

05

Температурный фазовый переход в нанокompозитах на основе матрицы полиэтилена высокого давления

© А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН
E-mail: u_nm@soire.renet.ru

Поступило в Редакцию 15 июня 2010 г.

Проведены измерения температурных зависимостей комплексной диэлектрической функции полимерных композитов на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц оксидов меди и цинка. Показано существование в объеме материала фазового перехода при температурах около 60°C, обнаружены особенности поведения данных зависимостей, возникающие при облучении потоком электронов, и предложены механизмы, их объясняющие.

Исследования металлополимерных нанокompозитных материалов показали ряд аномалий температурных зависимостей диэлектрических свойств, присущих данным материалам [1,2]. Существующие на сегодняшний день качественные физические модели, объясняющие закономерности поведения диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры [3], предполагают генерацию носителей заряда в объеме наночастиц как источник возникновения полярных элементов в объеме полимерной матрицы.

Данная работа посвящена исследованию температурных коэффициентов емкости (ТКЕ) и диэлектрической проницаемости (ТКДП) образцов нанокompозитов на основе диэлектрической матрицы из по-

лиэтилена высокого давления (ПЭВД). В работе также рассмотрено изменение вида зависимости диэлектрической проницаемости образцов нанокомпозитов в результате облучения потоком электронов.

В состав изучавшихся образцов входили нанокомпозиты на основе наночастиц ZnO и Cu/Cu₂O с концентрацией от 5 до 25 mass.%, стабилизированных в матрице ПЭВД.

Стабилизация наночастиц проводилась по методике, описанной в работе [1]; также следует указать на то, что остатки прекурсоров, не разложившиеся в процессе термораспада, удалялись из получаемого материала на стадии очистки и в данном случае не оказывали влияния на получаемые результаты.

Статистика распределения наночастиц в матрице по снимкам просвечивающей электронной микроскопии показала, что средний размер наночастиц в исследуемых материалах не превышал 10 nm, дисперсия нормального распределения не превышала 35%. Методика проведения измерений диэлектрической функции нанокомпозита была аналогична описанной в работе [2].

Полученные результаты можно объяснить в предположении, что материал полимерной матрицы легирован примесью, роль которой выполняют наночастицы. Стабилизация неорганических наночастиц в полимерной матрице, имеющих различные размеры и соответственно вносящих различные искажения в энергетический спектр матрицы, приводит к тому, что получаемый материал имеет неупорядоченную энергетическую структуру и может проявлять свойства, встречающиеся в неупорядоченных полупроводниках [4]. При этом следует учитывать, что существующая технология получения образцов не исключает появления в материале сторонних примесей, вызывающих отклонения от результатов, даваемых рассматриваемой моделью.

Известные на сегодняшний день результаты исследований [5] показывают, что охлаждение материала не приводит к возвращению величин электрической емкости и электропроводности к значению в начале температурного цикла. Предполагается, что часть возникших в результате тепловой генерации носителей остается существовать на мелких уровнях ловушек, поддерживая большее, чем изначально, значение электропроводности материала. При этом часть носителей может быть перзахвачена глубокими ловушками в материале. Анализ полученных температурных зависимостей величин ТКЕ и ТКДП показал присутствие на стадии нагрева (а в случае ряда образцов — и процесса

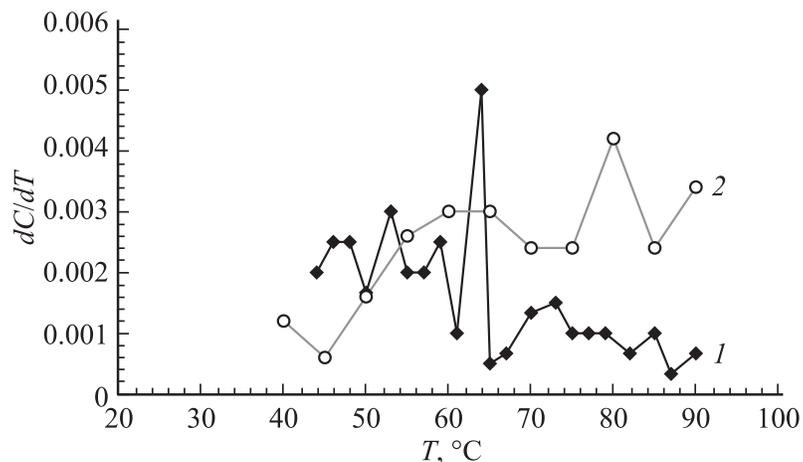


Рис. 1. Зависимости величины температурного коэффициента емкости от температуры для образца ПЭВД — 15 mass.% ZnO (1) и образца чистого ПЭВД (2).

охлаждения) двух температурных областей, характеризующихся их различными средними значениями. Как видно из приведенной зависимости для материала ПЭВД — 15 mass.% ZnO (рис. 1, кривая 1), данные области разделены точкой, в которой температурный коэффициент испытывает резкий рост. В том случае если найти средние значения величин температурных коэффициентов обратной диэлектрической проницаемости (или емкости), используя соотношение dC/dT в каждом из интервалов, и получить их отношение, то его величина будет равна 2 (изменяясь в пределах ± 0.2). Подобный переход наблюдался как в случае зависимостей, полученных для материалов ПЭВД — Cu/Cu₂O, так и ПЭВД — ZnO, при этом он не наблюдался для материала чистой матрицы (рис. 1, кривая 2).

Полученные результаты также показывают, что при температурах порядка 60–70°C материал претерпевает структурный переход, отражающийся, с одной стороны, в изменении температурных коэффициентов емкости и диэлектрической проницаемости и, с другой стороны, в границе обратимого изменения диэлектрической проницаемости в ходе неоднократного циклического изменения температуры [3]. Полученные результаты показывают, что материал матрицы не обладает выра-

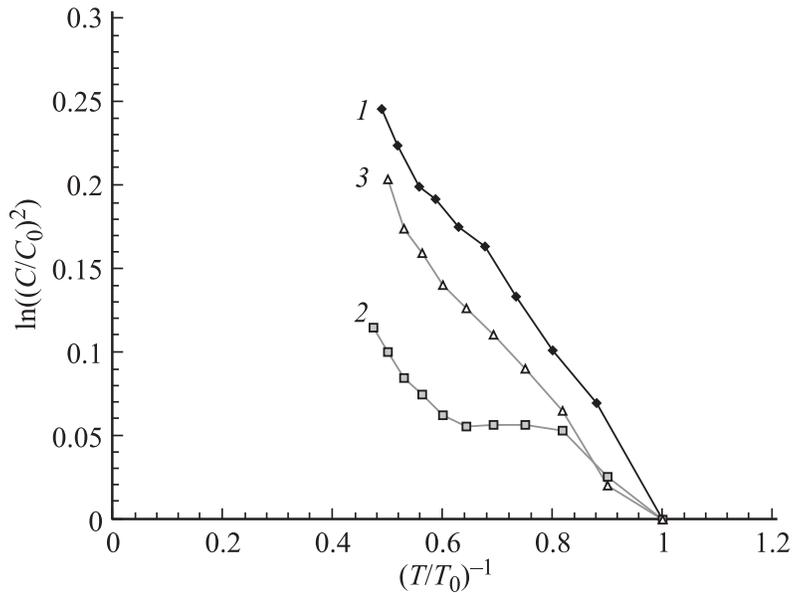


Рис. 2. Логарифмические зависимости относительной величины емкости (нормированные к значению при 35°C) образцов ПЭВД — 15 mass.% ZnO от обратной температуры (нормированной к 35°C) до и после облучения электронами: 1 — до облучения; 2 — сразу после облучения; 3 — спустя 2 суток.

женными электрическими свойствами, что находит подтверждение в литературе [6], а начинает проявлять их лишь после стабилизации наночастиц. Кроме того, на основании сказанного можно предположить существование в объеме нанокompозита сегнетоэлектрического фазового перехода при рассматриваемых температурах.

В ходе отдельного эксперимента было обнаружено, что облучение материала нанокompозита (пленки толщиной $130\ \mu\text{m}$ [2]) потоком электронов (с энергией $10\ \text{keV}$ в течение $10\text{--}15\ \text{min}$) ведет к изменению температурных зависимостей диэлектрических свойств и наблюдению ряда новых эффектов. Как видно из рис. 2, облучение электронным пучком ведет к появлению своеобразной „полки“ на зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Это состояние прослеживается для различных исследованных материалов

(ПЭВД — ZnO, ПЭВД — Cu/Cu₂O с концентрацией наночастиц от 5 до 30 mass. %). Данное состояние достаточно быстро (в течение времени, измеряемого сутками) релаксирует, что отражается зависимостями на рис. 2. По нашему мнению, данный эффект связан с захватом падающих электронов пучка ловушками в объеме матрицы. Подобное заполнение ловушек исключает захват носителей в области истощения примеси (например, 2 на рис. 2) и образует горизонтальный участок на температурной зависимости емкости (диэлектрической проницаемости) между областями вымораживания примеси (связь между зависимостями величин диэлектрической проницаемости и проводимости нанокompозитов на основе полиэтиленовой матрицы рассмотрена в работе [5]). Постоянство концентрации полярных элементов (диполей, возникших в результате захвата носителей заряда) в композитном материале при изменении температуры приводит к отсутствию изменений диэлектрической проницаемости материала. Уменьшение изменения емкости материала при его нагреве после обработки электронным пучком (кривая 2 на рис. 2), по всей видимости, вызвано частичным заполнением общего числа ловушек в объеме материала (уровней, соответствующих по своей энергии всему диапазону изменения температуры) электронами пучка. Оставшееся в результате подобной обработки меньшее количество свободных ловушек не позволяет достичь изменения емкости, наблюдаемого до обработки (кривая 1 на рис. 2). В то же время постепенное освобождение ловушек ведет к восстановлению вида зависимости к исходному: исчезновению „полки“ на температурной зависимости емкости (кривая 3 на рис. 2) и увеличению ее изменения при нагреве.

Авторы выражают благодарность Д.М. Любимову за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-08-01011) и Минобрнауки РФ № 2.1.1.575.

Список литературы

- [1] Ушаков Н.М., Кособудский И.Д., Ульзутуев А.Н. и др. // Радиотехника. 2005. № 10. С. 105–109.
- [2] Ушаков Н.М., Ульзутуев А.Н., Кособудский И.Д. // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 12. С. 65–69.

- [3] *Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 19. С. 73–78.
- [4] *Названов В.Ф.* Физика неупорядоченных полупроводников. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2004. 49 с.
- [5] *Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю.* и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 10. С. 80–86.
- [6] *Тугов И.И., Костыркина Г.И.* Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1989. 432 с.