

ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ АТОМНО-СИЛОВЫМ МЕТОДОМ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ДОБАВОК $TlGaSe_2$ **Г.А. Мамедов^{*}, Э.М. Годжаев^{*}, А.М. Магеррамов^{**}, Ш.А. Зейналов^{*}**

^{}Азербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, АЗ1000, Республика Азербайджан, geldar-04@mail.ru*

*^{**}Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, г. Баку, АЗ1143, Республика Азербайджан*

Введение

В настоящее время бурно развивается направление, связанное с модифицированием электроактивных свойств полимеров путем введения разных наполнителей, создания полимерных смесей или же путем воздействия различных ионизирующих излучений [1–6].

Введение наполнителей неорганической природы в полимерную матрицу – универсальный способ модификаций полимеров. В этом аспекте для расширения области применения в полиэтилен высокой (ПЭВП) и низкой плотности (ПЭНП) впервые в качестве наполнителей вводили трехкомпонентные полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^{III}X^{VI}$ (где A^{III} -Tl, B^{III} -In, Ga, X^{VI} -Se,Te) и твердые растворы на их основе [7–9]. Это вызвано тем, что данные фазы имеют своеобразную кристаллическую и зонную структуры, являются перспективными материалами в видимой и инфракрасной областях спектра, обладают рекордной тензочувствительностью и переключающими свойствами с памятью. Уникальные свойства тройных соединений типа

$A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ – это то, что под влиянием электромагнитных и акустических волн, в зависимости от механической деформации, материала контактов, температуры окружающей среды, параметрами фото- и тензоэлементов, переключателей на их основе можно управлять в нужном направлении [10–13]. Композиты с наполнителями соединений вышеуказанного типа могут иметь особые физико-механические (эластичность, податливость, теплостойкость, и т.п.), электрофизические (электропроводность с переключением, диэлектрическими, аддитивными свойствами), электроактивные (тензо-, пирочувствительность), электролюминесцентные и т.п. свойства. Кроме того, изучение таких композиций важно для понимания механизма переноса заряда, диссипации энергий в гетерогенных системах полимер-проводник, полимер-металл для изучения межфазных явлений, а также в процессах модифицирования структуры и свойств самих полимеров при их радиационных и других видах воздействий. По получению и исследованию диэлектрических и электретных свойств этих композитных материалов имеются данные за последние годы [14], где показано, что композиции на основе ПЭ с добавкой $TlGaSe_2$ 5–7 об.% являются качественными электретами со временем жизни 360 дней. Дальнейшее улучшение электретных характеристик требует детального изучения морфологий поверхности и особенностей распределения наполнителей в композитах.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе излагаются результаты исследования рельефа поверхности композитов ПЭВП+х об.% $TlGaSe_2$ ($x = 0; 0,01\ 0,05; 0,10$) методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). С этой целью нами был применен режим АСМ “MD mode” [15]. Главной особенностью этого режима является то, что траектория движения зонда при подводе-отводе существенно отличается от траектории движения зонда при стандартных режимах АСМ. При подводе зонд касается «чистой» поверхности и измеряет координаты топографии поверхности в жестком контакте. При этом траектория перемещения зонда не допускает латерального его перемещения относительно поверхности в контакте. Затем зонд отводится от поверхности на расстояние, при котором отсутствует всякое взаимодействие с образцом, и только после этого производится латеральное перемещение к следующей точке измерения. Это исключает повреждение острия зонда или его застревание во время сканирования и позволяет получать топографию поверхности со сложным рельефом.

В эксперименте нами использовался зонд конической формы из вольфрама (коэффициент упругости кантилевера ~ 15 нм; угол конусности острия зонда $\sim 27^\circ$). Исследуемые образцы ПЭВП+х об.% TiGaSe₂ (x = 0; 0,01; 0,05; 0,10) размером 5x5 мм и толщиной 0,5 мм помещались на железную пластину толщиной около 1 мм.

В результате были получены плоскостные изображения участка поверхности композитов (рис. 1). Исследование проводилось без механической обработки. Гистограммы АСМ-изображения поверхности ПЭВП и композитов приводятся на рис. 2.

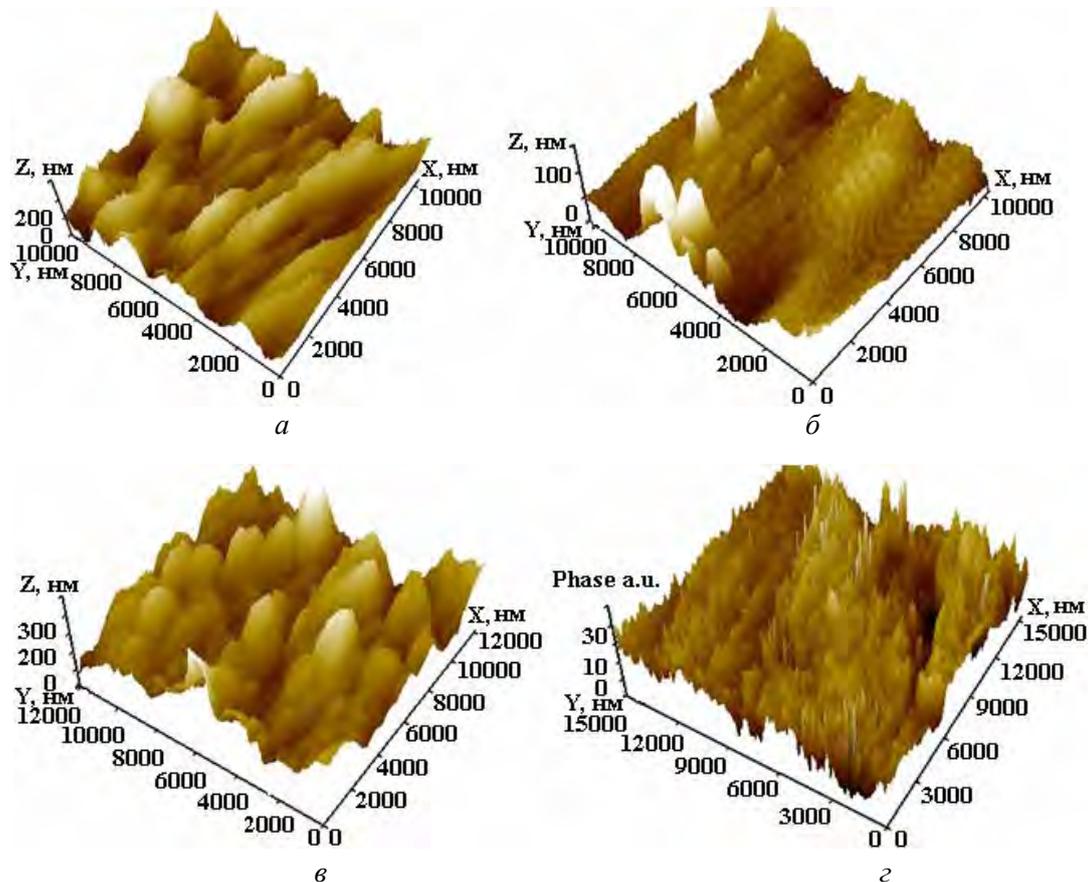
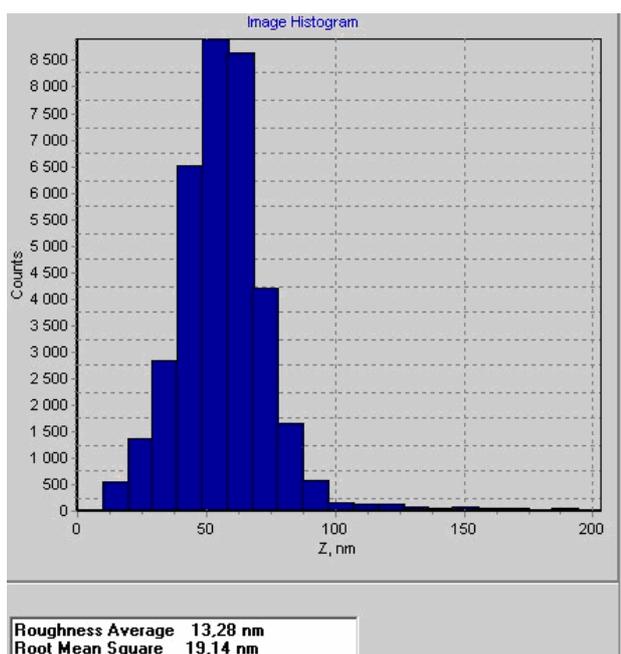
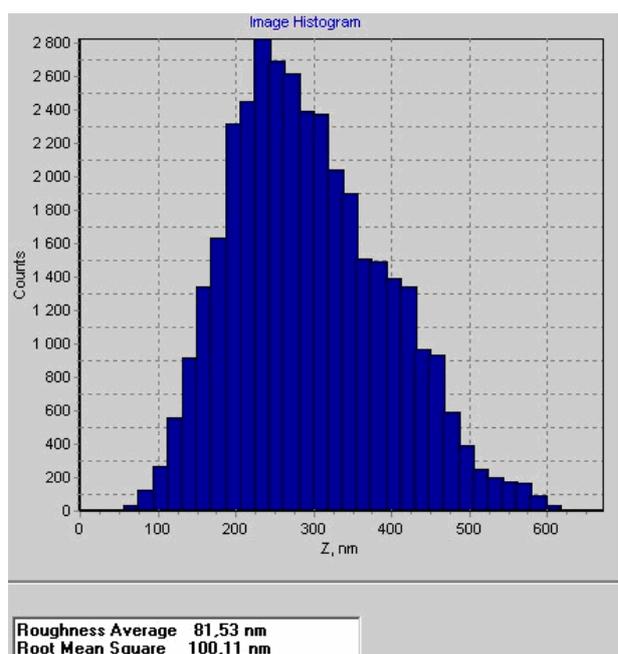


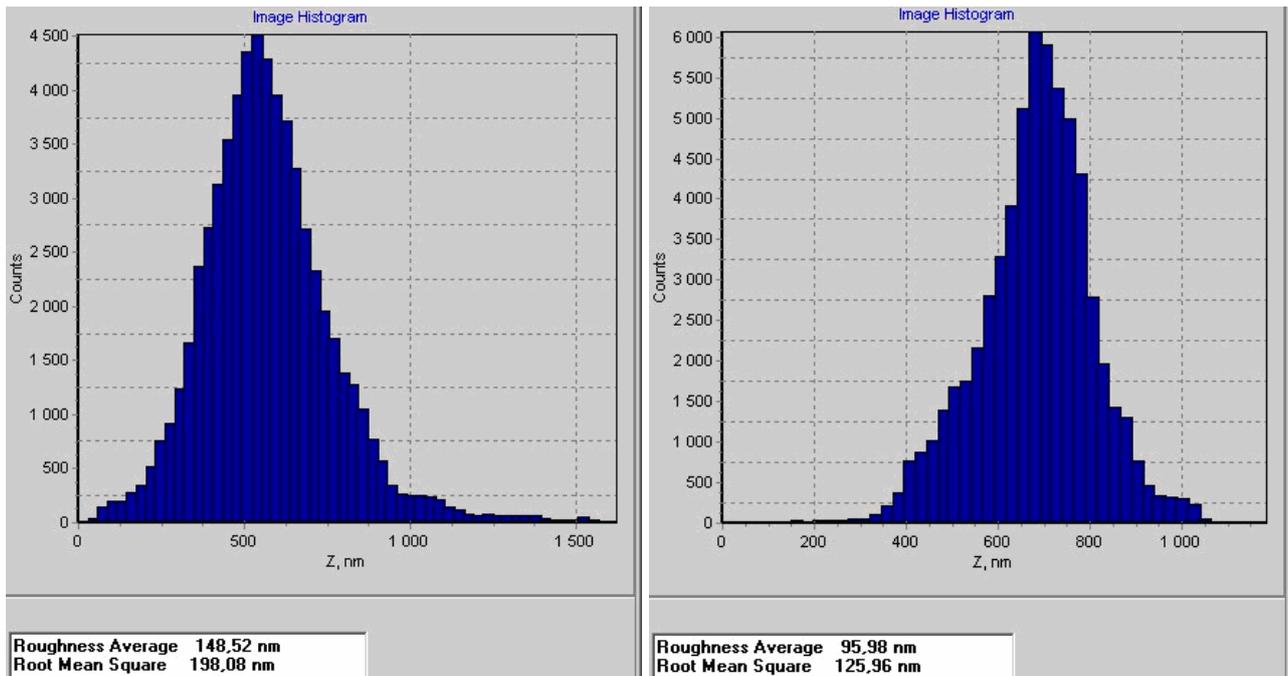
Рис. 1. Объемные АСМ-изображения поверхности композиций ПЭВП+х об.% TiGaSe₂: а – чистый полиэтилен; б – 3 об.% TiGaSe₂; в – 5 об.% TiGaSe₂; г – 10 об.% TiGaSe₂



а



б



а

б

Рис. 2. Гистограммы поверхности композиций ПЭВП+х об.% $TlGaSe_2$: а – чистый полиэтилен; б, в, г – при 1, 5 и 10 об.% наполнителя

Исследование поверхности чистого полиэтилена (рис. 1) методами АСМ указывает на сложный неоднородный характер приграничного слоя материала. Рельеф поверхности свидетельствует о шероховатостях в пределах до 100 нм с резкими перепадами.

Анализ полученных результатов показывает, что добавки $TlGaSe_2$ в количестве 1, 5 и 10 об.% к ПЭВП приводят к значительным изменениям морфологии поверхности композитов и к сглаживанию дефектов поверхности образцов. На объемном изображении (рис. 1) отчетливо наблюдается некоторое сглаживание дефектов поверхности. Хотя неоднородность поверхности увеличивается по сравнению с образцом чистого полиэтилена до 280 нм (гистограмма рис. 2), тем не менее наблюдаемые шероховатости более плавно переходят друг в друга.

Сравнительный анализ полученных изображений указывает на укрупнение возникающих на поверхности композита кластеров, что свидетельствует о повышении механической прочности полученных материалов.

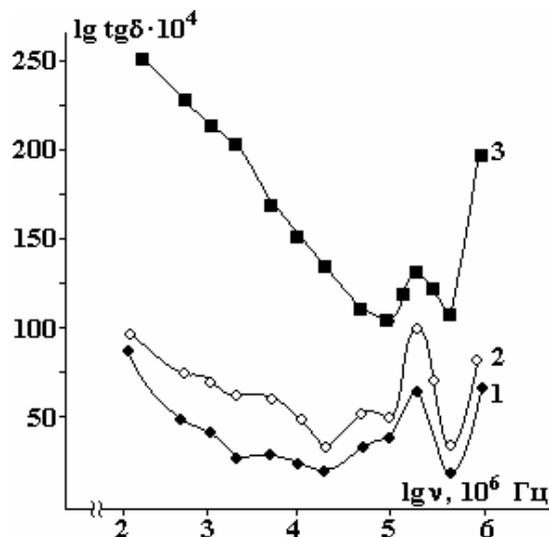


Рис. 3. Зависимость коэффициента диэлектрических потерь композитов ПЭВП+х об.% $TlGaSe_2$ от частоты: 1 – чистый ПЭ; 2 – 3 об.% $TlGaSe_2$; 3 – 7 об.% $TlGaSe_2$

В работе были исследованы частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и потеря проводимости $\text{tg}\delta$ для композиций ПЭВП+ x об.% TlGaSe_2 ($x = 0; 3; 7$). Как следует из рис. 3, для чистого ПЭВП с увеличением частоты от 2000 Гц до 430 кГц $\text{tg}\delta$ уменьшается, а в дальнейшем увеличение частоты до 530 кГц достигает своего максимального значения и начинает уменьшаться до 570 кГц. Также исследована зависимость $\text{tg}\delta(\text{lg}\nu)$ для композитов с добавкой 3 и 7% TlGaSe_2 . Как видно из рис. 3, для композита с добавкой 3% TlGaSe_2 уменьшение $\text{tg}\delta(\text{lg}\nu)$ наблюдается в интервале 2100 Гц – 430 кГц, потом наступает резкий рост, наблюдается максимум при 530 кГц, и с увеличением содержания TlGaSe_2 в составе композита 7% происходит существенное увеличение $\text{tg}\delta$ по величине. При частоте 2000 Гц $\text{tg}\delta$ уменьшается в 2,5 раза. При частоте 530 кГц наблюдается максимум. В целом характер изменения $\text{tg}\delta$ в зависимости от частоты сохраняется для всех исследованных композитов. Для композитов ПЭВП+ TlGaSe_2 также изучена зависимость диэлектрической проницаемости от частоты. Как следует из рис. 4, для чистого ПЭ зависимость $\epsilon(\text{lg}\nu)$ остается практически постоянной. Аналогичная зависимость выявлена и для композита ПЭВП+3% TlGaSe_2 . Для композита ПЭВП+7% TlGaSe_2 максимум на кривой $\epsilon(\text{lg}\nu)$ наблюдается при частоте 175 Гц. В отличие от чистого ПЭВП и композита ПЭВП+3% TlGaSe_2 для композита ПЭВП+7% TlGaSe_2 происходит уменьшение диэлектрической проницаемости.

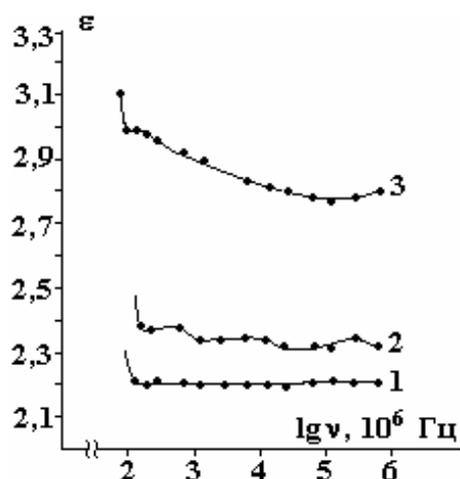


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости композитов ПЭВП+ x об.% TlGaSe_2 от частоты: 1 – чистый ПЭ; 2 – 3 об.% TlGaSe_2 ; 3 – 7 об.% TlGaSe_2

Изменение ϵ с изменением частоты можно объяснить следующим образом. При постоянных внешних условиях изменение частоты в определенном интервале приводит к изменению диэлектрической проницаемости. При низких частотах поляризация синхронно следует за изменением поля, ориентационная поляризация полностью проявляется и ϵ достигает своего максимального значения. Естественно, при очень высоких частотах диполи не успевают ориентироваться, то есть в таких условиях диполи можно рассматривать как неподвижные, и ориентационная поляризация отсутствует, и ϵ уменьшается. Для промежуточной области частот характерны дисперсии ϵ , и на кривой $\epsilon = \varphi(\text{lg}\nu)$ для исследованных композитов наблюдается максимум. Смысл этих сингулярностей очевиден при исследовании модели стрелки действия.

ЛИТЕРАТУРА

- Galikhanov M.F., Ereemeev D.A., Deberdey R.Y. Elektret in Compounds of Polystyrene with Aerosil. *Russian Journal of Appl. Chem.* 2003, **76**(10), 1651–1654.
- Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. Нанокomпозиционные металлополимерные пленки, сенсорные, каталитические и электрофизические свойства. *Вестник Московского университета.* 2001, **42**(5), 325–331.
- Магеррамов А.М. *Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов.* Баку: Элм, 2001. 327 с.
- Ошмяк В.Г., Тимаков С.Г., Шамаев М.Ю. Моделирование вязкого разрушения полимерных смесей и композитов с учетом формирования межфазного слоя. *Высокомолекулярная соединительная Сер. А.* 2003, **45**(10), 1689–1698.

5. Годжаев Э.М., Османова С.С., Аллахьяров Э.А., Нуриев М.А. *Композиционный материал для коронозэлектретов*. Патент № I 2008 0083, Баку, 2008.
6. Закаревский В.А., Пахотин З.А., Фомин В.А. *Способ нанесения заряда на диэлектрик*. А.С. СССР, № 734901 от 25.05.1980.
7. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А., Аллахьяров Э.А. Зарядовое состояние композиции на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем TlInSe_2 . *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(2), 84–88.
8. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Сафарова С.И., Нуриев М.А. Рагимов Р.С. Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем TlInSe_2 . *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(6), 66–71.
9. Magerramov A.M., Nuriev M.A., Veliev I.A. and Safarova S.I. Coronoelectrets Based on Polypropylene Composites Dispersed by a $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$ Semiconductor Filler. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(2), 169–172.
10. А.С. 539215 (СССР). *Способ регулирования чувствительности тензодатчиков*. Абдуллаев Г.Б., Рустамов В.Д., Исмаилов М.З., Баннаев К.М., Бидзинова С.М. Опубликовано в М.И. 1976. № 46.
11. А.С. 607502 (СССР). *Полупроводниковый переключатель*. Абдуллаев Г.Б., Абдуллаев А.Г., Гусейнов Г.Д., Азимов З.А. и Карнаухов А.М. 1978.
12. А.С. 272986 (СССР). *Полупроводниковый фоторезистор*. Абдуллаев Г.Б., Гусейнов Г.Д., Алиев М.Х., Алексеев И.В., Керимов Э.М. и Бурман В.Л. 1970.
13. Годжаев Э.М., Пашаев А.М., Агаева С.Х., Гюльмамедов К.С. *Метод регулирования чувствительности тензопереключателей*. Патент. № I 2008 0195, 28.07.2006.
14. Godzhaev E.M., Magerramov A.M., Zeinalov Sh.A., Osmanova S.S. and Allakhyarov E.A. Coronoelectrets Based on Composites of High Density Polyethylene with a TlGaSe_2 Semiconductor Filler. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(6), 615–619.
15. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. С. 197–201.

Поступила 14.02.11
После доработки 14.07.11

Summary

The technology of reception, research of a relief of a surface by the atom-power microscope method and studying of dielectric properties of PHD+x vol.% TlGaSe_2 (composites and PHD+x vol.% TlGaSe_2 ($x = 0; 0.01; 0.05; 0.10$) are studied in the suggested work.
