

06;12

## Термодиелектрические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе медь—оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления

© Н.М. Ушаков, А.Н. Ульзутуев, И.Д. Кособудский

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники РАН  
410019 Саратов, Россия  
e-mail: nmu@bk.ru

(Поступило в Редакцию 14 ноября 2007 г. В окончательной редакции 18 апреля 2008 г.)

Впервые проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей диэлектрических свойств, времени диэлектрической релаксации и энергии активации поляризационных релаксационных процессов искусственной нанокompозитной среды на основе наночастиц меди в оболочке оксида меди в полимерной матрице полиэтилена высокого давления на переменном токе.

PACS: 82.35.Np

### Введение

Несмотря на активно проводящиеся во всем мире исследования новых нанокompозитных материалов, их свойства пока недостаточно изучены. Известные на сегодняшний день характеристики нанокompозитов указывают на возможность их применения в различных областях техники [1].

В последние годы металлополимерные композиционные наноматериалы привлекают внимание исследователей разнообразием свойств и наблюдаемых эффектов [2,3]. Например, в работе [4] методом термического распада диацетата меди получены композиционные материалы с медьсодержащими наночастицами в матрице полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Исследован фазовый состав с помощью метода рентгеновского фазового анализа и показано, что состав наночастиц зависит от их концентрации в матрице, а изменение удельной проводимости и диэлектрической проницаемости от массовой концентрации медьсодержащих наночастиц описывается степенными функциями с показателями  $t = 1.5$  и  $s = 0.7$  соответственно. Все измерения проводились при комнатной температуре.

В связи с малой электропроводностью полимерных диэлектриков внимание исследователей в основном концентрируется на изучении оптических, химических и магнитных свойств получаемых наноматериалов, а также их поведения при приложении различных внешних воздействий (механических, химических и пр.) [5,6].

Диэлектрические свойства полимеров при введении в их структуру различных наночастиц еще мало изучены. Поэтому исследование диэлектрических свойств подобных материалов является актуальным для оценки возможности их применения в пластиковой электронике. При разработке реальных электронных устройств одним из важнейших параметров является его быстродействие, определяемое во многом скоростью релаксационных процессов. В связи с этим важно изучать механизмы

поляризации и температурных зависимостей энергии активации поляризационных процессов в изучаемых материалах. Впервые экспериментальные исследования температурных зависимостей электропроводности медьсодержащих полимерных нанокompозитов на основе полиэтиленовой матрицы были проведены в работе [3]. В этой работе показано, что электропроводность медьсодержащего нанокompозита с ростом температуры претерпевает скачкообразные изменения. Однако температурные исследования релаксационных процессов в таких нанокompозитах на переменном токе практически не известны. Поэтому продолжение изучения электропроводности и диэлектрических свойств полимерных нанокompозитных материалов на переменном токе в широком температурном диапазоне представляется нам актуальным.

Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование электропроводности, диэлектрических свойств, времени диэлектрической релаксации и энергии активации диэлектрических релаксационных процессов нанокompозитной среды на основе наночастиц меди в полимерной матрице из ПЭВД при разной температуре вплоть до температуры стеклования.

### Экспериментальная часть и методика

Образцы полимерных медьсодержащих наноматериалов были синтезированы и изготовлены по методикам, описанным в [3]. Согласно данным рентгено-фазового анализа наночастицы меди покрыты тонкой оболочкой оксида меди, т.е. представляют собой структуру Cu—CuO. Для получения 2D-распределения наночастиц по размерам в настоящей работе использована программа „Christel“, разработанная авторами для обработки растровых изображений срезов распределения наночастиц по размерам. Программа позволяет получать все необходимые статистические характеристики для нормального

и логаримически нормального размерного распределения наночастиц. Относительная погрешность определения среднего размера наночастицы не превышает 10%.

Температурные измерения проводились на частоте 1 МГц при приложении постоянного смещения 200 В в диапазоне температур 300–420 К с помощью термостата, сопряженного с измерительной аппаратурой на основе цифрового измерителя *LCR* (E7-12, Russia), использующегося для получения данных о емкости и проводимости образцов. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными контактами, которая, в свою очередь, помещалась в нагревательную систему. Измерение емкости и проводимости образцов, а также численная оценка комплексной диэлектрической проницаемости осуществлялись аналогично работе [3]. Все измерения проводились в открытой атмосфере. Погрешности измерений не превышали 5%. В дальнейшем, на основании измеренной емкости *C* и геометрических параметров образца (площадь —  $S = 4 \times 4$  мм и толщина —  $d = 100\text{--}850$  мкм), определялась величина модуля комплекса диэлектрической проницаемости материала с применением формулы для плоского конденсатора

$$\varepsilon_s = \left( \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \right).$$

Используя измеренные значения емкости *C* и проводимости *G* образцов, нетрудно получить величины действительной  $\varepsilon'$  и мнимой  $\varepsilon''$  частей диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{S\omega\varepsilon_0}$$

и

$$\varepsilon' = \sqrt{(Cd/\varepsilon_0 S)^2 - (\varepsilon'')^2},$$

где *C* и *G* — измеренные значения емкости и проводимости образца;  $\omega$  — круговая частота;  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м. Полученные данные, в свою очередь, позволяют определить значения времени диэлектрической релаксации как

$$\tau = \frac{\varepsilon''}{\omega(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)},$$

а также определить энергию активации с помощью уравнения Аррениуса [7]

$$E_a = RT \ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right) = K_1 kT \ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right),$$

где  $\varepsilon_\infty = n^2$  — диэлектрическая проницаемость среды в области оптических частот. Здесь *n* — показатель оптического преломления образца, определяемый в ходе отдельного эксперимента;  $\tau_0$  — постоянная времени диэлектрической релаксации, определяемая из зависимости  $\ln(\tau) = F(1/T)$  путем экстраполяции на ось  $[1/T] = 0$ ; *R* — газовая молярная постоянная ( $R = 8.314$  Дж/мольК), *k* — постоянная Больцмана,  $K_1$  — коэффициент размерности. Значения  $\tau_0$  в наших экспериментах находятся в диапазоне от  $10^{-13}$  до  $10^{-12}$  с.

Для изучения резистивного или диэлектрического состояния полимерных медьсодержащих нанокомпозитов проводились оценки времени релаксации Максвелла:

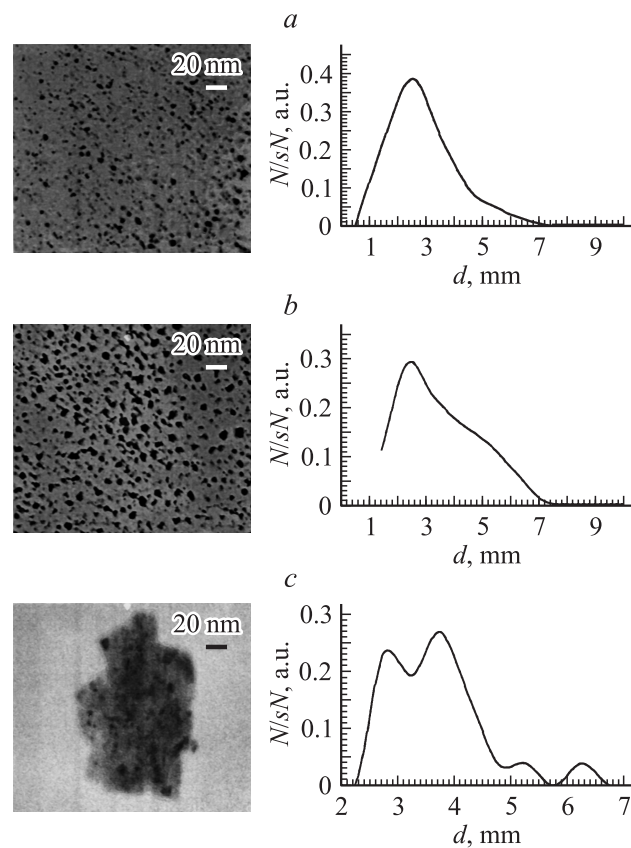
$$\tau_M = \varepsilon_s \varepsilon_0 \rho,$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление образца  $[\Omega \cdot \text{m}]$ .

При воздействии на образцы переменным сигналом с частотой  $\omega = 2\pi/T$ , где *T* — период колебаний, в предельных случаях при  $T \ll \tau_M$  — проявляются диэлектрические свойства, при  $T \gg \tau_M$  — проводниковые или резистивные свойства.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны фотографии наночастиц Cu–CuO с различной массовой концентрацией в матрице ПЭВД, полученные с помощью просвечивающей микроскопии. На этом же рисунке приведены 2D-распределения наночастиц по размерам. Данные приведены для распределения наночастиц в матрице с массовыми концентрациями наночастиц от 10 до 30 wt.%. Для концентрации 10 wt.% Cu–CuO средний размер наночастиц составил 2.9 нм, дисперсия — 40%; для концентрации

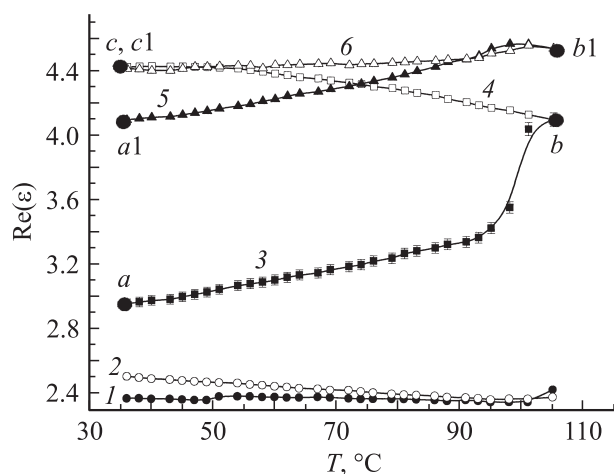


**Рис. 1.** ТЕМ-фотографии образцов нанокомпозитов Cu–CuO–ПЭВД и функции распределения содержания ( $N/sN$ ) наночастиц Cu–CuO по размерам ( $d$ , nm) с разной концентрацией в матрице: *a* — 10; *b* — 20; *c* — 30 wt.% Cu–CuO–ПЭВД.

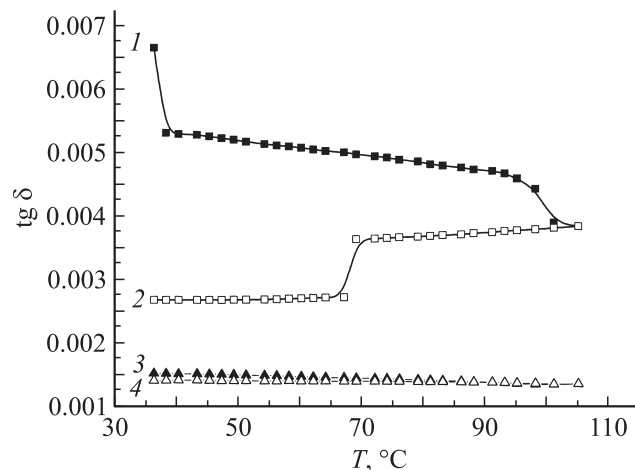
20 wt.% Cu—CuO — 3.5 nm и 40% и для концентрации 30 wt.% Cu—CuO — 3.9 nm и 30% соответственно.

Значения проводимости образцов в температурном диапазоне 300–420 К лежали в интервалах 0.03–0.09  $\mu\text{s}$ . Для 20 wt.% Cu—CuO—ПЭВД средние значения проводимости постоянны и составляют 0.04  $\mu\text{s}$ . При охлаждении такая нанокompозитная среда переходит в новое состояние с уменьшенной проводимостью в окрестности 70°C. Для образцов 25 wt.% Cu—CuO—ПЭВД при нагреве проводимость нелинейно возрастает до насыщения, которое уже наступает при температуре 55°C. Температурная зависимость проводимости при охлаждении образцов полностью совпадает с кривой при нагреве и проводимость составляет в среднем 0.01  $\mu\text{s}$ .

На рис. 2 показаны температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости самой матрицы ПЭВД без стабилизированных в ней наночастиц (кривые 1 и 2), а также температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости нанокompозитов на основе 20 wt.% Cu—CuO—ПЭВД и 25 wt.% Cu—CuO—ПЭВД в процессе „нагрев–охлаждение“. По мере нагрева материала (рис. 2, кривая 3) его диэлектрическая проницаемость увеличивается, но наиболее интересной чертой этой зависимости является то, что этот процесс продолжается в ходе охлаждения после достижения максимума температуры при нагреве (рис. 2, кривая 4). Для нанокompозитов с большей концентрацией наночастиц в матрице наблюдается рост значений диэлектрической проницаемости, но с меньшим динамическим диапазоном изменения диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении (рис. 2, кривые 5 и 6).



**Рис. 2.** Температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости нанокompозитов на основе 20 wt.% Cu—CuO—ПЭВД (3 — нагрев, 4 — охлаждение) и 25 wt.% Cu—CuO—ПЭВД (5 — нагрев, 6 — охлаждение). Матрица ПЭВД (1 — нагрев, 2 — охлаждение). Точки (a, a1) означают начальное состояние нанокompозитов, точки (b, b1) — промежуточные состояния и точки (c, c1) — конечные состояния процесса нагрев–охлаждение.



**Рис. 3.** Температурные зависимости диэлектрических потерь нанокompозитов на основе 20 wt.% Cu—CuO—ПЭВД (1 — нагрев, 2 — охлаждение) и 25 wt.% Cu—CuO—ПЭВД (3 — нагрев, 4 — охлаждение).

В результате цикла нагрев–охлаждение величина диэлектрической проницаемости материала принимает новое значение, сохраняющееся в течение некоторого времени (по меньшей мере — в течение семи дней). Такое поведение медьсодержащего полимерного нанокompозита, по-видимому, связано с термостимулированным процессом перераспределения заряда на границе наночастица–полимерная матрица, его накоплением на долгоживущих ловушках и, как следствие, возникновением метастабильных состояний среды.

Средняя величина относительной диэлектрической проницаемости, полученная для нанокompозитов на основе 20 wt.% Cu—CuO при нагревании составила  $\epsilon_s = 3.2$ , а при охлаждении —  $\epsilon_s = 4.3$ . Однако для материалов на основе 25 wt.% Cu—CuO—ПЭВД были получены значения  $\epsilon_s = 4.3$  и 4.45 соответственно. Напомним, что диэлектрическая проницаемость самой матрицы ПЭВД составляет  $\epsilon_s = 2.3$ .

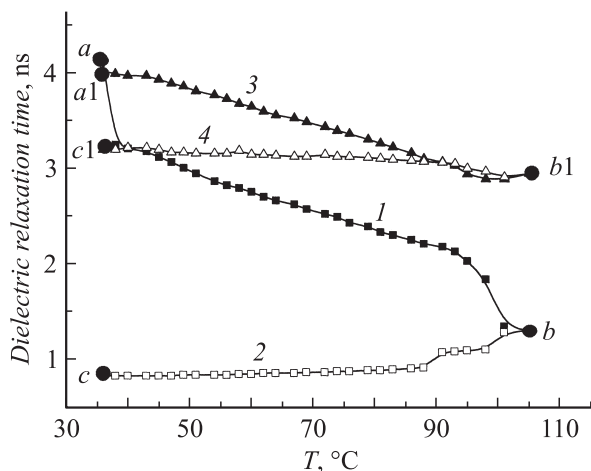
По результатам измерений были оценены температурные изменения величины тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 3). Относительное изменение диэлектрических потерь с изменением температуры составило 21 и 3% для нанокompозитов на основе 20 wt.% Cu—CuO—ПЭВД и 25 wt.% Cu—CuO—ПЭВД соответственно в ходе цикла нагрев–охлаждение. Величина диэлектрических потерь при начальной температуре 35°C составила  $0.0025 \pm 0.0007$  для материала на основе 20 wt.% Cu—CuO—ПЭВД и  $0.0015 \pm 0.0004$  — для материала с 25 wt.% Cu—CuO—ПЭВД. Меньшие диэлектрические потери для материала с 25 wt.% Cu—CuO—ПЭВД связаны с меньшей электрической проводимостью по сравнению с 20 wt.% Cu—CuO—ПЭВД.

Для зависимостей, приведенных на рис. 3, следует отметить одну особенность, связанную со скачкообразным уменьшением потерь в окрестности 67°C при

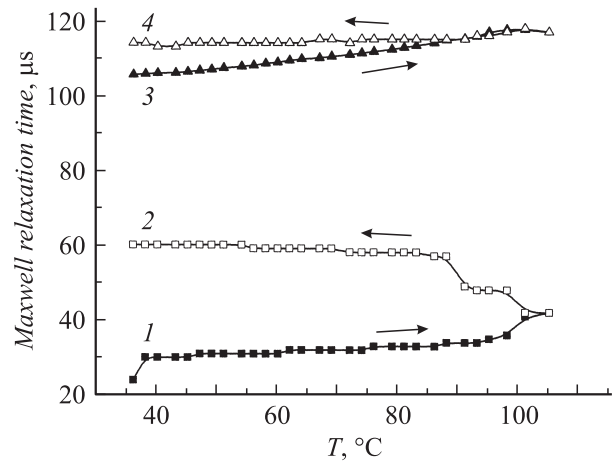
охлаждении образца 20 wt.% Cu–CuO–ПЭВД (рис. 3, кривая 2).

Как было показано в [7], „размораживание“ молекулярной подвижности с ростом температуры имеет ступенчатый характер. С повышением температуры подвижность элементов структуры композитного наноматериала возрастает. Причем чем выше молекулярная подвижность, тем больше угол поворота диполей в электрическом поле. Поэтому характер электропроводности и связанных с этим зависимостей тангенса угла потерь, времени диэлектрической релаксации и энергии активации поляризационных процессов может иметь ступенчатый характер в некоторых областях температур. Однако в нашем случае ступенчатый характер имеет не кривая нагрева, а кривая охлаждения. По-видимому, такое поведение можно объяснить наличием в материале фазового перехода 1-го рода между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами. Такое поведение диэлектрических потерь в полимерных композитных наноматериалах указывает на тепловую природу некоторого „пускового“ механизма его молекулярной подвижности и связанных с этим особенностей в диэлектрических свойствах материалов.

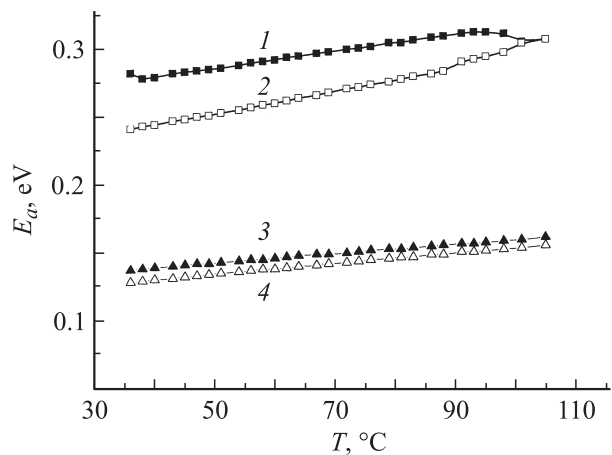
На рис. 4 приведены измеренные зависимости времени диэлектрической релаксации от температуры, полученные для образцов с 20 wt.% (рис. 4, кривые 1, 2) и 25 wt.% (рис. 2, кривые 2, 3) содержанием Cu–CuO в ходе процесса нагрев–охлаждение. Нагрев и последующее охлаждение образцов приводят к монотонному уменьшению времени диэлектрической релаксации (точки  $a \rightarrow b \rightarrow c$ ,  $a1 \rightarrow b1 \rightarrow c1$ ). Диапазон температурного изменения времени диэлектрической релаксации составляет от 1 до 4 ns. Причем для образцов с 20 wt.%



**Рис. 4.** Температурные зависимости времени диэлектрической релаксации нанокompозитов на основе 20 wt.% Cu–CuO–ПЭВД (1 — нагрев, 2 — охлаждение) и 25 wt.% Cu–CuO–ПЭВД (3 — нагрев, 4 — охлаждение). Точки ( $a, a1$ ) означают начальное состояние нанокompозитов, точки ( $b, b1$ ) — промежуточные состояния и ( $c, c1$ ) — конечные состояния процесса.



**Рис. 5.** Температурные зависимости времени максвелловской релаксации нанокompозитов на основе 20 wt.% Cu–CuO–ПЭВД (1 — нагрев, 2 — охлаждение) и 25 wt.% Cu–CuO–ПЭВД (3 — нагрев, 4 — охлаждение).



**Рис. 6.** Температурные зависимости энергии активации диэлектрической поляризации нанокompозитов на основе 20 wt.% Cu–CuO–ПЭВД (1 — нагрев, 2 — охлаждение) и 25 wt.% Cu–CuO–ПЭВД (3 — нагрев, 4 — охлаждение).

Cu–CuO уменьшение наблюдается в диапазоне от 4 до 0.75 ns, а для образцов с 25 wt.% Cu–CuO — в диапазоне примерно от 4 до 3.2 ns.

Оценки времени диэлектрической релаксации Максвелла в образцах показали, что выполняется условие, когда время внешнего воздействия на среду много меньше времени релаксации. В нашем случае время внешнего воздействия составило около  $1 \mu\text{s}$ , а самое малое время релаксации Максвелла — около  $20 \mu\text{s}$ . Таким образом, образцы композитных наноматериалов во внешнем электромагнитном поле ведут себя как диэлектрики.

На рис. 5 представлены температурные зависимости времени максвелловской релаксации нанокompозитов на основе 20 wt.% Cu–CuO–ПЭВД (1 — нагрев,

2 — охлаждение) и 25 wt.% Cu–CuO–ПЭВД (3 — нагрев, 4 — охлаждение).

На рис. 6 приведены зависимости энергии активации процессов релаксации от температуры для образцов 20 wt.% (кривые 1, 2) и 25 wt.% (кривые 3, 4) содержанием Cu–CuO в ходе процесса нагрев–охлаждение. Общей закономерностью для измеренных зависимостей является рост энергии активации при нагреве и уменьшение ее при охлаждении, что соответствует изменению энергии носителей заряда с изменением температуры и, следовательно, изменению положения уровня Ферми внутри запрещенной зоны материала. Это может приводить к освобождению захваченных на ловушках зарядов с изменением диэлектрических свойств среды. Здесь также могут иметь место заметные скачкообразные переходы нанокompозитной среды в новые энергетические состояния (на рисунке не показаны).

Таким образом, измеренные кинетические и энергетические параметры температурных зависимостей композитных наноматериалов на основе оксида меди и ПЭВД позволяют качественно представить энергетические спектры таких материалов. По нашим предположениям, они представляют собой набор минизон в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны в диапазоне примерно от 0.13 до 0.30 eV. В этом случае скачкообразное поведение измеренных характеристик нанокompозитов может быть объяснено переходами носителей заряда между указанными выше минизонами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-08-01011) и Министерства науки и образования РФ (грант РНП 2.1.1.8014).

## Список литературы

- [1] Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 327 с.
- [2] Ушаков Н.М., Подвигалкин В.Я., Кособудский И.Д. и др. // Сб. науч. тр. СО ИРЭ РАН „Высокие технологии — путь к прогрессу“. Саратов 2003. С. 103–107.
- [3] Запис К.В., Джумалиев А.С., Ушаков Н.М., Кособудский И.Д. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 39. Вып. 11. С. 93–94.
- [4] Мейлихов Е.З. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 7. С. 1181–1184.
- [5] Калинин Ю.Е., Ремизов А.Н., Ситников А.В. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 11. С. 2076–2082.
- [6] Ушаков Н.М., Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю. и др. // Радиотехника. 2005. № 10. С. 105–109.
- [7] Луцейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 160 с.