

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 538.956

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150514>

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ PP-VO₂

В. Р. Колбунов, О. В. Вашерук

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
e-mail: kolbunov_vadim@i.ua, vasheruk@ukr.net

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ PP-VO₂

В. Р. Колбунов, О. В. Вашерук

Анотація. В роботі представлені результати дослідження електропровідності при постійному струмі зразків полімерного композиту поліпропілен-діоксид ванадію з об'ємною часткою VO₂ від 0,1 до 0,7. Показано, що електропровідність композитів носить перколяційний характер. Перколяційний перехід знаходиться в області 0,3-0,35 об'ємних часток діоксиду ванадію. Вольт-амперні характеристики зразків композиту із вмістом VO₂ більше 0,35 мають S-подібну форму. У залежності електричного опору зразків композитів від температури виявлено стрибкоподібне зменшення опору в області температури фазового переходу напівпровідник-метал в VO₂. Особливості електропровідності полімерних композитів PP-VO₂, що виявлені у цій роботі, дозволяють робити висновки про можливість створення на їх основі критичних терморезистивних елементів.

Ключові слова: полімерний композит, VO₂, електропровідність, температурна залежність опору, ВАХ

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYMER COMPOSITE PP-VO₂

V. R. Kolbunov, O. V. Vasheruk

Abstract. The work presents the results of the study of the electrical conductivity of the direct current samples of a polymer composite polypropylene-vanadium dioxide with a volume fraction of VO₂ from 0.1 to 0.7. It is shown that the conductivity of composites has a percolation character. The percolation transition is in the range of 0.3-0.35 volumetric particles of vanadium dioxide. The volt-current characteristics of samples of a composite with a content of VO₂ of more than 0.35 have an S-shaped shape. In the temperature dependence of the electrical resistance of the samples of composites, a jump-like decrease in resistance was found in the region of the temperature of the phase transition of the semiconductor-metal in VO₂. Features in the behavior of electrical conductivity of polymer composites PP-VO₂, discovered in this work, allow us to talk about the possibility of creating on their basis critical thermoresistive elements.

Keywords: polymer composite, VO₂, electrical conductivity, temperature dependence of resistance, VCC

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА PP-VO₂

В. Р. Колбунов, А. В. Вашерук

Аннотация. В работе представлены результаты исследования электропроводности на постоянном токе образцов полимерного композита полипропилен–диоксид ванадия с объемной долей VO₂ от 0,1 до 0,7. Показано, что электропроводность композитов носит перколяционный характер. Перколяционный переход находится в области 0.3-0,35 объемных долей диоксида ванадия. Вольт-амперные характеристики образцов композита с содержанием VO₂ более 0,35 имеют S-образную форму. В температурной зависимости электрического сопротивления образцов композитов обнаружено скачкообразное уменьшение сопротивления в области температуры фазового перехода полупроводник-металл в VO₂. Обнаруженные особенности в поведении электропроводности полимерных композитов PP-VO₂ позволяют говорить о возможности создания на их основе критических терморезистивных элементов.

Ключевые слова: полимерный композит, VO₂, электропроводность, температурная зависимость сопротивления, ВАХ

1. Вступ

Розробка стабільних об'ємних критичних терморезисторів на основі компонента з фазовим переходом метал-напівпровідник (ФПМН) важлива для ряду галузей електроніки та електротехніки, де плівкові структури не можуть бути використані через порівняно малі робочі струми [1, 2]. Невирішеною до теперішнього часу проблемою технології терморезисторів, яка стримує їх виробництво і використання, є нестабільність параметрів матеріалу. Ця нестабільність пов'язана зі зміною лінійних розмірів зразка через перебудову кристалічної решітки при ФПМН [3, 4].

Одним з напрямків подолання цього недоліку є розробка на основі полікристалічних порошків VO_2 полімерних композитів, де в якості матричних матеріалів використовується епоксидна смола [5], поліетилен [6] і політетрафторетилен (тефлон) [7]. У зв'язку з цим розглядаються як перспективні напрямки вдосконалення відомих напівпровідникових приладів і створення елементів та матеріалів з новими функціональними властивостями, шляхом використання наповнювачів з нелінійною електропровідністю, зокрема напівпровідникової варисторної кераміки [8, 9] і напівпровідників з ФПМН [10].

Важливим при розробці таких полімерно-напівпровідникових композитів є вивчення впливу їх складу, властивостей полімерної матриці і напівпровідникового наповнювача на характер електропровідності композитів в цілому.

У даній роботі наведено результати дослідження складу, температурних залежностей опору, вольт-амперних характеристик композитів поліпропілен- VO_2 .

2. Зразки та деталі експерименту

Вихідними компонентами композиту були: дрібнодисперсний кристалічний діоксид ванадію (VO_2), отриманий методом відновлення пентаоксиду ванадію (V_2O_5) вуглецем [11], і вторинний гранульований поліпропілен (PP).

Процес синтезу композитів поліпропілен- VO_2 проводився за технологічною схемою, близькою до описаної в [10] і включав наступні етапи:

- механічне подрібнення поліпропілену до розміру часток менш 50 мкм;
- змішування порошку діоксиду ванадію з розміром частинок менш 20 мкм з подрібненим поліпропіленом в порцеляновій ступці;
- пресування шихти під тиском 10 МПа і отримання зразків у вигляді дисків товщиною 0,5–1 мм і діаметром 10 мм;
- прогрівання отриманих дисків при температурі плавлення кристалітів поліпропілену $\sim 160^\circ\text{C}$;
- для поліпшення однорідності зразків проводилося повторне перетирання матеріалу, пресування під тиском 10 МПа у вигляді дисків товщиною 0,5–1 мм і діаметром 10 мм;
- впресовування в зразки електродів із тонкої латунної сітки;
- прогрівання отриманих дисків при температурі біля 160°C протягом 1 години для остаточного формування та стабілізації механічних властивостей зразків..

Дослідження температурних залежностей питомої електричної провідності (або опору) і вольт-амперні характеристики (ВАХ) проводилися загально відомими методами. При цьому зразок розміщувався в екрануючій камері. Температура контролювалася за допомогою лабораторного ртутного термометра з точністю $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Реєстрація даних проводилася після встановлення термодинамічної рівноваги досліджуваного зразка з навколишнім середовищем. Швидкість зміни температури при дослідженні температурних залежностей опору була не вище $1^\circ\text{C}/\text{хв}$. Щоб не допустити перегріву зразків при дослідженні ВАХ питома електрична потужність обмежувалася ($< 300 \text{ Вт}/\text{см}^3$).

3. Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 приведена залежність питомої електропровідності композиту при

постійному струмі від об'ємної частки кристалитів ванадію.

При збільшенні концентрації наповнювача питома електропровідність композиту зростає до величин, які характерні для електропровідності діоксиду ванадію [12]. Поріг протікання p_c в досліджуваній неоднорідній системі знаходиться в діапазоні значень $p_{VO_2} = 0,3-0,35$. Це відповідає теоретичним уявленням, відомим для перколяційної електропровідності в таких композитах [15]. При переході через температуру ФПМН ($\sim 68^\circ\text{C}$) область залежності $\sigma_0(p_{VO_2})$ зсувається в область більших значень об'ємної частки.

На рис. 2 наведені температурні залежності питомого опору ρ_0 і температурного коефіцієнта опору α_T зразків композитів від об'ємних часток фази діоксиду ванадію.

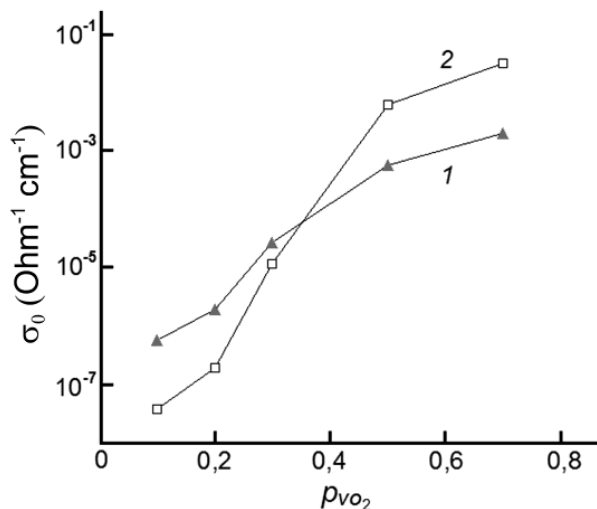
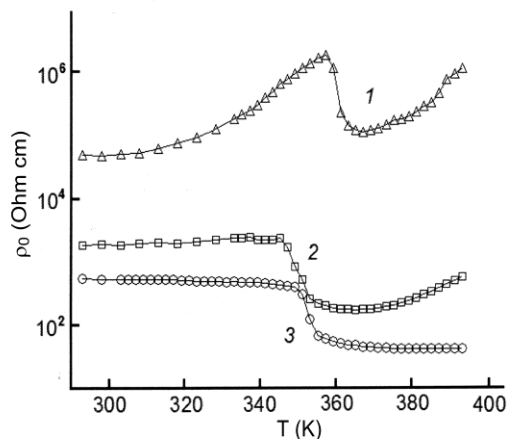


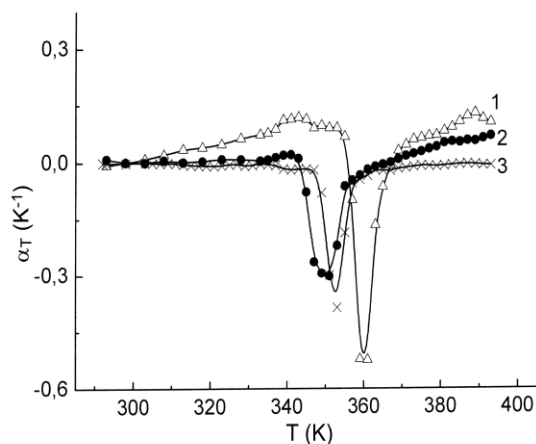
Рис. 1. Залежність питомої електропровідності σ_0 композиту PP-VO₂ від об'ємної концентрації наповнювача при температурах T, К: 1 - 293; 2 - 358.

Для зразків композиту з об'ємною часткою діоксиду ванадію 0,3 як для полімерних композиційних матеріалів з наповнювачем VO₂ на основі поліетилену [15] так і для політетрафторетилену [7] з ростом температури з'являються області зростання опору (1), його стрибкоподібного зниження (2) і подальшого зростання до вихідного (попереднього зниження) значення (3). Залежність $\alpha_T(T)$ має «резонансний» вид: в

області (1) температурний коефіцієнт опору позитивний, в області (2) - негативний, а області (3) – знову позитивний (рис. 2б).



(а)



(б)

Рис. 2. Температурна залежність питомого опору ρ_0 (а) та температурного коефіцієнта опору α_T (б) зразків композитів PP-VO₂ з об'ємною концентрацією діоксиду ванадію: 1 - 0,3; 2 - 0,5; 3 - 0,7.

Стрибкоподібне зменшення опору в області температур $\sim 64^\circ\text{C}$ (2) пов'язано з фазовим переходом метал-напівпровідник в VO₂ [12]. Зростання ρ_0 в температурних діапазонах вище і нижче ФПМН (позисторний ефект), може бути інтерпретовано розривом шляхів протікання електричного струму по

частинкам фази, внаслідок різкого збільшення об'єму полімерної матриці у зазначеній температурній області.

Зі зменшенням об'ємної частки поліпропіленової матриці її вплив на температурну залежність питомого електричного опору композиту послаблюється. Так, для зразка з об'ємною часткою наповнювача $p_{VO_2} = 0,5$, деяке збільшення опору (і позитивний ТКО) спостерігається тільки в температурному діапазоні вище ФПМН (3).

Для зразка з об'ємною часткою наповнювача $p_{VO_2} = 0,7$ позисторних ділянок в температурних залежностях опору не спостерігається. Має місце тільки стрибкоподібне зменшення опору, що характерно для терморезисторів на основі діоксиду ванадію [13]. Це відповідає уявленням про перколяційну електропровідність композитів досліджуваного типу [14, 15]. При об'ємних частках компоненту, що проводить та перевищує порогове значення, електропровідність зразків композиту визначається самим наповнювачем.

Вольт-амперні характеристики досліджуваних зразків композиту поліпропілендіоксид ванадію мають значну нелінійність (рис. 3).

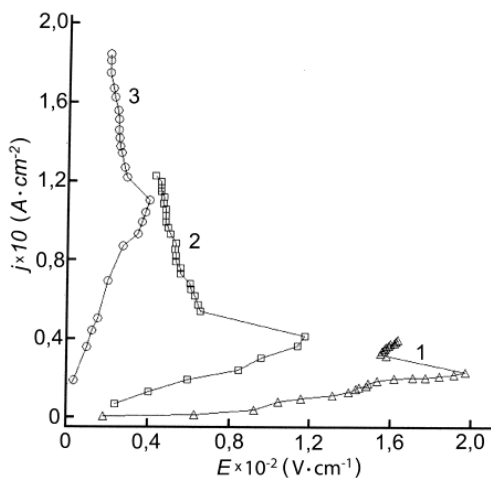
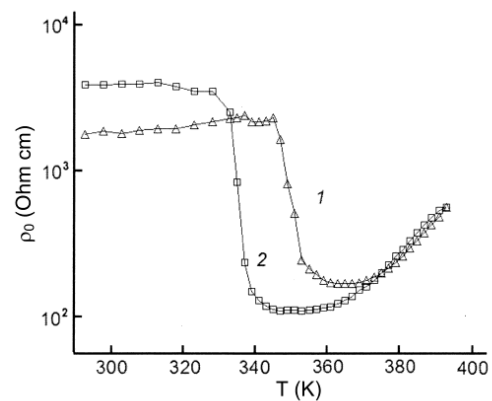


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики зразків композитів PP-VO₂ з об'ємною концентрацією діоксиду ванадію: 1 - 0,3; 2 - 0,5; 3 - 0,7.

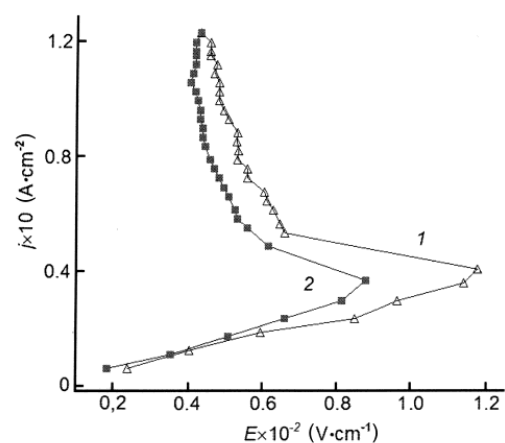
З ростом напруги теплової потужності, що виділяється в зразку, збільшується, і

він нагрівається. При температурі фазового переходу напівпровідник-метал у фазі VO₂ його опір стрибкоподібно зменшується, що веде до істотного перерозподілу електричного поля в такій структурі, і обумовлює спостережувану нелінійність і S-подібність ВАХ, що може призвести до розплавлення поліпропіленової матриці.

ВАХ для зразка з меншими об'ємними частками діоксиду ванадію зміщуються в сторону великих напруженостей електричного поля. Для зразка композиту з $p_{VO_2} = 0,3$ в діапазоні відносно великих струмів (за ділянкою негативної диференціальної провідності) в ВАХ спостерігається початок сублінійної ділянки, що відповідає збільшенню опору зразка внаслідок теплового розширення поліпропіленової матриці.



(а)



(б)

Рис. 4. Температурна залежність питомого опору ρ_0 (а) та вольт-амперних характеристик (б) зразків композитів PP-VO₂ з концентрацією діоксиду ванадію $p_{VO_2} = 0,5$ при нагріванні (1) та охолодженні (2) зразка.

Для зразків з більшою об'ємною часткою цей ефект не спостерігався. В цьому випадку дрібнокристалічний VO_2 утворює в полімерній матриці перколяційні канали провідності, що обумовлюють значне зниження величини питомого опору (рис. 2) і зміщення вольт-амперної характеристики в бік менших напруженостей електричного поля (рис. 3).

Слід зазначити, що проаналізовані температурні залежності питомого електричного опору $\rho(T)$ і ВАХ в досліджуваному композиті мають гістерезисний характер (рис. 4), що, мабуть, пов'язано зі структурними змінами через ФПМН в діоксиді ванадію [4, 5], а також характером протікання релаксаційних процесів деформації в полімерах.

4. Висновки

У роботі показано, що електропровідність композитів PP- VO_2 носить перколяційний характер, а вольт-амперні характеристики мають S-подібну форму.

В температурній залежності електричного опору зразків композитів виявлено стрибкоподібне зменшення опору в області температури фазового переходу напівпровідник-метал в діоксиді ванадію, що є достатнім для застосування в критичних терморезистивних елементах.

Для композитів з об'ємною часткою менше порога протікання виявлено збільшення опору, яке пов'язується із розривом кіл протікання електричного струму по частинкам фази VO_2 внаслідок різкого збільшення об'єму полімерної матриці з ростом температури.

Зі зменшенням об'ємної частки діоксиду ванадію в композиті, вольт-амперні характеристики зміщуються в сторону великих напруженостей електричного поля, а при $p_{\text{vo}_2} \leq 0,3$ і відносно великих струмах спостерігається початок сублінійної ділянки, що відповідає збільшенню опору зразка внаслідок теплового розширення поліпропіленової матриці.

Список використаної літератури

[1]. Cui, Y. Synthesis of vanadium dioxide thin films on conducting oxides and metal-insulator transition characteristics [Text] / Y Cui, X. Wang, Y. Zhou, R. Gordon, S. Ramanathan // Journal of Crystal Growth. – 2012. – Vol. 338. P. 96–102.

[2]. Kizuka, H. Temperature dependence of thermal conductivity of VO_2 thin films across metal-insulator transition [Text] // H. Kizuka, T. Yagi, J. Jia, Y. Yamashita, S. Nakamura, N. Taketoshi and Y. Shigesato // Japan Society of Applied Physics. – 2015. – Vol. 54, № 5. – P. 053201–053208.

[3]. Bruckner, W. Vanadiumoxide: Darstellung, Eigenschaften, Anwendung [Text] / W. Bruckner, H. Opperman, W. Reihelt, J. I. Terukow, F. A. Tschudnowski, E. Wolf. – Berlin: Akademie-Verlag, 1983. – 252 p.

[4]. Ivon, A. I. Stability of electrical properties of vanadium dioxide based ceramics [Text] / A. I. Ivon, V. R. Kolbunov, I.M. Chernenko // Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – Vol. 19, № 10. – P. 1883–1888.

[5]. Atkin, J. M. Strain and temperature dependence of the insulating phases of VO_2 near the metal-insulator transition [Text] / J. M. Atkin, S. Berweger, E. K. Chavez, M. B. Raschke // Physical Review B. – 2012. – № 85. – P. 020101(R).

[6]. Kerimov, M. K. Varistor effect in polymer-semiconductor composites [Text] / M. K. Kerimov, M. A. Kurbanov, I. S. Sultanahmedova et al. // Semiconductors. – 2010. – Vol. 44, № 7. – P. 934–942.

[7]. Turov, V. V. Influence of tetraethylammonium bromide on phase inhomogeneity of dispersevanadium dioxide particles in matrix of polyethylene glycol [Text] / V. V. Turov, P. P. Gorbik, V. M. Ogenko et al. // Applied Surface Science. – 2000. – Vol. 166. P. 492–496.

[8]. Hashimov, A. M. Nonlinear resistor based on a polymer-ceramic composition [Text] / A. M. Hashimov, Sh. M. Hasanli, R. N. Mehdiyadeh, Sh. M. Azizova, Kh. B. Bayramov // Technical Physics. – 2007. – Vol. 52, № 8. – P. 1086–1088.

[9]. Lyashkov, A.Y. Varistor composites with

a positive temperature coefficient of resistance [Text] / A. Y. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur // Technical Physics. – 2011. – Vol. 56, № 3. – P. 427–428.

[10]. Antonova, K. V. Structure and properties of polymer composites based on vanadium dioxide [Text] / K. V. Antonova, V. R. Kolbunov, A. S. Tonkoshkur // Journal of Polymer Research. – 2014. – Vol. 21, № 5. – P. 1-5.

[11]. Ivon, A. I. Process for preparing of vanadium dioxide [Text] / A. I. Ivon, I. M. Chernenko, V. R. Kolbunov // Ukraine Patent 40041 A (UA) – 2001. – №99010384. – 16 Jule 2001.

[12]. Berglund, C. N. Electronic Properties of VO₂ near the Semiconductor-Metal Transi-

tion [Text] / C. N. Berglund, H. J. Guggenheim // Physical Review. – 1969. – Vol. 185, № 3. – P. 1022–1033.

[13]. Kolbunov, V. R. Conductivity of VO₂-based ceramics [Text] / V. R. Kolbunov, A. I. Ivon, I. M. Chernenko // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2006. – Vol. 17, № 1. – P. 57-62.

[14]. Kirkpatrick, S Percolation and Conduction [Text] / S. Kirkpatrick // Reviews of Modern Physics. – 1973. – Vol. 45. –P. 574–588.

[15]. Shklovskii, B. I. Electronic properties of doped semiconductors [Text] / B. I. Shklovskii, A. L. Efros. – Berlin: Springer-Verlag, 1983.

Стаття надійшла до редакції 19.06.2018 р.

UDC 538.956

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150514>

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYMER COMPOSITE PP-VO₂

V. R. Kolbunov, O. V. Vasheruk

Oles Honchar Dnipro National University
e-mail: kolbunov_vadim@i.ua, vasheruk@ukr.net

Summary

Development of stable volumetric critical thermistors on the basis of a component with phase transition metal-semiconductor on the basis of polycrystalline powders VO₂ polymer composites. The work used empirical research methods. The results of the study of composition, temperature dependences of resistance, volt-ampere characteristics of polypropylene-VO₂ composites are presented.

The analyzed temperature dependences of the specific electrical resistance $\rho(T)$ and the VCC in the investigated composite have a hysteretic character associated with structural changes due to phase transition in vanadium dioxide, as well as the nature of the occurrence of relaxation processes of deformation in polymers

The work presents the results of the study of the electrical conductivity of the direct current samples of a polymer composite polypropylene-vanadium dioxide with a volume fraction of VO₂ from 0.1 to 0.7. It is shown that the conductivity of composites has a percolation character. The percolation transition is in the range of 0.3-0.35 volumetric particles of vanadium dioxide. The volt-current characteristics of samples of a composite with a content of VO₂ of more than 0.35 have an S-shaped shape. In the temperature dependence of the electrical resistance of the samples of composites, a jump-like decrease in resistance was found in the region of the temperature of the phase

transition of the semiconductor-metal in VO_2 . Features in the behavior of electrical conductivity of polymer composites PP- VO_2 , discovered in this work, allow us to talk about the possibility of creating on their basis critical thermoresistive elements.

Keywords: polymer composite, VO_2 , electrical conductivity, temperature dependence of resistance, VCC

УДК 538.956

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150514>

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ PP- VO_2

В. Р. Колбунов, О. В. Вашерук

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
e-mail: kolbunov_vadim@i.ua, vasheruk@ukr.net

Реферат

Розробка стабільних об'ємних критичних терморезисторів на основі компонента з фазовим переходом метал-напівпровідник на основі полікристалічних порошків VO_2 полімерних композитів. В роботі використовувалися методи емпіричного дослідження

Наведено результати дослідження складу, температурних залежностей опору, вольт-амперних характеристик композитів поліпропілен – VO_2 .

Проаналізовані температурні залежності питомого електричного опору $\rho(T)$ і і вольт-амперної характеристики в досліджуваному композиті мають гістерезисний характер, що, пов'язано зі структурними змінами через фазовий перехід в діоксиді ванадію, а також характером протікання релаксаційних процесів деформації в полімерах.

В роботі представлені результати дослідження електропровідності при постійному струмі зразків полімерного композиту поліпропілен-діоксид ванадію з об'ємною часткою VO_2 від 0,1 до 0,7. Показано, що електропровідність композитів носить перколяційний характер. Перколяційний перехід знаходиться в області 0,3-0,35 об'ємних часток діоксиду ванадію. Вольт-амперні характеристики зразків композиту із вмістом VO_2 більше 0,35 мають S-подібну форму. У залежності електричного опору зразків композитів від температури виявлено стрибкоподібне зменшення опору в області температури фазового переходу напівпровідник-метал в VO_2 . Особливості електропровідності полімерних композитів PP- VO_2 , що виявлені у цій роботі, дозволяють робити висновки про можливість створення на їх основі критичних терморезистивних елементів.

Ключові слова: полімерний композит, VO_2 , електропровідність, температурна залежність опору, ВАХ