

А.М. Гашимов, Ш.М. Гасанлы, У.Ф. Самедова

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ РЕЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОПИРИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe}$ И $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$

*Институт физики НАН Азербайджана,*

*пр. Г. Джавида, 33, AZ-1143, г. Баку, Республика Азербайджан, [hasanli\\_sh@rambler.ru](mailto:hasanli_sh@rambler.ru)*

#### **Введение**

Одним из эффективных методов модифицирования полимеров с целью получения требуемых свойств являются использование различных наполнителей, а также 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 [1–6]. Эти свойства связаны с образованием потенциального барьера на границе раздела фаз, то есть на границе между частицами полимера и наполнителя. 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 путем варьирования состава композитов создавать новые, более эффективные материалы для различных областей техники с требуемыми сочетаниями характеристик.

Следует подчеркнуть, что в настоящее время для защиты аппаратуры автоматики, микроэлектроники и электротехники от грозových, коммутационных и других перенапряжений стали широко применяться нелинейные резисторы на основе композитных материалов. Принцип действия композитных нелинейных резисторов основан на свойствах изменять свое сопротивление под действием различных внешних факторов: температуры, механического и электрического напряжений и т.д. В связи с этим разработка низковольтных нелинейных варисторов (резисторов) с различными сочетаниями композитных материалов носит актуальный характер.

Работа посвящена получению композитных нелинейных резисторов (варисторов) на основе халькопиритных соединений  $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe}$  и  $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$  и неполярного полимера, а также изучению влияния объемного процентного содержания наполнителя на величины их удельного сопротивления (при фиксированных напряжениях) и диэлектрической проницаемости.

#### **Экспериментальная методика**

Компонентами композита служили неполярный полимер – полиэтилен (ПЭ) и твердые растворы (ТР) на основе халькопиритных соединений  $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe}$  и  $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ . Твердые растворы были синтезированы из особо чистых элементов (индия марки Ин-000, селена ОСЧ 17-3, меди и марганца электролитических) в откачанных (0,1 Па) кварцевых ампулах при температуре 1100<sup>0</sup>С. Для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, их подвергали отжигу при 600<sup>0</sup>С в течение 500 ч.

Композиты получили из гомогенной смеси порошков компонентов путем горячего прессования. Содержание компонентов варьировалось в широком диапазоне (10-30%)  $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe}$  (ТР1), (90- 70%) ПЭ и (15-25%)  $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$  (85-75%) ПЭ (ТР2) соответственно.

Способ получения материала предлагаемого состава для изготовления пленочных композитных варисторов состоит в следующем: компоненты шихты, состоящей из твердого раствора на основе  $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$  и полиэтилена, 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 следующим образом: а) вначале смешанную шихту под давлением  $P = 1$  МПа подогревают до температуры плавления ( $T=160^0$  С) в течение 20 минут; б) затем давление в прессе поднимают до  $P=15$  МПа, расплавленную шихту в течение 5 минут выдерживают при этом давлении; в) полученный пленочный композитный варистор охлаждают путем закалки в воде. При таком способе охлаждения пленки более эластичны.

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

На всех образцах были исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) и удельное сопротивление в зависимости от объемного содержания наполнителей.

В результате обнаружено влияние содержания компонентов композита на вольт-амперные характеристики этих образцов. Так, например: 1) на образцах с содержанием: 20% (ТР1) +80% ПЭ, 30% (ТР1) +70% ПЭ (рис. 1) и 25%(ТР2)+75% ПЭ , 30%(ТР2) +70% ПЭ (рис. 2) ВАХ носит сильно нелинейный характер, а именно – наблюдается резкое возрастание величины электрического тока (на 2–3 порядка) с ростом приложенного напряжения. Это является важным фактором для создания различных композитных варисторов; 2) на образцах с содержанием 10% ТР1 +90% ПЭ ВАХ (рис.1) и 15% ТР2 +85% ПЭ (рис. 2) носит линейный характер в диапазоне напряжений вплоть до 400 В; 3) из рис. 3 и 4 видно, что чувствительность  $B$  удельного сопротивления к напряжению  $U$  композитов, независимо от типа наполнителя, растет с увеличением содержания наполнителя, достигает максимума и с дальнейшим ростом процентного содержания наполнителя уменьшается; 4) сравнение чувствительности  $B$  удельного сопротивления к напряжению композитов на основе ТР1 и ТР2 показывает, что при одинаковом процентном содержании наполнителей величина чувствительности удельного сопротивления на образцах с ТР1 примерно в 1,5–2 раза больше, чем на образцах с ТР2 (ср. рис. 3 и 4); 5) из рис. 1 и 2 видно, что ВАХ в исследованных композитах носит симметричный характер.

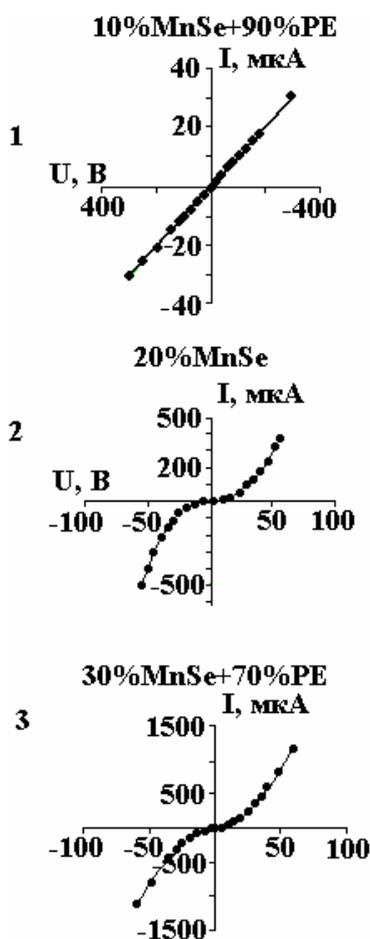


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики для композита на основе полимер- $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe}$ : 1 – 10%MnSe+90%PE; 2 – 20%MnSe+80%Pe; 3 – 30%MnSe+70%Pe

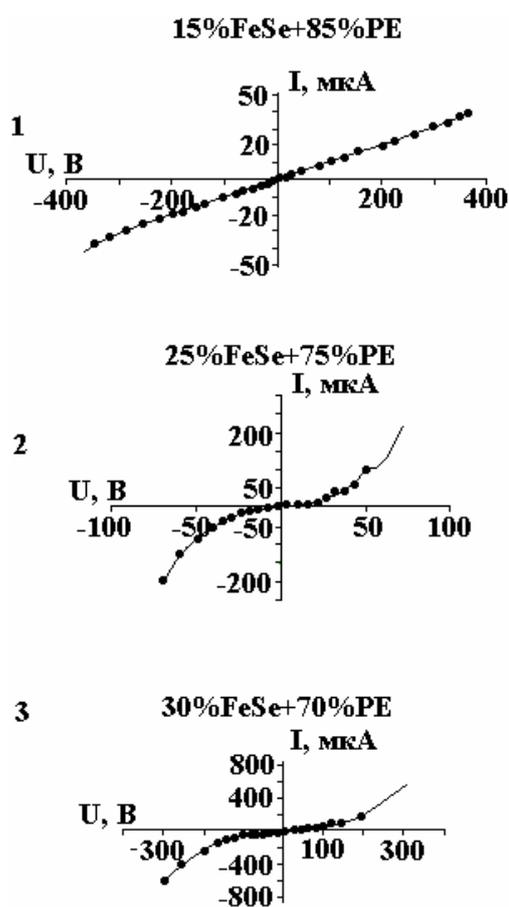


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики для композита на основе полимер- $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ : 1 – 15%FeSe+85%Pe; 2 – 25%FeSe+75%Pe; 3 – 30%FeSe+70%PE

Согласно работе [7] чувствительность  $B$  варисторов определялась как

$$B = \lg \rho_1 / \rho_2 \quad (1)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – удельные сопротивления композитных образцов при напряжениях  $U_1=1$  В и  $U_2=20$  В.

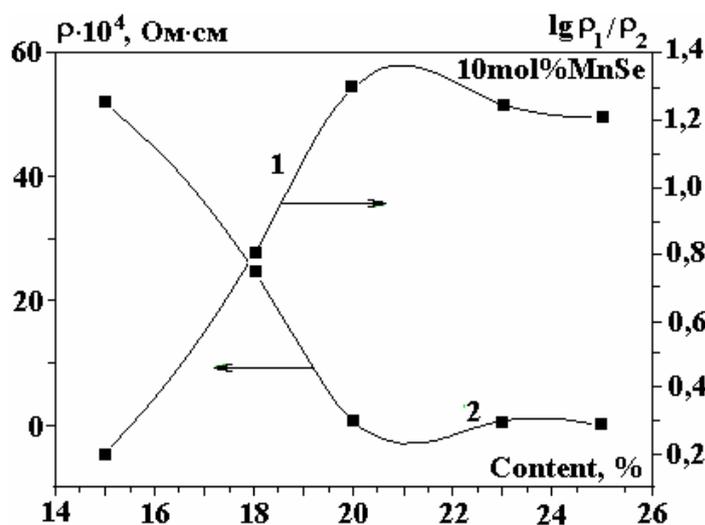


Рис. 3. Зависимости чувствительности и удельного сопротивления композита на основе полимер- $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe}$  от процентного содержания наполнителя

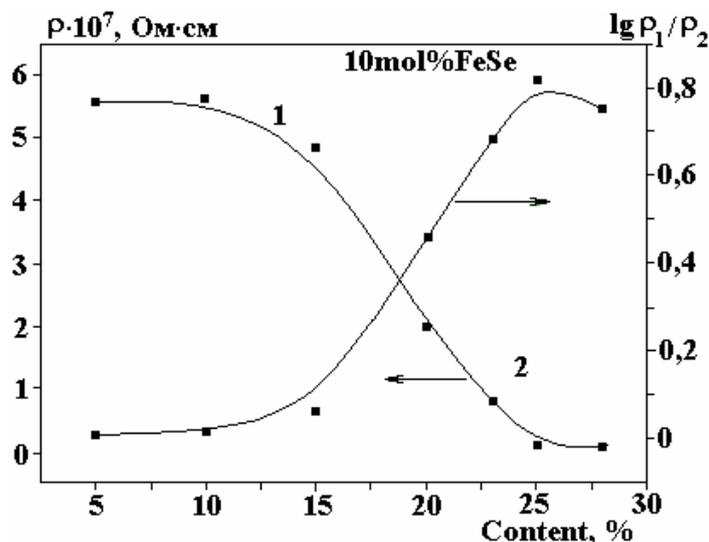


Рис. 4. Зависимости чувствительности и удельного сопротивления композита на основе полимер- $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$  от процентного содержания наполнителя

#### Обсуждение результатов

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) переносом носителей заряда через непосредственные контакты между частицами наполнителя, которые образуют в композиции проводящие цепочки; в) эмиссией носителей через барьеры между частицами наполнителя и полимера.

Отметим, что наиболее важной характеристикой границы раздела полимер-наполнитель является их энергетическая зонная диаграмма. Такая диаграмма, построенная на основе модели Шокли-Андерсона для двухкомпонентной системы полимер-наполнитель (в нашем случае твердый раствор), показана на рис. 5. Каждая из фаз (полимер-твердый раствор) характеризуется тремя энергетическими уровнями: краем зоны проводимости  $E_c$ , потолком валентной зоны  $E_v$  и уровнем Ферми  $E_F$  (рис. 5). Из-за того, что ширина запрещенной зоны наполнителя (твердого раствора) и полимера разная, должны иметь место разрывы краев зон проводимости и валентной зоны ( $E_c, E_v$ ). После контактирования полимера и наполнителя из-за перемещения электронов из наполнителя в полимер происходит выравнивание уровней Ферми  $E_F$  (рис. 6). В свою очередь образование пространственных зарядов вблизи границы раздела приводит к изгибу зон и является начальной стадией формирования электростатического потенциального барьера.

Согласно работам [6, 8] высота потенциального барьера на границе раздела фаз определяется следующей формулой:

$$\varphi = \frac{e^2 n_d b^2}{2\epsilon_n \epsilon_0}, \quad (2)$$

где  $n_d$  – концентрация доноров,  $b$  – ширина полимерных слоев между соседними частицами наполнителя (ширина потенциального барьера),  $\epsilon_k$  – диэлектрическая проницаемость композита.

С учетом рис. 5 и формулы (2) представляется, что зависимости удельного сопротивления и чувствительности композитов от процентного содержания наполнителя (ТР) (рис. 3, 4) можно объяснить следующим образом.

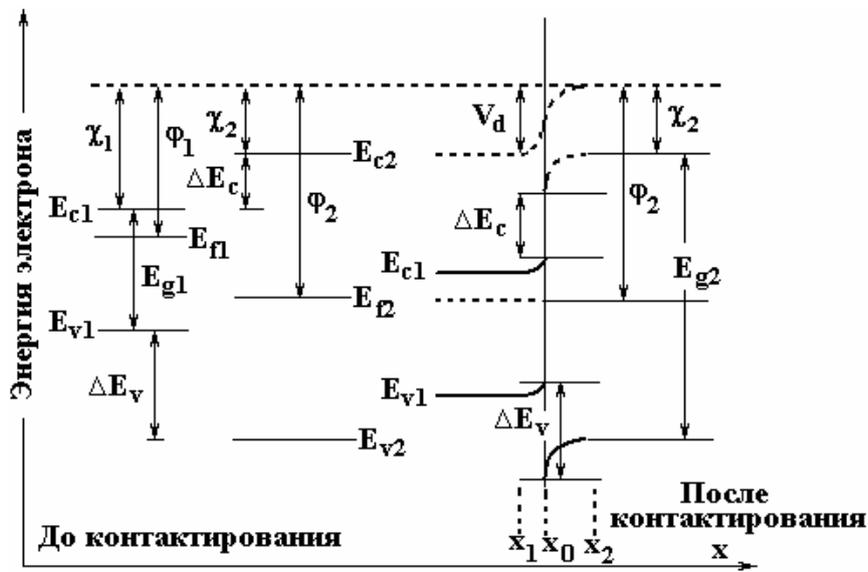


Рис. 5. Энергетическая диаграмма границы полимер–твердая фаза до и после контактирования фаз.  $\chi_1$  и  $\chi_2$  – энергии электронных зон твердой фазы и полимера;  $\varphi_1, \varphi_2$  – работы выхода твердой фазы и полимера;  $E_{g1}, E_{g2}$  – энергии запрещенных зон твердой фазы и полимера;  $E_{F1}, E_{F2}$  – уровни Ферми твердой фазы и полимера;  $X_1, X_0, X_2$  – области объемного заряда в ТР и полимера соответственно

При малом содержании наполнителя за счет большой толщины полимерных прослоек между его частицами величина потенциального барьера велика (см. ф.2) из-за экспоненциальной зависимости туннельного сопротивления  $R$

$$\exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right). \quad (3)$$

От величины потенциального барьера вероятность туннелирования носителей заряда через толстый барьер мала, и вклад туннельной проводимости на участке 1 окажется незначительным. Следовательно, сопротивление композита будет определяться в основном сопротивлением полимера. При дальнейшем увеличении процентного содержания наполнителя уменьшается толщина полимерных прослоек между частицами наполнителя (см. таблицу) и тем самым среднее число контактов между частицами увеличивается, начинают образовываться непрерывные цепочки, и, как следствие, – уменьшается величина потенциального барьера  $\varphi$ , а также согласно формуле (3) экспоненциально уменьшается величина туннельного сопротивления.

В результате вероятность туннелирования носителей через потенциальный барьер станет экспоненциально расти, в итоге увеличивается проводимость композита, в результате уменьшается его удельное сопротивление (участок 2 рис. 3, 4). В дальнейшем проводимость композита будет определяться проводимостью частиц наполнителя – ТР. Согласно вышеизложенному с ростом процентного содержания наполнителя чувствительность композитов вначале быстро растет, достигает максимума при ТР1 (20%–21%) и ТР2 (25%–26%) (см. рис. 3, 4), а затем начинает уменьшаться.

Относительный сдвиг максимумов чувствительности композитов в зависимости от свойства наполнителя можно объяснить изменением ширины потенциального барьера при заданной проводимости наполнителя. В действительности из-за того, что при одинаковом процентном содержании наполнителя величина проводимости в композитах TP1 больше (сопротивление меньше), чем у TP2, а это равносильно тому, что величина потенциального барьера в композитах TP1 будет меньше, чем у TP2. Это, как следствие, приводит к тому, что максимум чувствительности композита TP1 наступает при более низких значениях процентного содержания наполнителя, чем у TP2, что подтверждается экспериментально (ср. рис. 3 и 4).

Отметим, что в чувствительность композитов будут вносить вклад как изменение ширины обедненного слоя  $b$ , так и изменение диэлектрической проницаемости  $\epsilon_k$  с ростом процентного содержания наполнителя (см. (2) и таблицу). Действительно, с увеличением процентного содержания TP уменьшается толщина полимерных прослоек  $b$  (см. таблицу) между частицами, и это приводит к увеличению напряженности локального поля на прослойках при данном напряжении, что сопровождается ростом  $\epsilon_k$ . Как видно из таблицы, несмотря на равные значения толщины полимерных прослоек между частицами наполнителя, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_k$  композитов на основе TP1 больше, чем для TP2. Тогда согласно формуле (1) из-за обратной пропорциональности потенциального барьера и диэлектрической проницаемости во столько же раз будет меньше и величина потенциального барьера в композитах TP1. Поэтому при одинаковом содержании наполнителя чувствительность композита с содержанием TP1 будет больше, чем TP2, что подтверждается экспериментально (ср. рис. 3 и 4).

*Влияние процентного содержания наполнителя на величину диэлектрической проницаемости и ширину полимерных слоев между соседними частицами наполнителя*

	$\epsilon$	$b$ , мкм
<b>CuInSe<sub>2</sub>-MnSe</b>		
10%MnSe+90%PE	21,6	47,5
20%MnSe+80%PE	60,32	27,8
30%MnSe+70%PE	144	19
<b>CuInSe<sub>2</sub>-FeSe</b>		
15%FeSe+85%PE	29,2	47,5
25%FeSe+75%PE	44,8	27,8
30%FeSe+70%PE	51	19

Отметим, что величина  $b$  была определена согласно работе [9]:

$$b = d \left( \left( \frac{\pi(1 + \varphi)}{6\varphi} \right)^{1/3} - 1 \right), \quad (4)$$

где  $\varphi$  – объемная доля наполнителя в полимере,  $d$  – диаметр частиц наполнителя.

#### **Заключение**

Таким образом, разработана технология получения тонкопленочных композитных варисторов на основе твердого раствора типа CuInSe<sub>2</sub> и полимерного материала, которая в будущем позволит создать различные низковольтные, малоэнергоёмкие, дешевые композитные варисторы для использования в микроэлектронике и других областях.

Показано, что электрофизические свойства (диэлектрическая проницаемость, проводимость) наполнительной фазы существенно влияют на варисторные свойства композитов из-за непосредственной зависимости от них высоты и ширины потенциального барьера на границе полимер-твердый раствор.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Souza F.L., Gomes J.W., Bueno P.R. et al. Effect of addition of ZnO seeds on the electrical properties of ZnO based varistors // Materials chemistry and physics. 2003,80, p.512.
2. Hashimov A.M., Hasanli Sh.M., Mehtizadeh R.N., Bayramov Kh.B., Azizova Sh.M. Zinc Oxide and Polymer Based Composite Varistors. Physica status solidi, (c)3, No.8, 2006, P. 2871–2875.
3. Imanova A.Ya., Gasanli Sh.M., Mehtizadeh R.N., Bayramov X.B. Electrophysical characteristics of composite varistors. Forth International Conference on Technical and Physical problems of Power Engineering. TPE-2008, 4-5 September Pitesti, Romania, pp.18–20.

4. 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.
5. Kjstic P., Milosevic O., Pistic M.M. Potential barrier degradation on the grain boundary of ZnO based nonlinear resistors // Physica B.C. V. 1990.150. N1-2, p.175.
6. Валеев Х.С., Квасков В.Б. Линейные металлоксидные полупроводники. М.: Энергоиздат, 1983. 260 с.
7. Курбанов М.А., Шахтаминский М.Г., Иззетов Б.М., Алиев Г.Г. Пьезорезистивные свойства композиционной системы полимер-соединения редкоземельных элементов // Проблемы энергетики. 2002. № 4. С. 113–118.
8. Shaul M.Aharoni. Electrical resistivity of a composite of conducting particles in on insulating matrix // J. Appl. Phys., 1972. Vol.43. N 5. p. 2463.
9. Лосото Л.П., Усиченко В.М., Будницкий Ю.М., и др. Электропроводящие полимерные материалы // Доклады АН СССР. 1984. Т. 27. № 6. С.1410.

Поступления 25.09.09

### Summary

A varistor effect is established in composites on the basis of non-polar polymer (polyethylene) and chalcopyrite phase of  $\text{CuInSe}_2$  compound. The obtained experimental results are explained in terms of current carriers transfer in polycrystalline structures.

---