

УДК 537.226.83

ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР-СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

КУРБАНОВ М.А., ШАХТАХТИНСКИЙ М.Г., ИЗЗЕТОВ Б.М., АЛИЕВ Г.Г.

Институт Физики НАН Азербайджана

Рассмотрены пьезорезистивные свойства полимерных композитов, диспергированных частицами моноксидов халькогенидов и полуторных халькогенидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Показано, что использование этих соединений в качестве наполнителя в полимерных композициях дает возможность расширить диапазон свойств и область применения пьезорезистивных материалов. Композиты на основе ПВДФ и соединений редкоземельных элементов являются более эффективными пьезорезисторами.

Ранее нами были исследованы пьезорезистивные свойства композиционной системы на основе полимеров и простых полупроводников [1,2,3]. Там же было показано, что пьезорезистивные свойства указанных композитов преимущественно определяются электропроводностью и концентрацией носителей заряда полупроводниковых частиц. В этой связи нами были получены полупроводниковые материалы на основы соединений редкоземельных элементов с большими возможностями вариаций концентрации и подвижности носителей заряда в них (таблица 1) для разработки полимерных резистивных композитов. В качестве полимерной матрицы использованы термопластические полимеры - полиолефины (ПЭ и ПП) и галогеносодержащие полимеры (ПВДФ) и (ПВХ).

Рассмотрим свойства полимерных композитов, диспергированных частицами моноксидов халькогенидов и полуторных халькогенидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Свойства этих соединений могут меняться в широких пределах. Среди них есть диэлектрики, например, EuO , полупроводники - S_mS и T_UT_e , а также соединения с металлической проводимостью, например, L_aT_e3 . Поэтому использование этих соединений в качестве наполнителя в полимерных композициях дает возможность расширить диапазон свойств, а следовательно, и область применения пьезорезистивных материалов. На рис.1 приведены зависимости удельного сопротивления композиций ПЭВП + S_mS и ПВДФ + S_mS (б) от содержания (С) наполнителя при нормальном давлении ($P=0$) и давлении 4 МПа.

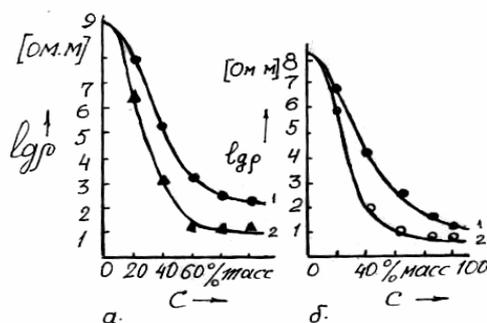


Рис.1 Зависимости $\lg \rho$ композиций:

а) ПЭВП + S_mS

б) ПВДФ + S_mS от содержания наполнителя.

1- $P=0$; 2- $P=4$ МПа.

Видно, что характер зависимости $\lg \rho$ от C одинаков при $P=0$ и при $P=4$ МПа. В обоих случаях кривые имеют три участка. При малых содержаниях наполнителя удельное сопротивление композитов практически не зависит от C и близко по значению к удельному сопротивлению матрицы. На втором участке, т.е. при $C > C_{кр1}$, сопротивление композита резко уменьшается и при $C > C_{кр2}$, снова становится практически независимым от объемного содержания. Однако, при $P=4$ МПа критические точки $C_{кр1}$ и $C_{кр2}$ смещаются в сторону малых содержаний наполнителя. Отметим, что степень уменьшения композиции с давлением зависит от свойства полимерной матрицы.

Степень изменения сопротивления с давлением определяем выражением $\lg(\frac{\rho_0}{\rho})$,

где ρ_0 и ρ - удельное сопротивление композитов при нормальном (оно принято у нас $P=0$) и конечном (в нашем случае $P=4$ МПа) давлениях, соответственно. На рис.2 показаны зависимости $\lg(\rho_0/\rho)$ от содержания наполнителя для композиций на основе ПП и ПВДФ; (б) с $S_m S$, $S_m Se$ и $S_m Te$.

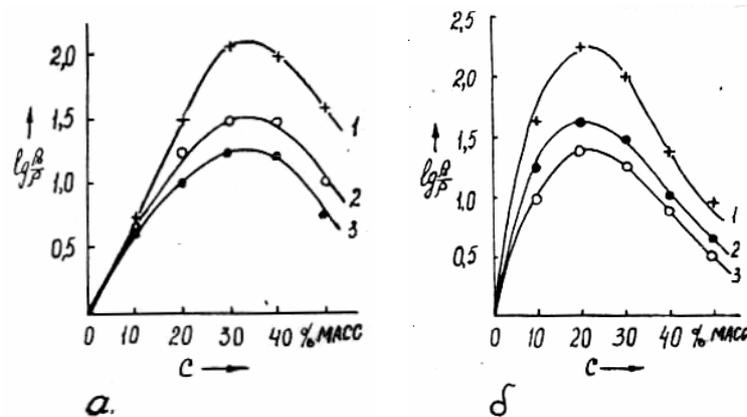


Рис.2 Зависимости $\lg(\frac{\rho_0}{\rho})$ от содержания наполнителя для композиций:

- а) 1- $S_m S$ +ПЭВП; 2- $S_m S$ +ПП; 3- $S_m S$ +ПВДФ
 б) 1- $S_m Te$ +ПЭВП; 2- $S_m Te$ +ПП; 3- $S_m Te$ +ПВДФ

Аналогичные зависимости получены для других композиций с указанными в таблице 1 халькогенидами РЗЭ. Максимальное значение $\lg(\rho_0/\rho)$ наблюдается для всех композиций при $C=(20-30)\%$ масс.

На рис.3,а показана зависимость коэффициента чувствительности K от C для композита ПВДФ + $S_m S$ при различных давлениях. Коэффициент чувствительности K при

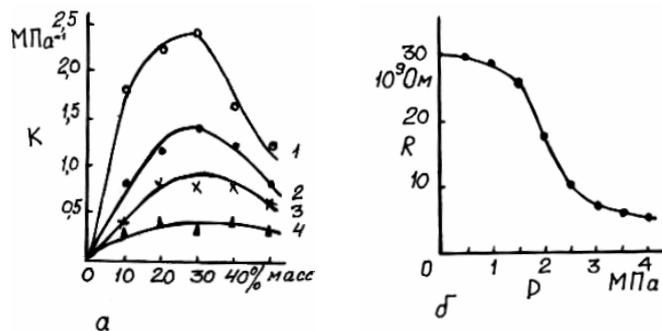


Рис.3 а) Зависимости K от содержания наполнителя для композиций $S_m S$ + ПВДФ при:
 б) Зависимости сопротивления композиций ПЭВП+ Gd_2Te_3 от давления $C=75\%$ масс.

давлении P определяется, исходя из выражения

$$k = \frac{\lg\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)}{P - P_0}$$

Из приведенного рисунка видно, что с увеличением содержания $S_m S$ в композите на основе ПВДФ коэффициент чувствительности сначала растет, достигает максимума при $C = (20 \div 30)\%$ масс, а затем уменьшается. С увеличением давления на элемент при измерении коэффициент K при всех содержаниях $S_m S$ уменьшается, и, наконец, при давлениях порядка 4 МПа величина K практически не зависит от C (кривая 4). Этот результат подтверждает предположение, сделанное нами в [3], о том, что при малых давлениях проводимость композита с полупроводниковым наполнителем определяется, в основном, туннельным механизмом, а при больших давлениях - непосредственными контактами между частицами наполнителя.

Между удельным сопротивлением наполнителя из соединений редкоземельных элементов и удельным сопротивлением композитов, а также их пьезочувствительностью существует определенная связь. С увеличением удельного сопротивления наполнителя растет и удельное сопротивление композита, и, в то же время, возрастает чувствительность композиции к давлению. Для примера в таблице 1 приведены значения удельного сопротивления (ρ_0) некоторых соединений РЗЭ и удельное сопротивление ρ_k композита ПЭВП +30% масс РЗЭ, а также ее пьезочувствительность $\lg(\rho_0/\rho)$ при нормальном давлении.

Таблица 1

Полупроводник	ρ_0 , Ом.см	ρ_k , Ом.см	$\lg\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$
GdSe ₂	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^5$	0,8
GdSe ₂	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^6$	0,9
GdSe ₂	$2 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^7$	1,2
GdSe ₂	10^3	$3 \cdot 10^7$	1,84

Видно, что использование полупроводникового наполнителя с более высоким удельным сопротивлением позволяет увеличить чувствительность композиции.

На рис.3,б приведены зависимости $R=f(p)$ для композита ПЭВП+ GdTe₃ при содержании наполнителя 75% масс. При малых давлениях высокое сопротивление композита обусловлено относительно большой толщиной полимерных прослоек между частицами полупроводника и вероятность туннелирования носителей через барьер, образовавшийся на границе частичек, низка. Поэтому сопротивление композита определяется, в основном, проводимостью полимерной матрицы. С увеличением давления толщина полимерных прослоек между частицами GdTe₃ уменьшается и достигается оптимальное условие при $P=(1,5-3)$ МПа для туннелирования электронов между частицами наполнителя. В этом интервале давлений достигается высокий пьезорезистивный эффект в композите ПЭВП+ GdTe₃. Отметим, что чувствительность композитов к давлению зависит от их удельного сопротивления при нормальном давлении. Это видно из рис.4а, на котором приведены зависимости $\lg(\rho_0/\rho)$ от сопротивления $\lg \rho_0$ композиций при $P=0$ для композита на основе ПЭВП с различными наполнителями.

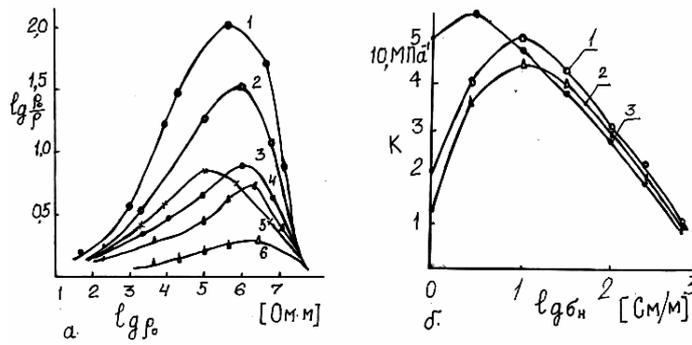


Рис.4 а) Зависимости $\lg\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$ от удельного сопротивления для композиции на

основе ПЭВП с различными типами наполнителя:

1-ПЭВП+Gd₂T_{e3}; 2-ПЭВП+GdT_{e2}; ПЭВП+GdT_{e7};

4-ПЭВП+Gd₃T_{e4}; 5-ПЭВП+ S_mS_e; 6- ПЭВП+La₂T_{e3}.

б) Зависимости коэффициента чувствительности от электропроводности наполнителя для композиций на основе:

1-ПЭВП; 2-ПП; 3-ПВДФ; O=33⁰/₀ масс.

Видно, что максимальное значение $\lg\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$ наблюдается у композитов с удельным сопротивлением при $P=0$ в интервале от 10^6 до 10^8 Ом.см. Когда ρ_0 очень велико, то чувствительность композиций низка и практически не зависит от вида наполнителя. Когда же $\rho_0 < 10^8$ Ом.см, то чувствительность к давлению сильно зависит от ρ_0 . При очень низких значениях ρ_0 (10^4 - 10^5) Ом.см чувствительность композиций к давлению снова уменьшается. Видно также, что чувствительность композитов к давлению при $\rho_0 < 10^8$ Ом.см сильно зависит от свойств наполнителя, в основном, от его электропроводности. На рис. 4,б показаны зависимости коэффициента чувствительности K от электропроводности наполнителя для композитов на основе ПЭВП, ПП и ПВДФ. Естественно полагать, что степень изменения сопротивления $\lg\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$ с давлением определяется изменением потенциального барьера ϕ_0 на границе полимер-полупроводник. В то же время, из-за экспоненциальной зависимости туннельного сопротивления от ϕ_0 величина $\lg\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$ будет тем больше, чем больше ϕ_0 . Однако, при очень больших значениях, что соответствует относительно меньшим значениям проводимости наполнителя, вероятность туннелирования резко уменьшается. Этим можно объяснить наличие максимума зависимости $\lg\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right) = f(\lg \sigma_h)$. Сдвиг максимума $\lg\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right) = f(\lg \sigma_h)$ в зависимости от свойств матрицы можно объяснить изменением ширины потенциального барьера при заданной проводимости наполнителя. Величина потенциального барьера при данном значении σ_h будет тем меньше, чем больше локальных состояний центра захвата электронов в квазизапрещенной зоне полимера. Так как электропроводность ПВДФ больше, чем у ПП и ПЭВП, то величина барьера в композициях с ПВДФ будет меньше, чем у композиции с ПП и ПЭВП. Это подтверждается тем, что $\lg \rho_0$ композиции ПВДФ при одном и том же наполнителе меньше, чем у композиции с ПП и ПЭВП. Этим объясняется тот факт, что максимум зависимости $K(\lg \sigma_h)$ в случае композиции

с ПВДФ смещается в сторону более низких значений σ_n по сравнению с композитами с ПП и ПЭВП, в то же время, значения электропроводности ПП и ПЭВП близки, поэтому максимумы в зависимости $K(\lg \sigma_h)$ для композитов с ПП и ПЭВП практически совпадают.

Таким образом, степень изменения сопротивления композиции под действием давления определяется величиной потенциального барьера φ_0 и ее изменением при приращении давления $\Delta\varphi/\Delta P$. В свою очередь, φ_0 и, следовательно, $\Delta\varphi/\Delta P$ определяются, в основном, электропроводимостью наполнителя. Поэтому $\Delta\varphi/\Delta P$, а следовательно, и чувствительность композиций к давлению должна зависеть от концентрации и подвижности носителей заряда полупроводникового наполнителя.

-
1. Шахтактинский М.Г., Мамедов А.И., Курбанов М.А., Гарагашов А.А., Газарян Ю.Н. Пьезорезистивный эффект в композитах полимер-полупроводник. Изв.АН Азерб. ССР сер. Физ. техн.и матем. наук, №4, 1984 г.
 2. M.A.Kurbanov, M.G. Shaktaktinskiy., F.I. Seidov, S.M. Musaeva, I.A. Faradzade. Formation features of the piezoresistive effect in the polymers. Semiconductor composites. Fizika, №2. P. 61-63. 2001. ELM. Baku.
 3. Кулиев М.М., Мусаева С.Н., Фараджзаде.И.А., Шахтактинский М.Г., Курбанов М.А. Композиционные позисторы с полупроводниковыми наполнителями. Проблемы энергетики, №3-4.2000, стр.98-103.Баку.

POLİMER-NADİR TORPAQ ELEMENTLƏRİN BİRLƏŞMƏLƏRİNDƏN İBARƏT KOMPOZİT SİSTEMİNİN PYEZOREZİSTİV XASSƏLƏRİ

QURBANOV M.A., ŞAXTAKTİNSKİ M.H., İZZƏTOV B.M., ƏLİYEV Q.Q.

Nadir torpaq elementlərin birləşmələrinin hissəcikləri ilə dispers olunmuş polimer kompozitlərin pyezorezistiv xassələrinə baxılmışdır. Göstərilmişdir ki, bu cür birləşmələr əsasında kompozitlər alıqda sonuncuların xassələri və tətbiq imkanları xeyli dərəcədə genişlənir. Müəyyən edilmişdir ki, ПВДФ və nadir torpaq birləşmələrindən ibarət kompozit əsasında daha effektiv pyezorezistor almaq olar.

PIEZOREZISTIVE PROPERTIES OF POLYMER-COMPOUNDS OF RARE-EARTH ELEMENTS COMPOSITE SYSTEM

KURBANOV M.A., SHAKHTAKHTINSKY M.G., İZZATOV B.M., ALİEV Q.Q.

Piezoresistive properties of polymer composites dispersed by particles of monochalogenides and sesquialtered chalcogenides of rare-earth elements are considered. It is shown that the use of these compounds as filler in the polymer composites gives a chance to extend a range of properties and the field of application of piezoresistive materials. The composites on the base of PVDF and compounds of rare- earth elements are more effective piezoresistors.