

Э.М. Годжаев, А. М. Магеррамов*, С.С. Османова,
М.А. Нуриев*, Э.А. Аллахяров

ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ $TlInSe_2$

*Азербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, AZ1000, г. Баку, Республика Азербайджан
*Институт радиационных проблем,
ул. Ф. Агаева, 9, Az 1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

Введение

Получение полимерных композиций с особыми электрофизическими, электретными, сенсорными, тензочувствительными и т.п. свойствами в значительной степени зависит от природы наполнителя, от формы, размера и характера распределения частиц, а также от степени взаимодействия между компонентами. Характер агрегации частиц наполнителя, условия кристаллизации и ряд других факторов изменяют морфологию полимерной матрицы, и в результате получаемые на их основе композиционные материалы приобретают уникальные свойства, что и приводит к возрастанию возможностей их практического применения. Особый интерес представляют электроактивные (электретные, пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрические, ферроэлектрические, фотовольтаические и т.п.) полимерные композитные материалы типа полимер-металлосодержащие, полимер-металлооксидные, полимер-полимерные, полимер-сегнетокерамические, полимер-наночастицами, полимер-фуллерены C60, C70 и с полимер-полупроводниковыми наполнителями [1–3].

В зависимости от природы полимерной матрицы и типа наполнителя применяются разные способы получения электроактивного состояния, а для изучения особенностей стабилизации зарядов используются разные диэлектрические и электрофизические методы.

Многочисленные экспериментальные данные убедительно показывают, что электроактивные свойства гетерогенной системы полимер-наполнитель в основном определяются зарядовым состоянием фаз и особенностями структуры и межфазового взаимодействия, распределения поляризованности в композите [5, 6]. Управление процессом накопления и релаксации заряда в полимерных композитах под действием коронного разряда на воздухе имеет большой научно-практический интерес для выяснения взаимосвязи параметров поляризации с особенностями структуры и межфазового взаимодействия.

Выбор полиэтилена (ПЭ) высокой плотности в качестве связующего обусловлен хорошей изученностью электрофизических свойств данного материала и тем, что ПЭ в ориентированном состоянии проявляет стабильность электретного эффекта с эффективной поверхностной плотностью заряда равной $10^{-5} - 10^{-4}$ Кл/м². А выбор в качестве наполнителя $TlInSe_2$ связан, с одной стороны, изучением его взаимодействий с полимерами в качестве нуклеирующего агента, а с другой стороны, возможностью создания гибких электроактивных элементов с произвольной конфигурацией. Следует отметить, что $TlInSe_2$ обладает высокой фото- и тензочувствительностью, переключающими свойствами с памятью и т.д. [7–10]. Кроме того, малоизученными являются контактные явления, изменение электрофизических и электроактивных свойств гетерогенных систем полимер-полупроводник, особенности межфазных явлений, наличие эффектов перколяции и образование объемных зарядов при поляризационных процессах в этих системах.

Экспериментальная часть

Из порошков ПЭ и полупроводника $TlInSe_2$ путем механического смешивания компонентов получают гомогенную смесь, из которой в дальнейшем методом горячего прессования получают пленки толщиной 100–150 мкм. Поляризацию образцов в системе игла-плоскость проводи-

ли путем воздействия коронного разряда при напряжении 6 кВ в течение 5 минут. Расстояние между поляризующими электродами (игла-плоскость) составляло $U_k \sim 10$ мм. Электретную разность потенциалов измеряли бесконтактным компенсационным методом [4], поверхностную плотность зарядов σ определяли по формуле

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U_k}{d},$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость композита; d – толщина пленки.

Спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) снимались стандартным способом [5, 11]. Образцы композиций помещались между двумя закороченными через электрометрический усилитель У5-11 электродами в обогреваемую измерительную ячейку [5]. Запись ТСД в диапазоне температур 293-543К проводили при линейном росте температуры образца со скоростью $\approx 2,5$ градуса К/мин.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана зависимость поверхностной плотности заряда σ от содержания наполнителя ϕ для композитов ПЭ + TlInSe₂. Как видно, зависимость имеет экстремальный характер; с увеличением содержания наполнителя ϕ до 3–5 об.% значение σ возрастает, а его дальнейшее увеличение приводит к снижению величины σ .

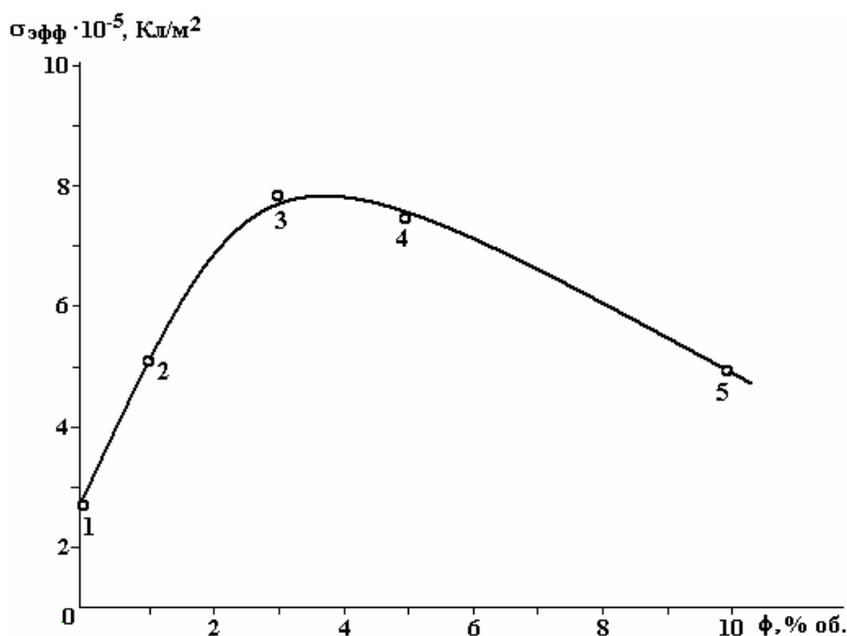


Рис. 1. Зависимость поверхностной плотности заряда короноэлектретов из полимерной композиции ПЭНП+х об.% TlInSe₂ (где х: 1–0; 2–1; 3–3; 4–5; 5–10) от объемного содержания наполнителя

Такая зависимость наблюдалась в ряде работ при изучении влияний разных наполнителей на электретные свойства композиций на основе ПЭ [6, 7] и является общей закономерностью для полимерных композитов [1, 6]. Природа формирования электретного состояния в этих композитах обусловлена, по мнению ряда авторов [1, 5, 6], поляризационными явлениями, а также электрофизическими процессами, происходящими на межфазной границе полимерной матрицы с наполнителем. С увеличением количества наполнителя увеличивается эффективная поверхность межфазной границы, образуются новые центры для стабилизации зарядов, возрастает межслоевая поляризация, которая и приводит к увеличению поверхностной плотности электретных зарядов. При определенных значениях содержания наполнителя его частицы создают агломераты, и интегральная поверхность межфазной границы уменьшается, что и сопровождается уменьшением значения поверхностной плотности заряда.

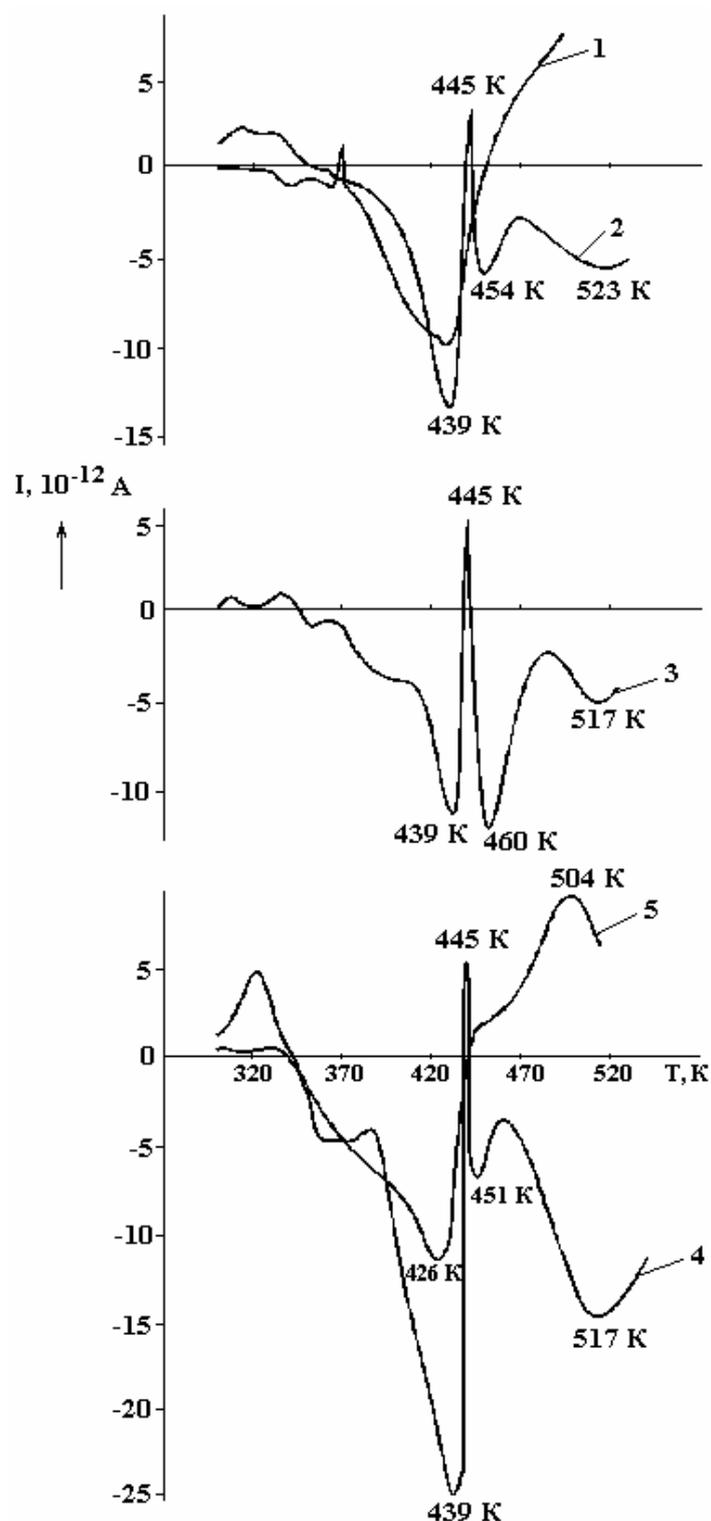


Рис. 2. Спектры термостимулированной деполяризации композиций ПЭНП+ x об.% TlInSe_2 , где x : 1 – 0; 2 – ; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10

На рис. 2 приведены спектры ТСД для ПЭ (кривая 1) и для образцов ПЭ+ TlInSe_2 с различным содержанием наполнителя (кривые 2, 3, 4, 5). Характерным для этих спектров является то, что на кривых ТСД образцов композиций с содержанием наполнителя 1, 3, 5 об.% наблюдается четкий инверсионный узкий пик при температуре 445 К. Кроме того, наблюдается высокотемпературный широкий пик в области температур 500–520 К. Эти же составы имеют три идентичных максимума. Температурное расположение первого максимума соответствует 432–439 К, второго – 450–460 К, третьего – 517–523 К. Образцы композиций, содержащие 10 об.% TlInSe_2 , имеют два максимума с проти-

воположными знаками накопленного заряда (гомозаряд и гетерозаряд). Первый максимум при 426 К соответствует по температуре первому максимуму других композитов и исходного полимера, а второй максимум по температуре ближе к третьему максимуму композитов.

Анализируя спектры ТСД, можно отметить, что введение наполнителя 1–5 об.% в полимер приводит к появлению более глубоких центров захвата носителей. При этом увеличиваются число ловушек инжектированных зарядов при коронировании (увеличение интенсивности и площади соответствующего максимума) и глубина их залегания (температурное положение смещается в высокотемпературную область).

Природу появления инверсионного пика при температуре 445 К на фоне большого основного пика в области 432–455 К можно объяснить следующим образом: при электретировании в процессе действия коронного разряда образуется объемный заряд и в поле объемных зарядов (ОЗ), на границах частиц TlInSe_2 и полимера образуется межфазная поляризация (МП) [12]. Направление этой поляризации противоположно полю объемных зарядов. В этом случае, при деполяризации в спектрах ТСД наблюдаются инверсионные токи, обусловленные МП. Предложенное нами объяснение образования инверсионного пика в некотором смысле согласуется с эффектом Максвелла-Вагнера, согласно которому накопление зарядов на неоднородных материалах (в нашем случае композитах) обусловлено разницей проводимости в аморфных и кристаллических фазах. При электризации такого материала носители будут или собираться вблизи данной межфазной границы, или, наоборот, уходить с нее в зависимости от того, какой из двух токов проводимости больше. Различие в локальных токах проводимости приводят также к диссипации зарядов при снятии токов ТСД, так как в этом случае токи текут уже в противоположном направлении. Следует отметить, что данный максимум в большей степени связан с релаксацией зарядов на поверхностях частиц TlInSe_2 , так как с увеличением содержания наполнителя в композициях величина пика возрастает.

Эффекты инверсии знака тока ТСД наблюдались также для других электроактивных диэлектриков, электретов и полимерных композитов [13]. Однако трактовка этих явлений и по настоящее время остается дискуссионной. В зависимости от температурного положения инверсионного пика, состояния поверхности, природы полимерной матрицы и наполнителя, природы поляризации и других факторов наблюдаемые токи с обратным знаком на кривых ТСД связываются также с переориентацией диполей, существующих в полимере.

По нашему мнению, максимумы при температурах 432–439 К и 450–460 К имеют одинаковую природу, то есть они являются частью одного и того же максимума, связанные с α -релаксацией в ПЭ. Наблюдаемая инверсия в узком интервале температур, по нашему мнению, является результатом уменьшения проводимости TlInSe_2 при реполяризации объемных зарядов в МП в поле ОЗ. Будем полагать, что на температурное положение α -релаксационного процесса может повлиять объемное содержание TlInSe_2 в композите.

Третий высокотемпературный максимум при 517–523 К, возможно, связан с возрастанием собственной проводимости наполнителя, так как величина пика возрастает с увеличением содержания наполнителя в композиции.

Для количественной оценки толщины межфазного слоя в гетерогенных полимерных композициях в ряде случаев пользуются представлением об образовании двойного слоя (такой точки зрения широко придерживаются в примесных полупроводниках, где различие проводимости приводит к образованию двойного слоя).

В полимерных смесях и композитах толщину межфазного слоя можно оценить по формуле

$$d_i^2 = \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_0kT}{n \cdot e^2},$$

где ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости каждой фазы; ε_0 – диэлектрическая постоянная; n – концентрация носителей заряда (для полимерных диэлектриков $n = 10^{21} \text{ м}^{-3}$); e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. Расчеты значений d_i по данной формуле показывают, что она составляет порядка 0,4–1,2 мкм.

Заключение

Таким образом, результаты исследования особенностей токов ТСД электретных пленок на основе образцов композиций ПЭНП+ TlInSe_2 , закристаллизованных в условиях закалки при 273 К, показывают, что на кривых ТСД наблюдаются ряды пиков деполяризации в областях температур, от-

носящихся к высвобождению зарядов из ловушек, связанных как отдельными компонентами (ПЭ и TlInSe_2), так и образовавшейся межфазной поляризацией в поле объемных зарядов. При температуре 445 К на кривых ТСД образцов композиций обнаруживается инверсионный пик с полушириной 3–5 К. В спектрах ТСД на электретных композициях с TlInSe_2 при температурах 515–520 К обнаруживается деполяризационный пик, связанный с новым центром (ловушек) стабилизации электретных зарядов.

Наполнители TlInSe_2 с p -проводимостью и дисперсностью 50–63 мкм в композициях с полиэтиленом играют роль структурообразователя в росте степени кристалличности и в изменении надмолекулярной структуры полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Galikhanov M.F., Ereemeev D.A., Deberdeev R.Y. Elektret in Compounds of Polystyrene with Aerosil. // Russian Journal of Appl. Chem. 2003. V.76. № 10. P. 1651–1654.
2. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потанов В.К. и др. Наноконпозиционные металлополимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства // Вестник Московского университета. 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.
3. Sessler G.M. Gros B. and evolution of modern electret research // Brazilian Journal of Physics. 1999. V. 29. № 2. P. 220–225.
4. Электреты / Под ред. Г. Сеслера. М.: Мир, 1983. 487 с.
5. Луццейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
6. Маггеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2001, 327 с.
7. Гусейнов Г.Д., Абдуллаев Г.Б. Пьезофоторезистивный эффект на монокристаллах TlInSe_2 // ДАН СССР, сер. Физика. 1973. Т. 208. № 5. С. 1052–1054.
8. Годжаев Э.М., Гюльмамедов К.Д. Особенности вольт-амперной характеристики сплавов системы TlInX_2 - TlSmX_2 // Изв. РАН «Неорганические материалы». 2002. Т. 38. № 12. С. 416–421.
9. Годжаев Э.М., Халилов Х.С., Халилова Х.С., Гусейнов М.А., Сулейманова А.М. Пьезоэлектрические свойства кристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Se}_2$ // Инженерно-физический журнал. 2003. Т. 76. № 2. С. 76–79.
10. Годжаев Э.М., Рагимов Р.С., Рустамов В.Д. Оптические переключатели на основе монокристаллов TlInSe_2 / XVIII Международная научно-техническая конференция по фотоэлектрическим приборам ночного видения. Москва, 25–28 мая 2004 г. С. 110–111.
11. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991, 248 с.
12. Ошмяк В.Г., Тимак С.Г., Шамаев М.Ю. Моделирование вязкого разрушения полимерных смесей и композитов с учетом формирования межфазного слоя // Высокомол.соед. Сер.А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1689–1698.
13. Magerramov A.M., Sherman M.Y., O.D. Lesnykh., Kovchagin A.G., Turyshev B.I. The of Polarization and Piezoelektrik Properties of a Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene copolymer. Polymer Science, Ser. A. Vol. 40. № 6. 1998. P. 590–595.

Поступила 02.10.06

Summary

In work with application of a method thermoactivation spectroscopy [11] spectra of currents of thermostimulated depolarization for composite coronelectret PELD+ ϕ vol.% TlInSe_2 are received and investigated them electret properties and a charging condition.