

УДК 621.315.5

Е. В. АНТОНОВА, к. ф.-м. н. В. Р. КОЛБУНОВ,  
д. ф.-м. н. А. С. ТОНКОШКУР, к. ф.-м. н. А. Ю. ЛЯШКОВ

Украина, Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара  
E-mail: vdnv@yandex.ru

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТА «ПОЛИЭТИЛЕН — ДИОКСИД ВАНАДИЯ»

*Получены образцы композита «полиэтилен —  $VO_2$ » по технологии изготовления самовосстанавливающихся предохранителей типа polyswitch. Объемная доля диоксида ванадия в образцах изменялась в пределах от 0,25 до 0,6. Показано, что электропроводность композита носит перколяционный характер. Приведены результаты исследования микроструктуры, температурной зависимости сопротивления и вольт-амперных характеристик образцов полимерного композита, а также влияния на них содержания  $VO_2$ .*

**Ключевые слова:** электропроводность, композит, полиэтилен,  $VO_2$ , самовосстанавливающийся предохранитель типа polyswitch.

Разработка стабильных объемных критических терморезисторов на основе компонента с фазовым переходом «металл — полупроводник» (ФПМП) важна для ряда областей электроники и электротехники, где пленочные структуры не могут быть использованы из-за сравнительно малых рабочих токов [1, 2]. Одной из нерешенных до настоящего времени проблем технологии терморезисторов, которая сдерживает их производство и использование, является нестабильность параметров материала. Эта нестабильность связана с изменением линейных размеров образца из-за перестройки кристаллической решетки при ФПМП и с механическим разрушением вследствие этого как структуры керамики в целом, так и отдельных кристаллитов  $VO_2$  [3, 4]. Одним из перспективных направлений преодоления этого недостатка является разработка на основе поликристаллических порошков  $VO_2$  композитов, где в качестве материала матрицы используется эпоксидная смола [5], полиэтилен [5, 6] и политетрафторэтилен (тефлон) [7].

В последнее время достигнуты определенные успехи в исследованиях и технологии изготовления композитов с проводящими наполнителями [8–10], в частности самовосстанавливающихся предохранителей (структур polyswitch) на основе графита или технического углерода в полиэтиленовой матрице [11–13]. Тем не менее, область применения таких материалов может быть существенно расширена, если в качестве наполнителя использовать материалы с ФПМП. Такие структуры, кроме защиты от токовых перегрузок и высоких температур, в перспективе могут реализовать функцию отключения при низких температурах, что важно для электронных

устройств, не предназначенных для эксплуатации при пониженных температурах.

В настоящей работе приведены результаты исследования микроструктуры, температурной зависимости сопротивления и вольт-амперных характеристик образцов полимерного композита и влияния на них содержания  $VO_2$ .

### Образцы для исследований

Исходными компонентами композита были мелкодисперсный кристаллический диоксид ванадия ( $VO_2$ ), полученный методом восстановления из пентаоксида ванадия ( $V_2O_5$ ) углеродом [14], и полиэтилен низкой плотности (15803-020) [15, 16]. Процесс синтеза композита «полиэтилен —  $VO_2$ » проводился по технологической схеме, сходной с технологией изготовления самовосстанавливающихся предохранителей типа polyswitch [17].

Схема включала в себя следующие операции:

- механическое измельчение полиэтилена низкой плотности до размера частиц менее 1 мм;
- смешивание порошка диоксида ванадия с размером частиц менее 20 мкм с измельченным в фарфоровой ступке полиэтиленом;
- прессование шихты под давлением 20 МПа и получение образцов в виде дисков толщиной порядка 1 мм и диаметром 10 мм;
- прогревание полученных дисков при температуре плавления кристаллитов полиэтилена (110–130°C) [15];
- повторное перетирание материала (для улучшения однородности образцов), его прессование под давлением 20 МПа в виде дисков толщиной порядка 1 мм;
- впрессовывание электродов из тонкой медной сетки в образцы;

— прогревание полученных дисков при температуре 110–130°C в течение 1 часа для окончательной формовки и стабилизации механических свойств образцов (не подвергнутые такой обработке образцы композита имели склонность к расслоению при термоциклировании).

### Методика исследований

Теоретическое значение плотности образцов композита  $\rho_x^{(th)}$  определяли из задаваемого значения доли наполнителя (микрочастиц  $VO_2$ )  $v_{VO_2}$ . При этом плотность диоксида ванадия ( $\rho_{VO_2}$ ) принималась равной 4,339 г/см<sup>3</sup>, полиэтилена — 0,92 г/см<sup>3</sup> [16]. Геометрическая плотность синтезированных образцов композита  $\rho_x$  определяли на основе данных об их массе и объеме.

Исходя из предположения о гомогенном распределении наполнителя в объеме полимерной матрицы усредненное расстояние  $L$  между частицами наполнителя можно определить по формуле [18]

$$L = D(1 + (1 - \rho_{VO_2}) / \rho_{VO_2})^{1/3} - D,$$

где  $D$  — средний размер зерен наполнителя.

Для изучения микроструктуры материала образцы охлаждали в жидком азоте, затем производили их механический раскол. На поверхность скола для повышения электропроводности поверхности напыляли тонкий слой углерода. Микрофотографии структуры образцов получали при помощи сканирующего электронного микроскопа.

При исследовании температурных зависимостей скорость изменения температуры  $T$  составляла не более 1°C/мин при точности измерения 0,5°C. Один цикл измерений включал в себя нагрев и охлаждение образца.

Измеряли статические вольт-амперные характеристики (**ВАХ**) образца, помещенного в экранную камеру. Данные регистрировали после установления термодинамического равновесия исследуемого образца с окружающей средой. Чтобы не допустить перегрева образцов, количество удельной теплоты, выделяемой на образцах в единицу времени за счет протекания электрического тока, ограничивалось (не более 300 Дж/см<sup>3</sup>).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### Структура

Микроструктура исследуемых образцов приведена на **рис. 1**. Материал композита представляет собой неоднородную систему, в которой кристаллиты проводящей компоненты —  $VO_2$  — размещаются в матрице изолятора — полиэтилена (**ПЭ**). Размеры частиц диоксида ванадия варьируются от 1–2 до 30 мкм, что соответствует в верхнем пределе размеру зерен  $VO_2$  в

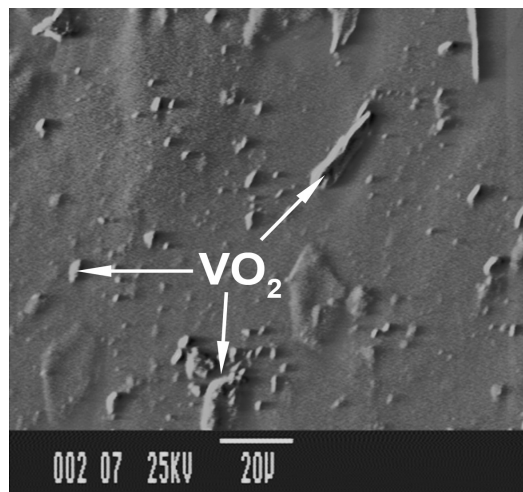


Рис. 1. Микроструктура образца композита «полиэтилен —  $VO_2$ » ( $v_{VO_2}=0,6$ )

исходном материале, который был использован для изготовления композита [14].

В **таблице** представлены некоторые физические параметры исследуемых образцов. Измеряемая геометрическая плотность композитов  $\rho_x$  при малых значениях объемной доли  $VO_2$  больше расчетной  $\rho_x^{(th)}$ , а при больших значениях  $v_{VO_2}$  — наоборот. Эффективные значения плотности полиэтилена  $\rho_{ПЭ}$ , образующего матрицу композита, были оценены в соответствии с формулой для двухкомпонентной гетерогенной системы с невзаимодействующими компонентами:

$$\rho_{ПЭ} = (\rho_x - \rho_{VO_2} v_{VO_2}) / (1 - v_{VO_2})$$

и в предположении, что плотность микрочастиц  $VO_2$  не изменяется в процессе изготовления композита.

При малых значениях  $v_{VO_2}$  эффективная плотность композита превышает максимально возможные значения этого параметра (1 г/см<sup>3</sup> [15, 16]) для чистого полиэтилена, когда он весь находится в кристаллическом состоянии. Это можно связать с образованием поверхностных более плотных фаз [19], что, в соответствии с [20], вероятно для композитов с полупроводниковыми

Физические параметры исследованных композитов и их матричной фазы

| Параметр                            | Объемная доля $VO_2$ |      |      |      |      |
|-------------------------------------|----------------------|------|------|------|------|
|                                     | 0,25                 | 0,30 | 0,40 | 0,50 | 0,60 |
| $\rho_x^{(th)}$ , г/см <sup>3</sup> | 1,77                 | 1,94 | 2,29 | 2,63 | 2,97 |
| $\rho_x$ , г/см <sup>3</sup>        | 2,22                 | 2,36 | 2,22 | 2,65 | 2,80 |
| $L$ , мкм                           | 11,8                 | 9,9  | 7,1  | 5,2  | 3,7  |
| $\rho_{ПЭ}$ , г/см <sup>3</sup>     | 1,51                 | 1,51 | 0,81 | 0,97 | 0,49 |

наполнителями. В области больших концентраций наполнителя  $\text{VO}_2$  обнаруживается уменьшение плотности  $\rho_{\text{ПЭ}}$ , значения которой становятся меньше минимального значения этого параметра для чистого ПЭ ( $0,85 \text{ г/см}^3$  [15, 16]), что свидетельствует о значительной пористости полиэтилена, образующего матрицу композита. Это также подтверждается уменьшением плотности полиэтилена матрицы после электротепловой «тренировки» образца при измерении температурных и полевых зависимостей его сопротивления [3].

#### Зависимость электропроводности от объемной доли наполнителя

Характер зависимости удельной электрической проводимости композита  $\sigma_x$  от объемной доли наполнителя имеет вид (рис. 2), наблюдаемый в диэлектриках с проводящими включениями [21].

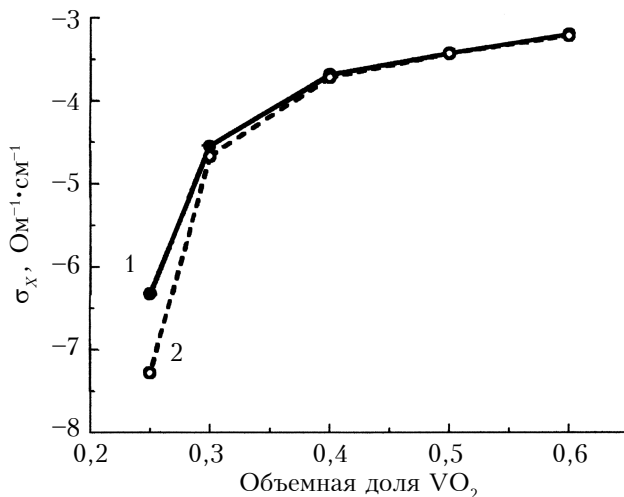


Рис. 2. Зависимость удельной электрической проводимости композита  $\sigma_x$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  от объемной доли наполнителя  $v_{\text{VO}_2}$  до (1) и после (2) электротепловой «тренировки»

При значениях объемной доли полупроводникового наполнителя  $v_{\text{VO}_2} \geq 0,4$  удельная электрическая проводимость композита  $\sigma_x$  медленно возрастает до значений, характерных для электропроводности диоксида ванадия [22]. Это соответствует области зависимости  $\sigma_x(v_{\text{VO}_2})$  за порогом протекания. Резкое увеличение электропроводности обнаруживается в области значений объемной доли проводящего наполнителя от 0,2 до 0,3. Таким образом, порог протекания в исследуемой неоднородной системе соответствует известным представлениям перколяционной теории электропроводности [21, 23]. Электротепловая «тренировка» приводит к существенным изменениям только в области значений  $v_{\text{VO}_2}$ , меньших порога протекания.

#### Температурная зависимость удельного электрического сопротивления

На рис. 3, где представлены графики температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho$  образцов композита при разных объемных долях фазы диоксида ванадия, видно, что зависимость имеет гистерезисный характер. Это связано со структурными изменениями из-за ФПМП в диоксиде ванадия [3, 4], а также с характером протекания релаксационных процессов деформации в полимерах.

Электрическое сопротивление образцов композитов с объемной долей диоксида ванадия 0,3 испытывает два скачка, так же как и для полимерного композиционного материала на основе  $\text{VO}_2$  и политетрафторэтилена в [5]. Скачок с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления в области температуры  $64^\circ\text{C}$  связан с фазовым переходом «металл — полупроводник» в  $\text{VO}_2$  [22]. Скачок в области температуры  $80 - 90^\circ\text{C}$ , имеющий положительный температурный коэффициент сопротивления (позисторный эффект), может быть интерпретирован так же, как и в структурах polyswitch — разрывом цепей протекания электрического тока по частицам проводящей фазы вследствие резкого увеличения объема полимерной матрицы в указанной температурной области.

Для образца с объемной долей наполнителя  $v_{\text{VO}_2} = 0,6$  позисторный участок не наблюдается. Это может быть интерпретировано в рамках представлений о перколяционной электропроводности [21, 23]. Такое высокое содержание проводящей компоненты соответствует об-

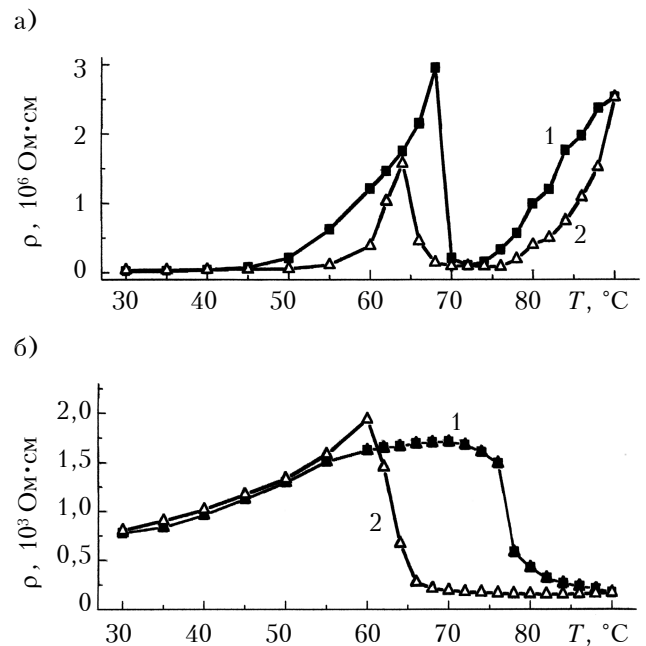


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов композита при  $v_{\text{VO}_2} = 0,3$  (а) и  $v_{\text{VO}_2} = 0,6$  (б) (1 — нагрев образца, 2 — охлаждение)

ласти зависимости электропроводности  $\sigma_x$  от  $v_{VO_2}$  выше порога протекания (см. рис. 2), где характер проводимости в образце определяется самим наполнителем.

#### Вольт-амперные характеристики

Характерной особенностью вольт-амперных характеристик  $J(E)$  исследуемых образцов композита «полиэтилен — диоксид ванадия» является их нелинейность (рис. 4). С ростом прикладываемого напряжения количество теплоты, выделяемой в образце в единицу времени, увеличивается, и он нагревается. При температуре фазового перехода «полупроводник — металл» в фазе  $VO_2$  его сопротивление скачкообразно уменьшается, что ведет к существенному перераспределению электрического поля в такой структуре и обуславливает наблюдаемую нелинейность и S-образность ВАХ.

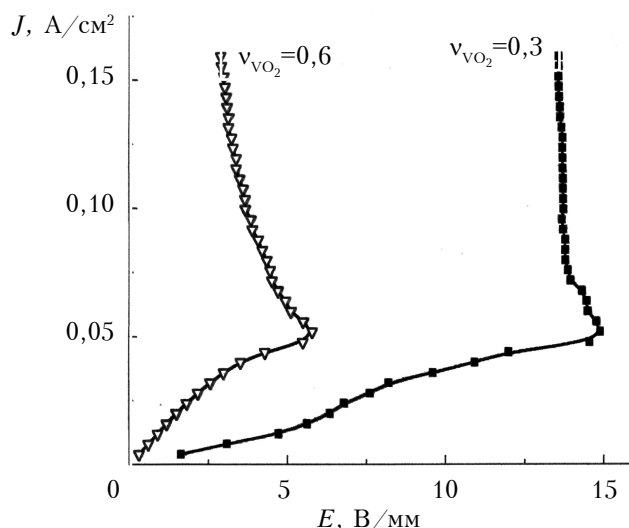


Рис. 4. ВАХ образцов композита с разной объемной долей диоксида ванадия

ВАХ для образца с объемной долей диоксида ванадия  $v_{VO_2}=0,3$  смещена в сторону относительно больших значений напряженности электрического поля. Она в большой степени напоминает ВАХ варистора [24]. По-видимому, в формировании наблюдаемой варисторной ВАХ существенным механизмом также является туннелирование носителей заряда через барьер, сформированный разделяющим кристаллиты  $VO_2$  слоем матричной фазы полиэтилена (или поверхностной фазы [20]) в самом тонком его месте [8].

Мелкокристаллический  $VO_2$  в образце композита с  $v_{VO_2}=0,6$  образует в полимерной матрице перколяционные каналы проводимости, что обуславливает значительное снижение удельного сопротивления (примерно в  $10^3$  раз, см. рис. 3), а также смещение вольт-амперной характеристики в сторону меньших значений напряженности электрического поля (рис. 4).

#### Заключение

В результате исследования композита «полиэтилен —  $VO_2$ » с разным содержанием  $VO_2$ , полученных по технологии, сходной с технологией изготовления самовосстанавливающихся предохранителей типа polyswitch, было обнаружено, что электропроводность образцов носит перколяционный характер.

При изучении механизма токопереноса в композите установлено, что электрическое сопротивление образцов скачкообразно уменьшается в области температуры фазового перехода «полупроводник — металл» в диоксиде ванадия. Для образцов, у которых объемная доля  $VO_2$  была меньше порога протекания, обнаружено увеличение сопротивления при температуре около  $90^\circ\text{C}$  вследствие резкого увеличения объема полимерной матрицы с ростом температуры.

Установлено, что с ростом содержания поликристаллических частиц  $VO_2$  ВАХ композита изменяют форму от близкой к варисторной до S-образной.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Jakub A. Koza, Zhen He, Miller Andrew S., Jay A. Resistance switching in electrodeposited  $VO_2$  thin films // Chemistry of Materials. — 2011. — Vol. 23, Iss. 18. — P. 4105–4108. — DOI: 10.1021/cm2019394.
2. Yang Zheng, Hart Sean, Ko Changhyun et al. Studies on electric triggering of the metal-insulator transition in  $VO_2$  thin films between 77 K and 300 K // J. Appl. Phys. — 2011. — 110 (3). — P. 033725. — DOI: 10.1063/1.3619806.
3. Bruckner W., Opperman H., Reihelt W. et al. Vanadiumoxide: Darstellung, Eigenschaften, Anwendung. — Berlin: Akademie-Verlag, 1983.
4. Ivon A. I., Kolbunov V. R., Chernenko I. M. Stability of electrical properties of vanadium dioxide based ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19. — P. 1883–1888. — DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00285-4.
5. Pan Y., Wu G. Z., Yi X. S. Artificial thermistors prepared by incorporating  $V_2O_5$  and  $VO_2$  into polymer matrices // Proc. of International Conf. on Electronic Ceramics & Applications. «Electroceramics V». — Aveiro, Portugal. — 1996. — Book 2. — P. 195.
6. Kerimov M. K., Kurbanov M. A., Sultanahmedova I. S. et al. Varistor effect in polymer-semiconductor composites // Semiconductors. — 2010. — Vol. 44, N 7. — P. 934–942. — DOI: 10.1134/S1063782610070134.
7. Turov V. V., Gorbik P. P., Ogenko V. M. et al. Influence of tetraethylammonium bromide on phase inhomogeneity of disperse vanadium dioxide particles in matrix of polyethylene glycol // Applied Surface Science. — 2000. — Vol. 166. — P. 492–496. — DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00481-5.
8. Mamunya Ye. P., Davydenko V. V., Pissis P., Lebedev E. V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders // European Polymer Journal. — 2002. — Vol. 38. — P. 1887–1897. — DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00064-2.
9. Aneli J., Zaikov G., Mukbaniani O. Physical principles of the conductivity of electrical conducting polymer composites (review) // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 2012. — Vol. 554. — N 1. — P. 167–187. — DOI:10.1080/15421406.2012.633866.
10. A. B. Glot A. B., Makeev A. M. Non-linear electrical characteristics of composite layers conductor-dielectric //

Physics and Chemistry of Solid State. — 2001. — Vol. 2, N 3. — P. 375—378.

11. Pat. 19970130 US5747147. Conductive polymer composition and device / M. F. Wartenberg, J. G. Lahlouh, James Toth. — 05.05.1998.

12. Pat. 19960319 TW538416. Conductive polymer compositions and method of making the conductive polymer composition / M. F. Wartenberg, J. G. Lahlouh, James Toth. — 21.06.2003.

13. Degtyar'ov A. V., Tonkoshkur A. S., Lyashkov A. Yu. Electrical properties of posistor composite materials based on polyethylene-graphite // Multidiscipline Modeling in Materials and Structures. VSP. — 2006. — Vol. 2. — N 4. — P. 435—441.

14. Деклар. пат. 40041 А України. Спосіб одержання діоксиду ванадію / О. І. Івон, І. М. Черненко, В. Р. Колбунов. — 2001. — Бюл. № 6. [Deklar. pat. 40041 A of Ukraine / O. I. Ivon, I. M. Chernenko, V. R. Kolbunov. 2001. Byul. N 6]

15. Peacock A. J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications (Plastics Engineering). — New York-Basel: Marcel Dekker. Inc., 2000.

16. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен низкой плотности. [ГОСТ 16337-77]

17. Degtyar'ov A. V., Tonkoshkur A. S. Electric conductivity of PTCR polyethylene-graphite composites // Ukrainian Journal of Physics. — 2007. — Vol. 52. — N 9. — P. 863—867.

18. Shandryuk G. A., Matukhina E. V., Vasil'ev R. B. et al. Effect of H-bonded liquid crystal polymers on CdSe quantum dot alignment within nanocomposite // Macromolecules. — 2008. — Vol. 41, Iss. 6. — P. 2178—2185. — DOI: 10.1021/ma701983y.

19. Mamunya E. P., Davidenko V. V., Lebedev E. V. Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black // Composite Interfaces. — 1996. — Vol. 4. — N 4. — P. 169—176. — DOI: 10.1163/156855497X00145.

20. Fistul V. I., Polyanskaya T. A. Percolation of the current in a polymer-semiconductor structure // Semiconductors. — 1993. — Vol. 27. — N 11/12. — P. 984—987.

21. Kirkpatrick S. Percolation and conduction. I. Transport theory of percolation processes // Rev. Mod. Phys. — 1973. — Vol. 45. — P. 574—588. — DOI: 10.1103/RevModPhys.45.574.

22. Berglund C. N., Guggenheim H. J. Electronic properties of VO<sub>2</sub> near the semiconductor-metal transition // Physical Review. — 1969. — Vol. 185. — N 3. — P. 1022—1033. — DOI: 10.1103/PhysRev.185.1022.

23. Shklovskii B. I., Efros A. L. Electronic properties of doped semiconductors. — Berlin: Springer-Verlag, 1983.

24. Gupta T. K. Application of zinc oxide varistors // Journal of American Ceramic Society. — 1990. — Vol. 73

(7). — P. 1817—1840. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05232.x.

*Дата поступления рукописи  
в редакцию 27.05 2013 г.*

Antonova E. V., Kolbunov V. R., Tonkoshkur A. S., Lyashkov A. Yu. **Electrical conductivity of the «polyethylene — vanadium dioxide» composite.**

*Keywords: electrical conductivity, composite, polyethylene, VO<sub>2</sub>, self-healin polyswitch fuse.*

Samples of the «polyethylene — VO<sub>2</sub>» composite have been obtained using technologies for manufacturing self-healing polyswitch fuses. The volume fraction of vanadium dioxide in the samples ranged from 0,25 to 0,6. It is shown that the electrical conductivity of the composite is of percolation character. The paper presents research results of the microstructure, the resistance temperature dependence and current-voltage characteristics of polymer composite samples, as well as the impact of the VO<sub>2</sub> content on the samples.

Ukraine, Oles Gonchar Dnepropetrovsk National University.

Антонова Є. В., Колбунов В. Р., Тонкошкур А. С., Ляшків А. І. **Електропровідність композиту «поліетилен — діоксид ванадію».**

*Ключові слова: електропровідність, композит, поліетилен, VO<sub>2</sub>, самовідновлюваний запобіжник типу polyswitch.*

Отримано зразки композиту «поліетилен — VO<sub>2</sub>» за технологією виготовлення самовідновлюваних запобіжників типу polyswitch. Об'ємна частка діоксиду ванадію в зразках змінювалася в межах від 0,25 до 0,6. Показано, що електропровідність композиту носить перколяційний характер. Наведено результати дослідження мікроструктури, температурної залежності опору і вольт-амперних характеристик зразків полімерного композиту, а також впливу на них змісту VO<sub>2</sub>.

Україна, Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара.