

УДК 537.31

С.М. Махно

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ ПОЛІХЛОРТРИФТОРЕТИЛЕН–ОКСИД МІДІ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: stmax@ukr.net

Досліджено частотну дисперсію комплексних діелектричної проникності та електропровідності системи поліхлортрифторетилен–оксид міді в інтервалі температур 293–353 К. Встановлено, що в діапазоні частот 10^{-1} – 10^0 Гц електропровідність композитів описується степеневим законом $\omega^{0,8}$, який відповідає стрибковому механізму переносу зарядів. В композитах виявлено дві області частот релаксації з енергіями активації 0.39 та 0.51 eВ.

Ключові слова: оксид міді, провідність, діелектрична проникність, частоти релаксації, поліхлортрифторетилен

ВСТУП

Композиційні матеріали, що складаються з диспергованих електропровідних частинок в діелектричній матриці, викликають інтерес завдяки широкому використанню їх електричних і електромагнітних властивостей [1]. Найбільш широко застосовують їх для екранування від електромагнітного випромінювання, захисту від радіоперешкод та електростатичного розсіювання зарядів. В останній час зростає увага до вивчення властивостей наночастинок для подальшого використання в полімерних композитах з нанорозмірними металічними, напівпровідниковими та вуглецевими наповнювачами з електронною та іонною провідністю [2, 3].

Одним із факторів впливу наповнювача на властивості полімерних композитів може бути адгезія полімера до його твердої поверхні. Більшість властивостей таких композитів будуть визначатись рівнем міжфазної взаємодії на границі розділу наповнювач – полімер, а при зростанні питомої поверхні взаємодії в композитах будуть зростати прояви унікальних властивостей, що пов'язані з цим явищем [4].

Основним механізмом поляризації на границі розділу фаз виступає поляризація Максвелла-Вагнера [5, 6]. Це макроскопічна або поверхнева поляризація (міжшарова, об'ємно-зарядова, міжфазна). Вона пов'язана з утворенням на межі різнорідних середовищ поверхневозаряджених шарів, що виникають при русі вільних зарядів в межах окремих фаз

композитного матеріалу під дією зовнішнього змінного електричного поля.

В процесі виготовлення електропровідних наночастинок та композитів на їх основі на поверхні провідної фази може утворюватись оксидна діелектрична плівка. Як правило, це призводить до зміни контактного опору між такими частинками, що істотно впливає на утворення потенціальних бар'єрів на міжфазній поверхні.

Мета роботи: дослідження частотних залежностей електропровідності системи поліхлортрифторетилен–CuO та виявлення впливу міжфазної взаємодії на електрофізичні властивості композитів в температурному інтервалі 293–443 К.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для виготовлення композитів використано кристалоаморфний полімер поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) Ф-3М марки А та оксид міді (II) маки ОСЧ. Блочні та плівкові зразки для досліджень систем ПХТФЕ–CuO одержували методом пресування за температури 495 К та тиску 2 МПа.

Дійсну ϵ' та уявну ϵ'' складові комплексної діелектричної проникності $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ вимірювали на частотах 8–12 ГГц за допомогою надвисокочастотного інтерферометра [7], а температурні залежності електропровідності на низьких частотах досліджували двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14 в інтервалі температур 293–443 К.

Частотні залежності дійсної та уявної складової комплексної діелектричної проникності та питомої електропровідності σ^* композитів системи ПХТФЕ–CuO визначали шляхом розрахунків спектрів імпедансу $Z^*=Z'+iZ''$ в діапазоні частот 10^{-1} – 10^6 Гц, одержаних на імпедансному спектрометрі Solortron SI 1260.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Виміри імпедансу композитів ПХТФЕ–CuO проводили за кімнатних температур, в діапазоні концентрацій від 0 до 0.25 об'ємних часток CuO. Розрахунки комплексних діелектричної проникності та електропровідності здійснювали у відповідності до класичних рівнянь електротехніки з використанням еквівалентної електричної схеми у вигляді паралельно з'єднаних ємності та опору. Значення комплексного питомого електроопору на певній частоті визначали як $\rho^*=\rho'+i\rho''=Z^*/(S/h)$, де S та h – площа та товщина зразка. Комплексну питому електропровідність визначали відповідно $\sigma^*=\sigma'+i\sigma''=1/\rho^*$. Значення комплексної діелектричної проникності розраховували із значень комплексного імпедансу згідно з виразами:

$$\varepsilon' = -Z''/[\omega\varepsilon_0(Z'^2+Z''^2)/(S/h)],$$

$$\varepsilon'' = Z'/[\omega\varepsilon_0(Z'^2+Z''^2)/(S/h)],$$

де $\omega=2\pi f$ – циклічна частота електромагнітного поля. Комплексний електричний модуль $M^*=M'+iM''$ визначали із значень комплексної діелектричної проникності: $M'=\varepsilon'/(\varepsilon'^2+\varepsilon''^2)$, $M''=\varepsilon''/(\varepsilon'^2+\varepsilon''^2)$.

З рис. 1 видно, що значення ε' та ε'' плавно зменшуються з підвищенням частоти, і явних піків на частотних залежностях ε'' та зломів на кривих ε' не спостерігається. Так само і на частотних залежностях дійсної $\sigma'(a)$ та уявної $\sigma''(б)$ складової комплексної електропровідності (рис. 2) максимумів та мінімумів немає. Хоча на частотних залежностях σ' має місце зміна кута нахилу кривих після деякої частоти, значення якої збільшується при зростанні вмісту CuO в композитах. Так, при низьких частотах існує область частотно незалежної електропровідності, що відповідає наскрізній провідності на постійному струмі $\sigma'_{пс}$. При подальшому збільшенні частоти електро-провідність зростає за степеневим закону ω^n , де $0 < n < 1$. Подібний характер

залежності описується в рамках моделі стрибкової провідності [2, 8] згідно з:

$$\sigma'_{зс} = \sigma'_{пс} [1 + (\omega/\omega_{ст})^n], \quad (1)$$

де $\omega_{ст}$ – середня частота стрибків носіїв заряду, $\omega=2\pi f$ –циклічна частота. Показник ступеня – n однаковий для усіх досліджених концентрацій CuO в полімері і дорівнює ~ 0.8 . Існування області слабкої частотної залежності електропровідності (незалежність від частоти) можна пояснити тим, що на низьких частотах електропровідність на постійному струмі набагато вища, ніж внесок доданка $(\omega/\omega_{ст})^{0.8}$.

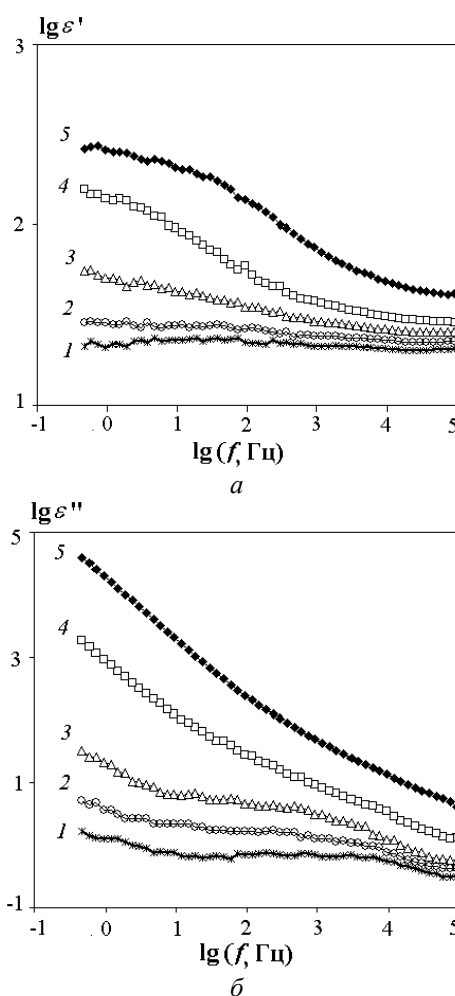


Рис. 1. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) складової комплексної діелектричної проникності системи ПХТФЕ–CuO для вмісту об'ємних часток CuO: 1–0.075, 2–0.10, 3–0.15, 4–0.20, 5–0.25

На частотних залежностях уявної (а) складової комплексного електроопору та електричного модуля (б) системи ПХТФЕ–CuO (рис. 3) було виявлено максимуми, положення

яких зміщуються в область високих частот при підвищенні вмісту наповнювача. Необхідно зауважити, що в дослідженому діапазоні частот подібні максимуми для композитів з електропровідною компонентою не спостерігались [10, 11]. Тоді можна припустити, що відсутність максимумів на частотних залежностях в композитах ПХТФЕ–CuI, C/Ni/SiO₂ пов'язана з тим що, такі максимуми, можливо, знаходяться за межами дослідженого частотного діапазону або співпадають з іншими релаксацийними максимумами. Особливістю системи ПХТФЕ–CuO є те, що максимуми на частотних залежностях уявної складової комплексного електроопору та електричного модуля не співпадають і їх можна віднести до різних релаксацийних процесів.

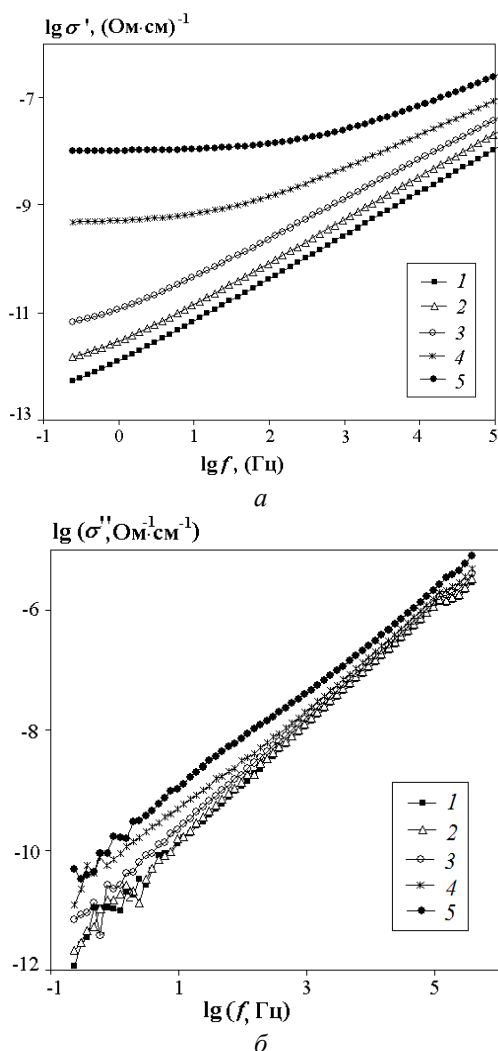


Рис. 2. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) складової комплексної електропровідності системи ПХТФЕ–CuO для вмісту CuO: 1–0.075, 2–0.10, 3–0.15, 4–0.20, 5–0.25

Подібні явища описані в роботах [2, 9], в яких розглянуто двокомпонентну статистичну суміш з хаотично розміщеними в полімерній матриці компонентами і виявлено неспівпадання частот релаксацийних максимумів втрат комплексної діелектричної проникності та комплексної питомої електропровідності. Необхідною умовою наявності двох областей релаксації, відмінних для ефективної діелектричної проникності і ефективної провідності, є наявність обмеженої (з обох сторін) неперервної області неперервного розподілення часів релаксації.

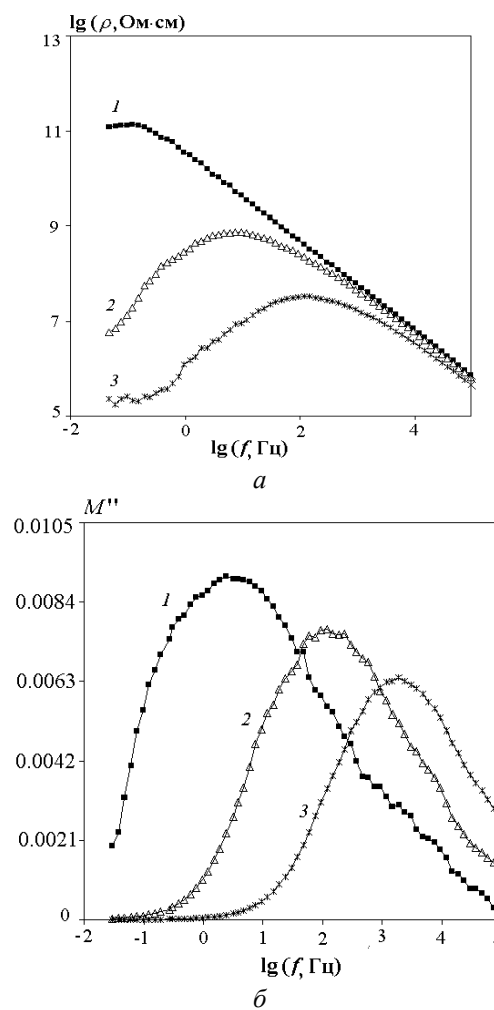


Рис. 3. Частотні залежності уявної складової комплексного електроопору (а) та електричного модуля (б) системи ПХТФЕ–CuO для вмісту CuO: 1–0.15, 2–0.20, 3–0.25

Отже, в системі ПХТФЕ–CuO може відбуватись декілька релаксацийних процесів. Порівняння рис. 2 а та 3 а показує, що частоти стрибків $\omega_{ст}$ та частоти максимумів уявної складової питомого електроопору не співпа-

дають. Для визначення значень релаксаційних частот, що відповідають еквівалентній електричній схемі паралельно з'єднаних опору та ємності, проведено розрахунки параметрів елементів схеми за допомогою програми ZWiev2. Отримані значення розрахунків частот релаксацій виявились значно вищими, ніж частоти максимумів на рис. 3 а, і співпадають з частотами стрибків $\omega_{ст}$. Оскільки центри напівкіл на діаграмах Коул–Коула лежать нижче осі Z' , то ємності в еквівалентній електричній схемі замінено на елементи постійної фази (СРЕ) або узагальнену ємність, імпеданс якої визначається як $Z^* = 1/[C_0 (i\omega)^p]$ де $0 < p < 1$. По аналогії з розмитими діаграмами Коул–Коула в площині $(\epsilon' - \epsilon'')$ таку поведінку можна трактувати як широкий спектр характерних часів релаксації $\tau_i = 1/\omega_i = R_i C_i$.

Отримані в результаті розрахунків частоти виявились близькими до частот максимумів на частотних залежностях уявної складової комплексного електроопору (рис. 3 а).

Аналіз частотних залежностей електрофізичних властивостей композитів при різних температурах показали, що максимуми уявного електроопору та електричного модуля при підвищенні температури зміщуються в область більш високих частот (рис. 4). Вплив температури на електрофізичні властивості композитів стає більш істотним на низьких частотах, де може відбуватися збільшення відстані дрейфу носіїв струму.

При стрибковому механізмі переносу зарядів час релаксації τ можна трактувати як час локалізації носіїв зарядів в квазістійкому положенні за умови миттєвого стрибка. Температурна залежність часу релаксації описується рівнянням Арреніуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_a/kT), \quad (2)$$

де ΔE_a – енергія активації релаксаційного процесу, k – стала Больцмана, T – температура.

Час релаксації зменшується при підвищенні температури композитів, оскільки розсіяння теплової енергії розширює можливість рухатись утвореним диполям в напрямку коливань електричного поля.

Як видно на рис. 5 б, експериментальні дані можна апроксимувати прямими лініями для обох релаксаційних процесів, що розраховані з максимумів на частотних залежностях уявних складових електроопору та електричного моменту (рис. 5 а, б).

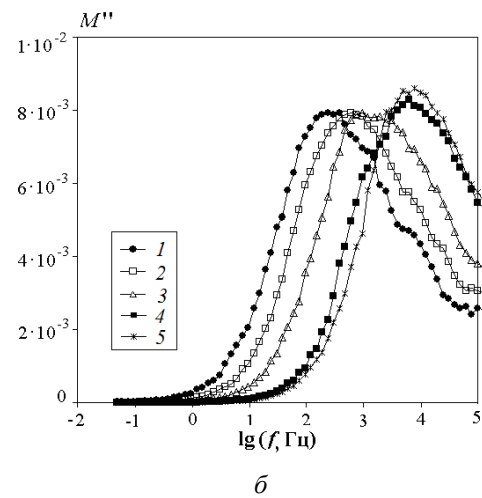
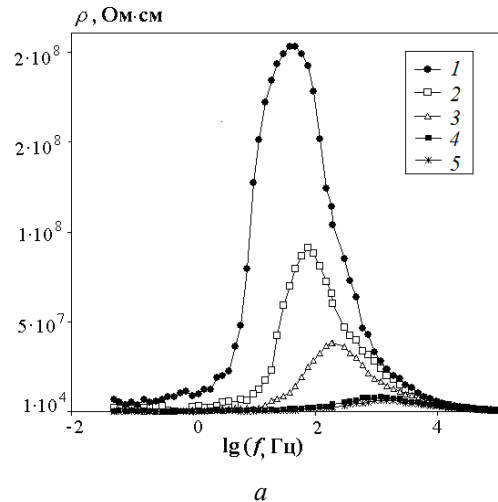


Рис. 4. Частотні залежності уявної (а) складової комплексного електроопору та електричного модуля (б) системи ПХТФЕ–CuO для об'ємного вмісту CuO ~0.25 за температур: 1– 298, 2–308, 3–328, 4 – 338, 5–358 К

Значення ΔE_a одержані з лінійних апроксимацій, становлять 0.39 та 0.51 eВ. Злом на експериментальних залежностях в околі температури 328 К відповідає процесу склування полімеру ПХТФЕ. При дослідженні залежностей електропровідності від температури для системи ПХТФЕ–CuO в широкому діапазоні концентрацій рис. 5 а на частоті 1 кГц встановлено, що енергія активації електропровідності становить 0.36 eВ для композитів з об'ємним вмістом CuO ~0.25. Однак, ніяких зломів на температурних залежностях в околі температури склування (328 К) не виявлено. Можливою причиною вказаного явища може бути висока швидкість нагрівання 3 К/хв та виникнення внаслідок цього градієнта температури в об'ємі композитів. Отже, виявлення фазових переходів блочних

композитів шляхом дослідження температурних залежностей можливе лише при певних співвідношеннях розмірів зразків та швидкості нагрівання.

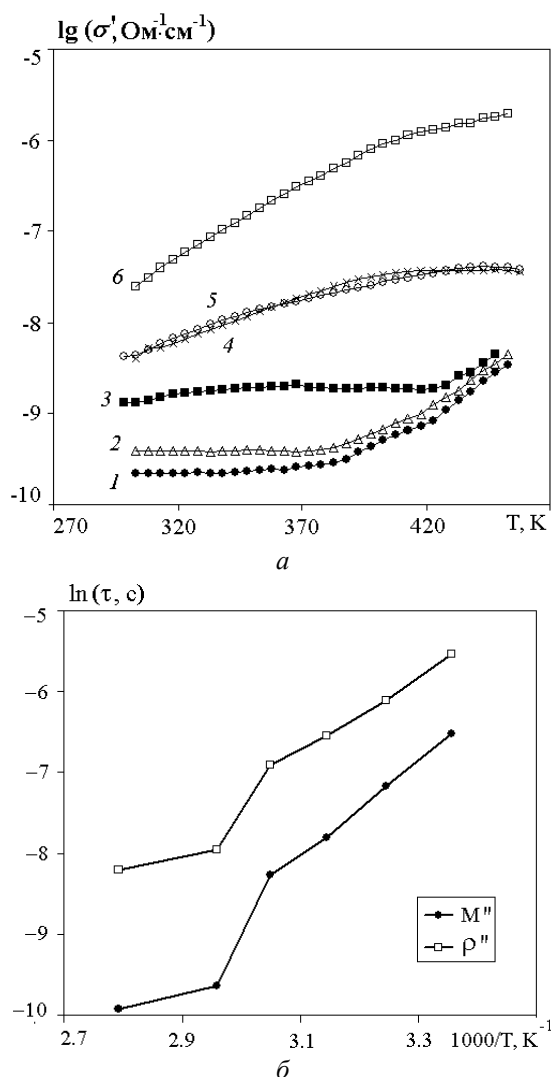


Рис. 5. Температурні залежності дійсної (а) складової комплексної електропровідності та логарифму часів релаксації (б) системи ПХТФЕ–CuO для вмісту CuO: 1–0.075, 2–0.10, 3–0.15, 4, 5–0.20, 6–0.25

Наявність низькочастотної релаксації (рис. 4 а) може бути обумовлена [2, 9] з міжфазною релаксацією, тобто з вільними носіями зарядів в системі, що мігрують під дією прикладеного поля та накопичуються на межі поділу фаз зі значною різницею діелектричних проникностей та електропровідностей. Це приводить до формування великих диполів на поверхні частинок наповнювача та обумовлює виникнення міжфазної поляризації. Рух таких диполів під дією електричних полів

відноситься до орієнтаційної поляризації Максвелла–Вагнера.

Максимуми на рис. 3 б та 4 б можливо пов'язані з стрибковим механізмом електропровідності в системі. Як правило, комплексний електричний модуль застосовують для дослідження релаксаційних процесів, що відбуваються в іонпровідних матеріалах, оскільки при цьому можуть бути виділені часи релаксаційних процесів, які вносять свій вклад в електропровідність, а внесок блокуючих електродів мінімізується. Значна ширина максимумів на частотних залежностях уявної складової комплексного електричного модуля вказує на широкий спектр релаксаційних процесів, що пов'язано з розподіленням частинок за розміром. Відокремити ці процеси можна шляхом теоретичного моделювання. Необхідно зауважити, що температурні залежності електропровідності композитів при нагріванні та охолодженні співпадають (зокрема рис. 5 а, криві 5, 6). Це свідчить про відсутність води на міжфазній поверхні та в порах CuO, на відміну від високодисперсних оксидів титану, алюмінію, кремнію тощо.

За допомогою надвисокочастотного інтерферометра визначено значення дійсної та уявної складової комплексної діелектричної проникності композитів системи ПХТФЕ–CuO на частоті 9 ГГц. Значення ϵ' змінюються плавно від 3.2 до 4.5 і ϵ'' від 0.17 до 0.73 при зростанні вмісту CuO від 0.075 до 0.25 об'ємних часток зі зміною кута нахилу кривих в околі вмісту 0.15. Зростання кута нахилу ϵ' та ϵ'' в околі 0.15 об'ємної частки відповідає значенню порога перколяції для даної системи на надвисоких частотах.

ВИСНОВКИ

Досліджено електрофізичні властивості системи ПХТФЕ–CuO в широкому діапазоні частот. Показано, що перенесення зарядів на змінному струмі відбувається за стрибковим механізмом з широким спектром часів релаксації. Визначено часи релаксації та енергії релаксації двох процесів. У відносно високочастотному інтервалі відбуваються релаксаційні процеси за стрибковим механізмом, а в низькочастотному – процеси, пов'язані з міжфазною взаємодією та поляризацією з енергіями активації 0.39 з та 0.51 eV.

Электрофизические свойства системы полихлортрифторэтилен–оксид меди

С.Н. Махно

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, stmax@ukr.net*

Исследована частотная дисперсия комплексных диэлектрической проницаемости и электропроводности системы полихлортрифторэтилен–оксид меди в интервале температур 293–353 К. Установлено, что в частотном диапазоне 10^1 – 10^6 Гц электропроводность композитов описывается степенным законом $\omega^{0.8}$, который отвечает прыжковому механизму переносу зарядов. В композитах обнаружено две области частот релаксации с энергиями активации 0.39 и 0.51 эВ.

Ключевые слова: оксид меди, проводимость, диэлектрическая проницаемость, частоты релаксации, полихлортрифторэтилен

Electrophysical properties of polychlorotrifluoroethylene–copper oxide system

S.N. Makhno

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, stmax@ukr.net*

Frequency dispersion of complex dielectric permittivity and conductivity of polychlorotrifluoroethylene–copper oxide system in the temperature range of 293–353 K have been studied. It has been found that the electrical conductivity of composites is described by $\omega^{0.8}$ power law in the 10^1 – 10^6 Hz frequency range that corresponds to the hopping mechanism of charge transfer. Two areas of relaxation frequencies with the activation energies of 0.39 and 0.51 eV were determined in the composites.

Keywords: copper oxide, conductivity, dielectric permittivity, relaxation frequencies, polychlorotrifluoroethylene

ЛІТЕРАТУРА

1. Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Процессы переноса в электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных композитах // Успехи химии. – 1983. – Т. ЛП, Вып. 8. – С. 1336–1349.
2. Кудряшов М.А., Машин А.И., Логанов А.А. и др. Частотная зависимость проводимости в нанокompозитах Ag/PAN // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, № 7. – С. 69–74.
3. Волнянский М.Д., Пляка С.Н., Трубицын М.П. и др. Ионная проводимость и процессы объемно-зарядовой поляризации в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // ФТТ. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 471–475.
4. Козлов Г.В., Буря А.И., Алоев В.З. и др. Структурный аспект межфазной адгезии в углепластиках // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, № 2. – С. 35–38.
5. Емец Ю.П. Дисперсия диэлектрической проницаемости трех- и четырехкомпонентных матричных сред // ЖТФ. – 2003. – Т. 73, № 3. – С. 42–53.

6. Psarras G.C., Manolakaki E.C., Tsangaris G.M. Dielectric dispersion and ac conductivity in–Iron particles loaded–polymer composites // Composites: Part A. 34. – 2003. – P. 1187–1198.
7. Ганюк Л.М., Ігнатков В.Д., Махно С.М., Сорока П.М. Дослідження діелектричних властивостей волокнистого матеріалу // Укр. фіз. журн. – 1995. – Т. 40, № 6. – С. 627–629.
8. Psarras G.C., Manolakaki E.C., Tsangaris G.M. Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles // Composites: Part A 33. – 2002. – P. 375–384.
9. Турик А.В., Гармашов С.И. Диэлектрические потери в статистических смесях // ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 1129–1132.
10. Мазуренко Р.В., Махно С.М., Міценко В.М. та ін. Електрофізичні властивості полімерних нанокомпозитів на основі йодиду міді // Металлофиз. новейшие технологии. – 2011. – Т. 33, № 12. – С. 1603–1611.
11. Махно С.Н., Богатырев В.М., Оранская Е.И. и др. Электрофизические свойства нанокомпозитов $C/M_xO_y/SiO_2$ с развитой поверхностью // Сб. Поверхность. – 2012. – Вып. 4. – С. 186–192.

Надійшла 07.06.2013, прийнята 15.01.2014