нелинейный характер (нелинейность ВАХ ярко выражена при БТ > 30%). При этом величина тока через композит растет и изменяется на 1–2 порядка, то есть ВАХ имеет варисторный характер. На рис. 4 видно, что ВАХ чистого бентонита также носит нелинейный характер. В связи с этим отметим

некоторые отличительные особенности ВАХ композита и чистого бентонита:

1) в отличие от композита нелинейность ВАХ в бентоните наблюдается в области низких значений приложенного напряжения (рис. 4), что сильно ограничивает их практическое применение; 2) большая величина электропроводности в исходном бентоните в значительной степени зависит от того, что слабо связанные ионы окислов щелочных металлов (Na₂O, K₂O) под действием теплового движения могут оторваться от мест закрепления и перемещаться из одной ячейки пространственной сетки в другую. При этом усиливается ионно-релаксационная поляризация, в результате этого увеличивается количество ионов, участвующих в процессе электропроводности. Кроме того, чем меньше радиус иона, тем больше его подвижность и вклад в электропроводность. Поскольку ион натрия имеет меньше радиус, чем ион калия, соответственно он и будет больше влиять на электропроводность бентонита. Наличие молекул воды в бентоните также сильно влияет на его электрофизические свойства.

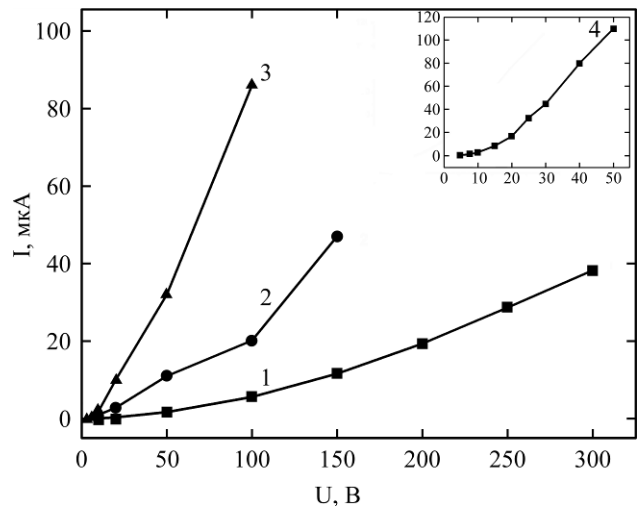


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики композитов с различным содержанием наполнителя: 1 – 50% БТ + 50% ПЭ; 2 – 55% БТ + 45% ПЭ; 3 – 70% БТ + 30% ПЭ; 4 – 100% БТ.

В то же время композит позволяет путем варьирования процентного содержания компонентов синтезировать тонкопленочные высокоомные резисторы с различными варисторными напряжениями (напряжения открывания варистора), а также с диэлектрическими параметрами (в частности, диэлектрическая проницаемость более 1000), которые могут быть применены в различных областях микроэлектроники и электротехники.

Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что формирование варисторного эффекта в композитах непосредственно связано с наличием потенциального барьера на границах наполнителя – аморфной фазой [6, 7].

На основе экспериментов для всех композитов была рассчитана величина удельного сопротивления. На рис. 5 приведена зависимость удельного сопротивления (для $U = 100$ В, 300 В) от процентного содержания наполнителя (БТ), которую условно можно разбить на два участка (1 и 2). Как видно на рис. 5, несмотря на разные значения приложенного напряжения, зависимость удельного сопротивления от процентного содержания наполнителя носит экспоненциальный характер. На начальном участке (1) величина удельного сопротивления ρ большая и определяется в основном сопротивлением полимера. С ростом процентного содержания наполнителя величина ρ экспоненциально уменьшается (участок 2) с последующим выходом на постоянную величину при содержании наполнителя (БТ 30–32%).

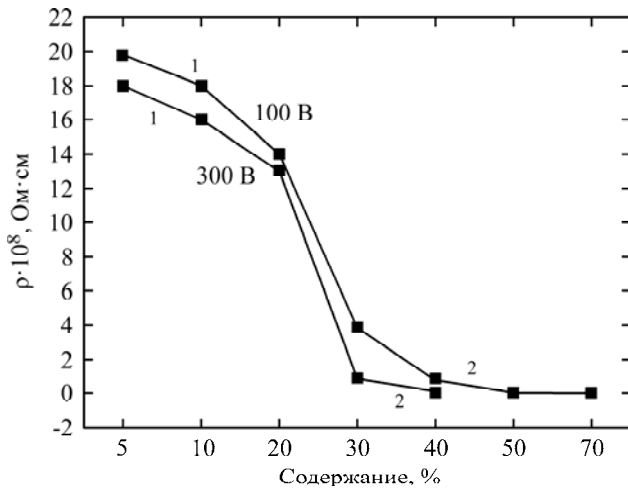


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления композита от процентного содержания наполнителя (при 100 и 300 В).

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно работам [13, 14], проводимость композиции представляет собой функцию среднего числа контактов, приходящихся на одну частицу. Кроме того, согласно теории электрических контактов, ток между двумя проводниками может протекать не только при их непосредственном соприкосновении, но и при наличии тонкой прослойки диэлектрика между ними. В таком случае проводимость может быть осуществлена путем туннелирования носителей заряда через потенциальные барьеры [13]. В свою очередь, согласно работам [7, 13], высота потенциального барьера на границе раздела фаз определяется следующей формулой:

$$\varphi = \frac{e^2 n_d b^2}{2 \varepsilon_k \varepsilon_0}, \quad (1)$$

где e – заряд электрона; n_d – концентрация доноров; b – ширина полимерного слоя между сосед-

ними частицами наполнителя; ε – диэлектрическая проницаемость композита.

Согласно работе [15], расстояние между частицами наполнителя в полимере (толщина прослойки полимера) может быть рассчитано по формуле:

$$b = d \left(\left(\frac{\pi(1+C)}{6C} \right)^{1/3} - 1 \right), \quad (2)$$

где C – объемная доля наполнителя в полимере; d – диаметр частиц наполнителя.

Результаты расчетов приведены на рис. 6, из которого видно, что зависимость b от объемной доли наполнителя (C) носит экспоненциальный характер.

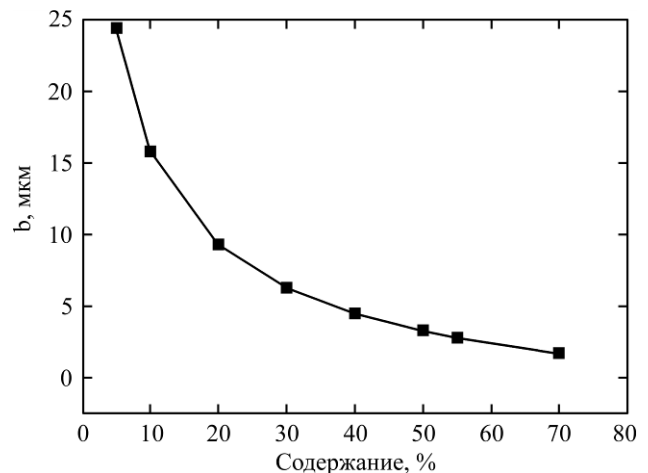


Рис. 6. Зависимость расстояния между частицами наполнителя от их процентного содержания.

Принимая во внимание формулы (1) и (2), представляется, что зависимость удельного сопротивления от объемной доли наполнителя БТ (рис. 5) можно объяснить следующим образом: при малом содержании наполнителя за счет большой толщины полимерных прослоек между частицами наполнителя (см. рис. 5) величина потенциального барьера велика (1). В свою очередь, из-за экспоненциальной зависимости туннельного сопротивления

$$R \sim \exp(\varphi / kT) \quad (3)$$

от величины потенциального барьера вероятность туннелирования носителей заряда через толстый барьер мала, и вклад туннельной проводимости будет незначительным (рис. 5, область 1). Следовательно, сопротивление композита будет определяться в основном сопротивлением полимера. На этом участке проводимость носит в основном прыжковый характер. При дальнейшем увеличении процентного содержания наполнителя уменьшается толщина полимерных прослоек между частицами наполнителя (см. рис. 6), и тем самым среднее число контактов между частицами увеличивается. Как след-

стве, уменьшаются величины потенциального барьера ϕ и туннельного сопротивления R (3). В результате увеличивается проводимость и соответственно уменьшается удельное сопротивление композита (рис. 5, область 2). При дальнейшем увеличении содержания наполнителя частицы наполнителя начинают образовывать непрерывные цепочки, и потому проводимость композита в основном будет определяться проводимостью частиц наполнителя. В действительности, как видно на рис. 5, при процентном содержании наполнителя больше 32% имеет место выход зависимости удельного сопротивления на постоянное значение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о перспективности композитов, представляющих собой высококонцентрированную систему макронаночастиц на основе неполярного полимера полиэтилена (ПЭ) и бентонита (глинистого минерала) – монтмориллонита, которые в будущем позволят разработать различные низковольтные, малоэнергоемкие, дешевые варисторные, а также прочие элементы для использования в микроэлектронике и других областях электротехники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Damião Leitea A.M., Araujo E.M.R., Anisio daPaza. *Materials Research*. 2009, **12**(2), 165–168.
2. Beyer G., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Jerome R., Duboi P. *Macromol Rapid Commun*. 2001, **22**(8), 643–646.
3. Антипов Е.М. *Инженерно-физический журнал*. 2005, **78**(5), 35–48.
4. Чвалун С.Н., Новокшокова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. *Рос. хим. ж.* 2008, **3**(5), 52–57.
5. Fischer H.R., Gielgens L.H., Koster T.P.M. *Acta Polym*. 1999, **50**(4), 122–126.
6. Souza F.L., Gomes J.W., Bueno P.R. et al. *Mater Chem Phys*. 2003, **80**, 512.
7. Валеев Х.С., Квасков В.Б. *Нелинейные металлооксидные полупроводники*. М.: Энергоиздат, 1983. 160 с.
8. He M.-C., Fang Z.-J., Zhang Ping. *Chinese Physics B*. 2009, **18**, 2933–2937.
9. Куковский Е.Г. *Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов*. М.: Химия, 1966. 158 с.
10. Горбунов Н.И. *Высокодисперсные минералы и методы их изучения*. М.: Госхимиздат, 1963. 402 с.
11. Ракитская Т.Л., Кносе Т.А., Джига А.М., Топоров С.В. *Вестник ОПУ*. 2012, **12**, вып. 1 (41), 13–17.
12. Толстенко Д.П., Вяткина О.В. *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: «Биология, химия»*. 2011, **24**(3), 185–191.
13. Kjstic P., Milosevic O., Pistic M.M. *Physica B. C*. 1990, **150**(1–2), 175.
14. Shaul M. Aharoni. *J Appl Phys*. 1972, **43**(5), 2463.
15. Лосото Л.П., Усиченко В.М., Будницкий Ю.М. и др. *Доклады АН СССР*. 1984, **27**(6), 1410.

Поступила 01.02.17

После доработки 23.03.17

Summary

The current-voltage characteristics and the resistivity of the composite resistors (varistors) on the base of a non-polar polyethylene and bentonite (a clay mineral) were investigated. It was found that the content of the composite components influences the current-voltage characteristics and the value of resistivity. It was shown that when increasing the molar content of the filler, the resistivity decreases exponentially.

Keywords: polymer, bentonite, composite, montmorillonite, nanocomposite, conductivity, resistivity.