

Температурно-частотные характеристики композитов с полупроводниковыми наполнителями

Э. М. Годжаев^а, Р. А. Байрамов^б, Р. А. Аббасов^а

^аАзербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, AZ 1073, Азербайджанская Республика, e-mail: geldar-04@mail.ru

^бГянджинский государственный университет,
ул. Хатаи, 187, г. Гянджа, Азербайджанская Республика

Изложены результаты исследования температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в температурном интервале 300–450К и в частотном диапазоне 0–10¹⁴ Гц композиционных материалов – полиэтилена низкой плотности с наполнителем сульфида кадмия (ПЭНП/CdS) и полиэтилена низкой плотности с наполнителем селенида индия (III) (ПЭНП/In₂Se₃). Выявлено, что вариацией количества наполнителей и влиянием внешних факторов можно получить новые композиционные материалы с требуемыми диэлектрическими характеристиками.

Ключевые слова: сульфид кадмия CdS, селенид индия In₂Se₃, полиэтилен низкой плотности, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, диэлектрические характеристики.

УДК 541.64:539.26:537.529

ВВЕДЕНИЕ

Создание композиционных материалов является одним из основных направлений в разработке новых перспективных материалов. В частности, придание полиэтилену электретных характеристик возможно наполнением его высокодисперсными наполнителями, при этом возникают новые структурные элементы, способные служить ловушками носителей зарядов: граница раздела фаз, разрыхленный абсорбционный слой полимера вблизи поверхности наполнителя. Наполнение полимеров приводит к изменениям в характеристиках надмолекулярного структурообразования и в плотности упаковки, так как твердые высокодисперсные наполнители могут служить образователями зародышей кристаллов или их несовершенств [1]. Наполнители оказывают значительное влияние на подвижность различных кинетических единиц полимера и на спектр времени его релаксации. Частицы наполнителя играют роль центра структурообразования, и приграничный слой полимера с наполнителем имеет особую структуру насыщения. Центры захвата с различными значениями энергии активации, в которых стабилизируются электроны, в результате улучшают электроактивные свойства полимеров. Следует отметить, что в зависимости от природы, размера, формы и характера распределения наполнителя получаемая полимерная композиция может быть электропроводящей, антистатической или же диэлектрической [2–4].

В последние годы в качестве наполнителя часто используются перспективные полупроводниковые соединения, и уже получены материалы,

представляющие научно-практический интерес [5]. Выявлено, что с использованием наполнителя тройных соединений типа A^{III}B^{III}C₂^{VI} на основе полиэтилена можно получить новые классы электретных материалов с рекордным временем жизни [6].

В настоящей работе сообщаются результаты исследования электрических свойств композиционных материалов ПЭНП + хоб.%CdS и ПЭНП + хоб.%In₂Se₃.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали композиты ПЭНП. Содержание монокристаллических полупроводников CdS и In₂Se₃ в композитах варьировалось в пределах от 0 до 10 об.%. Композиты получали из гомогенной смеси порошков компонентов с помощью ручного обогреваемого пресса при температуре 150К и давлении 15 МПа. Режим кристаллизации закалки – быстрое охлаждение образцов в смеси вода-лед. Образцы для измерения дисперсионных зависимостей диэлектрических характеристик в переменном электрическом поле готовили в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной около 170 мкм. Надежный электрический контакт электродов из нержавеющей стали диаметром 15 мм обеспечивали применением прессованных электродов из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм.

Измерения диэлектрической проницаемости – ε и тангенса угла диэлектрических потерь – tgδ проводились в интервале температур 300–460К при линейном росте температур со скоростью 2,5 град/мин на установке, блок-схема которой

представлена на рис. 1. Измерения $\epsilon'_\mu \text{tg}\delta$ осуществлялись с помощью моста E8-7 при переменном токе на частоте 1 кГц и измерителем иммитанса E7-20. Образец (2) устанавливается между двумя электродами (1) в измерительную ячейку. Затем образец нагревается в ячейке с помощью нагревателя (4), который вмонтирован в крышку ячейки. Температура образца регистрируется с помощью термопары (3) системой (6), которая регулирует нагреватель (4). Погрешности измерения ϵ и $\text{tg}\delta$ составляли 5 и 9% соответственно.

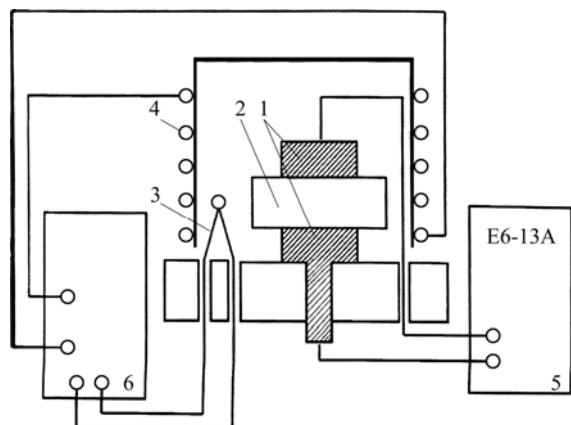


Рис. 1. Схема установки для измерения электрофизических параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ композитов $\text{ПЭНП}/\text{CdS}$ исследовались при частоте 1 кГц, результаты исследования приводятся на рис. 2. Как следует из рис. 2а, диэлектрическая проницаемость чистого ПЭНП при низких температурах в температурном интервале 300–390К и композита $\text{ПЭНП} + 1 \text{ об.}\% \text{CdS}$ во всем температурном интервале (кривые 1, 2) в $\text{ПЭНП} + 3 \text{ об.}\% \text{CdS}$ (кривая 3) в интервале температур 300–390К остается постоянной.

Для композитов $\text{ПЭНП} + 5 \text{ об.}\% \text{CdS}$, $\text{ПЭНП} + 7 \text{ об.}\% \text{CdS}$ (кривая 5) и $\text{ПЭНП} + 10 \text{ об.}\% \text{CdS}$ (кривая 6) в температурном интервале 320–350К наблюдается незначительное увеличение ϵ , в температурном интервале 350–410К – относительно сильное уменьшение, а в дальнейшем небольшое уменьшение диэлектрической проницаемости.

Из рис. 2а также следует, что с увеличением объемного содержания CdS в составе композитов происходит увеличение значения диэлектрической проницаемости. При 10 об.% CdS ϵ достигает значения 8, что в 4 раза больше диэлектрической проницаемости ПЭНП. Напомним, что ϵ самой матрицы ПЭНП составляет 2,28, а для CdS – 9,3.

Отметим, что в температурной зависимости диэлектрической потери композитов $\text{ПЭНП}/\text{CdS}$

наблюдаются следующие изменения (рис. 2б): для композита $\text{ПЭНП} + 1 \text{ об.}\% \text{CdS}$ в температурном интервале 320–370К, а для композита $\text{ПЭНП} + 3 \text{ об.}\% \text{CdS}$ в температурном интервале 320–355К $\text{tg}\delta$ остается постоянной, а затем, начиная с этой температуры, увеличивается. Увеличение диэлектрической потери с увеличением содержания CdS также является характерной особенностью композитов $\text{ПЭНП}/\text{CdS}$. Для композитов $\text{ПЭНП} + 5 \text{ об.}\% \text{CdS}$, $\text{ПЭНП} + 7 \text{ об.}\% \text{CdS}$ и $\text{ПЭНП} + 10 \text{ об.}\% \text{CdS}$ в температурном интервале 320–385К происходит увеличение $\text{tg}\delta$, далее – уменьшение до 420К и, начиная с этой температуры, увеличение.

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости композитов $\text{ПЭНП}/\text{In}_2\text{Se}_3$ приведены на рис. 3а. Как следует из рис. 3а, диэлектрическая проницаемость чистого ПЭНП и композита $\text{ПЭНП} + 1 \text{ об.}\% \text{In}_2\text{Se}_3$ в исследованном температурном интервале остается постоянной. Для композитов $\text{ПЭНП} + 3 \text{ об.}\% \text{In}_2\text{Se}_3$, $\text{ПЭНП} + 5 \text{ об.}\% \text{In}_2\text{Se}_3$ и $\text{ПЭНП} + 7 \text{ об.}\% \text{In}_2\text{Se}_3$ (кривые 3–5) диэлектрическая проницаемость в температурном интервале от 300 до 330К увеличивается, в дальнейшем до температуры 360К происходит сильное уменьшение ϵ , а в температурном интервале от 360 до 450К – незначительное уменьшение ϵ .

Для композита $\text{ПЭНП} + 10 \text{ об.}\% \text{In}_2\text{Se}_3$ увеличение диэлектрической проницаемости происходит в интервале 300–320К, а в дальнейшем наблюдается уменьшение ϵ . Отметим, что в исследованном температурном интервале с увеличением содержания наполнителя диэлектрическая проницаемость увеличивается. Самое максимальное увеличение ϵ наблюдается для композита $\text{ПЭНП} + 10 \text{ об.}\% \text{In}_2\text{Se}_3$. Для этого композита ϵ увеличивается в три раза по сравнению с чистым ПЭНП.

Исследовалась и температурная зависимость диэлектрической потери композитов $\text{ПЭНП} + x \text{ об.}\% \text{In}_2\text{Se}_3$. Результаты приведены на рис. 3б, из которых следует, что для чистого ПЭНП $\text{tg}\delta$ от температуры не зависит.

С увеличением содержания наполнителя до 3 об.% In_2Se_3 происходит увеличение $\text{tg}\delta$ в интервале температур 300–360К, а в дальнейшем ее уменьшение. Аналогичные температурные зависимости $\text{tg}\delta$ наблюдаются и для композитов $\text{ПЭНП} + 5 \text{ об.}\% \text{In}_2\text{Se}_3$, $\text{ПЭНП} + 7 \text{ об.}\% \text{In}_2\text{Se}_3$ и $\text{ПЭНП} + 10 \text{ об.}\% \text{In}_2\text{Se}_3$. Для первого композита увеличение происходит в интервале 300–365К, для второго – 300–360К, а для третьего композита – 300–352К. Температуры, соответствующие началу уменьшения $\text{tg}\delta$, с увеличением содержания наполнителей смещаются в область низких температур.

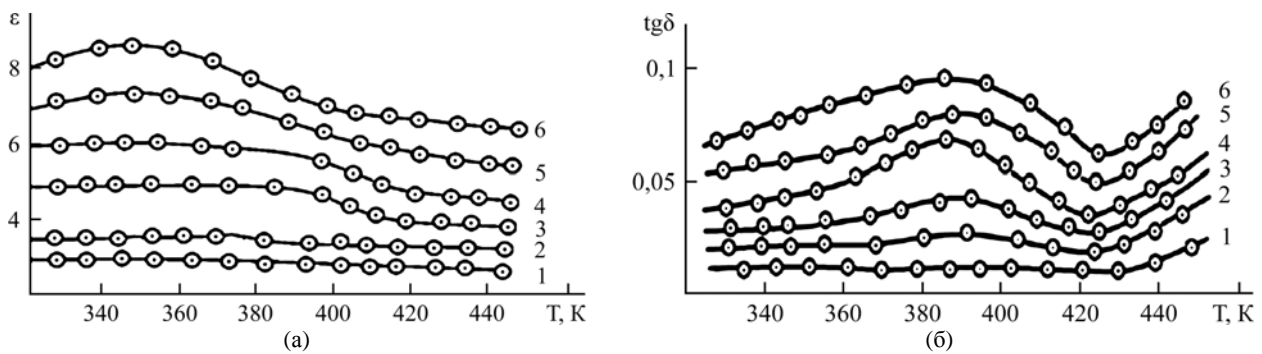


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭНП + *хоб.*%CdS: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 1$; 3 – $x = 3$; 4 – $x = 5$; 5 – $x = 7$; 6 – $x = 10$.

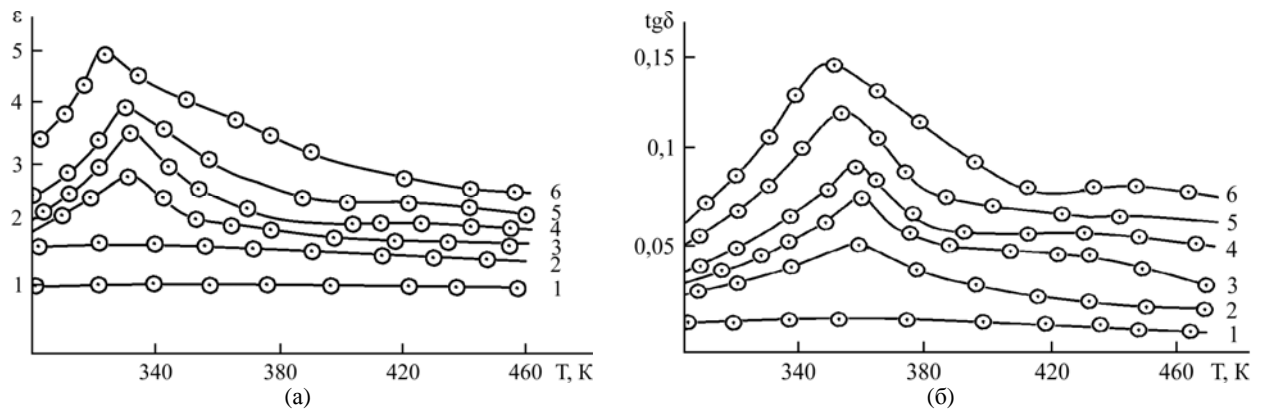


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭНП + *хоб.*%In₂Se₃: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 1$; 3 – $x = 3$; 4 – $x = 5$; 5 – $x = 7$; 6 – $x = 10$.

Исследовались частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композитов ПЭНП + *хоб.*%CdS. Исследования проводились в частотном диапазоне 10^4 – 10^{14} Гц. Результаты исследования $\epsilon(\ln \nu)$ приводятся на рис. 4а.

Из рис. 4а следует, что в исследованном частотном интервале, за исключением чистого ПЭНП, диэлектрическая проницаемость для композитов ПЭНП + 1 об.%CdS, ПЭНП + 3 об.%CdS, ПЭНП + 5 об.%CdS, ПЭНП + 7 об.%CdS и ПЭНП + 10 об.%CdS уменьшается, а с увеличением содержания CdS увеличивается по величине. Результаты исследования частотной зависимости $\text{tg}\delta$ приводятся на рис. 4б. Характерной особенностью $\text{tg}\delta(\ln \nu)$ зависимости является то, что в частотном интервале 10^4 – 10^{10} Гц $\text{tg}\delta$ увеличивается, в частотном интервале 10^{10} – 10^{12} Гц происходит уменьшение, а в дальнейшем до частоты 10^{14} Гц – увеличение. С увеличением содержания наполнителя до 1 об.%CdS в частотном интервале 10^8 – 10^{12} Гц изменения $\text{tg}\delta$ усиливаются. В этой же последовательности, то есть с увеличением содержания наполнителя, происходит увеличение $\text{tg}\delta$ по величине.

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости композиционных материалов ПЭНП + *хоб.*%In₂Se₃ также исследовались в

частотном диапазоне 10^4 – 10^{14} Гц, и их результаты приведены на рис. 5а. Как следует из рис. 5а, в исследованном частотном диапазоне диэлектрическая проницаемость, включая чистый полиэтилен практически не изменяется с изменением частоты. А с увеличением содержания наполнителя In₂Se₃ происходит увеличение значения диэлектрической проницаемости.

Результаты исследования частотной зависимости диэлектрической потери композиций ПЭНП + *хоб.*%In₂Se₃ приводятся на рис. 5б. Как следует из результатов (рис. 5б), за исключением чистого ПЭ, который в исследованном частотном диапазоне остается постоянным, в композитах с наполнителями $x = 1; 3; 5; 7; 10$ в районе частот 10^8 Гц наблюдаются слабые максимумы, в частотном диапазоне 10^8 – 10^9 Гц происходит уменьшение диэлектрических потерь, а в дальнейшем до частоты 10^{14} Гц $\text{tg}\delta$ остаются постоянными. С увеличением содержания наполнителя во всем частотном диапазоне происходит увеличение значения диэлектрической потери.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композитов ПЭНП + *хоб.*%CdS и ПЭНП + *хоб.*%In₂Se₃ показали, что в определенном температурном интервале диэ-

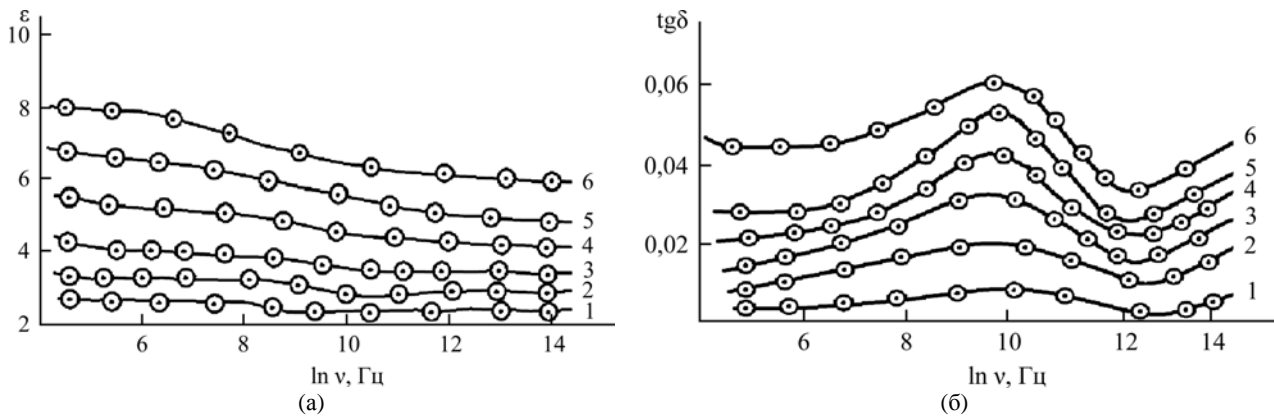


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭНП + хоб.%CdS: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 1$; 3 – $x = 3$; 4 – $x = 5$; 5 – $x = 7$; 6 – $x = 10$.

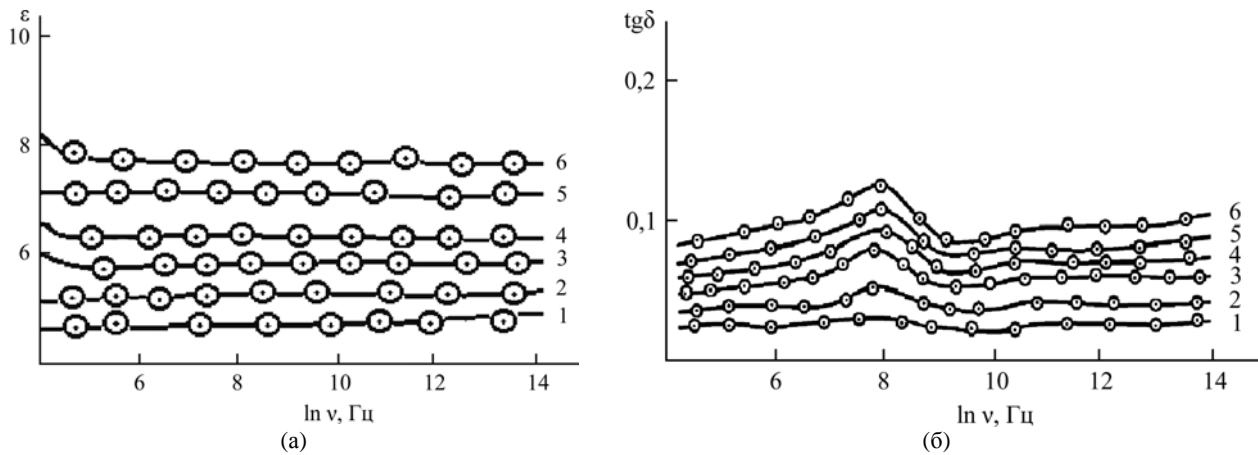


Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭНП + хоб.%In₂Se₃: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 1$; 3 – $x = 3$; 4 – $x = 5$; 5 – $x = 7$; 6 – $x = 10$.

диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери увеличиваются (рис. 2а, кривые 4–6; рис. 2б, кривые 2–6; рис. 3а, кривые 3–6; рис. 3б, кривые 2–6). Температурные изменения $\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$, по-видимому, связаны с изменением времени релаксации (τ) с температурой. При низких температурах, когда τ велико и значительно превосходит период изменения поля, диполи макромолекул практически не успевают ориентироваться, что эквивалентно «упругому» отклику. Когда в результате повышения температуры время релаксации падает до значения, близкого к периоду изменения поля, $\text{tg}\delta$ (или ε) начинает расти. При выполнении условия $\omega = \frac{1}{\tau}$ на кривых

$\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ наблюдается максимум. При дальнейшем увеличении температуры происходит уменьшение времени релаксации и $\text{tg}\delta$ уменьшается. Отметим, что при относительно высоких температурах диэлектрические потери связаны преимущественно с ориентацией диполей за счет перемещения или поворотов сегментов макромолекул. Поэтому можно сказать, что при ($T > 300$) в основном проявляются дипольно-сегментальные диэлектрические потери.

Отличие между температурными зависимостями $\text{tg}\delta$ и ε в чистом ПЭНП и в композитах

ПЭНП + хоб.%CdS и ПЭНП + хоб.%In₂Se₃ наблюдалось в обоих типах композитов. В отличие от чистого ПЭНП, где $\text{tg}\delta$ и ε в исследованном температурном интервале остаются постоянными, в случае композитов при низких температурах наблюдается увеличение, а при относительно высоких температурах – уменьшение $\text{tg}\delta$ и ε . Следует отметить, что с увеличением концентрации In₂Se₃ в матрице степень роста $\text{tg}\delta$ увеличивается, а температура, при которой наблюдается уменьшение $\text{tg}\delta$, смещается в сторону низких температур. Такой ход $\text{tg}\delta(T)$ в композитах ПЭНП + хоб.%In₂Se₃ и в меньшей степени в ПЭНП + хоб.%CdS связан с температурным изменением электропроводности в переменном электрическом поле. Подобное поведение диэлектрических характеристик в полимерных композитных материалах указывает на тепловую природу некоторого «пускового» механизма его молекулярной подвижности и связано с особенностями в диэлектрических свойствах материалов [7].

Увеличение диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композитов ПЭНП + хоб.%CdS и ПЭНП + хоб.%In₂Se₃ с увеличением объемных содержаний наполнителей CdS и In₂Se₃ в значительной степени определяется максвелл-вагнеровской поляризацией [1],

поверхностной энергией диэлектрика и наполнителя, проводимостью системы и ее близостью к порогу перколяции. При малых концентрациях наполнителя в композите ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ растут за счет максвелл-вагнеровской поляризации, однако с ростом концентрации из-за разницы поверхностной энергии компонентов их структура становится неустойчивой и частицы CdS и In_2Se_3 образуют кластеры, поверхность которых меньше, чем суммарная поверхность составляющих их частиц. Увеличение числа кластеров с ростом концентрации наполнителя сопровождается уменьшением диэлектрической прослойки между частицами и приводит к росту электрической емкости (значит, и к росту ϵ). Следует отметить, что проводимость наполнителей CdS и In_2Se_3 постоянна. Изменяется лишь их распределение в объеме матрицы. И именно этот факт оказывает определяющее воздействие на проводимость и диэлектрическую проницаемость композитов, то есть увеличение объемного содержания наполнителей способствует их увеличению [8].

Анализ экспериментальных результатов показывает, что в частотных зависимостях диэлектрической проницаемости композиций ПЭНП + хоб.% In_2Se_3 , ПЭНП + хоб.% CdS заметной дисперсии не обнаруживается. Для композитов ПЭНП + хоб.% CdS около частоты 10^8 Гц происходит незначительное уменьшение ϵ . Как известно, при введении наполнителей полимерной матрицы образуются участки, содержащие изолированные скопления полупроводниковых частиц – проводящие кластеры, хаотически распределенные в матрице ПЭНП. С увеличением содержания наполнителей увеличивается число частиц In_2Se_3 , CdS , приходящихся на поперечное сечение композита и на долю в общей толщине композита. Замкнутые друг с другом кластеры по толщине образца можно рассматривать как активное сопротивление, включенное между электродами. Поскольку наполнители In_2Se_3 , CdS обладают высокой по сравнению с ПЭНП проводимостью, постольку сопротивление композитов в основном будет определяться контактами между частицами наполнителей. На границах кластеров в переменном электрическом поле происходят накопление и перераспределение свободных электрических зарядов, которые искажают исходное внутреннее электрическое поле. На высоких частотах внутренние электрические поля распределяются соответственно проводимостям и диэлектрическим проницаемостям. Следовательно, изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты поля объясняется возникновением внутреннего поля в полупроводниковых кластерах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованиями температурно-частотной дисперсии композитов ПЭНП + хоб.% CdS и

ПЭНП + хоб.% In_2Se_3 выявлено, что наполненные полупроводниковыми соединениями композиционные материалы весьма чувствительны к температурным и частотным изменениям и могут представлять интерес для практического применения, например в датчиках температуры и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Моравский А.П. Диэлектрические свойства композитов, модифицированных углеродными наноструктурами в микроволновом диапазоне. *ЖТФ*. 2010, **80**(2), 83–87.
2. Eyubova N.A., Kuliyeв M.M., Ismayilov R.S. and Abdullayev A.P. Derivatographic studies of polyethylene containing a dispersed semiconductor. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(3), 253–255.
3. Ушаков Н.М., Ульзутыев А.Н., Кособудский И.Д. Термоэлектрические свойства полимерных композиционных наноматериалов на основе медь-оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления. *ЖТФ*. 2008, **78**(12), 65–69.
4. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.М., Аллахаров Э.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$. *ЭОМ*. 2007, **43**(2), 84–88.
5. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Сафарова С.И., Нуриев М.М., Рагимов Р.С. Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$. *ЭОМ*. 2008, **44**(6), 66–71.
6. Кулиев М.М., Исмаилова Р.С. Электрические свойства композитов, наполненных дисперсными оксидами. *ЭОМ*. 2009, **45**(4), 48–51.
7. Кулешов Г.Е., Суляев В.И. Диэлектрическая проницаемость и электропроводность композиционных материалов на основе углеродных наноструктур. *Доклады ТУСУР*. 2014, (1), 84–86.
8. Баннов А.Г., Шиловская С.М. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость эпоксидных композиционных материалов на базе нановолокнистого углерода (НВУ). *Сборник трудов 17 Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии»*, Томск, 18–22 апреля 2011 г., в 3 т. Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2011. Т. 3. С. 381–382.

Поступила 01.10.14

После доработки 05.12.14

Summary

This paper presents the results of the investigation of the temperature and frequency dependence of the dielectric constant and the tangent of angle, of the dielectric loss of the composite materials – low-density polyethylene – with solid fillers: $LDPE/CdS$ and $LDPE/In_2Se_3$ in the temperature range 300–450K and in the frequency range 0– 10^{14} Hz. It was revealed that by varying the amount of fillers and the effects of external factors it is possible to get new composite materials with the required dielectric properties.

Keywords: CdS , In_2Se_3 , low-density polyethylene, dielectric permittivity, dielectric loss, dielectric characteristics.