

# Электропроводность и диэлектрические свойства композитов ПЭВП/ $\text{TlInS}_2$

М. М. Кулиев, Р. С. Исмаилова

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
ул. Б. Вахабзаде, 9, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика,  
e-mail: [musafir\\_g@rambler.ru](mailto:musafir_g@rambler.ru), [rafiqa55@rambler.ru](mailto:rafiqa55@rambler.ru)*

Из гомогенной смеси порошков полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полупроводника  $\text{TlInS}_2$  методом горячего прессования получены композиты полимер/полупроводник. Изучены их электропроводность ( $\sigma_{ac}$ ) и диэлектрические характеристики ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ) в зависимости от объемного содержания сегнетоэлектрика  $\text{TlInS}_2$  (0–60%), температуры (20–150°C) и частоты ( $10^2 - 10^6$  Гц) измерительного электрического поля. Полулогарифмический график проводимости от температуры, то есть кривая  $\ln \sigma_{ac} - \text{температура}$ , содержит три участка: первый из них соответствует низкотемпературной части кривой, где  $\sigma_{ac}$  слабо зависит от температуры, и два других, где  $\sigma_{ac}$  сильно зависит от последней. График зависимости  $\sigma_{ac}$  от частоты для композитов ПЭВП +  $\text{TlInS}_2$  показывает, что в низкочастотной области  $\sigma_{ac}$  растет экспоненциально, а в высокочастотной имеет место ее нелинейный рост. Наблюдаемое уменьшение  $\epsilon'$  с увеличением частоты отражает процесс диэлектрической релаксации. Этот релаксационный процесс подтверждается также максимумом графика  $\epsilon''(f)$  при 10 кГц. Предполагаем, что релаксационные процессы в композитных структурах ПЭВП +  $\text{TlInS}_2$  обусловлены межфазовой поляризацией, локальной подвижностью полярных элементов и коротких сегментов основной цепи полимера.

*Ключевые слова: полимерные композиты, проводимость, частота, диэлектрическая проницаемость, диэлектрическая релаксация.*

УДК 541.64:539.26:537.529

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким применением электроактивных полимерных композитов (ЭАПК) с микро- и наноразмерными сегнетоэлектрическими и полупроводниковыми наполнителями в таких перспективных областях техники, как радио-, опто- и акустоэлектроника, нелинейная оптика, вычислительная и копировальная техника и др., вопросы получения новых ЭАПК и изучения их свойств стали наиболее актуальными проблемами полимерной физики и современного материаловедения [1–4]. В этих системах совмещаются высокая технологичность полимеров и уникальные электрические свойства наполнителей, что позволяет получать материалы с разными свойствами в рамках одной технологии при небольших вариациях одного из компонентов. Однако вследствие неоднородности распределения частиц наполнителя в объеме полимера даже при хорошем перемешивании исходных компонентов непредсказуемо или даже противоречиво ведут себя характеристики полимерных композитов, происходит их изменение при воздействии температуры, внешнего электрического поля, различного рода ионизирующего излучения, механического напряжения и т.д. Расширение практического применения композитов ограничивается отсутствием детальной информации о процессе электропереноса в структуре при различ-

ных напряженностях и частотах прикладываемого электрического поля, температурной зависимости электрофизических характеристик в условиях нагрева–охлаждения и т.д. Несмотря на интенсивные исследования в последние годы свойств композитных многослойных структур [5–10], механизм переноса носителей заряда в них до сих пор остается недостаточно изученным. В частности, не выяснен механизм захвата носителей, их удержания и эмиссии из локализованных состояний, определяющий параметры некоторых эффектов в композитных пленках, также не до конца понятна роль промежуточного слоя – границы раздела фаз полимер–наполнитель и процессов, возникающих на границе электрода с образцом (на интерфейсе), из-за специфики изменения электронных состояний на поверхности композита. На электронную структуру контакта заметно влияют появление объемных зарядов на локализованных поверхностных уровнях, формирование электростатического барьера, сдвиг уровней заполненных и не заполненных электронных состояний в полимере и др. [7]. Так как в настоящее время обсуждаемые механизмы переноса зарядов через интерфейс и по объему композитного образца в значительной степени умозрительны, преимущество отдается экспериментальным методам изучения особенностей интерфейсов и электрических характеристик композитных материалов.

В работе [5] отмечается, что при разработке реальных электронных устройств одним из важнейших параметров является их быстродействие, определяемое во многом скоростью релаксационных процессов. И в связи с этим важно изучать механизмы поляризации и температурных зависимостей энергии активации поляризационных процессов в изучаемых материалах. Однако температурные и частотные исследования релаксационных процессов в композитных материалах на переменном поле по-прежнему являются малоизученными. Поэтому считаем целесообразным продолжение изучения электропроводности и диэлектрических свойств полимерных композитных материалов на переменном токе в широком температурном и частотном диапазонах. С точки зрения возможности практического применения полимерных композитов в пластиковой электронике сведения о характере распределения времен электрической релаксации необходимы для оценки быстродействия получаемого композита.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию устойчивости свойств сформированных модельных макросистем диэлектрик–полупроводник в зависимости от объемной концентрации полупроводника  $x$ , температуры  $T$  и частоты  $f$  приложенного внешнего электрического поля. Для изучения устойчивости электрофизических параметров макросистем исследовались температурно-частотные зависимости удельной объемной электропроводности  $\sigma_{ac}$  в переменном электрическом поле, действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в композициях диэлектрик–полупроводник от объемной концентрации наполнителя  $x$  и температуры  $T$  при прямом и обратном изменении. Одной из целей работы было определение вида зависимостей Коула-Коула от температуры.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве диэлектрика (матрицы) был выбран порошкообразный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 20806-024, средняя молекулярная масса которого равнялась 95000, степень кристаллизации – 52%, температура плавления – 130°C, плотность – 958 кг/м<sup>3</sup>. Выбор ПЭВП как матрицы был продиктован в основном хорошими диэлектрическими свойствами и технологичностью материала. Наполнителем служил полупроводник – сегнетоэлектрик  $\text{TiInS}_2$ , диэлектрическая проницаемость которого  $\epsilon \approx 38$ .

При изготовлении пленочных образцов ненаполненного ПЭВП и композитов на его основе применялась технологическая схема, использующая операции:

- механическое дробление полупроводника и получение путем просеивания через сито порошка с размерами частиц не более 50 мкм;

- смешивание порошкообразного полупроводника с порошком ПЭВП (размеры частиц не более 300 мкм) в фарфоровой ступке;

- прессование гомогенной смеси порошков компонентов в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 15 МПа с выдержкой при температуре 150°C в течение 5 мин и получение методом горячего прессования образцов композитов в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной порядка 170 мкм;

- с целью обеспечения надежного электрического контакта между образцом и электродами из нержавеющей стали впрессовывание на обе рабочие поверхности образцов электродов из тонкой алюминиевой фольги толщиной 7 мкм с последующим охлаждением в смеси вода–лед (режим закалки).

При получении варьировалась концентрация исходных компонентов. Все указанные в работе концентрации объемные. Режим изготовления композита позволяет получить повторяющиеся электрофизические параметры (электрическое сопротивление, емкость, диэлектрические потери, добротность) для основного количества образцов при одной и той же концентрации. Отдельные образцы, которые имели параметры, отличные от параметров основной группы (количество их было невелико), не учитывались при анализе. Предполагается, что наполнитель распределен в композите достаточно равномерно.

Данные материалы исследовались на плоских конденсаторах по двухэлектродной системе в эквивалентной схеме параллельно соединенных резистора и конденсатора в диапазоне частот  $10^2 - 10^6$  Гц и температуры 20–150°C при амплитуде измерительного напряжения  $U = 1V$  с применением специальной экранированной и заземленной обогреваемой измерительной ячейки типа «сэндвич», имеющей систему измерительного и потенциального электродов с диаметрами 15 и 35 мм соответственно, как в прямом, повышая температуру  $T$ , так и в обратном, понижая  $T$ , направлениях. Температурные измерения проводились на частоте 1 кГц. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными электродами из нержавеющей стали. Температура образца контролировалась с помощью термопары медь–константан. Центровка электродов обеспечивалась специальной оправкой в обогреваемой камере. Толщина испытуемых образцов определяла расстояние между электродами. Измерения емкости  $C$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ ,  $ac$ -проводимости  $\sigma_{ac}$  в переменных полях осуществлялись в направлении, перпендику-

лярном плоскости прессования образцов с помощью широкополосного прецизионного измерителя иммитанса типа Е7-20. Затем на основании измеренных значений указанных параметров и геометрических размеров образцов стандартными методами определялись величины действительной  $\varepsilon'$  ( $\varepsilon' = C \cdot d/\varepsilon_0 S$ , где  $S$  – площадь плоского образца;  $d$  – толщина пленки) и мнимой  $\varepsilon''$  ( $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости измерительной ячейки с образцом.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты исследований температурно-частотной дисперсии  $\sigma_{ac}$  проводимости, действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ , диаграммы Коула-Коула  $\varepsilon''(\varepsilon')$  ПЭВП и композиционных материалов на основе полиэтиленовой матрицы представлены на рис. 1–4.

### 2.1. Температурно-частотная дисперсия $\sigma_{ac}$ проводимости

Исследования зависимости объемной удельной электропроводности  $\sigma_{ac}$  композиционных материалов на основе ПЭВП (значение  $\sigma_{ac}$  для ненаполненного ПЭВП составляет  $\sim 2,85 \cdot 10^{-10}$  Ом $^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) от содержания в нем микрочастиц полупроводника – сегнетоэлектрика  $\text{TlInS}_2$  показали (данные не представлены в виде отдельного рисунка), что для проводимости выделяются два участка: сравнительно быстрый рост  $\sigma_{ac}$  при увеличении концентрации наполнителя от нуля до 20% и более пологий на участке увеличения до 60%. Получены линейные аппроксимации участков кривой, в точке пересечения которых определен порог протекания электрического тока, составляющий 25–30%. С увеличением концентрации  $\sigma_{ac}$  композита увеличилась до  $1,75 \cdot 10^{-7}$  (Ом·м) $^{-1}$  для ПЭВП + 60%  $\text{TlInS}_2$ . Уменьшение степени увеличения  $\sigma_{ac}$  композитов после образования перколяционного кластера (пологий участок), согласно выводам [8], означает, что вклад в проводимость дополнительных каналов в кластере частиц, образующих при увеличении концентрации последних выше перколяционного порога, существенно меньше суммарной проводимости каналов, образовавшихся при формировании перколяционного кластера на пороге перколяции. При введении микрочастиц  $\text{TlInS}_2$  до 60% наблюдается увеличение удельной электропроводности ПЭВП на три порядка. Можно считать, что рост электропроводности обусловлен увеличением концентрации носителей.

На рис. 1а представлены типовые результаты измерений зависимости логарифма удельной проводимости композитов ПЭВП +  $x\%$   $\text{TlInS}_2$  от обратной температуры. Как видно из рисунка, температурные зависимости проводимости, представленные в координатах  $\ln \sigma_{ac} - 1/T$ , имеют сложный вид. При увеличении температуры до 60–70°C проводимость ПЭВП и композитов, наполненных до 40% (кривые 1–3), практически остается постоянной (I область), затем начинает сравнительно резко уменьшаться при дальнейшем увеличении температуры и достигает минимума перед началом температурного интервала плавления (110–115°C) кристаллитов матрицы (II область), а потом увеличивается (III область). Линейный характер температурной зависимости логарифма удельной проводимости в II и III областях свидетельствует об экспоненциальной зависимости  $\sigma_{ac}$  в соответствующих областях. Анализ углов наклона этих прямых показывает, что для ненаполненного ПЭВП и композитов с концентрацией наполнителя до 20% наклон во II области, как видно из графиков, больше, чем в III, а для композитов с концентрациями 40–60% они практически одинаковые.

Следовательно, можно предполагать, что для этих композитов действуют, по крайней мере, два механизма проводимости, которые можно обнаружить в соответствующих интервалах температуры с различными энергиями активации. Уменьшение проводимости с ростом температуры свидетельствует об электронной проводимости образцов и обусловлено освобождением электронов из энергетических ловушек в процессе нагрева, которое снижает долю электронной составляющей общей проводимости. Увеличение  $\sigma_{ac}$  в III области, видимо, обусловлено как увеличением сегментальной подвижности полимерной матрицы, так и носителями тока, поставляемыми частицами  $\text{TlInS}_2$ . Увеличение объемного содержания  $\text{TlInS}_2$  до 60% (кривая 4) приводит к незначительному росту проводимости при низких (до 80°C) температурах. Выше 80°C ход зависимости  $\ln \sigma_{ac}(10^3/T)$  идентичен графикам образцов композитов с объемными содержаниями до 40%. Следует отметить, что с увеличением объемного содержания  $\text{TlInS}_2$  температура, при которой начинается увеличение проводимости (III область), сдвигается в сторону высоких температур на 15°C.

Как было отмечено ранее, исследование электропроводности  $\sigma_{ac}$  проводилось в прямом и обратном направлениях – при повышении температуры до 150°C и понижении до комнатной. Так как для ПЭВП и композитов с концентрацией  $\text{TlInS}_2$  до 40% разница между прямыми и обрат-

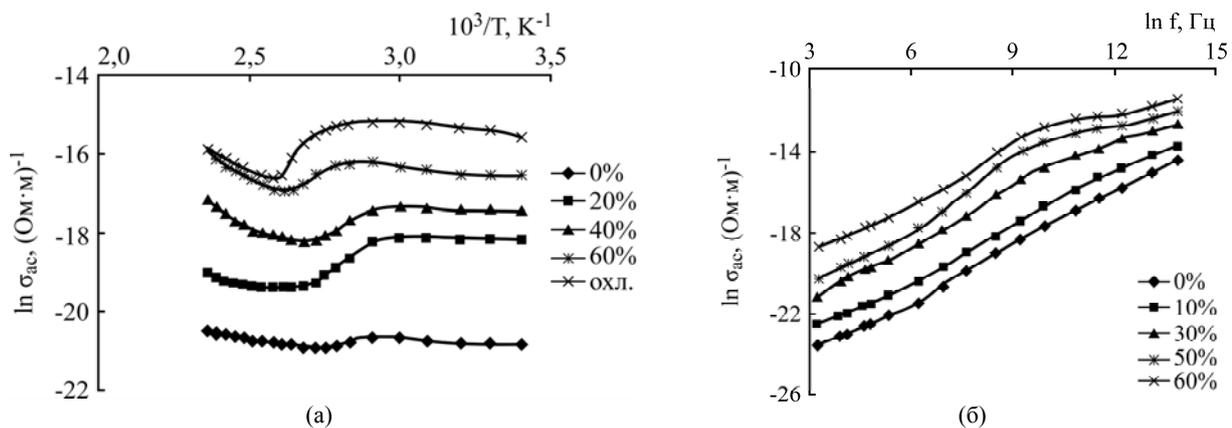


Рис. 1. Зависимости логарифма проводимости композитов ПЭВП + TlInS<sub>2</sub> от температуры (а) и логарифма частоты (б) приложенного электрического поля.

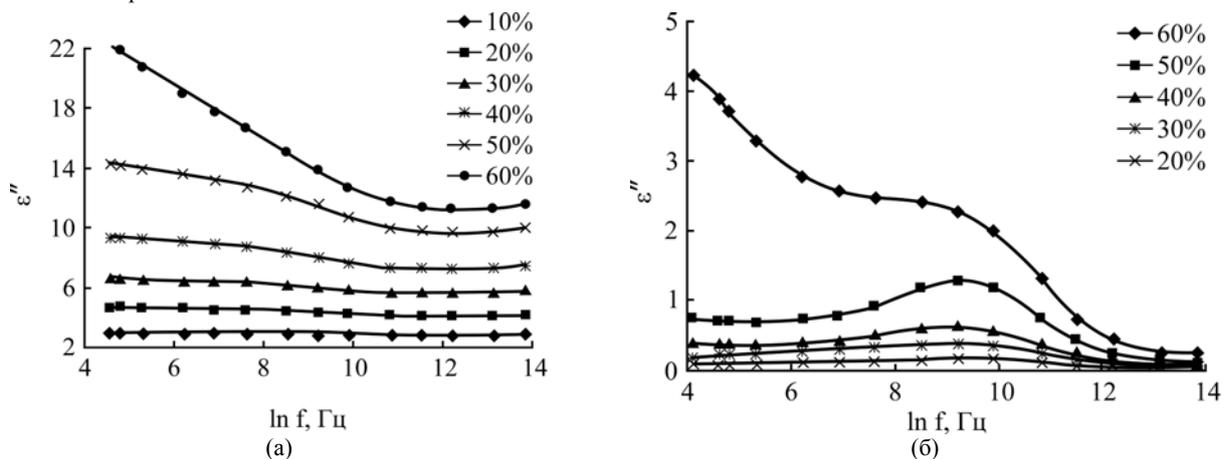


Рис. 2. Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости композитов ПЭВП + TlInS<sub>2</sub> от логарифма частоты приложенного электрического поля.

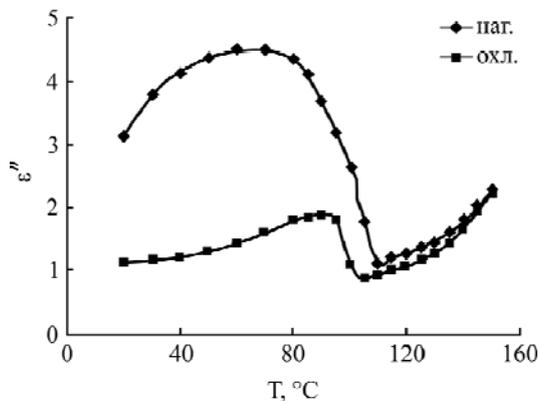


Рис. 3. Температурная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости для образца композита ПЭВП + 60% TlInS<sub>2</sub> в условиях нагрева-охлаждения.

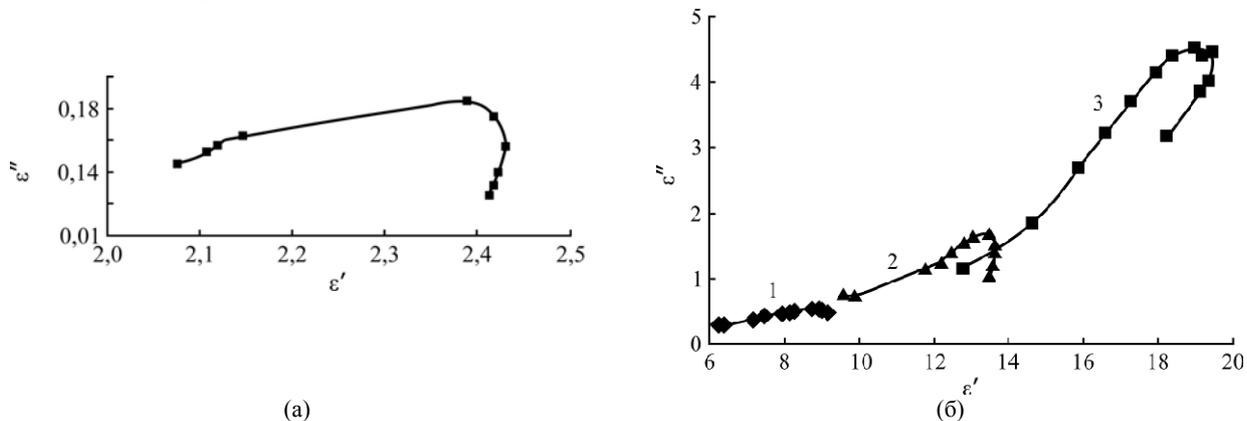


Рис. 4. Диаграммы Коула-Коула  $\epsilon''(\epsilon')$  для ПЭВП (а) и образцов композита ПЭВП + TlInS<sub>2</sub> (б), %: 1 – 40; 2 – 50; 3 – 60 TlInS<sub>2</sub>.

ными значениями проводимости при комнатной температуре была невелика или вовсе отсутствовала, на рис. 1а изображен полученный экспериментально размах для композита ПЭВП + 60%  $\text{TlInS}_2$ . Из представленной зависимости  $\sigma_{ac}(10^3/T)$  следует, что охлаждение материала вызывает спад проводимости и проводимость обратного хода  $\ln\sigma_{ac}(10^3/T)$  ниже, чем прямого хода, и практически повторяет ход изменения удельной проводимости от температуры при нагреве. С уменьшением температуры различие между проводимостями прямого и обратного хода  $\ln\sigma_{ac}(10^3/T)$  усиливается.

Зависимости электропроводности в переменных полях  $\sigma_{ac}$  от частоты электрического поля композитов ПЭВП/ $\text{TlInS}_2$  различных концентраций при  $T = 20^\circ\text{C}$  в двойном логарифмическом масштабе представлены на рис. 1б. Все зависимости характеризует общее свойство – возрастание проводимости с ростом частоты. Для сравнения на этом же рисунке показана частотная зависимость чистого ПЭВП. При этом видно, что зависимость  $\sigma_{ac}(f)$  для ПЭВП в логарифмических координатах обнаруживает два линейных участка. Это свидетельствует о степенной зависимости проводимости от частоты ( $\sigma_{ac} \sim f^S$ , где  $S$  – параметр, определяемый природой механизма проводимости). Такой характер зависимости  $\sigma_{ac}(f)$ , согласно [6], говорит о прыжковом механизме переноса заряда. Для ПЭВП на обоих участках параметр  $S < 1$  (0,6 и 0,8 соответственно), что указывает на существование неомического переноса заряда. Выше частоты  $1 \cdot 10^3$  Гц область сравнительно слабой ( $S \approx 0,6$ ) зависимости проводимости (I участок) переходит к более сильной ( $S \approx 0,8$ ) области (II участок). А для образцов композитов с концентрацией  $\text{TlInS}_2$  до 60% после низкочастотной линейной области обнаруживается «аномальная» область, которая не описывается уравнением  $\sigma_{ac} \approx \sigma_{dc} + \sigma_{rel}$ , где  $\sigma_{dc}$  – проводимость на постоянном токе, а  $\sigma_{rel}$  – релаксационная часть электропроводности, определяемая совокупностью релаксационных процессов в полимере, наполнителе и на межфазной границе. Авторы [6] считают, что появление данной области с увеличением концентрации полупроводникового наполнителя соответствует межфазной поляризации, связанной с существованием свободных носителей заряда в системе, которые мигрируют под влиянием приложенного поля, накапливаясь на границе раздела между средами с существенными различными диэлектрическими проницаемостями и проводимостями, обуславливающими появление межфазной поляризации (Максвелл-Вагнеровская релаксационная поляризация).

## 2.2. Температурно-частотная дисперсия $\epsilon'$ и $\epsilon''$

Результаты изучения зависимостей действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  составляющих комплексной диэлектрической проницаемости матрицы ПЭВП (в виде отдельного рисунка не представляется) показали, что в интервале исследуемых частот с увеличением  $f$  от  $10^2$  до  $10^6$  Гц действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости практически остается постоянной, при этом максимум мнимой ее части наблюдается при  $f = 2 \cdot 10^4$  Гц.

На рис. 2 приведены результаты исследования частотных зависимостей  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) композиционных полимерных материалов на основе ПЭВП с различным объемным содержанием наполнителя  $\text{TlInS}_2$ . Видно, что с повышением концентрации наполнителя (с ростом электропроводности) до 60% действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости при частоте  $10^2$  Гц увеличиваются соответственно примерно в 10 и 2,5 раза по сравнению с полимерной матрицей, и при изменении частоты внешнего электрического поля от  $10^2$  до  $10^6$  Гц  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  композитов с объемными содержаниями наполнителя до 30% слабо зависят от частоты. С повышением концентрации наполнителя от 30 до 60% степень изменения (уменьшения)  $\epsilon'$  увеличивается и в случае композита ПЭВП + 60%  $\text{TlInS}_2$  значение  $\epsilon'$  снижается примерно в 1,9 раза, а параметр  $\Delta\epsilon = (\epsilon_c - \epsilon_\infty)$ , где  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_\infty$  – соответственно низкочастотная и высокочастотные диэлектрические проницаемости, описывающие полную ширину дисперсии, оказывается равным 10,6. При этом в частотной зависимости максимум мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композитов до 50% концентрации наполнителя наблюдается при  $f_m = 1 \cdot 10^4$  Гц (происходит смещение  $f_m$  в область более низких частот внешнего электрического поля по сравнению с чистым ПЭВП), а относительная высота пика в максимуме увеличивается с ростом концентрации (электропроводности), что свидетельствует о сильно выраженной релаксационной поляризации в этих композитах. Смещение  $f_m$  в область низких частот может быть обусловлено увеличением энергии активации процессов поляризации, за счет взаимодействий, возникающих в ПЭВП, индуцируемым нагревом материала полярных элементов с частицами  $\text{TlInS}_2$ , которые обладают доменной поляризацией. С другой стороны, и захват носителей заряда молекулой полимера ведет к повышению поляризуемости захватившего носитель мономера и увеличению полярных свойств матрицы в целом. Фактор диэлектрических потерь  $\epsilon''$

композита ПЭВП + 60% TlInS<sub>2</sub> с увеличением частоты от 10<sup>2</sup> до 10<sup>6</sup> Гц не обнаруживает максимума и уменьшается примерно в 16 раз. Исчезновение максимума  $\varepsilon''(f)$  указывает на слабый релаксационный процесс [8] в этом композите. В высокочастотной области поведение частотных зависимостей  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  композитов ПЭВП + TlInS<sub>2</sub> схоже с аналогичными зависимостями чистого полимера. Однако при низких частотах с увеличением содержания TlInS<sub>2</sub> в исходной смеси наблюдается область сильной частотной зависимости. Полученные нами результаты по исследованию зависимости  $\varepsilon''(f)$  подтверждают выводы работы [9] о том, что с ростом сквозной электропроводности относительная высота пика в максимуме снижается, при  $\sigma_{dc} = \sigma_1$ , где  $\sigma_1 = \varepsilon_0(\Delta\varepsilon)/(8\tau)$ , на кривой  $\varepsilon''(f)$  наблюдается точка перегиба. При  $\sigma_{dc} > \sigma_1$  максимумы в зависимости  $\varepsilon''(f)$  исчезают.

Интересен также вопрос поведения фрактальных цепей при нагревании – как следует из рис. 3 (кривые приведены как для режима нагревания, так и для режима охлаждения в рамке одного цикла нагревание–охлаждение), абсолютное значение мнимой части диэлектрической проницаемости в исследуемых образцах с увеличением температуры растет, проходит через максимум при 70°C, затем резко уменьшается, достигая минимума при 110°C (температура плавления кристаллитов матрицы), а дальше с увеличением температуры вновь наблюдается рост  $\varepsilon''(T)$ . При нагреве и охлаждении вид кривых  $\varepsilon''(T)$  практически не различается. Однако значения  $\varepsilon''$  при нагревании выше, чем при охлаждении, температурный гистерезис проявляется при  $T < 110^\circ\text{C}$ , положения пиков  $\varepsilon''$ , наблюдающихся при охлаждении и нагреве в композитном образце, значительно смещены к низким температурам (температура максимума  $\varepsilon''$  при охлаждении равна 90°C), а температура минимума  $\varepsilon''$  незначительно (на 5°C) смещена к высоким температурам. Полученный результат (см. рис. 3) – уменьшение фактора диэлектрических потерь в обратной ветви – согласуется с данными рис. 1а – уменьшением проводимости в обратной ветви.

На основании полученных экспериментальных данных были построены диаграммы Коула-Коула для материала матрицы и композита ПЭВП + TlInS<sub>2</sub> (рис. 4а,б) в случае изменения температуры. Выявлены изменения данной зависимости, возникающие при стабилизации частиц TlInS<sub>2</sub> в матрице ПЭВП. Из диаграммы следует существование недебаевского механизма релаксации с широким распределением времен релаксации, то есть исследованные образцы материалов отличаются не одним временем релаксации,

им свойствен целый их спектр. Характер полученной зависимости показывает, что полимерная матрица и композиты отличаются значительным набором вариантов полярных элементов. Это еще раз доказывает, что изначально неполярный материал ПЭВП приобретает полярные свойства при получении (в результате частичного окисления) и после стабилизации в нем частиц TlInS<sub>2</sub>. Исходя из этого, можно считать, что стабилизация в объеме полимера частиц наполнителя приводит к формированию широкого набора полярных элементов, возникающих на границе частица–полимерная матрица [10], разброс параметров которых предположительно связан с тем, что условия возникновения диполей меняются от одной межфазной границы к другой.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований по изучению устойчивости электрических и диэлектрических свойств полупроводниксодержащих композитов на основе матрицы из полиэтилена высокой плотности в зависимости от частоты  $f$  приложенного электрического поля, концентрации  $x$  наполнителя TlInS<sub>2</sub> и температуры  $T$  при прямом и обратном изменениях помогут более полному выявлению законов и механизмов, описывающих процессы электропроводности и диэлектрической поляризации в модельных композиционных макросистемах.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследованы зависимости ас–проводимости, действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости композитов ПЭВП/TlInS<sub>2</sub> и рассмотрены особенности этих кривых.
2. Показано, что для композитной системы ПЭВП/TlInS<sub>2</sub> действуют, по крайней мере, два механизма проводимости.
3. Установлено существование сильно выраженной релаксационной поляризации в композитной системе ПЭВП/TlInS<sub>2</sub>.
4. Выявлены изменения в зависимости функции  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , возникающие при стабилизации частиц TlInS<sub>2</sub> в матрице ПЭВП в случае изменения температуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чмырева В.В. *Электрофизические свойства полимерных композиционных материалов с сегнетоэлектрическими наполнителями*. Автореф. дисс. канд. хим. наук. ИСПМ РАН, 2004.
2. Лушейкин Г.А. Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы. *ФТТ*, 2006, **48**(6), 963–964.
3. Tomer V., Polizos G., Randall C.A. and Manias E. Polyethylene Nanocomposites Dielectrics: Implications of Nanofiller Orientation on High Field Proper-

- ties and Energy Storage. *J Appl. Phys.*, 2011, **109**(7), 074113/11.
4. Кулиев М.М., Исмаилова Р.С. Диэлектрические и электрические свойства композитов с пьезоэлектрическим наполнителем. *Пластич. массы*, 2012, (4), 10–13.
  5. Ушаков Н.М., Ульзутуев А.Н., Кособудский И.Д. Термодиэлектрические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе медь-оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления. *ЖТФ*, 2008, **78**(12), 65–69.
  6. Kuliev M.M., Samedov O.A., Ismayilova R.S. The Temperature-frequency Dispersion of the Dielectric Characteristics of Composite Materials Based on Polyethylene with TlInS<sub>2</sub> Inclusions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2012, **40**(2), 91–96.
  7. Коломов С.А., Аляев Ю.Г. О влиянии свойств подложки на электронную структуру интерфейсов органических пленок на неорганических подложках. *ЖТФ*, 2007, **54**(4), 61–66.
  8. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В., Юдин В.Е. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями. *ФТТ*, 2012, **54**(10), 1993–1998.
  9. Богатин А.С., Лисица И.В., Богатина С.А. Влияние сквозной проводимости на определение характеристик процессов релаксационной поляризации. *Письма в ЖТФ*, 2002, **28**(18), 61–66.
  10. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. Поверхностные состояния на границе наночастица – полимерная матрица. *Письма в ЖТФ*, 2004, **30**(8), 40–45.

Поступила 16.10.13

После доработки 20.02.14

### Summary

Polymer/semiconductor composites with a controlled spatial distribution of fillers (TlInS<sub>2</sub>) based on the high density polyethylene (HDPE) have been prepared from a homogeneous mixture of powder components by hot-pressing. Their electrical conductivity ( $\sigma_{ac}$ ) and dielectric characteristics ( $\epsilon'$  and  $\epsilon''$ ), as a function of ferroelectric semiconductor volume fraction (0–60%), temperature (20–150°C), and frequency ( $10^2$ – $10^6$  Hz) of the measuring electrical field, have been studied. It was found that a semilogarithmic plot of the conductivity vs temperature, i.e., the  $\ln\sigma_{ac}$  – temperature curve, consists of three regions, one of them being confined to the lower temperature portion of the curve where  $\sigma_{ac}$  varies but slightly with the increase of temperature; while in two others the value of  $\sigma_{ac}$  shows a much stronger temperature dependence. A plot of  $\sigma_{ac}$  vs frequency for the HDPE + TlInS<sub>2</sub> composites reveals that  $\sigma_{ac}$  increases exponentially in a low frequency region and shows a nonlinear conduction at higher frequencies. The observed decrease in  $\epsilon'$  at the increase of frequency reflects a dielectric relaxation. This relaxation process was also detected on the  $\epsilon''(f)$  plot by a loss peak at around 10 kHz. We have noticed the relaxation processes in composite structures of HDPE + TlInS<sub>2</sub> attributed to the interfacial polarization, local motions of polar side groups and of small segments of the main polymer chain.

*Keywords:* polymer composites, ac-conductivity, frequency, dielectric permeability, dielectric relaxation.