

Исследование микрорельефа поверхности и диэлектрических свойств композиций $ПП+TlIn_{0,98}Ce_{0,02}Se_2$

Э. М. Годжаев^а, С. С. Сафарова^а, Д. М. Кафарова^б,
К. Д. Гюльмамедов^а, Х. Р. Ахмедова^а

^аАзербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, АЗ-1000, Азербайджанская Республика, e-mail: geldar-04@mail.ru

^бАзербайджанский архитектурно-строительный университет,
ул. Айна Султанова, 5, г. Баку, АЗ-1073, Азербайджанская Республика

Изложены результаты исследования микрорельефа поверхности и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композиционных материалов $ПП+TlIn_{0,98}Ce_{0,02}Se_2$.

Ключевые слова: $ПП+TlIn_{0,98}Ce_{0,02}Se_2$, зондовая микроскопия, кластеры, диэлектрические потери.

УДК 621.315.592.541.65

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследования в области создания материалов со специальными и практически важными электрофизическими свойствами на основе полимерных структур представляют огромный интерес [1]. Следует отметить, что в зависимости от природы, размера, формы, характера распределения наполнителя полимерная композиция может быть электропроводящей, антистатической или же диэлектрической. По этим причинам выводы различных авторов отличаются относительно природы проявления тех или иных электроактивных свойств композитов при наполнении полиолефинов разными пьезонаполнителями [2].

Для получения новых композиционных материалов пользуются наполнителями органической и неорганической природы. В относительно новых работах наполнителем служат тройные полупроводниковые соединения типа $TlSe$. Проведенные исследования показали, что композиции $ПЭВП+TlInSe_2$ и $ПП+TlInSe_2$ являются высококачественными электретными материалами с временами жизни, в 5–13 раз превышающими чистые полимеры [3–4].

В последующих работах был исследован микрорельеф поверхности композиций $TlIn_{0,98}Ce_{0,02}Se_2$ методами атомно-силового микроскопа.

В то же время, сканирующая зондовая микроскопия – один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств твёрдого тела с высоким пространственным разрешением. За последние 10 лет эта экзотическая методика, доступная лишь ограниченному числу исследовательских групп, превратилась в широ-

ко распространённый и успешно применяемый инструмент для исследования свойств поверхности. Сегодня практически ни одна работа в области физики поверхности и тонкоплёночных технологий не обходится без методов сканирующей зондовой микроскопии. Развитие сканирующей зондовой микроскопии послужило также основой для развития новых методов нанотехнологий – технологий создания структур с нанометровыми масштабами. Зондовая микроскопия – это бурно развивающаяся область техники и прикладных научных исследований.

С учетом этого, в работах [5] был исследован микрорельеф поверхности композиций $ПЭВП+TlInSe_2$ и $ПП+TlInSe_2$ методами атомно-силового микроскопа.

В настоящей работе излагаются результаты исследования микрорельефа поверхности с помощью атомно-силового микроскопа и диэлектрических свойств полимерных композиций с добавкой $TlIn_{0,98}Ce_{0,02}Se_2$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и её локальных свойств проводится с помощью специального метода приготовленных зондов – в виде игл. Размеры рабочей части таких зондов – порядка 10 нм. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1–10 нм. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью.

Процесс сканирования поверхности в сканирующем зондовом микроскопе имеет сходство с

движением электронного луча по экрану в электронно-лучевой трубке телевизора. Зонд движется вдоль линии сначала в прямом, а потом в обратном направлении, затем переходит на следующую строку. Движение зонда осуществляется с помощью сканера небольшими шагами под действием пилообразных напряжений, формируемых цифроаналоговыми преобразователями. Регистрация информации о рельефе поверхности производится, как правило, на прямом проходе при двух условиях: зонд в процессе сканирования должен коснуться всех точек поверхности, и каждый раз – только одной ее точки. Если же зонд при сканировании не может достигнуть некоторых участков поверхности (например, если образец имеет нависающие участки рельефа), то лишь частично рельеф восстанавливается. Причём чем большего числа точек касался зонд, тем достовернее можно реконструировать поверхность.

Для получения полимерного композита в соответствии со стехиометрией порошок полимера (полипропилен) перемешивают с порошком полупроводникового материала. Затем из смеси прессуют пленки толщиной 100 мкм при температуре плавления полимерной матрицы и давлении 10–15 МПа между алюминиевой фольгой. Изготовленные образцы с фольгой быстро охлаждают в воде и фольгу удаляют. После этого указанные пленки поляризуют в коронном разряде в системе электродов игла-плоскость напряжением 6 кВ в течение $3 \cdot 10^2$ с. Расстояние между иглой и плоскостью выбирают $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ м.

Добавкой полупроводникового материала $\text{TlIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ в соотношении 3–5 об. % служит полимерная композиция в соотношении 95–97 об.%. Образцы получены горячим прессованием из смеси порошков и наполнителя $\text{TlIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ с дисперсностью до 50 мкм. Смешивание порошков полимера и наполнителя осуществлялось на лабораторной мельнице при комнатной температуре, а затем горячим прессованием при 10^7 Па.

Электретно-термический анализ проведен стандартным способом [6]: композиты помещались между двумя закороченными через электротетрический вольтметр В7–42 электродами в обогреваемую измерительную ячейку [7]. Запись спектров тока термостимулированной деполяризации в диапазоне 293–523 К производили при линейном росте температуры образца со скоростью 5 К/мин.

Толщина образца и диаметр верхнего электрода (для определения площади) измеряются автоматически, при помощи штангенциркуля. Для этого образец помещается между двумя плоскими электродами круглой формы. Емкость и

тангенс угла диэлектрических потерь измеряется одновременно.

Диэлектрическая проницаемость материала вычисляется по измеренным значениям емкости, толщины образца и площади электродов.

Диэлектрическая проницаемость ε рассчитывается по формуле

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

где C – измеряемая электроемкость образца, Ф; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; d – диаметр образца, м; S – площадь образца, м^2 .

Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ измеряется непосредственно. Таким образом, для каждого из выбранных диэлектриков должны быть измерены емкость и тангенс угла диэлектрических потерь, соответствующие частотам 1 кГц.

Образец устанавливается между двумя электродами в измерительную ячейку. Затем он нагревается в ячейке (нагреватель вмонтирован в крышку) с постоянной скоростью 2 К/мин. Температура образца регистрируется с помощью термодпары и измерителя температуры, а диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери – при помощи измерительного моста LCR E7-8. Нагревания с постоянной скоростью добиваются с помощью трехЛАТР-онной системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования микрорельефа поверхности композиций АСМ приведены на рис. 1–4. На рис. 1 показаны плоскостные изображения участка поверхности композиций ПП + x об.% $\text{TlIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$, где $x = 3; 5; 10$. Исследование проводилось без предварительных обработок. Согласно полученным данным, изменение количества добавки существенно изменяет морфологию поверхности композитов и сглаживает дефекты исследуемых образцов. На объемном изображении (рис. 2) отчетливо видно, что с увеличением добавки от 3 до 5% происходит сглаживание поверхности композита, а с увеличением до 10 об.% шероховатость поверхности увеличивается, то есть ее неоднородность растет. Отметим, что композит ПП + 5 об.% $\text{TlIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ является высококачественным электретным материалом с временем жизни, в 13 раз превышающим чистый ПП [8].

На рис. 3 приводится гистограмма поверхности композиций, а на рис. 4 – спектр Фурье. Результаты исследования состояния поверхности композиций указывают на сложный неоднородный характер приграничного слоя материала.

Рельеф поверхности свидетельствует о шероховатостях в пределах 30 нм с резкими перепадами. Расплывчатый спектр Фурье указывает на

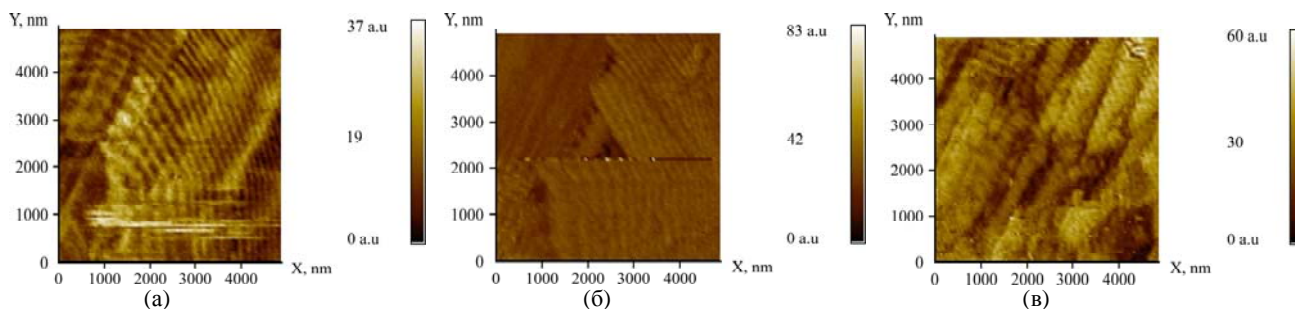


Рис. 1. Двухмерное АСМ-изображение поверхности монокристалла:

3 об. % $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (а); 5 об. % $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (б); 10 об. % $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (в).

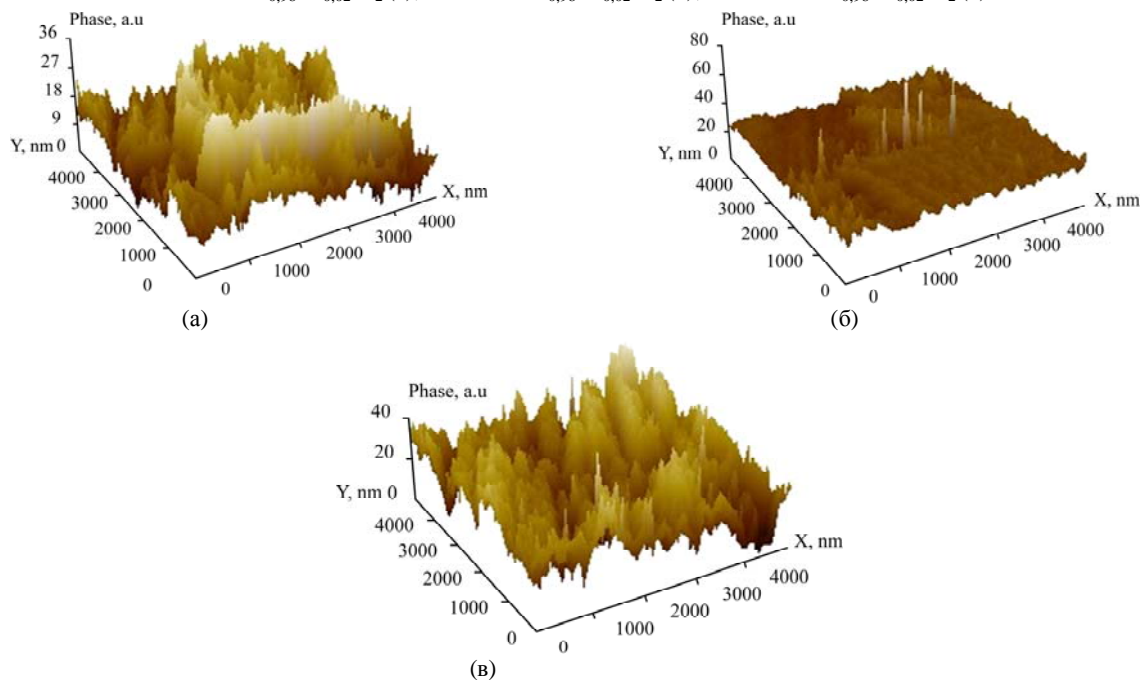


Рис. 2. Объемное АСМ-изображение поверхности:

3 об. % $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (а); 5 об. % $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (б); 10 об. % $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (в).

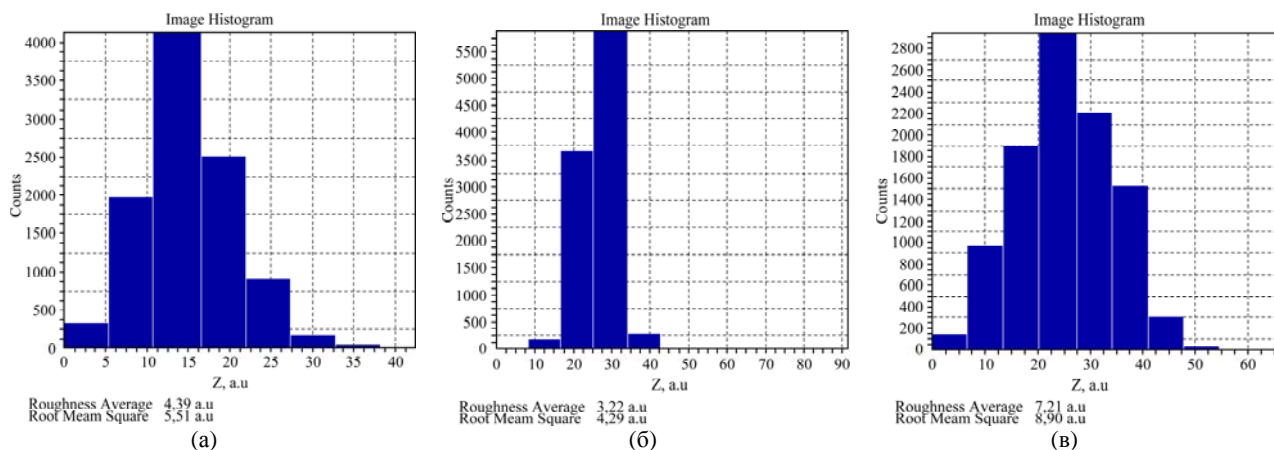


Рис. 3. Гистограмма поверхности: 3 об. % $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (а); 5 об. % $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (б); 10 об. % $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (в).

наличие в приграничных кластерах различных химических элементов. Исследование спектра Фурье позволяет сделать вывод о том, что в приграничном слое исследованных композитов образуются кластеры, состоящие из атомов схожих размеров.

Исследование диэлектрических свойств композиций ПП + x об. % $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$, где $x = 0; 3; 5$ и 10, проводилось в температурном ин-

тервале 300–420К.

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ композитов ПП+ $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ приводятся на рис. 5. Как следует из рис. 5а, с увеличением содержания $\text{TIIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ в композиции на основе ПП в зависимости $\epsilon(T)$ наблюдается незначительный рост ϵ в интервале 300–380К в связи с размягчением полимера, а с дальнейшим увели-

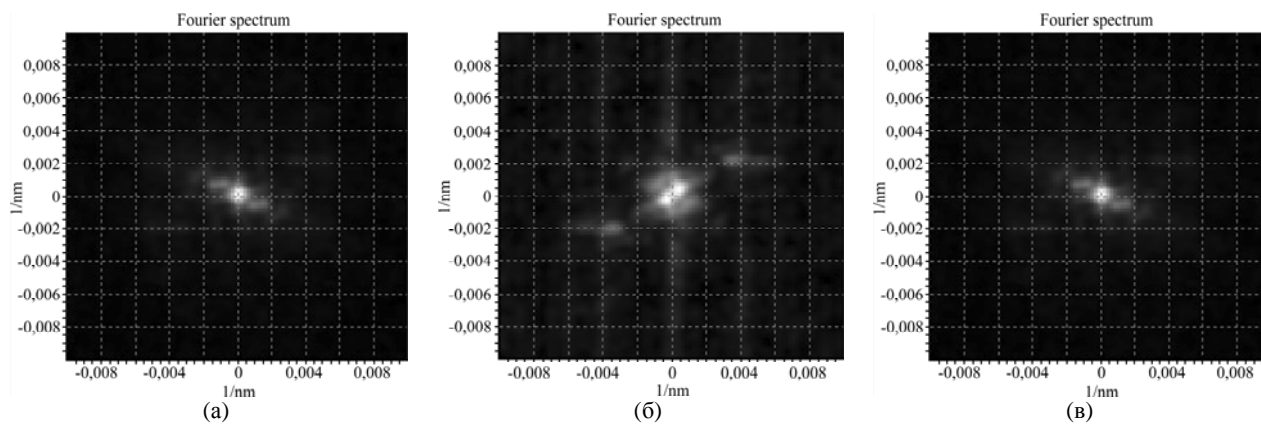


Рис. 4. Спектр Фурье поверхности:

3 об. % $\text{TiIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (а); 5 об. % $\text{TiIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (б); 10 об. % $\text{TiIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ (в).

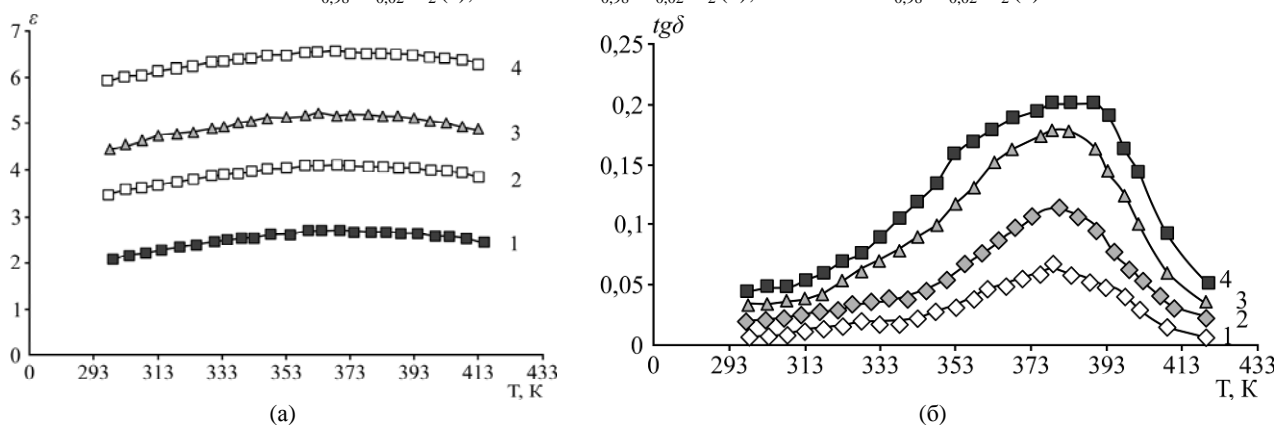


Рис. 5. Температурные зависимости (а) диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь (б) композиций ПП + $\text{TiIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ при содержании наполнителя, %: 1 – ПП 100; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10.

чением температуры имеет место слабое уменьшение диэлектрической проницаемости. С ростом содержания наполнителя диэлектрическая проницаемость увеличивается во всем исследованном температурном интервале.

На рис. 5б представлены результаты исследования зависимости $\text{tg}\delta = f(T)$ композиций ПП + $\text{TiIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ в интервале 300–420К. Как следует из рисунка, изменение температуры от комнатной до 380К приводит к увеличению диэлектрической потери, которая в свою очередь достигает своего максимального значения и уменьшается, что характерно для всех композиционных материалов и чистого полипропилена.

Подобный ход кривых, бесспорно, связан с изменением времени релаксации τ с температурой. При низких температурах, когда τ велика и значительно превосходит период изменения поля, диполи макромолекулы практически не успевают ориентироваться, что эквивалентно «упругому» отклику. Когда в результате повышения температуры время релаксации падает до значения, близкого к периоду изменения поля, $\text{tg}\delta$ начинает быстро расти. При выполнении условия $\omega = 1/\tau$ на кривой $\text{tg}\delta = f(T)$ появляется максимум. При дальнейшем снижении времени релаксации вследствие повышения температуры диэлектрические потери падают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовался микрорельеф поверхности композиционных материалов ПП + x об.% $\text{TiIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$, где $x = 3; 5; 10$, методами атомно-силового микроскопа. Выявлено, что в приграничном слое композитов образуются кластеры, состоящие из атомов схожих размеров.

Изучались температурные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композитов ПП + $\text{TiIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Se}_2$ в интервале температур 300–420К. Оказалось, что вследствие повышения температуры до 370К диэлектрические потери уменьшаются в связи с понижением времени релаксации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Магеррамов А.М., Лобанов А.М., Багиров М.А., Гилимянов Ф.Г. Влияние влаги на диэлектрические свойства при сверхвысоких частотах высоконаполненных композитов на основе полипропилена. *Пластические массы*. 1993, (5), 19–21.
2. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. Наноконпозиционные металлополимерные пленки, сенсоры, каталитические и электрофизические свойства. *Вестник Московского университета*. 2001, 42(5) 325–331.
3. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Велиев И.А., Сафарова С.И. Коронозлектреты на основе композитов полипропилена, диспергированных полупро-

- водниковым наполнителем $Tl_xCe_{1-x}Se_2$. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(2), 84–88.
4. 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.
 5. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: *Техносфера*, 2004. С. 197–201.
 6. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Сафарова С.И., Нуриев М.А., Рагимов Р.С. Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(6), 66–71.
 7. Сажин Б.И. *Электрические свойства полимеров*. 1986. 224 с.
 8. Патент № I 2010 0049. *Композиционный материал для электрета*. Годжаев Э.М., Сафарова С.И., Нуриев М.А., Рагимов Р.С. Баку, 07.06.2010.

Поступила 23.02.12

После доработки 06.03.12

Summary

The paper deals with the results of the investigation of surface microrelief and temperature dependences of dielectric permeability and dielectric loss of composite materials $PP+TlIn_{0,98}Ce_{0,02}Se_2$.

Keywords: $PP+TlIn_{0,98}Ce_{0,02}Se_2$, probe microscopy, clusters, dielectric losses.