

# Температурно-частотная дисперсия диэлектрических характеристик композитов на основе полиэтилена с включениями $TlInS_2$

М. М. Кулиев, О. А. Самедов, Р. С. Исмаилова

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
ул. Б. Вахабзаде, 9, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика, e-mail: [rafiga55@rambler.ru](mailto:rafiga55@rambler.ru)*

Представлены результаты исследования дисперсионных зависимостей диэлектрических характеристик композитных структур на основе полиэтилена высокой плотности с включениями сегнетоэлектрического полупроводника  $TlInS_2$ . Они получены из гомогенной смеси порошков компонентов методом горячего прессования в широком диапазоне концентрации наполнителя, температур и частот измерительного электрического поля. Показано, что температурно-частотная дисперсия диэлектрических характеристик исследуемых композитных пленок испытывает существенные изменения в области частот  $f = 10^3 - 5 \cdot 10^4$  Гц и температур  $T = 60 - 115^\circ\text{C}$ . Определено, что гистерезисные явления, в основе которых лежит эффект «асимметрии» температурной эволюции электрически активных дефектов, при нагревании и охлаждении в этих гетерогенных макросистемах возникают при температурах  $T < 115^\circ\text{C}$ .

УДК 541.64:539.26:537.529

## ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние развития твердотельной электронной техники, в том числе и диэлектроники, характеризуется повышением плотности интеграции электронных устройств, которые нуждаются в расширении функциональных возможностей создаваемых новых материалов. Успех в этой области определяется особыми свойствами используемых гибридных материалов – композитов, состоящих из органических полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поливинилиденфторид и др.) и введенных в них дисперсных неорганических частиц (сегнетоэлектрики, полупроводники и др.). Они привлекают к себе особое внимание как перспективные материалы для активных элементов многофункциональных электронных устройств [1–8]. К важным преимуществам композитов относятся их более высокая функциональность и электрическая стабильность по сравнению с полимерными аналогами. Функционирование композитных структур в качестве активного элемента связано, в частности, с явлениями зарядообразования. Поэтому при разработке новых активных диэлектрических композитов (АДК) внимание исследователей в основном концентрируется на получении и изучении диэлектрических, электрических, магнитных и других свойств последних, а также на их поведении при различных внешних воздействиях (температуры, частоты приложенного внешнего электрического поля, различного рода излучения и т.д.) [9–15]. Эти исследования могут служить основой при выборе компонентов композиции для получения эле-

ментов с заранее заданными параметрами и оценки возможности их применения в диэлектронике. Однако в настоящее время вопросы, связанные с температурными исследованиями диэлектрических характеристик, электропроводности, поляризационных и релаксационных процессов в таких АДК на переменном токе, остаются наименее изученными. Поэтому требуется продолжение изучения электропроводности и диэлектрических свойств полимерных композиционных материалов на переменном токе в широком температурном и частотном диапазонах. В то же время известно [16], что полимерные композиты представляют собой многокомпонентную гетерогенную систему, характеризующуюся хаотическим пространственным распределением частиц компонентов, и относятся к материалам с Максвелл-Вагнерской поляризацией. В таких композитах при определенных концентрациях наполнителя возникают кластеры, соединяющие противоположные стороны образца, что приводит к перколяционным фазовым переходам, которые сопровождаются диэлектрическим усилением, релаксацией физических констант, ростом эффективных удельной проводимости и магнитоэлектрической проницаемости [17–19]. Все это открывает новые возможности эффективного управления физическими свойствами путем изменения частоты прикладываемого к образцу электрического поля, что делает полимерные композиты перспективными как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, так как при простоте изготовления они обладают достаточной стабильностью свойств. Прогнозирование с приемлемой для практических целей

точностью характеристики композитных материалов для различных типов наполнителей и их объемных долей требует проведения значительного объема предварительных экспериментальных исследований.

Для разработки новых типов АДК представляет интерес исследование сегнетоэлектрического полупроводника  $\text{TlInS}_2$ . Поскольку  $\text{TlInS}_2$  представляет собой гетерогенную систему, АДК на его основе могут быть хорошей моделью для исследования особенностей диэлектрических и электрических свойств композитов с неомогенным наполнителем.

В связи с этим цель настоящей работы – экспериментальное исследование температурно-частотной дисперсии диэлектрических характеристик композитной среды на основе частиц  $\text{TlInS}_2$  в полимерной матрице из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) на переменном токе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали композиты на основе ПЭВП марки 20806-024, средняя молекулярная масса которого равнялась 95000, степень кристалличности – 52%, температура плавления  $130^\circ\text{C}$ , плотность  $958 \text{ кг/м}^3$ . Содержание монокристаллического полупроводника  $\text{TlInS}_2$  в композите варьировалось от 0 до 60% об. Размер частиц измельченного  $\text{TlInS}_2$  составлял до 50 мкм. Композиты были получены из гомогенной смеси порошков компонентов с помощью ручного обогреваемого пресса при температуре  $150^\circ\text{C}$  и давлении 15 МПа. Режим кристаллизации – закалка-быстрое охлаждение образца 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, применяя прессованные электроды из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм. Значение емкости  $C$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  исследуемых сэндвич-структур определяли с помощью иммитанса – спектрометра E7-20. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными электродами, которая, в свою очередь помещалась в нагревательную систему. Измерения емкости и  $\text{tg}\delta$  проводились на свежеприготовленных образцах в открытой атмосфере. Погрешности измерений не превышали 5%. Затем на основании измеренной емкости  $C$  и геометрических размеров образца определяли величину модуля комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  с применением формулы плоского конденсатора:

$$\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 S},$$

где  $C$  – измеренная емкость образца;  $d$  и  $S$  – его толщина и площадь;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная.

В экспериментах частота подаваемого на образец электрического поля изменялась от  $10^2$  до  $10^6$  Гц, а диапазон температур  $T = 20\text{--}150^\circ\text{C}$ . Амплитуда измерительного напряжения  $U = 1 \text{ В}$ . Полученные данные описывали зависимостью модуля комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  от частоты электрического поля и температуры. Температура определялась с помощью стандартной термопары медь-константан.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Температурная дисперсия $\epsilon$ и $\text{tg}\delta$*

На рис. 1а,б приведены температурные зависимости  $\epsilon(\alpha)$  и  $\text{tg}\delta(\beta)$  исследуемых композитов на частоте 1 кГц. Как видно, с увеличением процентного содержания  $\text{TlInS}_2$  в полиэтиленовой матрице до 60% об. наблюдается заметный рост  $\epsilon$ . При 60% об.  $\text{TlInS}_2$   $\epsilon$  достигает значение 18,1, что в 8 раз больше диэлектрической проницаемости чистого ПЭВП. Напомним, что  $\epsilon$  самой матрицы ПЭВП составляет 2,3, а для  $\text{TlInS}_2$  – 38. Такое поведение диэлектрической проницаемости композита с полупроводниковым наполнителем в значительной степени определяется Максвелл-Вагнеровской поляризацией [20], поверхностной энергией диэлектрика и наполнителя, проводимостью системы и ее близостью к порогу перколяции [21]. При малых концентрациях наполнителя в композите  $\epsilon$  растет за счет Максвелл-Вагнеровской поляризации. Однако с ростом концентрации из-за разницы в поверхностной энергии компонентов структура композита становится неустойчивой, и частицы  $\text{TlInS}_2$  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  $\epsilon$ ). Из рисунка также видно, что для композитов с объемным содержанием наполнителя до 40% об. с ростом температуры до  $90\text{--}95^\circ\text{C}$   $\epsilon$  незначительно уменьшается, в районе температуры плавления [22] кристаллитов ( $100\text{--}115^\circ\text{C}$ ) происходит сравнительно резкое уменьшение  $\epsilon$ , а затем до конца температурного интервала практически остается постоянным.  $C$

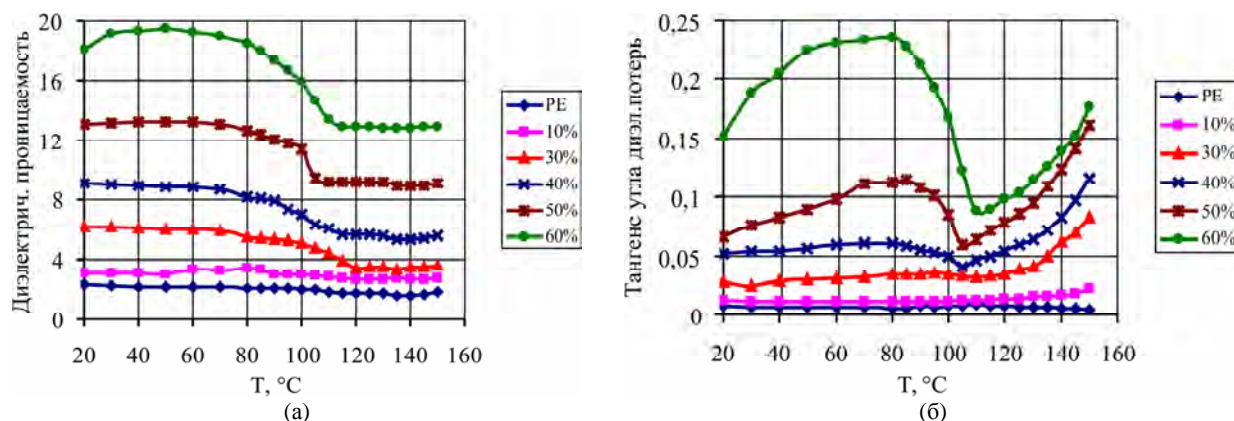


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭВП.

увеличением объемного содержания  $\text{TlInS}_2$  выше 40% об. характер  $\epsilon = f(T)$  меняется, обнаруживаются следующие изменения: 1) по мере нагрева композитов их диэлектрическая проницаемость незначительно увеличивается; 2) в интервале температур плавления кристаллитов ( $\sim 110^\circ\text{C}$ ) матрицы степень уменьшения  $\epsilon$  резко возрастает; 3) температура, при которой начинается уменьшение  $\epsilon$ , смещается в низкотемпературную область на  $10^\circ\text{C}$ .

Перейдем к рассмотрению температурной дисперсии величины  $\text{tg}\delta$ . Видно, что и в этом случае увеличение процентного содержания  $\text{TlInS}_2$  в матрице до 60 приводит к существенному росту  $\text{tg}\delta$ . Величина диэлектрических потерь при начальной температуре  $20^\circ\text{C}$  составила  $0,0079 \pm 0,0009$  для ПЭВП и для композитов с концентрацией частиц наполнителя 60% об. возросла до  $0,1508 \pm 0,0005$ . Большие диэлектрические потери композитов связаны с большей электрической проводимостью по сравнению с чистым ПЭВП. Концентрационные зависимости электропроводности исследуемых композитов на частоте 1 кГц показали, что введение до 60% об.  $\text{TlInS}_2$  в ПЭВП увеличивает электропроводность от  $3,0 \cdot 10^{-9}$  ( $\text{Ом} \cdot \text{м}$ ) $^{-1}$  для чистого ПЭВП до  $1,8 \cdot 10^{-7}$  ( $\text{Ом} \cdot \text{м}$ ) $^{-1}$  – для композитов.

Из рис. 1б видны отличия между температурными зависимостями  $\text{tg}\delta$  в чистом ПЭВП и композитах: по мере повышения температуры диэлектрические потери в ПЭВП в интервале  $90\text{--}115^\circ\text{C}$  незначительно растут, а затем до конца температурного интервала незначительно уменьшаются. А в случае композитов характер зависимости  $\text{tg}\delta = f(T)$  меняется. С ростом температуры  $\text{tg}\delta$  композитов растет, при температуре размягчения  $T_p$  матрицы достигает своего максимального значения, затем, уменьшаясь в районе температуры плавления кристаллитов, проходит через минимум. С дальнейшим ростом температуры  $\text{tg}\delta$  до конца температурного ин-

тервала вновь растет. Следует отметить, что с увеличением концентрации  $\text{TlInS}_2$  в матрице степень роста  $\text{tg}\delta$  при низких и высоких температурах (как и степень уменьшения в интервале  $90\text{--}110^\circ\text{C}$ ) увеличивается, а температура, при которой наблюдается уменьшение  $\text{tg}\delta$ , сдвигается в сторону низких температур на  $10\text{--}15^\circ\text{C}$ . Такой ход диэлектрических потерь в композитах ПЭВП+ $\text{TlInS}_2$  полностью коррелирует с температурной зависимостью их электропроводности в переменном электрическом поле, что подтверждает предположение авторов [15] о том, что в некоторых областях температур характер электропроводности и связанных с этим зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь, времени диэлектрической релаксации и энергии активации поляризационных процессов может быть одинаковым. Там же отмечается, что такое поведение диэлектрических характеристик полимерных композитных материалов указывает на тепловую природу некоторого «пускового» механизма его молекулярной подвижности и связанных с этим особенностей в диэлектрических свойствах материалов.

#### Частотная дисперсия $\epsilon$ и $\text{tg}\delta$

На рис. 2а,б приведены дисперсионные кривые  $\epsilon(f)$  и  $\text{tg}\delta(f)$  полимерных композиционных материалов на основе ПЭВП и сегнетоэлектрического полупроводника  $\text{TlInS}_2$ , измеренные при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Из приведенных результатов видно, что диэлектрическая проницаемость образцов монотонно уменьшается с увеличением частоты измерительного поля до  $f < 5 \cdot 10^4$  Гц, а зависимость  $\text{tg}\delta(f)$  обнаруживает наличие максимума при  $1 \cdot 10^4$  Гц.

Такое поведение функции  $\epsilon(f)$  свидетельствует о релаксационном характере дисперсии диэлектрической проницаемости, которая для композитов с объемным содержанием наполнителя до 40% об. имеет почти одинаковую глубину и

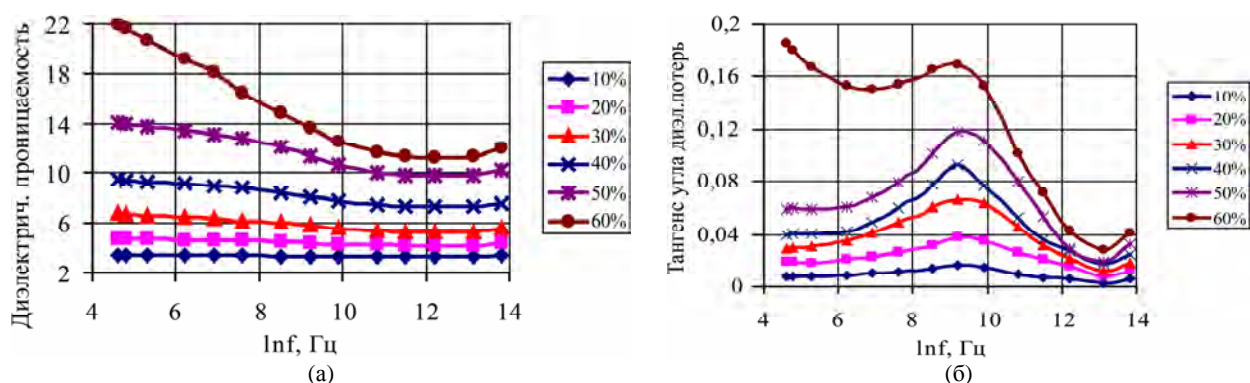


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭВП.

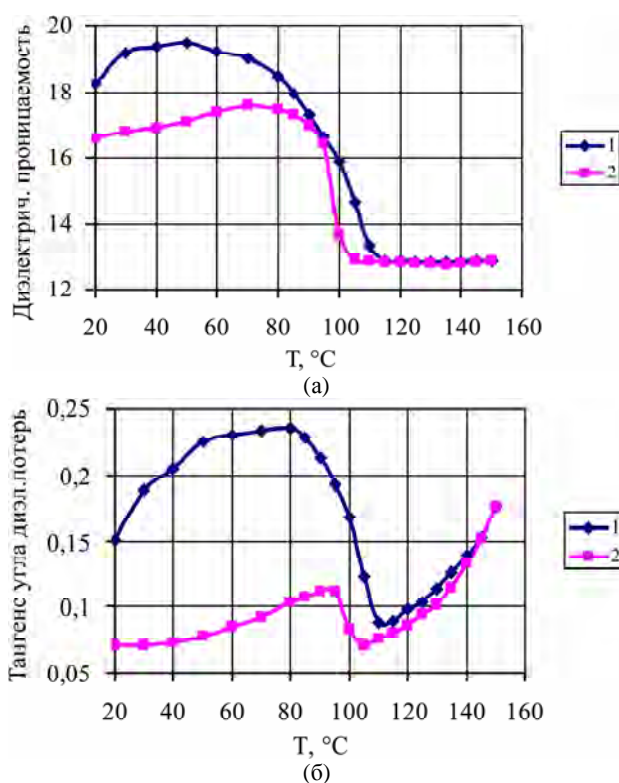
носит сумбатный характер. Характерное для исследуемых композитов первоначальное уменьшение (глубина дисперсии)  $\epsilon$  при увеличении частоты для образцов с объемными содержаниями 50 и 60% об.  $\text{TlInS}_2$  наибольшее и в диапазоне частот  $10^2$ – $10^4$  Гц отвечает экспоненциальному закону. Диэлектрический отклик при низких частотах может быть обусловлен кинетикой отдельных элементов структуры композитного материала, которые с повышением частоты начинают принимать участие в релаксационном процессе. В диапазоне частот  $5 \cdot 10^4$  –  $5 \cdot 10^5$  Гц  $\epsilon$  всех композитов практически остается постоянной, а при  $f > 7,5 \cdot 10^5$  Гц наблюдается тенденция к возрастанию  $\epsilon$ .

Как уже отмечалось во введении, в композитных структурах ПЭВП– $\text{TlInS}_2$  могут образоваться участки, содержащие изолированные скопления полупроводниковых частиц, – проводящие кластеры, хаотически распределенные в матрице ПЭВП. Увеличение объемного содержания наполнителя приводит к росту числа частиц  $\text{TlInS}_2$ , приходящихся на поперечное сечение композита, а это эквивалентно доле  $\text{TlInS}_2$  в общей толщине образца. Замкнутые друг с другом кластеры по толщине образца можно рассматривать как активное сопротивление, включенное между электродами. Поскольку  $\text{TlInS}_2$  обладает высокой по сравнению с ПЭВП проводимостью, можно считать, что сопротивление композита в основном будет определяться контактами между частицами  $\text{TlInS}_2$ . На границах кластеров (кластеры окружены тонкими прослойками ПЭВП, имеющего малую  $\epsilon$ ) в переменном электрическом поле происходят накопление и перераспределение свободных электрических зарядов (объемная поляризация Максвелла–Вагнера), которые искажают исходное внутреннее электрическое поле. Известно [23], что на низких частотах внутренние электрические поля распределяются соответственно проводимостям, а на высоких частотах – соответственно диэлектрическим проницаемостям. Следовательно, уменьшение  $\epsilon$

при увеличении частоты измерительного поля можно объяснить возникновением сравнительно сильного внутреннего поля в полупроводниковых кластерах.

Анализ приведенных на рис. 2б дисперсионных кривых  $\text{tg} \delta$  показывает, что для композитов с объемным содержанием  $\text{TlInS}_2$  до 50% об. в диапазоне частот  $10^2$ – $10^4$  Гц измерительного поля наблюдается положительный диэлектрический эффект (ПДЭ), а именно возрастание значения  $\text{tg} \delta$  образцов. При этом максимальный ПДЭ соответствует частоте  $f = 1 \cdot 10^4$  Гц. С увеличением частоты сказывается инерционность формирования пространственного заряда в структуре композита, приводящая к снижению диэлектрического отклика. На низких частотах поверхностный заряд успевает следовать за полем, и диэлектрические потери оказываются малы. В области высоких частот поляризация не успевает устанавливаться за полупериод поля, и диэлектрические потери уменьшаются. Наблюдаемый в средней частотной области измерительного диапазона ( $f_{\text{max}} = 1 \cdot 10^4$  Гц) максимум определяется, по-видимому, релаксационными потерями, характерными для большинства диэлектриков. В качестве релаксаторов здесь могут выступать структурные элементы композитного материала с различной степенью подвижности, а также ряд низкомолекулярных примесей, например полярные группы  $\text{CO}$ , которые появляются при изготовлении и обработке этого материала в результате частичного окисления полиэтилена. Рост диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$  с увеличением частоты измерительного поля обусловлен поляризационными процессами. Действительно, оценки времени диэлектрической релаксации Максвелла ( $\tau_m = \epsilon \epsilon_0 \rho$ , где  $\rho$  – удельное сопротивление образца в Ом·м) в исследуемых композитах показали, что время внешнего воздействия на образцы переменным сигналом с частотой  $\omega = 2\pi/T$ , где  $T$  – период колебаний, при низких частотах больше, а при высоких – меньше  $\tau_m$ . В нашем случае при  $f = 1 \cdot 10^4$  Гц время внешнего воздействия сос-





**Рис. 3.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭВП+60% об. TIInS<sub>2</sub> (1 – нагрев; 2 – охлаждение).

тавило около 100  $\mu\text{s}$ , а самое малое время релаксации Максвелла – около 200  $\mu\text{s}$ , то есть выполняется условие  $T < \tau_m$ . Уменьшение значений  $\text{tg}\delta$  с ростом частоты в случае композитов ПЭВП+60% об. TIInS<sub>2</sub> свидетельствует о том, что при частотах измерения  $f \leq 1 \cdot 10^3$  Гц основным видом диэлектрических потерь в этих композитах являются потери на электропроводность. Следует отметить, что с увеличением объемного содержания TIInS<sub>2</sub> в матрице глубина дисперсии  $\Delta\text{tg}\delta$  растет. Как следует из данных, приведенных на рис. 2б, значение частоты, при котором начинают проявляться высокочастотные релаксационные потери для всех композитов, практически одинаково ( $f > 5 \cdot 10^5$  Гц).

*Дисперсия  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  в условиях нагрева – охлаждения*

Рис. 3а,б иллюстрируют типичные температурные зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  для композита ПЭВП+60% об. TIInS<sub>2</sub> в процессе нагрев-охлаждение, которые обнаруживают температурный гистерезис в области фазового перехода (95–110<sup>0</sup>С) полиэтиленовой матрицы. Выбор указанного композита для иллюстрации эффекта гистерезиса обусловлен большим динамическим диапазоном («размах» гистерезиса – разница величин электрофизических параметров в прямой (нагревание) и обратной (охлаждение) ветвях и особенно – на начальных и конечных значениях

температур) изменения  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  по сравнению с композитами с меньшей концентрацией наполнителя, то есть для всех исследованных композитов с объемным содержанием меньше, чем 60% об., разница между прямыми и обратными значениями  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  при комнатной температуре была невелика или вовсе отсутствовала. Следовательно, на рис. 3 изображен экспериментально полученный максимальный «размах». Поведение графиков при прямом ходе до 150<sup>0</sup>С и процессы, происходящие при этом, уже рассмотрены (рис. 1). Из рис. 3 видно, что температурные зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  образцов в процессе охлаждения из высокотемпературной фазы до температуры 115<sup>0</sup>С практически полностью совпадают с кривыми нагрева, то есть эффект гистерезиса проявляется при  $T < 115^0\text{C}$ , и значение  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  для одних и тех же температур меньше при охлаждении, чем при нагревании образца. Начиная с 105<sup>0</sup>С, значения  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  начинают расти, достигают максимума при соответствующих температурах ( $\epsilon$  – при 70<sup>0</sup>С, а  $\text{tg}\delta$  – при 95<sup>0</sup>С), а затем медленно уменьшаются. В результате цикла нагрев-охлаждение диэлектрические характеристики образцов принимают новые значения, сохраняющиеся некоторое время (по меньшей мере – в течение пяти дней). Такое поведение композита согласно [15] связано с термостимулированным процессом перераспределения заряда на границе частица–матрица, его накоплением на более глубоких ловушках и, как следствие, возникновени-

ем неравновесных состояний среды. В таком состоянии образцы композита после охлаждения до комнатных температур могут находиться длительное время. По мнению авторов [24], эта особенность композитов обуславливает гистерезисные явления, в основе которых лежит эффект «асимметрии» температурной эволюции электрически активных дефектов. Даже при небольших скоростях охлаждения макросистема не успевает достигать квазиравновесия (начальное состояние дефектов): исходные концентрации комплексов дефектов сразу не восстанавливаются, и возвращение образца в равновесное состояние требует длительной выдержки при комнатной температуре. Образование электрически активных дефектов в таких композитах при остывании может быть обусловлено и деформацией полимерной матрицы, возникновением механических напряжений на границе раздела полупроводник–полимер из-за различия в значениях коэффициента термического расширения и теплопроводности, а также электропроводности компонентов композита.

Относительное изменение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь с изменением температуры составило примерно 8 и 54% соответственно в ходе цикла нагрев–охлаждение.

Таким образом, результаты настоящей работы позволяют сделать вывод о том, что высоконаполненные композитные пленки системы ПЭВП+TlInS<sub>2</sub> весьма чувствительны к температурным и частотным изменениям и могут представлять интерес для практического применения, например в датчиках температуры, и т.д.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Young R.H., Fitzgerald J.J. Effect of Polar Additives on Dielectric Properties and Charge Transport in a Molecularly Doped Polymer: A Test of Dielectric Polarization Models. *J. Chem. Phys.* 1995, **102**(15), 6290–6300.
2. Shik A., Ruda H. and Sargent E.H. Photoelectric Phenomena in Polymer-based Composites. *J. Appl. Phys.* 2000, **88**(6), 3448–3453.
3. Гашимов А.М., Гасанлы Ш.М., Мехтизаде Р.Н., Азизова Ш.М., Байрамов Х.Б. Нелинейный резистор на основе композиции полимер–керамика. *ЖТФ.* 2007, **77**(8), 127–130.
4. Александрова Е.Л., Лебедев Э.А., Константинова Н.Н., Алешин А.Н. Эффекты переключения в композитных пленках на основе сопряженного полимера – полифлуорена и наночастиц ZnO. *ФТТ.* 2010, **52**(2), 393–396.
5. Bordovsky G.A., Gorokhovitsky I.Yu., Temnov D.E. Electret Properties of Polyethylene Films with Nanodimension Inclusions of SiO<sub>2</sub>. *Proceedings of Third international Conference on Advances in Processing. Testing and Application of Dielectric Materials (APTADM).* Wroclaw, Poland, 2007, 194–197.
6. Ouyang J., Chu C.W., Tseng R.J., Prakash A., Yang Y. Electrical Bistable Polymer Films and their Applications in Memory Devices. *Handbook of Conducting Polymers.* Eds T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. 3d ed. CRC Press 2007, 2(8), 8–1–16–21.
7. Лушейкин Г.А. Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы. *ФТТ.* 2006, **48**(6), 963–964.
8. Магеррамов А.М., Годжаев Э.М., Османова С.С., Нуриев М.А., Аллахаров Э.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем TlInS<sub>2</sub>. *Электронная обработка материалов.* 2007, (2), 84–88.
9. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., Мс. Queen D.H. Особенности электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем. *ВМС.* А. 2004, **46**(6), 1061–1070.
10. Калинин Ю.Е., Ремизов А.Н., Ситников А.В. Электрические свойства аморфных нанокompозитов (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>. *ФТТ.* 2004, **46**(11), 2076–2082.
11. Ушаков Н.М., Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю., Губин С.П., Запис К.В., Кочубей В.И., Ульзутуев А.Н. Новые композиционные наноматериалы с управляемыми свойствами для радиотехники и электроники. *Радиотехника.* 2005, **10**, 105–109.
12. Александрова У.Л., Лебедев Э.А., Константинова Н.Н., Алешин А.Н. Эффекты переключения в композитных пленках на основе сопряженного полимера – полифлуорена и наночастиц ZnO. *ФТТ.* 2010, **52**(2), 393–396.
13. Лебедев Э.А., Александрова У.Л., Алешин А.Н. Неустойчивость тока с S-образной вольт-амперной характеристикой в тонких пленках композитов на основе полимеров и неорганических частиц. *ФТТ.* 2009, **51**(1), 195–197.
14. Алешин А.Н., Александрова У.Л. Эффекты переключения и памяти, обусловленные прыжковым механизмом переноса носителей заряда в композитных пленках на основе проводящих полимеров и неорганических наночастиц. *ФТТ.* 2008, **50**(10), 1895–1900.
15. 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.
16. Torquato S. *Random Heterogeneous Materials. Microstructure and Macroscopic Properties.* Springer – Verlag, N.Y.-Berlin- Heidelberg. 2002. 702.
17. Турик А.Б., Гармашов С.И. Диэлектрические потери в статистических смесях. *ФТТ.* 2011, **53**(6), 1129–1132.
18. Турик А.В., Чернобабов А.И., Родинин М.Ю., Толокольников Е.А. Магнитоэлектричество в дву-

- мерных статистических смесях. *ФТТ*. 2009, **51**(7), 1395–1398.
19. Турик А.В., Чернобабов А.И., Родинин М.Ю. Гетерогенные мультиферроики: магнитоэлектричество и пьезоэффект. *ФТТ*. 2009, **51**(8), 1580–1584.
  20. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИЛ, 1960.351 с.
  21. 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.
  22. Euyubova N.A., Kuliyeu M.M., Ismayilova R.S. and Abdullayev A.P. Derivatographic Studies of Polyethylene Containing a Dispersed Semiconductor. *Surface Engineering and Electrochemistry*. 2011, **47**(3), 253–255.
  23. Турик А.Б., Родинин М.Ю. Диэлектрические потери в материалах с ограниченной областью распределения времени релаксации. *Письма в ЖТФ*. 2010, **36**(1), 37–43.
  24. Соцков В.А., Борисов В.А. Эволюция аттрактора макросистемы в зависимости от концентрации проводящей фазы и температуры. *ЖТФ*. 2007, **77**(11), 103–108.

*Поступила 13.02.12*

### Summary

The study presents the results of dispersion dependences of dielectric characteristics of composite structures based on polyethylene of high density with inclusions of ferroelectric semiconductor  $\text{TiInS}_2$ , which have been manufactured from a homogeneous mixture of powder components by hotpressing in a wide range of filler concentration, temperatures and frequencies of the measuring electric field. It is shown that, the temperature-frequency dispersion of dielectric characteristics of the composite films under study undergoes substantial changes in the ranges of frequencies of  $f = 10^3\text{--}5 \cdot 10^4$  and temperatures of  $T = 60\text{--}115^\circ\text{C}$ . It is determined that, the hysteresis phenomena appear at temperatures of  $T < 115^\circ\text{C}$ , whose main mechanism is the effect of “asymmetry” of temperature evolution of electrically active defects upon heating and cooling in these heterogeneous macrosystems.