Влияние полупроводникового наполнителя и алюминиевой наночастицы на поверхностные структуры и диэлектрические свойства композиционных материалов ПВДФ+TUnS₂ <Al>

Э. М. Годжаев^а, А. Н. Мирзоева^b, Ш. А. Зейналов^a, С. С. Османова^a

Азербайджанский технический университет,

пр-т Гусейн Джавида, 25, г. Баку, AZ 1148, Азербайджанская Республика, e-mail: <u>geldar-04@mail.ru</u> Сумгаитский государственный университет,

43 квартал, г. Сумгаит, AZ 5008, Азербайджанская Республика

Излагаются результаты исследования температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композиций $\Pi B \Box \Phi + T \Pi S_2$ и $\Pi B \Box \Phi + T \Pi S_2 + A I$ в частотном 10–10⁵ Гц и температурном 20–150°С интервалах, а также влияния алюминиевой наночастицы размерами 50 нм на диэлектрические свойства композиционных материалов $\Pi B \Box \Phi + xo6.\% T \Pi S_2$. Выявлено, что увеличение процентного содержания наполнителя TIInS₂ в матрице приводит к росту диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери этих материалов. Увеличение объема композитов $\Pi B \Box \Phi + xo6.\% T \Pi S_2 + yo6.\% A I$ наблюдается и с ростом содержания алюминиевой наночастицы в составе композита, приводящим к изменению объемной поляризации Максвелла-Вагнера. Под влиянием алюминиевой наночастицы характер частотной дисперсии диэлектрической потери исследованных композитов существенно изменяется.

Ключевые слова: нанокомпозиты $\Pi B \square \Phi + xo6.\% T IInS_2$ и $\Pi B \square \Phi + xo6.\% T IInS_2 + yo6.\% Al$, алюминиевые наночастицы, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери.

УДК 538.915

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что электроактивные полимерные материалы широко применяются в различных областях техники, в частности в электретных микрофонах, дозиметрах, датчиках давления, воздушных фильтрах, электромеханических преобразователях. Постепенно расширяется сфера применения модифицированных полимерных композитов, что вызывает интерес к получению таких материалов с определенным сочетанием свойств. Для изменения свойств полимеров в объем полимера добавляются дисперсные наполнители. После чего композитный материал приобретает совсем иное электрофизическое, электретное, прочностное, теплофизическое и другие свойства [1-12].

Добавки изменяют надмолекулярную структуру, которая во многом определяет физикохимические и механические свойства полимеров и композитов на их основе. Характер влияния добавок на надмолекулярную структуру и механические свойства полимера обусловлен наличием в нем одновременно аморфной и кристаллической фаз. Известно, что характер структурообразования в полимерах и композитах на их основе зависит от свойств макромолекул и от внешних условий, в которых происходит формирование надмолекулярных структур. Наполнители в полимерах играют роль искусственных зародышей кристаллизации, что приводит к изменению свойства материала. Свойства композитов во многом определяются, помимо других параметров, структурным состоянием поверхности и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия между материалами матрицы и наполнитематериалами и размером наночастиц. ля. Поскольку частицы наполнителя преимущественно имеют размер менее 100 нм, то их более высокая удельная поверхность по сравнению с наполнителями с более крупными частицами позволяет существенным образом снизить степень наполнителя композита. Переход к наноразмерности наполнителя при оптимизации параметров синтеза позволяет не только сократить ее удельный расход, но и создавать материалы с более высокими эксплуатационными характеристиками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для исследования получили в переменном электрическом поле в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной около 170 мкм. Образцы $\Pi B \Box \Phi + xo6.\% T \Pi n S_2$ изучались до и после влияния алюминиевой наночастицы размером 50 нм. С помощью электронного микроскопа фирмы JEOL серии JSM-6480 в вакууме при комнатной температуре исследовался микрорельеф поверхности полученных композиционных материалов. Многоугловой сканирующий микроскоп JSM-6480 позволяет изучить образцы без какой-либо предварительной обработки и получить изображение с точностью до 3 нм. Микрорельеф композиций $\Pi B \square \Phi + xo6.\% T I In S_2$ исследован на атомно-силовом микроскопе.

Надежный электрический контакт электродов из нержавеющей стали диаметром 15 мм обеспечивали применением прессованных электродов из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм. Значеэлектроемкости (С) и тангенса угла ния диэлектрических потерь (tgб) исследуемых сендвич-структур определены с помощью прибора марки Е7-20. Образцы помещали в измерительную ячейку с прижимными электродами, которую, в свою очередь, располагали в нагревательной системе. Измерения емкости и tgб проводились на свежеприготовленных образцах, а величину модуля комплекса диэлектрической проницаемости (є) определяли по известной формуле [12]:

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}.$$

В экспериментах частота подаваемого электрического поля изменялась от 10² до 10⁶ Гц, а диапазон температур 20–140°С. Амплитуда измерительного напряжения 1 В. Температура определялась с помощью стандартной термопары медь-константан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано влияние алюминиевой наночастицы на морфологию композиций ПВДФ. На рис. 1 приведены АСМ-2Д изображения рельефа композиций $\Pi B \square \Phi + xo6.\% T l In S_2$ и $\Pi B \square \Phi + xo6.\%$ $T l In S_2 + yo6.\% A l.$

Из рис. 1 видно, что с увеличением объемных содержаний наполнителя $TlInS_2$ и наночастиц поверхностный рельеф композитов меняется, становится более гладким. На рис. 2 приведены АСМ-3Д изображения рельефа образцов, а на рис. 3 – микрорельеф поверхности этих же композиций.

Исследовались температурные зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 4а) и диэлектрических потерь (рис. 4б) композиционных материалов $\Pi B \square \Phi + T \Pi n S_2$ в температурном интервале 20–140°C. Как следует из рис. 4а, для композита 1 об.% $T \Pi n S_2$ в исследованном температурном интервале є монотонно увеличивается. На спектре композита 5 об.% $T \Pi n S_2$ при 35°C на спектре є(t) наблюдается минимум, а в дальнейшем до 140°C диэлектрическая проницаемость увеличивается. Для композита 10 об.% $T \Pi n S_2$ во всем температурном интервале диэлектрическая проницаемость увеличивается. Температурная зависимость диэлектрической потери приводится на рис. 4б, из которого следует, что в исследованном интервале происходит увеличение $tg\delta(t)$. Для композита (1) в температурном интервале (25-127°С) tgб(t) увеличивается от -0,017 до -0,0034, для образца с x = 5 в интервале (25–122°С) (кривая 2) – от -0,0137 до-0,003, а для образца с x = 10 в интервале (25–117°C) (кривая 3) – от -0,01 до 0. При высоких температурах увеличение $tg\delta(t)$ для исследованных композитов относительно большое. С ростом содержания наполнителя температура, соответствующая началу сильного увеличения $tg\delta(t)$, смещается в область низких температур. Для образцов с x = 1 (кривая 1), x = 5 (кривая 2) и x = 10(кривая 3) эти температуры оказались 128, 122, 117°C соответственно. Увеличение $tg\delta(t)$ с ростом содержания наполнителя наблюдается и для этих композитов.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости композитов $\Pi B \square \Phi + xo6.\% T llnS_2$ приводится на рис. 5а. Как следует из рис. 5а, диэлектрическая проницаемость с увеличением частоты до 10⁶ Гц уменьшается.

Исключение составляет композит 10 об.% TlInS₂, где при частоте 100 Гц наблюдается дисперсия. В исследованном частотном диапазоне происходит уменьшение диэлектрической проницаемости для композита 1 об.% TlInS₂ от 3,95 до 3,65, для композита 5 об.% *TlInS*₂ – от 4,58 до 4,18, а для композита 10 об.% *TlInS*₂ – от 4,85 до 4,45. В дальнейшем в узком частотном интервале во всех исследованных композитах происходит незначительное увеличение диэлектрической проницаемости. Интересно отметить, что с ростом содержания наполнителя в составе композита происходит существенное увеличение диэлектрической проницаемости во всем исследованном частотном диапазоне.

Частотная зависимость диэлектрических потерь композитов $\Pi B \square \Phi + T \Pi n S_2$ изучалась также в 10–10⁵ Гц частотном диапазоне. Результаты исследования приводятся на рис. 5б. Как следует из рис. 5б, зависимость tgδ от частоты относительно сложная, то есть для всех трех композитов в исследованном частотном диапазоне наблюдается один-единственный минимум при частоте 230 Гц и максимум около 10³ Гц, а в остальном tgδ уменьшается с увеличением частоты и в случае диэлектрической потери с увеличением содержания наполнителя происходит рост величин tgδ.

Температурные и частотные дисперсии диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери рассматривались для композитов с алюминиевой нанодобавкой $\Pi B \square \Phi + xo \delta$. %TlInS₂ + yo δ . %Al. В частности, изучались композиты:



Рис. 1. АСМ-2Д изображения рельефа композиций $\Pi B \square \Phi + xo6.\% T llnS_2$ и $\Pi B \square \Phi + xo6.\% T llnS_2 + yo6.\% Al$, где (a) -x = 3; (b) -x = 7; (b) -x = 7; (c) -x = 3; (c) -



Рис. 2. АСМ-3Д изображения рельефа композиций $\Pi B \square \Phi + xo6.\% T l InS_2$ и $\Pi B \square \Phi + xo6.\% T l InS_2 + yo6.\% Al$, где (a) -x = 3; (b) -x = 7; (b) -x = 7; (c) -x = 7; (c) -x = 3; (c) -x = 7; (c) -x = 7; (c) -x = 3; (c) -x = 7; (c) -x = 3; (c) -x = 7; (c) -x = 7; (c) -x = 7; (c) -x = 3; (c) -x = 7; (c) -x = 3; (c) -x = 3; (c) -x = 7; (c) -x = 3; (c) -x = 7; (c) -x = 3; (c) -



Рис. 3. Микрорельеф поверхности композиций $\Pi B \square \Phi + xo6.\% TlInS_2$ и $\Pi B \square \Phi + xo6.\% TlInS_2 + yo6.\% Al$, где (a) – x = 3; (b) – x = 7; (b) – x = 7; (c) – x = 3; y = 7.

3



Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрической потери (б) композиционных материалов $\Pi B \Box \Phi + xo6.\% T \Pi nS_2$, где l - x = 1; 2 - x = 5; 3 - x = 10.



Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрической потери (б) композиционных материалов $\Pi B \square \Phi + xo \delta$. $\% T U n S_2$, где 1 - x = 1; 2 - x = 5; 3 - x = 10.

$$\Pi B \square \Phi + 106.\% T l In S_2 + 906.\% A l; \tag{1}$$

$$\Pi B \square \Phi + 506.\% T l In S_2 + 506.\% A l; \qquad (2)$$

 $\Pi B \square \Phi + 10o6.\% TlInS_2 + 10o6.\% Al.$ (3)

Исследования проводились также в температурном интервале 20–140°С. Результаты приводятся на рис. ба, из которого следует, что для композита (1) в исследованном температурном интервале происходит незначительное увеличение є, а для композита (2) в температурном интервале 20–60°С ε остается постоянной, далее при 62°С происходит незначительное уменьшение ε , а в дальнейшем ее увеличение. Для композита (3) во всем исследованном температурном интервале происходит увеличение диэлектрической проницаемости от 3,66 до 4,46.

Результаты изучения температурной зависимости tgδ композитов с алюминиевой наночастицей приводятся на рис. 6б. Как следует из



Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрической потери (б) композиционных материалов $\Pi B \Box \Phi + xo6.\% T llnS_2 + yo6.\% Al}$, где l - x = 5; y = 5; 2 - x = 1; y = 9; 3 - x = 10.



Рис. 7. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрической потери (б) композиционных материалов $\Pi B \square \Phi + xo6.\% T llnS_2 + yo6.\% Al$, где l - x = 5; y = 5; 2 - x = 1; y = 9; 3 - x = 10; y = 10.

рис. 6б, в исследованном температурном интервале (20–140°C) tgδ увеличивается независимо от содержания алюминиевой наночастицы. Однако с ее ростом происходит сильное увеличение величины диэлектрической потери. Для композита (1) в температурном интервале 20–104°C tgδ оказывается отрицательной.

Результаты исследования частотной зависимости диэлектрической проницаемости композитов $\Pi B \square \Phi + xo6.\% TlInS_2 + yo6.\% Al$ приводятся на рис. 7а. Как следует из рис. 7а, практически во всем исследованном частотном диапазоне 40–10⁶ Гц происходит уменьшение диэлектрической проницаемости. В частности, для композитов (1), (2) и (3) уменьшение ε с частотой в указанном диапазоне составляет от 4,85 до 4,3, от 5,9 до 4,62 и от 5,95 до 5,1 соответственно. Для исследованных композитов при относительно больших (10⁶ Гц) частотах наблюдается незначительный рост ε . Отметим, что повышение диэлектрической проницаемости с увеличением содержания алюминевой наночастицы происходит и для этих композитов.

Результаты исследования диэлектрической потери композиций $\Pi B \Box \Phi + xo6.\% T \Pi nS_2 + yo6.\% A l$ в частотном интервале $10^2 - 10^6$ Гц приводятся на рис. 76.

Как следует из рис. 76, для композита (1) на спектре $tg\delta(v)$ при частоте 100 Гц наблюдается минимум, в частотном интервале $10^2 - 10^4$ Гц tgδ остается практически постоянной, а при частоте 8·10⁵ Гц выявлен слабый максимум. Для композита (2) также при частоте 100 Гц в tgб(v) зависимости выявлен слабый минимум, а с дальнейшим повышением частоты до 105 Гц – увеличение tgб, где обнаружен размытый максимум. Для композита (3) характер изменения tgδ с частотой несколько отличается, то есть в частотном интервале 20-350 Гц происходит сильное уменьшение tg\delta, в дальнейшем до частоты 10³ – слабое уменьшение и максимум при частоте 1,5·10⁵ Гц. Для этих композитов также выявлено повышение диэлектрической потери с увеличением содержания наполнителя.

Как видно из представленных на рис. ба результатов, с увеличением процентного содержания TllnS₂ в матрице наблюдается заметный рост є. Напомним, что для є матрицы є = 8,4, а для $TlInS_2 \varepsilon = 38$. Такое поведение диэлектрической проницаемости композита с полупроводниковым наполнителем в значительной степени определяется максвелл-вагнеровской поляризацией [13], поверхностной энергией диэлектрика и наполнителя, проводимостью системы и ее близостью к порогу перколяции [14]. При малых концентрациях наполнителя в композите є растет за счет максвелл-вагнеровской поляризации. Однако с увеличением концентрации из-за разницы в поверхностной энергии компонентов структура композита становится неустойчивой и частицы TllnS₂ 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. Из рисунка также видно, что для композита с 5 об.% *TlInS*₂ при температуре 35°С є незначительно уменьшается.

Дисперсионные кривые $\varepsilon(v)$ и tg $\delta(v)$ компози- $\Pi B \square \Phi + xo \delta.\% T l In S_2$ $\Pi B \square \Phi + xo \delta.\%$ тов И $TlInS_2+yob.$ %Al, приведенные на рис. 5 и 7, показывают, что диэлектрическая проницаемость композитов монотонно уменьшается с увеличением частоты. Такое поведение $\varepsilon(v)$ свидетельствует о релаксационном характере дисперсии диэлектрической проницаемости. Для всех исследуемых композитов как с добавкой алюминиевой наночастицы, так и без характерно первоначальное уменьшение є при увеличении частоты.

Диэлектрический отклик при частоте 100 Гц для композита 1 об.% *TlInS*₂ может быть обусловлен кинетикой отдельных элементов структуры композитного материала, которые с повышением частоты начинают принимать участие в релаксационном процессе.

Как уже отмечалось в введении, в композитных структурах $\Pi\Pi$ + $TlInS_2$ могут образовываться участки, содержащие изолированные скопления полупроводниковых частиц – проводящие кластеры, хаотически распределенные в матрице Увеличение объемного содержания ПВДФ. наполнителя приводит к росту числа частиц *TlInS*₂, приходящихся на поперечное сечение композита, а это эквивалентно доле TlInS₂ в общей толщине образца. Замкнутые друг с другом кластеры по толщине образца можно рассматривать как активное сопротивление, включенное как межэлектронное, поскольку $TlInS_2$ обладает высокой по сравнению ПВДФ проводимостью. Можно считать, что сопротивление композитов в основном будет определяться контактами между частицами TlInS₂. На границах кластеров (кластеры окружены тонкими прослойками ПВДФ, имеющими малое значение ε) в переменном электрическом поле происходят накопление и перераспределение свободных электрических зарядов (объемная поляризация Максвелла-Вагнера), которые искажают исходное внутреннее электрическое поле. На низких частотах внутренние электрические поля распределяются соответственно проводимостям, а на высоких частотах - соответственно диэлектрическим проницаемостям. Следовательно, уменьшение є при увеличение частоты измерительного поля можно объяснить возникновением сравнительно сильного внутреннего поля в полупроводниковых кластерах. Анализ дисперсионных кривых $tg\delta(v)$ показывает, что в спектре наблюдается один – единственный максимум, а во всем остальном исследованном частотном диапазоне происходит уменьшение tgδ с увеличением частоты. По-видимому, в частотном диапазоне поляризация не успевает устанавливаться за полупериод поля, и диэлектрические потери уменьшаются. Наблюдаемый при частоте 10³ Гц максимум определяется, вероятно, релаксационными потерями, характерными для большинства диэлектриков. В качестве релаксаторов здесь могут выступать структурные элементы на композитном материале с различной степенью подвижности, а также ряд низкомолекулярных примесей, которые могут появляться при изготовлении и обработке этого материала. Некоторый рост диэлектрических потерь в спектре tg $\delta(v)$ для композитов $\Pi B \square \Phi + T l I n S_2 + A l$ в интервале частот $10^4 - 10^5$ Гц с увеличением частоты, по-видимому, обусловлен поляризационными процессами. Отметим, что характер изменения tgδ с изменением частоты для композитов $\Pi B \square \Phi + T \Pi S_2$ и $\Pi B \square \Phi + T \Pi S_2 + A l$ существенно отличается. Это, скорее всего, связано с влиянием алюминиевой нанодобавки.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Shik A., Ruda H.E., and Sargent E.H. Photoelectric Phenomena in Polymer-based Compositers. *J Appl Phys.* 2000, **88**(6), 3448–3453.
- Ташилков А.М., Гасанлы Ш.М., Байрамов Х.Б. Нелинейный резистор на основе композиций полимер-керамика. *ЖТФ*. 2007, **77**(8), 127–130.
- Александров Е.Л., Лебедев Э.А., Константинова Н.Н., Алешин А.Н. Эффект переключения в композиционных пленках на основе сопряженного полимера-полифлуорена и наночастиц ZnO. ФТТ. 2010, 52(2), 393–396.
- Лущейкин Г.А. Новые полимеросодержащие пьезоэлектрические материалы. *ΦTT*. 2006, **48**(6), 963–964.
- Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем *TlInS*₂. *ЭОМ*. 2013, **49**(4), 1–5.
- Годжаев Э.М., Набиев Н.С., Зейналов Ш.А., Османова С.С. Исследование спектров флуоресценции и диэлектрических свойств композитов ПЭВП+хоб.%TlGaSe₂. ЭОМ. 2013, **49**(3), 14–18.
- Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Гильман А.Б., Озерин А.Н. Электретные свойства нанокомпозиционных материалов на основе полипропилена. *Нанотехника*. 2011, (2), 86–88.
- 8. Хиппель А.Р. *Диэлектрики и волны*. М.: Иностранная литература, 1960. 439 с.
- Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Морсевский А.П. Диэлектрические свойства композитов, модифицированных углеродными наноструктурами, в микроволновом диапазоне. *ЖТФ*. 2010, **80**(26), 83–87.
- Eyubova N.A., Kuliev M.M., Ismayilova R.S., Abdullaev A.P. Derivatographic Studies of Polyetylene Containting a Dispersed Semiconductor. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, 47(3), 253–255.

- 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.
- Кулиев М.М., Исмаилова Р.С. Электрические свойства композитов, наполненных дисперсными оксидами. ЭОМ. 2009, 45(4), 48–51.
- Тупик А.Б., Гармашов С.И. Диэлектрические потери в статистических смесях. ФТТ. 2011, 53(6), 1129–1132.
- 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.

Поступила 12.01.15 После доработки 02.02.15 Summary

The paper presents the results of a study of the temperature and frequency dependences of a dielectric constant and dielectric loss of PVDF+TlInS₂ and $PVDF+TlInS_2+Al$ compositions in the frequency of $10-10^5$ Hz and the temperature range 20-150°C, respectively. We investigated the effect of Al nanoparticles of 50 nm on the dielectric properties of PVDF+xvol.%TlInS2 composite materials. It was revealed that the increase in the percentage of the filler $TUnS_2$ in the matrix leads to an increase of the dielectric constant and of the dielectric loss of these materials. The increase in the dielectric constant and dielectric loss of the PVDF+xvol.% *TlInS*₂+*yvol.*%*Al* composites observed with an increasing content of Al nanoparticles in the composite, resulting in a change in the Maxwell-Wagner volume polarization. It is found that under the influence of Al nanoparticles the nature of the frequency dispersion of the dielectric loss of the studied composites varies considerably.

Keywords: PVDF+*xvol.%TlInS*₂ *and PVDF*+*xvol.% TlInS*₂+*yvol.%Al nanocomposites, Al nanoparticles, dielectric constant and dielectric loss.*