

05

Экспериментальное исследование влияния температуры на диэлектрическую проницаемость нанокompозитных материалов с наночастицами железа в матрице полиэтилена высокого давления

© Б.Д. Зайцев, А.М. Шихабудинов, И.Е. Кузнецова

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники РАН
E-mail: zai-boris@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2009 г.

Экспериментально исследовано влияние температуры на диэлектрическую проницаемость нанокompозитных образцов, содержащих различную концентрацию наночастиц железа, внедренных в объем полиэтилена высокого давления. Обнаружено, что с ростом температуры от 0 до 40°C диэлектрическая проницаемость исследуемого нанокompозитного материала уменьшается для всех концентраций наночастиц. В целом, полученные результаты могут быть полезны для разработки термостабильных акустических волноводов.

PACS: 68.60.Wm

В настоящее время нанокompозитные материалы на основе матрицы полиэтилена высокого давления с наночастицами металлов и их соединений привлекают большое внимание исследователей [1]. Разработана и постоянно совершенствуется технология получения и формования вышеуказанных материалов [2,3], исследуются их механические [4] и электрофизические свойства [5–8]. Анализ проведенных исследований показал перспективность использования подобных нанокompозитных материалов в акустике при создании различных волноведущих структур [4]. Это связано с их низким акустическим импедансом и малым значением диэлектрической проницаемости.

Как известно, при создании акустоэлектронных устройств важным параметром является температурный коэффициент задержки, харак-

теризующий термостабильность характеристик этих устройств. В работе [9] показан путь уменьшения этого коэффициента в структуре, состоящей из пьезоэлектрической пластины, находящейся в контакте с жидкостью. В этом случае диэлектрическая проницаемость жидкости должна уменьшаться с ростом температуры по вполне определенному закону. Очевидно, что создание и использование структур, содержащих жидкость, сопровождается различными технологическими трудностями. В связи с этим весьма актуальным является поиск твердых материалов, которые в контакте с пьезоэлектрической пластиной могут существенно уменьшить температурный коэффициент задержки акустической волны, распространяющейся в такой структуре, при сохранении достаточно большого значения ее коэффициента электромеханической связи. Для этого диэлектрическая проницаемость искомого материала должна иметь малое значение и должна также уменьшаться с ростом температуры.

К настоящему времени известны работы, в которых изучались температурные зависимости диэлектрической проницаемости нанокompозитных материалов на основе полиэтилена высокого давления с наночастицами оксида меди [8,10], оксида цинка [11] и окиси церия [12] в широком диапазоне температур от 35 до 110°C. При этом температура формирования образцов составляла величину порядка 200°C. Показано, что если температура образца приближается к области температур размягчения полиэтиленовой матрицы [3], то температурные зависимости диэлектрической проницаемости, соответствующие нагреву и охлаждению образца, сильно различаются. Это означает, что исследуемые материалы не обеспечивают стабильность физических параметров в вышеуказанном температурном диапазоне. Тем не менее эти материалы могут быть использованы для создания различных радиокомпонент, работающих при температурах, которые существенно ниже температуры размягчения полиэтиленовой матрицы. В связи с этим представляет практический интерес измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости нанокompозитных материалов в вышеуказанном температурном диапазоне.

Данная статья посвящена экспериментальному исследованию температурной зависимости диэлектрической проницаемости нанокompозитных материалов с различным содержанием наночастиц железа в матрице из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в диапазоне температур от 0 до 40°C. Исследуемые образцы в виде дисков с

толщиной порядка $\sim 500 \mu\text{m}$ и диаметром $\sim 14 \text{mm}$ были сформированы при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$.

Измерение диэлектрической проницаемости осуществлялось при помощи прецизионного измерителя LCR параметров Agilent 4285A и специальной приставки для измерения диэлектрической проницаемости твердых тел Agilent 16451B. Эта приставка включала в себя плоский конденсатор, состоящий из верхнего и нижнего электродов, между которыми помещался исследуемый образец. Прецизионное устройство на основе встроенного микрометра позволяло менять расстояние между верхним и нижним электродами и добиваться их параллельности. Для того чтобы исключить влияние краевой паразитной емкости на результаты измерения, верхний электрод состоял из двух электродов — измерительного и экранирующего с диаметрами 5 и 10 mm соответственно. Диаметр нижнего электрода составлял 56 mm. Так как в данном случае использовался контактный способ измерения диэлектрической проницаемости, то для исключения появления нежелательного воздушного зазора между образцом и электродами в ходе температурных измерений использовалась пружина, прижимающая верхний электрод к образцу с небольшим усилием. Процесс измерения осуществлялся следующим образом. При выбранном значении температуры измерялась емкость плоского конденсатора приставки с образцом; затем по известной геометрии с помощью специального программного обеспечения рассчитывалась диэлектрическая проницаемость исследуемого материала. Для определения диэлектрической проницаемости образца в этой программе использовалась формула плоского конденсатора, в котором фигурировал диаметр измерительного электрода 5 mm.

Для получения необходимой температуры использовался специальный термостат, который позволял менять температуру в интервале от 0 до 40°C . Для предотвращения появления конденсата на измерительных электродах и образце рассмотренная выше измерительная приставка 16452B помещалась в вакуумную камеру (рис. 1), которая постоянно откачивалась форвакуумным насосом. Температура образца измерялась термопарой „хромель—алюмель—хромель“. Один спай этой термопары был приклеен к нижнему электроду измерительной приставки с помощью эпоксидного клея вблизи исследуемого образца. Второй спай термопары находился в термосе, содержащем смесь воды с тающим льдом при температуре 0°C . Измерение термоэдс осуществлялось с помощью цифрового милливольтметра.

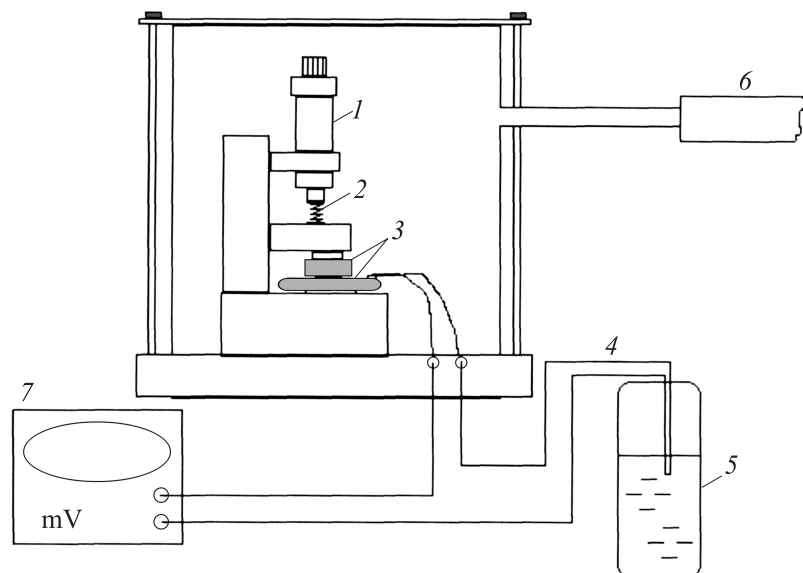


Рис. 1. Вакуумная камера с измерительной приставкой: 1 — микрометр, 2 — пружина, 3 — электроды, 4 — термопара, 5 — термос с тающим льдом (0°C), 6 — трубка для откачки воздуха, 7 — милливольтметр.

Для уменьшения температурных градиентов внутри вакуумной камеры процесс измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости одного образца занимал около 8 h. В качестве начальной температуры была выбрана температура 25°C . Затем в течение 2.5 h система охлаждалась до 0°C . После достижения 0°C температура медленно повышалась в течение 4 h вплоть до 40°C . Затем температура в термостате уменьшалась до 25°C в течение 1.5 h. Во всех случаях измерение емкости и расчет соответствующего значения диэлектрической проницаемости проводились с шагом 5°C . Таким образом, диэлектрическая проницаемость в начальной точке (25°C) измерялась три раза в течение всего эксперимента. Такой подход позволял делать вывод относительно существования температурного гистерезиса для исследуемого образца.

В результате экспериментального исследования были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для нанокон-

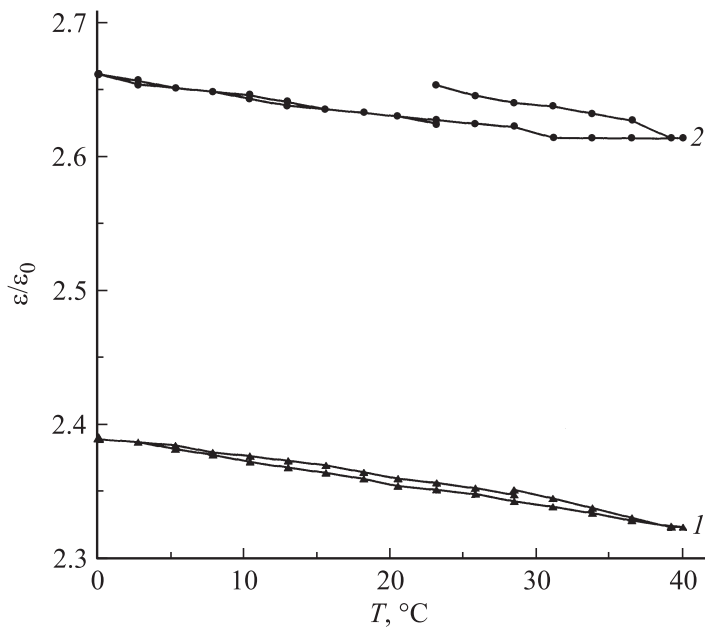


Рис. 2. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости от температуры для нанокompозитного полимерного материала с содержанием наночастиц железа: 1 — 5%, 2 — 20%.

позитного материала, основанного на полиэтилене высокого давления, с различным массовым процентным содержанием наночастиц железа (2–22%). Эксперимент позволил сделать следующие выводы.

1. С ростом температуры диэлектрическая проницаемость всех образцов уменьшается.

2. Для образцов с концентрациями 5, 7, 10 и 12% гистерезис практически отсутствует, т.е. значения диэлектрической проницаемости для начальной температуры 25 $^\circ\text{C}$ на всех этапах эксперимента практически одинаковы. Для иллюстрации этого факта на рис. 2 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для нанокompозитных образцов с 5%-ным содержанием наночастиц железа (кривая 1).

Экспериментальные значения относительной диэлектрической проницаемости нанокompозитных материалов, основанных на матрице ПЭВД с различной концентрацией наночастиц железа при различных температурах

Fe, %	$\varepsilon/\varepsilon_0$	
	$T = 0^\circ\text{C}$	$T = 40^\circ\text{C}$
0	2.319	2.288
2	2.207	2.157
5	2.389	2.325
7	2.265	2.203
10	2.398	2.345
12	2.331	2.287
15	2.434	2.392
17	3.196	3.168
20	2.661	2.614
22	2.521	2.459

3. Для образцов с концентрациями наночастиц 2, 12, 15, 17 и 20% наблюдается незначительный температурный гистерезис. Это подтверждается кривой 2 на рис. 2 для концентрации наночастиц железа 20%. Следует отметить, что во всех случаях гистерезис появлялся только на последнем этапе эксперимента, связанном с охлаждением образца от 40 до 25°C. Авторы считают, что указанный гистерезис обусловлен незначительной деформацией образца вследствие появления механических напряжений, связанных с изменением температуры. При этом степень деформации может увеличиваться благодаря присутствию воздушных пузырьков внутри образца. Это может быть подтверждено тем фактом, что для образцов, проявивших указанный гистерезис, на их поверхности после проведения экспериментов наблюдались маленькие каверны. В самом деле, при повышении температуры давление внутри воздушных пузырьков должно увеличиваться, и воздух в этом случае может проникать через поверхность образца наружу. Соответственно при уменьшении температуры уменьшение давления внутри указанных пузырьков приведет к некоторой деформации поверхности образца. В целом, полученные результаты для максимальных и минимальных значений температуры представлены в таблице. Здесь $\varepsilon/\varepsilon_0$ — ди-

электрическая проницаемость образца ε , отнесенная к диэлектрической проницаемости вакуума ε_0 . Погрешность измерения температуры и диэлектрической проницаемости образца составляла $\pm 2\%$ и была обусловлена погрешностью измерительной аппаратуры.

Полученные температурные зависимости диэлектрической проницаемости могут быть использованы для поиска геометрических параметров структуры, типа волны и рабочей частоты акустических волн, распространяющихся в структуре „пьезоэлектрическая пластина–нанокompозитная пленка“, для которых температурный коэффициент задержки акустических волн существенно снижается при сохранении высокого значения коэффициента электромеханической связи [14].

Авторы выражают благодарность В.В. Колесову, А.С. Фионову и Г.Ю. Юркову за предоставленные образцы нанокompозитных материалов.

Данная работа была поддержана Министерством образования и науки России (грант РНП 2.1.1/575) и РФФИ (грант 09-08-00438а). Кузнецова И.Е. благодарит Фонд содействия отечественной науки.

Список литературы

- [1] Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 4. С. 3–18.
- [2] Губин С.П., Катаева Н.А., Колесов В.В. // Нелинейный мир. 2005. Т. 3. № 1(2). С. 10–26.
- [3] Зайцев Б.Д., Кузнецова И.Е., Шихабудинов А.М., Разумов К.А. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 12. С. 67–73.
- [4] Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Kuznetsova A.S. // Ultrasonics. 2008. V. 48. P. 587–590.
- [5] Ушаков Н.М., Запис К.В., Кособудский И.Д. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 22. С. 29–32.
- [6] Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Зуфман В.Ю. // Вестник Московского университета. Сер. Хим. 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.
- [7] Мейлихов Е.З. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 7. С. 1181–1184.
- [8] Ушаков Н.М., Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю., Губин С.П., Запис К.В., Кочубей В.И., Ульзутуев А.Н. // Радиотехника. 2005. № 10. С. 105–110.
- [9] Zaitsev B.D., Kuznetsova I.E., Joshi S.G., Kuznetsova A.S. // IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2001. V. 48. P. 322–328.

- [10] Ушаков Н.М., Ульзутуев А.Н., Кособудский И.Д. // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 12. С. 65–69.
- [11] Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 19. С. 73–78.
- [12] Ushakov N.M., Yurkov G.Yu., Gorobiskii L.V., Popkov O.V., Kosobudskii I.D. // Acta Materiala. 2008. V. 56. P. 2336–2343.
- [13] Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Kuznetsova A.S., Shikhabudinov A.M., Kolesov V.V. // Abstracts and Programm of 2008 IEEE Ultrasonics Symposium. Nov. 2–5, 2008. Beijing, China, 2008. P. 504.