

УДК 537.31

ОСОБЕННОСТИ ЧАСТОТНО-ЗАВИСИМОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН/НАНО-NiO

© 2023 г. Л. Ю. Федоров^{1, 2}, А. В. Ушаков^{1, 2}, И. В. Карпов^{1, 2, *}, Е. А. Гончарова^{1, 2}

¹Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

²Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Академгородок ул., 50, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: sfu-unesco@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 23.11.2022 г.

Методом импедансной спектроскопии исследованы электрофизические характеристики композитного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с осажденными на его гранулах наночастицами NiO. Это позволило изучить электротехнические свойства ансамбля равномерно распределенных наночастиц в полимерной матрице. Вычислены значения диэлектрической проницаемости, емкости, тангенса угла диэлектрических потерь полимерного композита. Определены частотные зависимости активной и реактивной компонент комплексной проводимости. Установлено преобладание прыжкового механизма проводимости композита до частоты 1 МГц, который затем сменяется релаксационным. Обсуждается связь структурных особенностей композита с процессами переноса зарядов.

Ключевые слова: вакуумный дуговой разряд, нанокompозиты, оксид никеля, импеданс, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23020057, EDN: YDESLH

ВВЕДЕНИЕ

При создании полимерных композиционных материалов добавление различных компонентов позволяет придать им специфические электрофизические характеристики, требуемые в практических применениях. Например, добавление в полимерную матрицу электропроводящих материалов (металлы, углеродные нанотрубки (УНТ)) вызывает существенное увеличение диэлектрической проницаемости при сохранении низкого уровня диэлектрических потерь [1]. Кроме того, помимо электротехнических устройств такие гетерогенные системы, в которых различные по природе компоненты стабилизированы в объеме полимерной матрицы, могут выступать модельными материалами в фундаментальных исследованиях.

Диэлектрические характеристики полимеров при введении в их структуру различных наночастиц были рассмотрены достаточно подробно как теоретически [2], так и экспериментально. Можно отметить работы, в которых исследованы композиты с полимерной матрицей со стабилизированными в объеме наночастицами металлов и УНТ

[3, 4]. Резистивно-емкостные свойства в подобных системах в значительной степени определяются локальными процессами вблизи введенных неоднородностей, а также механизмами транспорта между такими неоднородностями. Процессы, вызываемые использованием компонентов с отличающимися значениями диэлектрической проницаемости и проводимости, хорошо описываются с применением модели Максвелла–Вагнера [5].

Использование в качестве наполнителя УНТ или наночастиц металлов, обладающих высокой проводимостью, может привести к протеканию тока по всей толщине образца вследствие их непосредственного контакта друг с другом. При этом образуется активное сопротивление, которое в свою очередь количественно зависит от концентрации наполнителя, степени его диспергирования по объему композита, плотности контакта частиц наполнителя и т.д. Само по себе введение УНТ в полимер — сложная задача, поскольку они легко агломерируются и трудно добиться их однородного распределения в структуре полимера. Это вызывает непредсказуемое поведение сквозной проводимости. В то же время емкостное поведе-

ние материала имеет свои особенности. На границах включений происходит накопление зарядов, что искажает внутреннее электрическое поле с образованием неравномерной объемной поляризации. Вследствие хорошей собственной проводимости включений в переменном электрическом поле накопление и перераспределение зарядов наиболее эффективно происходят в области низких частот, но в некоторых случаях и вплоть до сотен кГц [6].

Неравновесное перераспределение объемных зарядов происходит и при добавлении в полимер оксидов металлов, которые проявляют полупроводниковые свойства, но исследованию таких композитов посвящено весьма ограниченное количество работ [7, 8]. Особенностью таких композитов является существование прыжкового или релаксационного механизма проводимости как внутри оксидной частицы, так и между соседними частицами.

Проведенные ранее исследования электрофизических характеристик оксида меди [9, 10] и оксида никеля [11] показали существование прыжковой или поляронной проводимости с участием ионов металла. Поэтому представляется интересным оценить поведение наночастиц оксида никеля в полимерном композите.

Целью настоящей работы является установление связи структурных особенностей композита на основе стабилизированных в матрице сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) наночастиц оксида никеля с механизмами переноса зарядов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы материалы исходного СВМПЭ и образцы с нанесенными на поверхность микрогранул наночастицами NiO с временем напыления 40 мин. Исходный СВМПЭ представляет собой порошок с частицами неправильной формы размером 50–150 мкм. Основные параметры режима синтеза наночастиц: ток дугового разряда 90 А, давление в камере 60 Па, соотношение смеси газов Ar/O₂ = 80/20%.

Формирование и осаждение наночастиц на полимер происходили в едином технологическом цикле. Порошок СВМПЭ располагался на вращающейся ($\omega = 10$ об./мин) чаше из нержавеющей стали диаметром 300 мм в плоскости, лежащей на 100 мм ниже плоскости катода; расстояние от края чаши до торца катода – 300 мм. Технология синтеза наночастиц и нанесения их на поверхность микрогранул полимера более подробно описана в [12].

СЭМ-изображения получены на микроскопе Hitachi TM-3000. Исследования электрофизических свойств выполнены методом импедансной спектроскопии с использованием векторного ана-

лизатора цепей E5061B (Agilent Technology) в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц. Измерительная ячейка представляла собой плоский конденсатор с графитовыми электродами для уменьшения переходного сопротивления. Образцы имели форму диска диаметром 16 и толщиной 1 мм и были изготовлены методом горячего прессования при давлении 6 МПа и температуре 160°C.

Непосредственно из измерений были получены значения модуля импеданса $|Z|$ и фазы ϕ . Далее из этих данных рассчитываются действительная $Z'(f) = |Z|\cos\phi$ и мнимая $Z''(f) = |Z|\sin\phi$ компоненты импеданса, а также искомые компоненты диэлектрической проницаемости и удельной проводимости с использованием следующих формул:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{Z''(\omega)}{\omega C_0 (Z(\omega))^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega C_0 (Z(\omega))^2}, \quad (1)$$

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{Z'(\omega)S} \frac{d}{S}, \quad \sigma''(\omega) = \frac{1}{Z''(\omega)S} \frac{d}{S}, \quad (2)$$

где ω – круговая частота; C_0 , d , S – геометрическая емкость, толщина и площадь пластин измерительной ячейки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена микрофотография гранул СВМПЭ с нанесенными на их поверхность наночастицами NiO по технологии, подробно описанной в предшествующих работах. Видно, что нанодисперсные частицы (светлые области) распределяются равномерно по всей поверхности микрочастиц полимерных гранул. После обработки в реакционной камере и нанесения наночастиц структура полимера не претерпевает видимых изменений. Не наблюдаются оплавленные или поврежденные от воздействия низкотемпературной плазмы микрогранулы. Это свидетельствует об отсутствии деструкционных изменений в полимере [13].

Таким образом, полученный композит можно рассматривать как систему, состоящую из пространственно разделенных наночастиц полупроводника NiO в диэлектрической матрице неполярного полимера СВМПЭ. При этом, по нашим оценкам, концентрация наночастиц не превышает 1%.

На рис. 2 приведены частотные зависимости действительной компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ε' и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta$ использованного в работе СВМПЭ и композита, содержащего нанонаполнитель NiO. Можно заметить, что ε' нанокompозита незначительно изменяется как при сравнении с исходным СВМПЭ ($\varepsilon' = 2.3$), так и при увеличении частоты и составляет около 2.4. Таким образом, наполнитель практически не оказывает влияния на значение диэлектрической проницаемости во всем рассматриваемом диапазоне частот.

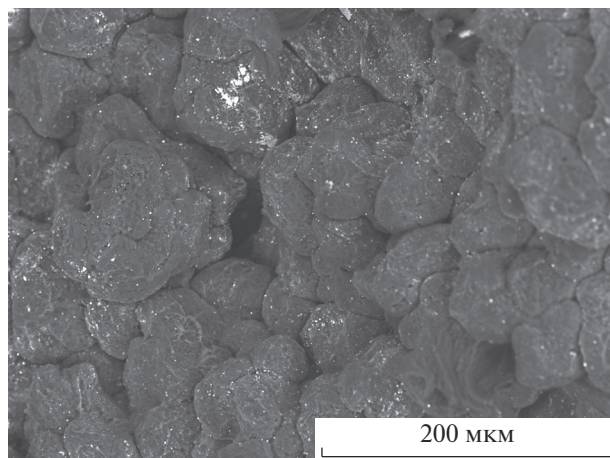


Рис. 1. СЭМ-снимок гранул СВМПЭ с нанесенными наночастицами NiO (светлые области).

В свою очередь рост диэлектрических потерь в композите, начинающийся с 1 МГц, при неизменном значении диэлектрической проницаемости, очевидно, связан с возникновением проводимости, обусловленной наночастицами оксида никеля.

Собственное значение активной компоненты диэлектрической проницаемости нанопро-

рошка NiO составляло 0.75 в частотном диапазоне $f = 10$ Гц–100 МГц [10]. Такое поведение объясняется колебанием диполей в электрическом поле. Таким образом, следовало ожидать большого влияния добавок NiO на диэлектрические свойства рассматриваемой системы по механизму Максвелла–Вагнера, наиболее часто используемому для подобных гетерогенных систем. Однако, как приведено выше, изменения диэлектрической проницаемости были незначительными. Вероятно, причина этого в низкой концентрации наночастиц в композите.

На рис. 3 приведены частотные зависимости модуля импеданса и фазы ϕ . Линейное уменьшение модуля $|Z|$ с ростом частоты от $\sim 10^8$ Ом при 100 Гц до 10^3 Ом при 100 МГц подчиняется зависимости $1/\omega C$. Отклонение фазового угла от -90° говорит о появлении в данном композите не только реактивной, но и активной компоненты тока в области высоких частот.

При этом поведение реактивной компоненты импеданса Z'' (рис. 3) подчиняется закону $1/\omega C$, а значение емкости C (рис. 4) не изменяется с частотой и составляет порядок 1.6 пФ. Однако обнаружено, что поведение действительной компоненты импеданса, отвечающей за внутреннее со-

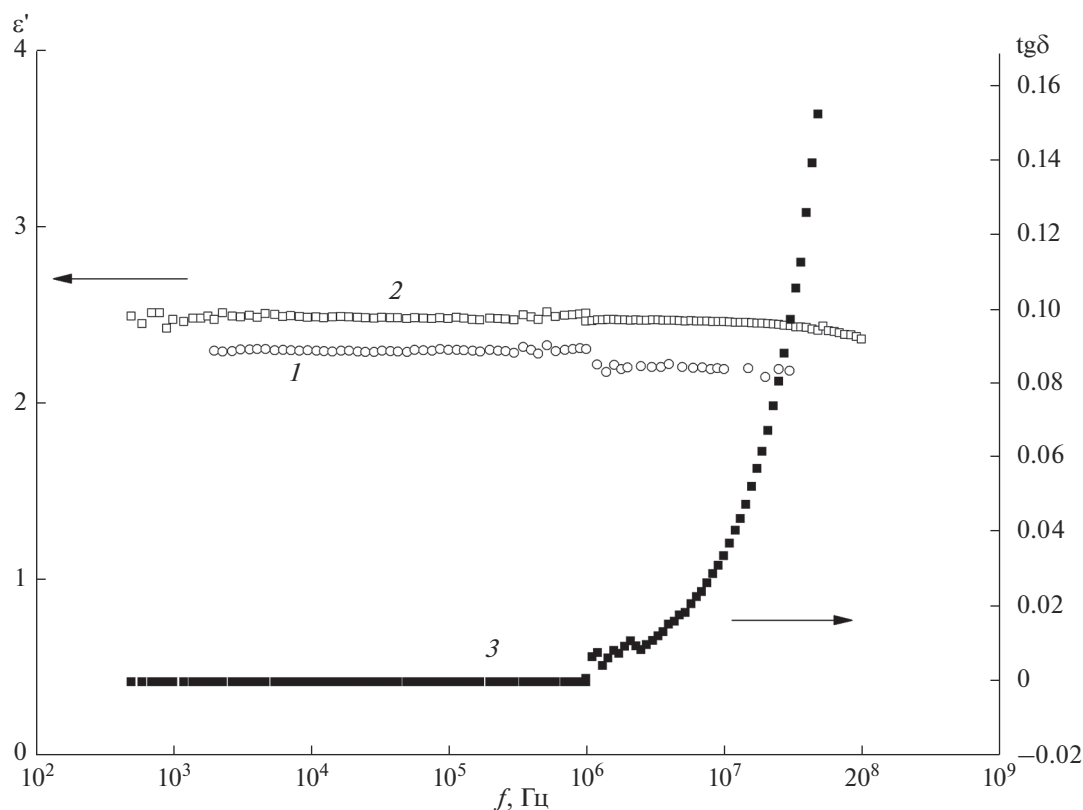


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость ϵ' исходного СВМПЭ (1), полимерного композита (2) и тангенс угла диэлектрических потерь полимерного композита $\text{tg}\delta$ (3).

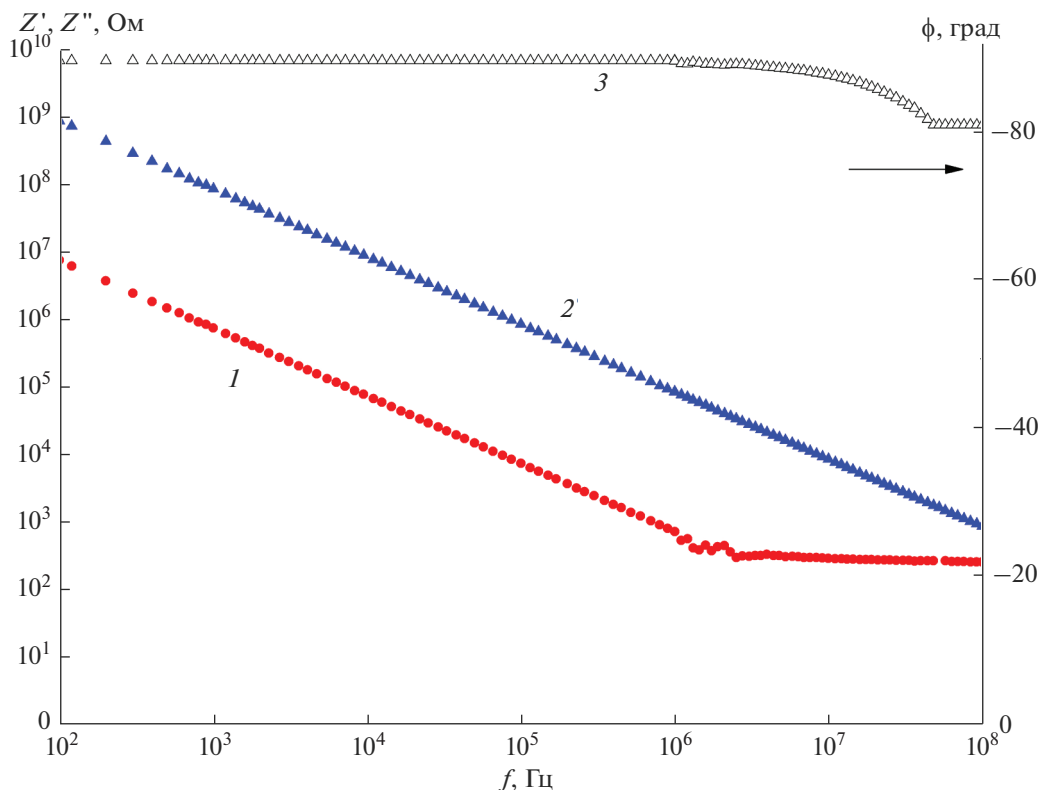


Рис. 3. Вещественный компонент импеданса Z' (1), мнимый компонент импеданса Z'' (2), фазовый угол ϕ (3) образца полимерного композита.

противление образца (а соответственно, и за его проводимость) не характерно для системы СВМПЭ с малыми добавками оксида металла, не превышающими перколяционного порога. В области высоких частот сопротивление принимает значения 1–10 кОм.

В свою очередь резкое изменение активной компоненты импеданса Z' вызывает соответствующее значительное возрастание тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от 0.2×10^{-3} до 0.14. На рис. 3 этот вклад отражается на изменении фазы ϕ , которое начинается с 1 МГц.

Особенностью неупорядоченных материалов (проводящие полимеры, легированные полупроводники, и т.д.), в которых носители зарядов в электрическом поле неоднородно распределяются по объему, является образование локальных областей накопления зарядов. Оно может происходить в приэлектродной области или вблизи неоднородных по проводимости структур. Для определения частотной зависимости вещественной части проводимости $\sigma'(\omega) = \text{Re}(\sigma)$ используется следующее выражение [14]:

$$\sigma'(\omega) = C_0 \omega^n, \quad (3)$$

где показатель степени n определяет характер механизма проводимости. При $n < 1$ наиболее вероят-

ной причиной роста проводимости является прыжковый механизм переноса заряда. Если же $n > 1$, то возрастание проводимости с ростом частоты можно связать с релаксационными процессами, обусловленными активной составляющей поляризационного тока. Это вызвано отставанием по фазе смещения электрических зарядов из положения равновесия при увеличении частоты электрического поля.

На рис. 4 приведены частотные зависимости активной (σ'), реактивной (σ'') компонент комплексной проводимости и емкости (C) нанокompозита СВМПЭ/NiO. Пунктирной линией изображена аппроксимация зависимости $C_0 \omega^n$ с произвольным значением коэффициента C_0 . Таким образом, в частотном диапазоне 100 Гц–1 МГц можно говорить о неявном преобладании прыжкового механизма для активной компоненты проводимости, которая осуществляется с участием ионов Ni^+ .

Начиная же с 1 МГц проводимость более точно описывается степенной зависимостью ω^n с показателем $n = 1.8$ (рис. 4). Физические процессы в рассматриваемом композите при таких условиях можно представить следующим образом. С возрастанием частоты диполи, которые, по-видимому, существуют в NiO, поскольку СВМПЭ явля-

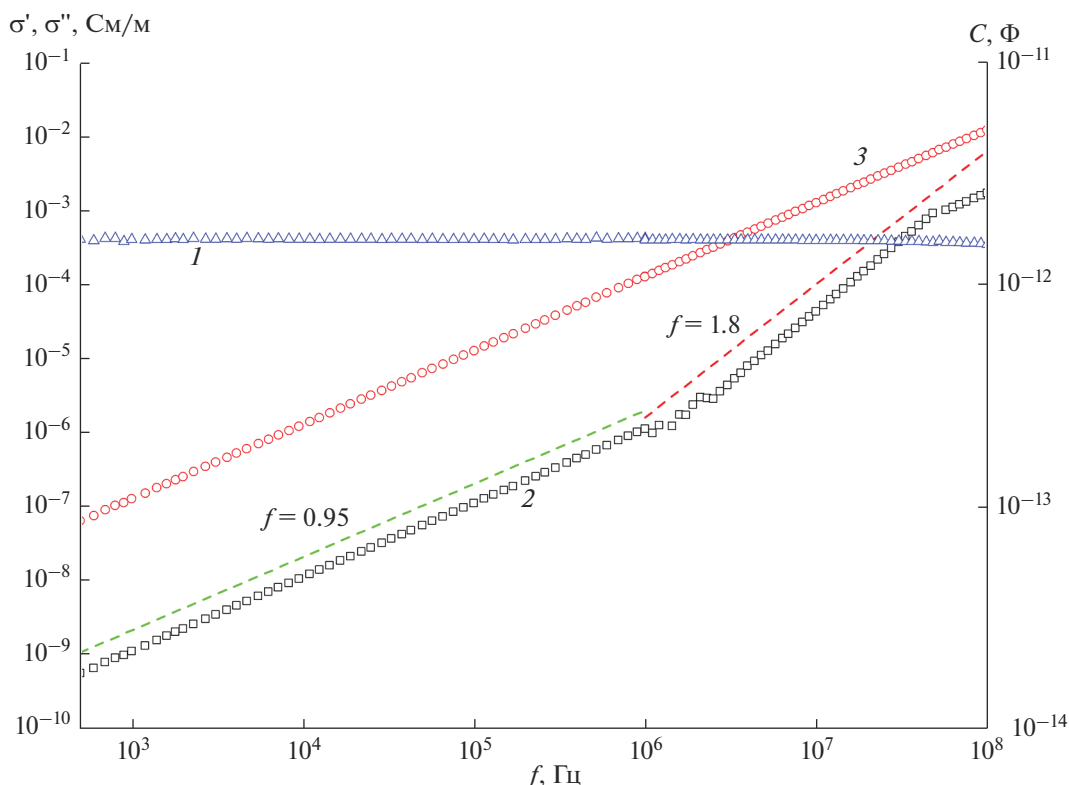


Рис. 4. Частотные зависимости активной (σ'), реактивной (σ'') компонент комплексной проводимости и емкость (C) образца полимерного композита (пунктирными линиями показана аппроксимация функции $C_0\omega^n$).

ется неполярным полимером, не успевают переориентироваться и следовать за изменением поля. Такое отставание выражается в появлении некоторого фазового угла ϕ (как видно на рис. 3) и соответствующем изменении тангенса угла диэлектрических потерь. В итоге проводимость композита возрастает за счет увеличения вещественной составляющей.

Активная сквозная проводимость в таких композитах определяется прохождением тока между металлическими электродами как за счет внутренних электронных переходов между ближайшими наночастицами, так и за счет электронов, находящихся на поверхности наночастиц. Однако характер поведения диэлектрической проницаемости и проводимости в нанокompозитах такого типа, видимо, существенно зависит от технологических режимов синтеза, которые еще предстоит установить, и концентрации вводимых в полимер наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рассматриваемом композиционном материале СВМПЭ/нано-NiO отмечено нехарактерное значительное возрастание активной компоненты проводимости с увеличением частоты. Установ-

лено, что внедряемые в полимерную матрицу наночастицы мало влияют на процессы электрической поляризации, но приводят к появлению частотно-зависимой проводимости в широком диапазоне частот. Этот процесс сопровождается существенным возрастанием диэлектрических потерь.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркевич И.А., Селютин Г.Е., Дрокин Н.А., Селютин А.Г. Электрофизические и механические свойства композита с повышенной диэлектрической проницаемостью на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного углеродными нанотрубками // ЖТФ. 2020. Т. 90. Вып. 7. С. 1151–1158. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.07.49450.391-19>
2. Беляев Б.А., Тюрнев В.В., Ходенков С.А. Эффективная диэлектрическая проницаемость анизотропного композита из сфероидных частиц в диэлектрической матрице // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. Вып. 23. С. 22–26. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.23.51779.18984>

3. Баронин Г.С., Бузник В.М., Мищенко С.В., Завражин Д.О. Исследование строения и свойств полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и наночастиц кобальта, титана и кремния // Инж.-физ. журн. 2021. Т. 94. Вып. 6. С. 1655–1662.
4. Яковенко Е.С., Мацуй Л.Ю., Вовченко Л.Л., Олейник В.В., Лаунец В.Л., Труханов А.В. Диэлектрические свойства композитных материалов с ориентированными углеродными нанотрубками // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. Вып. 11. С. 1271–1276. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1611018X>
5. *Broadband Dielectric Spectroscopy* / Eds. Kremer F., Schönhalz A. N.Y.: Springer, 2003.
6. Маркевич И.А., Дрокин Н.А., Селютин Г.Е. Исследование методом импедансной спектроскопии полимерного композита с углеродными нанотрубками в контакте с электролитом // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 9. С. 1400–1405. <https://doi.org/10.21883/JTF.2019.09.48066.42-19>
7. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М. Переходные процессы на границе наноупакованный полиэтилен–металлический контакт // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 14. С. 56–63.
8. Nemeryuk A.M., Lylina M.M., Retivov V.M., Volkov P.A., Zhdanovich O.A. Modification of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene with Nanoparticles of Titanium Subgroup Metal Oxides // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1548–1555. <https://doi.org/10.1134/S0036023615120190>
9. Lepeshev A.A., Drokin N.A., Ushakov A.V., Karpov I.V., Fedorov L. Yu., Bachurina E.P. Localization and Transfer of Charge Carriers in CuO Nanopowder by Impedance Spectroscopy // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2018. V. 29. № 14. P. 12118–12125. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9319-2>
10. Арбузова Т.И., Наумов С.В., Арбузов В.Л., Шальнов К.В., Ермаков А.Е., Мысик А.А. Поверхностный магнетизм нанокристаллического монооксида меди // ФГТ. 2003. Т. 45. Вып. 2. С. 290–295.
11. Ushakov A.V., Karpov I.V., Zeer G.M., Fedorov L. Yu., Demin V.G., Goncharova E.A. Effect of Quenching Rate on the Crystalline and Impedance Properties of NiO Nanoparticles // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2020. V. 27. № 5. P. 1486–1491. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2020.009110>
12. Карпов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю. Плазмохимический реактор на основе импульсного дугового разряда низкого давления для синтеза нанопорошков // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 140–145. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.01.1851>
13. Федоров Л.Ю., Карпов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А., Иваненко А.А. Структурное состояние сверхвысокомолекулярного полиэтилена при одностадийном осаждении наночастиц из плазмы дугового разряда // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 21. С. 24–32. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.21.45158.16747>
14. Ормонт М.А., Звягин И.П. Особенности частотной зависимости проводимости неупорядоченных полупроводников в области смены механизма переноса // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. Вып. 4. С. 449–452.