

Диэлектрические свойства нанокompозитов Ag/ПАН

© М.А. Кудряшов,¹ А.И. Машин,¹ А.А. Логунов,¹ G. Chidichimo,² G. De Filpo²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

² Department of Chemistry, University of Calabria, P. Bucci-15c, 87036 Rende(CS), Italy
e-mail: Kudryashov@phys.unn.ru

(Поступило в Редакцию 19 июля 2013 г.)

Исследована зависимость электрического модуля от частоты переменного электрического поля нанокompозитных пленок серебро/полиакрилонитрил при различных температурах измерения и содержании AgNO_3 в исходной смеси. Показано, что частотная дисперсия диэлектрических свойств хорошо описывается моделью Коула–Дэвидсона. Наблюдаемые релаксационные максимумы на зависимости мнимой части электрического модуля от частоты объяснены межфазной поляризацией.

Введение

В последние годы исследования в области создания материалов со специальными и практически важными электрофизическими свойствами на основе полимерных композитов, содержащих наночастицы металлов, значительно расширились. Разработан комплекс методов, позволяющий формировать наночастицы в полимерной матрице [1–5]. Такие металлополимерные композиты обладают интересными свойствами и могут использоваться в различных применениях [6–9]. Обнаружено, что в композиционных полимерных материалах, содержащих наночастицы металла, диэлектрическая проницаемость имеет достаточно высокое значение, что дает возможность использования таких материалов в электронике и СВЧ-технике [10]. Для исследования электрических свойств эти системы считают гетерогенными, и используют различные соотношения в рамках теорий эффективных сред, описывающие их поведение, на основе диэлектрических проницаемостей и удельных электропроводимостей составных частей [11]. Электрические характеристики нанокompозитов металл/диэлектрик связаны с объемной долей проводящего наполнителя, размером и формой его частиц, а также с другими факторами, такими как адгезия между частицами и матрицей и иными возможными взаимодействиями между проводящей и непроводящей фазами [12–14].

Диэлектрические релаксации в композитах металл/полимер могут быть исследованы с помощью диэлектрической спектроскопии. Однако в системах с проводящим компонентом релаксации скрыты электропроводностью. Поэтому для обнаружения граничной (межфазной) поляризации в гетерогенных системах, где диэлектрическая проницаемость при низких частотах может достигать значений более 1000, используют понятие „электрический модуль“ [15,16]. В работах [17,18] представление диэлектрических свойств в виде частотной зависимости модуля применяется для изучения поведения релаксации проводимости в полимерах.

В настоящей работе, используя понятие электрический модуль, исследовалась диэлектрическая дисперсия нанокompозитов „серебро/полиакрилонитрил“ (Ag/ПАН), полученных с помощью УФ-фотополимеризации смеси акрилонитрила, нитрата серебра AgNO_3 и фотоинициатора.

1. Экспериментальная часть

Нанокompозитные пленки Ag/ПАН были синтезированы на стадии одновременных процессов полимеризации акрилонитрила и восстановления ионов серебра методом фотополимеризации раствора AgNO_3 в акрилонитриле (АН) в присутствии фотоинициатора 2,2-диметокси-1,2-дифенил-этан-1-она (ФИ) [19]. Проводимость и емкость от частоты электрического поля измерялись на LCR-метре Hewlett–Packard 4284A в эквивалентной схеме параллельно соединенные резистор и конденсатор в диапазоне частот $20\text{--}10^6$ Hz. Поддержание заданной температуры образца в интервале 285–333 K осуществлялось с помощью криостата Grant LTD 6. Из измерений емкости и проводимости данных структур вычислялись реальные и мнимые части диэлектрической проницаемости соответственно.

2. Результаты и их обсуждения

Согласно полученным экспериментальным результатам, диэлектрическая проницаемость увеличивается с ростом содержания нитрата серебра в исходной смеси и температуры измерения. При температурах выше 333 K реальная составляющая диэлектрической проницаемости резко падает с увеличением частоты электрического поля от своего максимального значения в области низких частот до нормальных значений для этих композитов. Наблюдаемый характер зависимости указывает на существование диэлектрической релаксации в таких образцах. Однако максимумы диэлектрических потерь, связанные с этой релаксацией, не обнаружены. Ранее

нами выяснено [19], что с увеличением концентрации нитрата серебра в смеси повышается объемная доля металла в получаемых композитах. Рост диэлектрической проницаемости композитов с возрастанием объемной доли металла согласуется с теориями эффективных сред и другими экспериментальными данными по изучению электрических свойств подобных структур [11,20]. Постепенное увеличение диэлектрической проницаемости с температурой, возможно, связано с повышением сегментальной подвижности полимерных молекул.

Хорошо известно и подтверждено [15,20,21], что диэлектрические релаксации присутствуют в композитах на основе полимерной матрицы. Полимерные системы, по существу, изолирующие материалы и, таким образом, могут быть поляризованы в ответ на приложенное электрическое поле. Происходящие диэлектрические релаксации являются следствием напряжений, полученных различными полярными сегментами полимерной системы, которые разворачиваются по направлению приложенного переменного поля. Однако присутствие проводящих включений критически изменяет ситуацию. В композитах металл/полимер существование поверхностей раздела вызывает межфазную поляризацию или эффект Максвелла–Вагнера, возникающий из-за скопления заряда на поверхности раздела и формирования больших диполей на металлических частицах или кластерах. Данная релаксация зависит от удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости составных частей композиционного материала. В полимерных композитах из-за инерции сформированных диполей она наблюдается в области низких частот и является самой медленной из всех проявляющихся диэлектрических процессов. Межфазная поляризация приводит к высоким значениям диэлектрической проницаемости и потерям, которые быстро уменьшаются с частотой.

Преимущество использования электрического модуля в интерпретации межфазной поляризации состоит в том, что изменения в больших пределах диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности при низких частотах минимизированы. Таким образом, привычные трудности влияния природы электродов, омичности контакта и явлений инжекции пространственного заряда, которые „скрывают“ релаксацию на частотных зависимостях реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, могут быть решены или даже проигнорированы [22].

Комплексный модуль, электрический модуль или обратная комплексная диэлектрическая проницаемость, M^* определяется следующим уравнением:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \\ = M' + jM'', \quad j = (-1)^{1/2}, \quad (1)$$

где M' и M'' — реальная и мнимая части электрического модуля, а ε' и ε'' — реальная и мнимая части диэлектрической проницаемости.

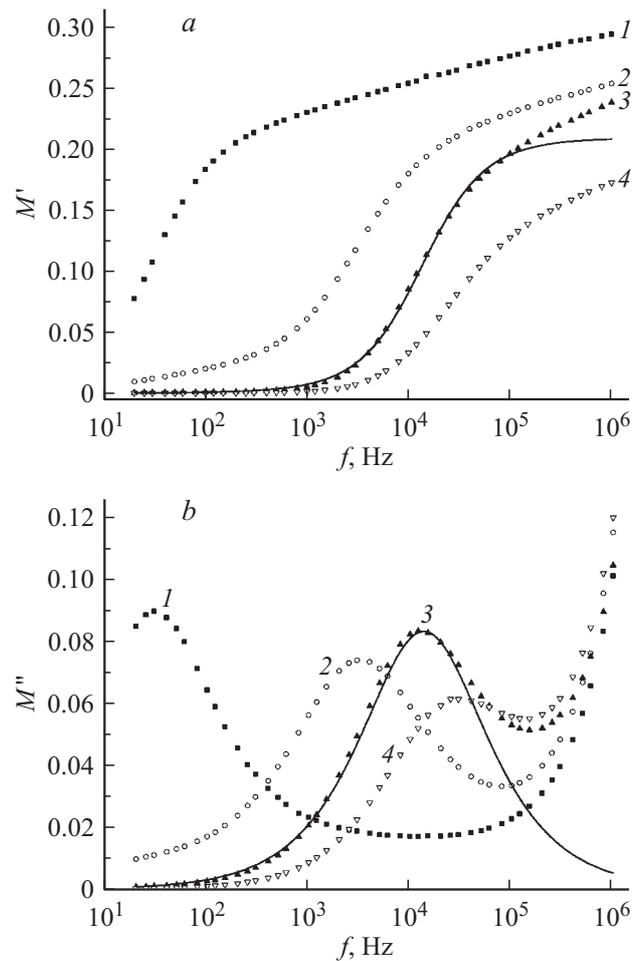


Рис. 1. Зависимости реальной (а) и мнимой (б) частей электрического модуля от частоты переменного тока нанокомпозитов Ag/ПАН, полученных при разной концентрации нитрата серебра в исходной смеси: 1 — 2, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30 wt.% AgNO₃. Сплошными линиями изображены аппроксимирующие кривые согласно модели Коула–Дэвидсона.

В случае композитов, изученных в настоящей работе, используя преобразование диэлектрической проницаемости в электрический модуль, релаксационное поведение изображено на рис. 1 и 2. Наблюдаемую частотную зависимость модуля можно объяснить эффектом Максвелла–Вагнера.

Реальная часть электрического модуля (M') уменьшается с ростом содержания нитрата серебра в исходной смеси и температуры как результат увеличения вещественной части диэлектрической проницаемости. Аналогичное поведение наблюдалось и в других композитных материалах с проводящими включениями [14,20,23]. При температурах выше чем 333 К для всех композитов наблюдается скачкообразный переход от низких значений до высоких. Этот переход подразумевает релаксационный процесс и должен сопровождаться максимумом потерь на зависимостях мнимой части электрического модуля (M'') от частоты, что мы и наблюдаем на

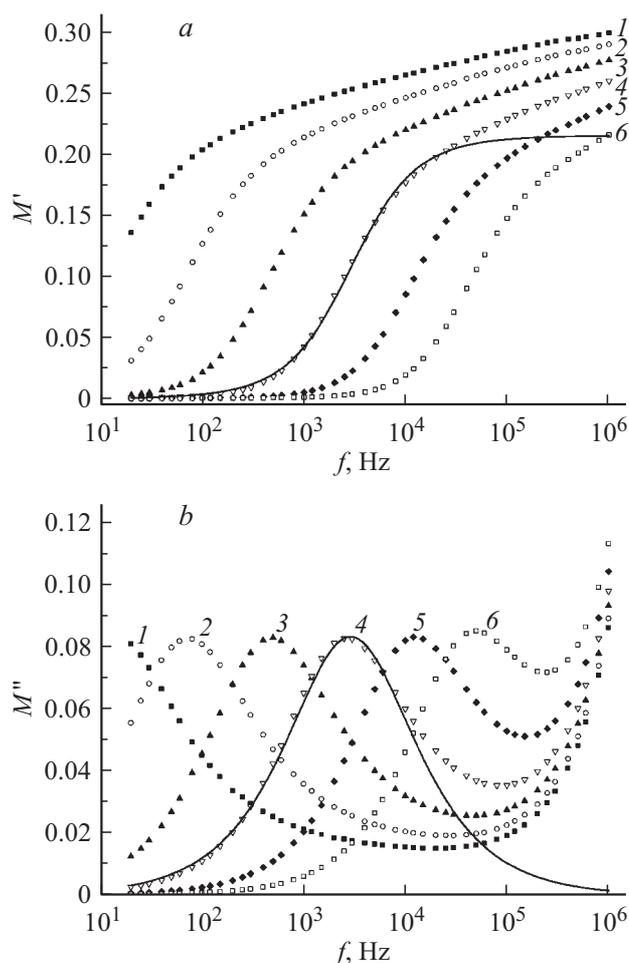


Рис. 2. Зависимости реальной (а) и мнимой (б) частей электрического модуля от частоты переменного тока нанокомпозита Ag/ПАН, полученного из смеси с 20 wt.% AgNO₃ и 15 wt.% ФИ при различных температурах: 1 — 285, 2 — 293, 3 — 303, 4 — 313, 5 — 323, 6 — 333 К. Сплошными линиями изображены аппроксимирующие кривые согласно модели Коула–Дэвидсона.

рис. 1 и 2. Релаксационные пики сдвигаются к более высоким частотам с повышением температуры. В то же время максимум имеет тенденцию к уменьшению с ростом содержания серебра в полимере при постоянной температуре. Это поведение подразумевает межфазную поляризацию, что согласуется с теорией [24,25] и предыдущими экспериментальными результатами в подобных системах [14,26]. Смещение максимумов в сторону высоких частот с возрастанием объемной доли серебра в полиакрилонитриле (концентрации AgNO₃ в исходной смеси), возможно, связано с увеличением проводимости самих наночастиц металла по отдельности [24,25]. В работах [19,27,28] нами показано, что повышение концентрации AgNO₃ приводит к росту размера получаемых наночастиц серебра, а это в свою очередь может являться причиной увеличения их собственной электропроводности, которая до определенного размера

нановключений отличается от проводимости объемного материала.

Полученные кривые электрического модуля не согласуются с фундаментальной моделью Дебая [29]. Максимумы на частотных зависимостях M'' более широкие и имеют меньшую высоту в отличие от чистого дебаевского процесса релаксации. Уравнения Максвелла–Вагнера–Силларса [15,30], основанные на простой релаксации Дебая, также приводят к более узким и острым пикам, завышая коэффициент потерь электрического модуля (M''). Это, возможно, объясняется тем, что и модель Дебая, и уравнения Максвелла–Вагнера–Силларса соответствуют процессу с одним временем релаксации, который, по-видимому, не имеет место в случае изучаемых нами нанокомпозитов.

Для описания диэлектрических свойств полимерных систем часто используют модели Коула–Коула [31], Коула–Дэвидсона [32], Гаврилика–Негами [33], а также Кольрауша–Уильямса–Уоттса [34]. Все эти подходы подразумевают некоторое распределение времен релаксации и по сути эквивалентны друг другу, что доказано с помощью численных методов. По аналогии с работами [14,23] для объяснения зависимостей электрического модуля от частоты мы применили модель Коула–Дэвидсона в представлении M , согласно которой M' и M'' имеют следующий вид:

$$M' = \frac{M_\infty M_s [M_s + (M_\infty - M_s)(\cos \varphi)^\gamma \cos \gamma \varphi]}{M_s^2 (M_\infty - M_s)(\cos \varphi)^\gamma [2M_s \cos \gamma \varphi + (M_\infty - M_s)(\cos \varphi)^\gamma]}, \quad (2)$$

$$M'' = \frac{M_\infty M_s (M_\infty - M_s)(\cos \varphi)^\gamma \sin \gamma \varphi}{M_s^2 (M_\infty - M_s)(\cos \varphi)^\gamma [2M_s \cos \gamma \varphi + (M_\infty - M_s)(\cos \varphi)^\gamma]}, \quad (3)$$

где M_s и M_∞ — значения M' , когда $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$ соответственно,

$$0 < \gamma \leq 1, \quad \text{tg } \varphi = \omega \tau, \quad \omega_{\max} \tau = \text{tg} \left(\frac{1}{\gamma + 1} \frac{\pi}{2} \right). \quad (4)$$

Следует учесть, что в выражении (4) ω_{\max} это частота, где наблюдается максимум потерь на кривой $\varepsilon''(f)$ ($\omega_{\max} = 2\pi f_{\varepsilon, \max}$), а τ — время релаксации, связанное с постоянным электрическим полем (часто обозначают как τ_ε). В свою очередь время релаксации, связанное с постоянным вектором смещения, определяется как $\tau_M = (M_s/M_\infty)\tau_\varepsilon$, а положение максимума на зависимости M'' как $f_{M, \max} = (M_\infty/M_s)f_{\varepsilon, \max}$ [15]. Показатель γ является мерой ширины распределения времен релаксации, и значение $\gamma = 1$ соответствует одному времени релаксации или релаксации чисто дебаевского типа.

На рис. 3 изображены зависимости уравнения Коула–Коула (зависимость мнимой части электрического модуля от реальной). Сжатые полукруги соответствуют релаксационным процессам, происходящим в каждом из образцов. Стоит заметить, что при низких частотах почти все экспериментальные данные и аппроксимирующие кривые модели Коула–Дэвидсона выходят из начала координат, что указывает на отсутствие в изученных

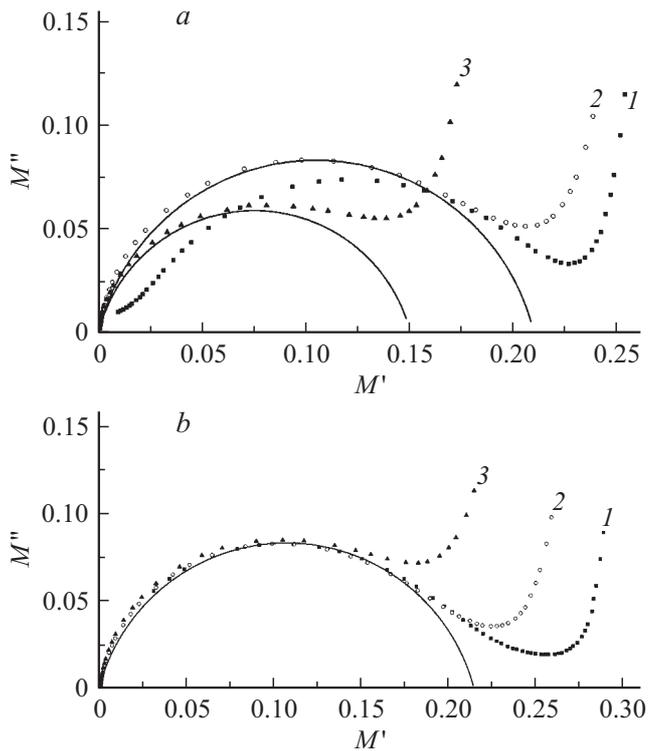


Рис. 3. Графические зависимости уравнения Коула–Коула нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при разной концентрации нитрата серебра в исходной смеси: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30 wt.% AgNO₃ (a), и нанокompозита Ag/ПАН, полученного из смеси с 20 wt.% AgNO₃ и 15 wt.% ФИ при различных температурах: 1 — 293, 2 — 313, 3 — 333 К (b). Сплошными линиями изображены аппроксимирующие кривые согласно модели Коула–Дэвидсона.

системах другого релаксационного процесса при более низких частотах. С другой стороны, изменение радиуса полукругов отражает влияние содержания серебра.

Модель Коула–Дэвидсона неплохо согласуется с экспериментальными данными (рис. 1, 2 и 3). Параметры, оцененные из аппроксимации экспериментальных точек, представлены в таблице (значения M_x и M_∞ не указаны). Все полученные значения параметра γ больше 0.59 и указывают на весьма узкое распределение времен релаксации. С увеличением содержания серебра

Значения коэффициента γ и времен релаксации τ_M , полученные из модели Коула–Дэвидсона для нанокompозитов Ag/ПАН при разных концентрациях AgNO₃ в исходной смеси

T, K	10 wt.% AgNO ₃		20 wt.% AgNO ₃		30 wt.% AgNO ₃	
	γ	τ_M, s	γ	τ_M, s	γ	τ_M, s
285	0.591	$1.12 \cdot 10^{-1}$	0.700	$4.08 \cdot 10^{-2}$	0.762	$1.19 \cdot 10^{-2}$
293	0.711	$2.36 \cdot 10^{-2}$	0.810	$9.37 \cdot 10^{-3}$	0.766	$4.32 \cdot 10^{-3}$
303	0.744	$1.28 \cdot 10^{-3}$	0.837	$1.53 \cdot 10^{-3}$	0.786	$8.70 \cdot 10^{-4}$
313	0.711	$4.45 \cdot 10^{-4}$	0.838	$2.91 \cdot 10^{-4}$	0.811	$1.66 \cdot 10^{-4}$
323	0.692	$1.68 \cdot 10^{-4}$	0.851	$5.23 \cdot 10^{-5}$	0.843	$3.18 \cdot 10^{-5}$
333	0.698	$1.22 \cdot 10^{-4}$	0.879	$1.05 \cdot 10^{-5}$	0.887	$7.29 \cdot 10^{-6}$

в композитах показатель γ имеет тенденцию к росту, что говорит о стремлении релаксации к чисто дебаевскому процессу. Времена релаксации уменьшаются с увеличением температуры для всех систем, поскольку рассеянная тепловая энергия способствует движению образовавшихся диполей в переменном электрическом поле. Кроме того, повышение объемной доли серебра ведет к уменьшению времени релаксации, так как положение уменьшающегося максимума на частотной зависимости M'' сдвигается в сторону высоких частот. Полученные времена релаксации согласуются со значениями τ_M , оцененными из модели Дуге [35] для этих же структур в работе [36], где исследовались частотные зависимости проводимости. Они хорошо аппроксимируются прямой в координатах Аррениуса, кроме нанокompозита, полученного при 10 wt.% AgNO₃. Из линейной аппроксимации и экспоненциального уравнения для времени релаксации, взятого из работы [14], были найдены значения энергий активации релаксационного процесса ΔE , которые составили 1.41 и 1.28 eV для образцов, изготовленных при 20 и 30 wt.% нитрата серебра соответственно. Обнаруженное соответствие говорит в пользу применимости моделей Дуге и Коула–Дэвидсона для описания проводимости и электрического модуля нанокompозитов Ag/ПАН соответственно.

При высоких частотах экспериментальные точки отклоняются от полученных кривых, что, возможно, связано с проявлением другого релаксационного процесса. Такое поведение было найдено во всем исследуемом температурном диапазоне и для всех нанокompозитов Ag/ПАН. К тому же характер зависимости мнимой части электрического модуля нанокompозитов в этой области частот схож с зависимостью M'' для чистого полимера. Это свидетельствует о том, что в высокочастотном диапазоне диэлектрические свойства наших структур определяются полимерной матрицей. Полиакрилонитрил имеет полярные группы CN (полярный полимер), которые создают собственные дипольные моменты [24]. В связи с этим в полимере может наблюдаться дипольная поляризация. Резкий рост мнимой части электрического модуля (рис. 1 и 2) на высоких частотах для чистого полиакрилонитрила и нанокompозитов Ag/ПАН, возможно, является низкочастотным краем максимума потерь, связанного с этой поляризацией. Однако чтобы это утверждать, необходимы измерения проводимости и емкости данных структур и чистого полимера в диапазоне более высоких частот.

Заключение

Анализ частотных зависимостей электрического модуля показывает релаксационный характер в нанокompозитах Ag/ПАН, обусловленный межфазной поляризацией (эффект Максвелла–Вагнера). Модель Коула–Дэвидсона, которая подразумевает распределение времен релаксации, хорошо согласуется с полученными

экспериментальными результатами. Применение данной модели позволило оценить значения времен релаксации и энергий активации исследуемых структур. В высокочастотном диапазоне диэлектрические свойства нанокompозитов Ag/ПАН, как и их проводимость, определяются полимерной матрицей.

Список литературы

- [1] *Dirix Y., Bastiaansen C., Caseri W., Smith P.* // J. Mater. Sci. 1999. Vol. 34. N 16. P. 3859–3866.
- [2] *Takele H., Jebiril S., Strunskus T., Zaporojchenko V., Adelung R., Faupel F.* // Appl. Phys. A: Materials Science and Processing. 2008. Vol. 92. P. N 2. P. 345–450.
- [3] *Степанов А.Л.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 1–12.
- [4] *Zhang Z., Zhang L., Wang S., Chen W., Lei Y.* // Polymer. 2001. Vol. 42. N 19. P. 8315–8318.
- [5] *Zhang Z., Han M.* // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. N 4. P. 641–643.
- [6] *Shenhar R., Norsten T.B., Rotello V. M.* // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. N 6. P. 657–669.
- [7] *Maye M.M., Chun S.C., Han L.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. N 18. P. 4958–4959.
- [8] *Luo X., Chung D.D.L.* // Compos. Part B: Eng. 1999. Vol. 30. N 3.P. 227–231.
- [9] *Kouloumbi N., Tsangaris G.M., Kyvelidis S.T., Psarras G.C.* // Br. Corros. J. 1999. Vol. 34. N 4. P. 267–272.
- [10] *Безбородое Ю., Нарытник Т., Федоров В.* Фильтры СВЧ на диэлектрических резонаторах. Киев: Тэхника, 1989. 184 с.
- [11] *Du H., Chen H., Gong J., Wang T.G., Sun C., Lee S.W., Wen L.S.* // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 233. N 1–4. P. 99–104.
- [12] *Scarisbrick R.M.* // J. Phys. D. 1973. Vol. 6. N 17. P. 2098–2110.
- [13] *Pierre C., Deltour R., Perenboom J.A.A.J., Van Bentum P.J.M.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. N 6. P. 3380–3385.
- [14] *Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M.* // Composites Part A: Appl. Sci. Manufact. 2003. Vol. 34. N 12. P. 1187–1198.
- [15] *Tsangaris G.M., Psarras G.C., Kouloumbi N.* // J. Mater. Sci. 1998. Vol. 33. N 8. P. 2027–2037.
- [16] *Raptis C.G., Patsidis A., Psarras G.C.* // Exp. Polym. Lett. 2010. Vol. 4. N 4. P. 234–243.
- [17] *Starkweather H.W., Avakian P.* // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1992. Vol. 30. N 6. P. 637–641.
- [18] *Hodge I.M., Eisenberg A.* // J. Non-Cryst. Solids. 1978. Vol. 27. N 3. P. 441–443.
- [19] *Кудряшов М.А., Машин А.И., Тюрин А.С., Федосов А.Е., Chidichimo G., De Filpo G.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 95–100.
- [20] *Baziard Y., Breton S., Toutain S., Gourdenne A.* // Eur. Polym. J. 1988. Vol. 24. N 6. P. 521–526.
- [21] *La Mantia F.P., Schifani R., Acierno D.* // J. Appl. Polym. Sci. 1983. Vol. 28. N 10. P. 3075–3080.
- [22] *Bakr A.A., North A.M.* // Eur. Polym. J. 1977. Vol. 13. N 10. P. 799–803.
- [23] *Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M.* // Composites Part A: Appl. Sci. Manufact. 2002. Vol. 33. N 3. P. 375–384.
- [24] *Блайт Э.Р., Блур Д.* Электрические свойства полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 376 с.
- [25] *Wagner K.W.* // Arch. Electrotech. 1914. Vol. 2. N 9. P. 371–387.
- [26] *Tsangaris G.M., Kouloumbi N., Kyvelidis S.* // Mater. Chem. Phys. 1996. Vol. 44. N 3. P. 245–250.
- [27] *Tyurin A., De Filpo G., Cupelli D., Nicoletta F. P., Mashin A., Chidichimo G.* // Expr. Polym. Lett. 2010. Vol. 4. N 2. P. 71–78.
- [28] *Кудряшов М.А., Машин А.И., Тюрин А.С., Кидикимо Дж., Де Фильпо Дж.* Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 5. С. 84–88.
- [29] *Debye P.J.W.* Polar Molecules. N Y: The Chemical Catalog Company, Inc., 1929. 172 p.
- [30] *Sillars R.W.* // J. Inst. Elect. Eng. 1937. Vol. 80. N 484. P. 378–394.
- [31] *Cole K.S., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9. N 4. P. 341–351.
- [32] *Davidson D.W., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18. N 10. P. 1417.
- [33] *Havriliak S., Negami S.* // J. Polym. Sci. C. 1966. Vol. 14. N 1. P. 99–117.
- [34] *Williams G., Watts D.C.* // Trans. Faraday Soc. 1970. Vol. 66. P. 80–85.
- [35] *Dyre J.C.* // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. N 5. P. 2456–2468.
- [36] *Кудряшов М.А., Машин А.И., Логунов А.А., Chidichimo G., De Filpo G.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 7. С. 69–74.