

05

Исследования температурных зависимостей диэлектрических свойств металлополимерных композитных материалов на основе наночастиц оксида цинка, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления

© А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков

Саратовский филиал института радиотехники и электроники РАН
E-mail: u_nm@soire.renet.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2008 г.

Проведены измерения температурных зависимостей комплексной диэлектрической функции полимерных композитов на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц оксида цинка. Обнаружены особенности возникновения метастабильных состояний в ходе последовательных циклов нагрев—охлаждение и предложены механизмы, их объясняющие.

PACS: 82.35.Np

Свойства нанокompозитных материалов, известные на сегодняшний день, позволяют использовать их в качестве самых разнообразных сенсоров и основы для создания элементов функциональной электроники [1,2]. В основном, внимание исследователей концентрируется на изучении оптических, химических и магнитных свойств получаемых материалов [2]. В этой связи исследование диэлектрических свойств подобных материалов представляется актуальным. В работе [3] приведены результаты экспериментального исследования электропроводности и диэлектрических свойств композитов на основе наночастиц железа в матрице полиэтилена высокого давления (ПЭВД) при комнатной температуре. Актуальным является исследование температурных зависимостей поведения комплексной диэлектрической функции, связанное с положением уровня Ферми в нанокompозитном материале. При

этом наночастицы рассматриваются как примесь, введенная в матрицу ПЭВД.

Целью данной работы является экспериментальное исследование температурных зависимостей комплексной диэлектрической функции нанокомпозита на основе наночастиц оксида цинка в матрице ПЭВД.

Синтез наночастиц оксида цинка производился по методу термического разложения ацетатов цинка в растворе–расплаве матрицы полиэтилена высокого давления. Исследование структуры образовавшихся наночастиц оксидов цинка методом рентгенофазового анализа показало, наночастицы оксида цинка в матрице полиэтилена имеют гексагональную плотноупакованную решетку.

В состав изучавшихся образцов входили нанокомпозиты на основе наночастиц ZnO с концентрацией от 5 до 20 mass.%, стабилизированных в матрице ПЭВД. Статистика распределения наночастиц в матрице по снимкам просвечивающей электронной микроскопии показала, что средний размер наночастиц оксида цинка в исследуемых материалах не превышал 5 nm, дисперсия нормального распределения не превышала 35%. Методика проведения измерений диэлектрической функции нанокомпозита была аналогична описанной в работе [4].

Согласно литературным данным, полиэтилен является неполярным материалом, и его диэлектрическая проницаемость (ДП) может быть адекватно описана с помощью уравнения Клаузиуса-Мосотти [5]. Тем не менее, в случае рассматриваемых в настоящей работе наноматериалов наблюдается значительный температурный гистерезис диэлектрических свойств. Вид зависимости ДП от температуры на стадии охлаждения может интерпретироваться как проявление свойств полярного материала [6] (рис. 1). В случае нагрева изменение ДП многократно превосходит изменение ДП на стадии охлаждения (по меньшей мере, на порядок, см. рис. 2), а зависимость не может быть аппроксимирована зависимостями для сегнетоэлектриков. Рост ДП при нагреве материала может быть объяснен захватом молекулами матрицы носителей, преодолевших потенциальный барьер на границе наночастица–матрица [7]. Захват носителей заряда в этом случае будет обеспечивать возникновение метастабильных состояний ДП, существующих в течение времени нахождения молекул матрицы в возбужденном состоянии.

В случае охлаждения данная зависимость в диапазоне температур до 80°C аппроксимируется температурной зависимостью ДП для случая

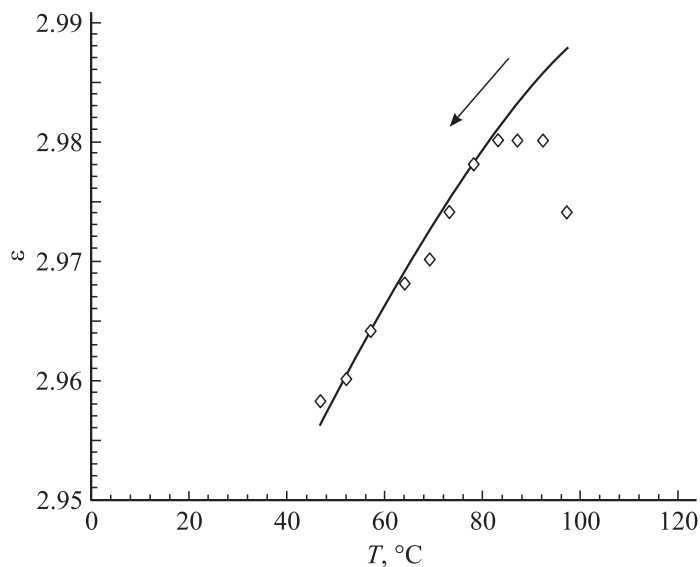


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости нанокompозита ПЭВД-ZnO, полученная при охлаждении материала. Точками отмечены экспериментальные данные, сплошная линия — теоретические значения. Стрелка показывает направление изменения температуры.

релаксорного сегнетоэлектрика [6]:

$$\varepsilon'(T) = \varepsilon'_{\max} \left[1 + \frac{2\delta^2}{(T - T_m)^\gamma} \right]^{-1},$$

где δ — постоянная, γ — числовой параметр, характеризующий степень релаксации, T_m — температура Кюри. Данное поведение зависимости, на наш взгляд, объясняется возникновением полярных элементов в ПЭВД, инициируемым нагревом материала. Различие экспериментальной и теоретической кривых в высокотемпературной области связано, по-видимому, с фазовым переходом 2-го рода в материале матрицы.

По результатам измерений температурной зависимости ДП нанокompозитов на основе оксидов переходных металлов можно говорить о наличии двух температурных областей, в которых она ведет себя

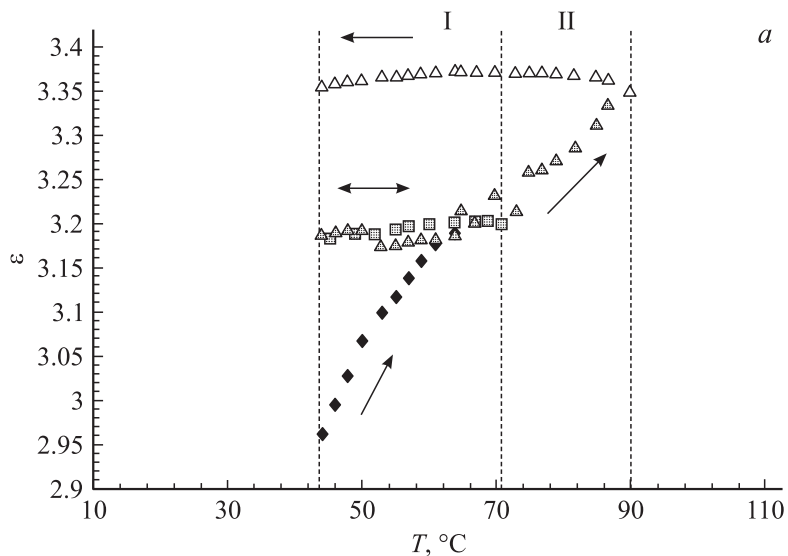


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости нанокompозита ПЭВД-ZnO для случая различных интервалов изменения температуры. Стрелками показано направление процессов нагрева и охлаждения.

по-разному в случае проведения последовательных циклов нагрева и охлаждения. Данный факт отражен на рис. 2, на котором приведены температурные зависимости ДП в ходе двух последовательных циклов нагрев–охлаждение для нанокompозита ПЭВД-ZnO в различных температурных интервалах. При изменении температуры в интервале 20–70°C (область I на рис. 2, *a*, верхняя граница данного интервала колеблется в зависимости от материала и концентрации наночастиц, находясь, тем не менее, в диапазоне 60–70°C) зависимость в ходе последующего цикла повторяет свой ход (рис. 2, *a*). В то же время дальнейший нагрев в ходе первого цикла и выход из описанного выше температурного интервала (выход в область II на рис. 2, *a*) ведет к стабилизации величины ДП, которая на значительное время (измеряемое сутками) теряет чувствительность к изменению температуры (см. рис. 2, *b*).

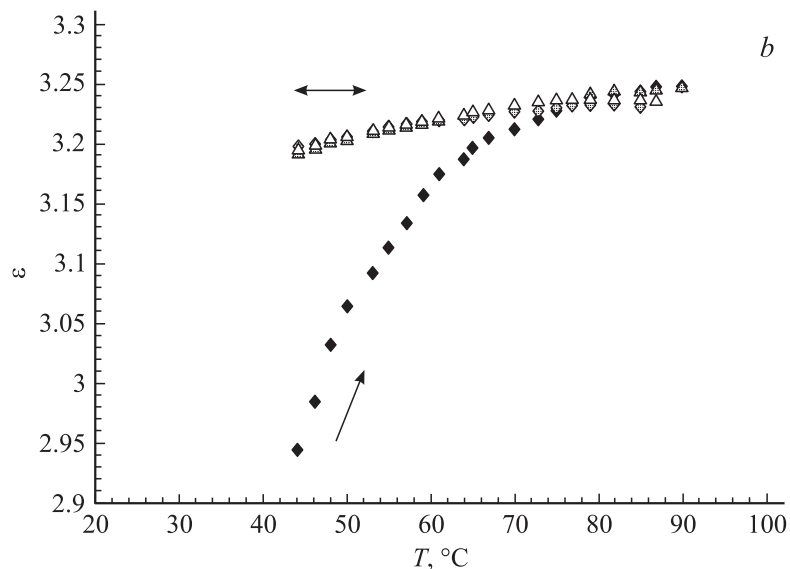


Рис. 2 (продолжение).

Данные результаты можно объяснить следующим образом. Захват носителей молекулой полимера ведет к повышению поляризуемости захватившего носитель мономера и увеличению полярных свойств матрицы в целом. Захваченный носитель остается локализованным в определенной области, жестко связанной с сегментом полимерной цепи и может перемещаться в пространстве в силу тепловой деформации самой цепочки. Вплоть до границ первого температурного интервала тепловые деформации структуры ПЭВД являются обратимыми [8]. Это приводит к последовательному прохождению стадий тепловой деформации полимерной цепочки, наблюдаемому в виде повторения значений ДП в ходе процессов охлаждения и нагрева до выхода за границу первого температурного цикла. Выход за границу обратимой тепловой деформации ведет к появлению нового состояния равновесия системы. При этом заполнение ловушек не позволяет повторить процесс с захватом новых носителей вплоть до появления освободившихся состояний. Из-за этого в ходе последующих процессов нагрев—охлаждение в повторяющемся температурном интервале нет наблюдаемого роста ДП.

Авторы выражают благодарность И.Д. Кособудскому, К.В. Запису и В.Я. Подвигалкину за помощь в создании образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-08-01011) и Министерства образования и науки РНП 2.1.1.8014.

Список литературы

- [1] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. // Природа. 2006. № 1. С. 11–19.
- [2] Романовский Б.В., Макина Е.В. // СОЖ. 2004. Т. 8. № 2. С. 50–55.
- [3] Ушаков Н.М., Запис К.В., Кособудский И.Д. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 22. С. 29–32.
- [4] Ушаков Н.М., Кособудский И.Д., Ульзутуев А.Н. и др. // Радиотехника. 2005. № 10. С. 105–109.
- [5] Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. и др. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. 224 с.
- [6] Солнышкин А.В., Wegener M., Gerhard-Multhaupt R. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 3. С. 542–545.
- [7] Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 8. С. 40–45.
- [8] Гольдфейн М.Д., Карнаухова Л.И. Основы физики синтетических и природных макромолекул. Изд-во Саратовского университета, 1998. 116 с.