

Э.М. Годжаев, А.М. Магеррамов*, Ш.А. Зейналов, С.С. Османова, Э.А. Аллахьяров

КОРОНОЭЛЕКТРЕТЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ $TiGaSe_2$

*Азербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, AZ1000, г. Баку, Республика Азербайджан, geldar-04@mail.ru
*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, AZ1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

Введение

Получение новых полимерных композиций с интересными электрофизическими, тензочувствительными, электретными, сенсорными и другими свойствами в основном зависит от природы наполнителя, от формы, размера, характера распределения и типа связности частиц, а также от степени взаимодействия между составляющими компонентами. Обычно новые наполнители приводят к расширению возможностей практического применения композитного материала. Особый интерес представляют электроактивные (электретные, пьезо-, пиро- и сегноэлектрические, фотоэлектрические, акустофотовольтаические и т.д.) полимерные композитные материалы типа полимер-полупроводниковые наполнители [1–3].

В зависимости от природы полимерной матрицы и типа наполнителя применяются разные способы получения электроактивного состояния, а для изучения особенностей стабилизации зарядов используются разные термоактивационные методы.

Экспериментальные исследования показывают, что электроактивные свойства системы полимер-наполнитель в основном определяются зарядовым состоянием фаз и особенностями структуры, типа связности и межфазового взаимодействия, распределения и поляризованности в композите [4–6]. Управление процессом накопления в релаксации заряда в полимерных композитах под действием коронного разряда на воздухе имеет большой научно-практический интерес для выяснения взаимосвязи параметров поляризации с особенностями структуры и межфазного взаимодействия.

Выбор полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в качестве связующего обусловлен хорошей изученностью электрофизических свойств данного материала и тем, что ориентированный ПЭ состоянии проявляет стабильность электретного эффекта с эффективной поверхностью плотности заряда, равной $10^{-5} - 10^{-4}$ Кл/м² [7]. А выбор в качестве наполнителя $TiGaSe_2$ связан, с одной стороны, с поиском возможностей создания гибких электроактивных элементов с произвольной конфигурацией, с другой – с изучением его взаимодействия с полимерами в качестве нуклеирующего агента. Следует отметить, что $TiGaSe_2$ обладает высокой фоточувствительностью ИК и видимой области спектра [8, 9]. Кроме того, малоизученными являются контактные явления, изменение электрофизических и электроактивных свойств гетерогенных систем полимер-полупроводник, особенности межфазных явлений, наличия эффектов перколяции и образования объемных зарядов при поляризационных процессах в этих системах.

Методика эксперимента

Из порошков ПЭ и полупроводника $TiGaSe_2$ (с размерами частиц ≤ 63 мкм) путем механического смешивания компонентов в лабораторном смесителе изготовлена гомогенная смесь, из которой методом горячего прессования были получены пленки толщиной 100–150 мкм. Поляризацию образцов в системе игла-плоскость проводили путем воздействия коронного разряда при напряжении 6 кВ

в течение 5 минут. Расстояние между поляризующими электродами (игла-плоскость) составляло 10 мм. Электретную разность потенциалов $U_{\text{э}}$ измеряли бесконтактным компенсационным методом, и по ее значениям рассчитаны σ [4].

Спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) снимались стандартным методом [5, 10]. Образцы композиций через электрометрический усилитель У5-11 помещались между двумя закороченными электродами в обогреваемую измерительную ячейку [5]. Запись ТСД в диапазоне температур 293–543 К проводили при линейном росте температуры образца со скоростью 2,5 К/мин. Все образцы композитных электретов имели типы связности 0-3 [3–6].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ТСД для образцов композиций ПЭВП+ x об.% TiGaSe_2 при различных содержаниях наполнителя. Как видно (кривая 1), для композита ПЭВП+ 1 об.% TiGaSe_2 на кривой ТСД наблюдаются максимум при 295 К, инверсия тока при 310 К, минимум при 337 К, инверсия тока при 357 К, ярко выраженный максимум при 366 К, инверсия тока при 370 К и 396 К, минимум при 375 К. Для композита ПЭВП+ 3 об.% TiGaSe_2 на кривой ТСД наблюдаются (кривая 2) первый максимум при 293 К, инверсия тока при 303 К, минимум при 340 К, вторая инверсия тока при 350 К, ярко выраженный максимум при 359 К, инверсия тока при 373 К. В целом характер кривых ТСД для композиций с $x=1$ и 3 существенно не отличается. На кривой ТСД для композита ПЭВП+ 7 об.% TiGaSe_2 (кривая 3) при 318 К наблюдаются первый максимум, инверсия тока при 325 К, минимум при 340 К, инверсия тока при 368 К и ярко выраженный максимум при 384 К. Для композита ПЭВП+ 10 об.% TiGaSe_2 на кривой ТСД (кривая 4) при 316 К обнаружен слабый максимум, при 329 К – инверсия тока, минимум при 355 К, инверсия тока при 373 К и ярко выраженный максимум – при 387 К. Аналогичные исследования проводились для композиций ПЭВП + 20 об.% TiGaSe_2 и ПЭВП + 30 об.% TiGaSe_2 . Для композита ПЭВП + 20 об.% TiGaSe_2 (кривая 5) на кривой ТСД при 303 К выявлен минимум, при 316 К – максимум, инверсия тока – при 336 К, минимум – при 365 К, инверсия тока – при 379 К, относительно ярко выраженный максимум – при 385 К, минимум – при 395 К и дальнейший рост тока термостимулированной деполяризации. На кривой ТСД композита ПЭВП + 30 об.% TiGaSe_2 (кривая 6) выявлены слабый минимум при 317 К и ярко выраженный максимум при 386 К, минимум при 393 К и дальнейший рост ТСД.

Анализируя спектры ТСД, можно отметить, что введение наполнителя 1–10% в полиэтилен высокой плотности приводит к появлению более глубоких центров захвата носителей. При этом увеличивается число ловушек инжектированных зарядов при коронировании (рост интенсивности и площади соответствующего максимума) и глубины их залегания (температурное положение смещается в высокотемпературную область).

Природу появления инверсионного пика в области 310–370 К для композитов с $x=1\div 10$ можно объяснить следующим образом: при электретировании в процессе действия коронного разряда образуется объемный заряд, и в поле объемных зарядов (ОЗ), на границах частиц TiGaSe_2 и полимера, превагирует межфазная поляризация (МП) [11]. Направление этой поляризации противоположно полю объемных зарядов. В этом случае при деполяризации в спектрах ТСД наблюдаются инверсионные токи, обусловленные МП. Предложенное нами объяснение образования инверсионного пика в принципе согласуется с эффектом Максвелла-Вагнера, согласно которому накопление зарядов на неоднородных материалах (в нашем случае композитах) обусловлено разницей проводимости в аморфных и кристаллических фазах. При электризации такого материала носители будут или собираться вблизи данной межфазной границы, или, наоборот, уходить с нее в зависимости от того, какой из двух токов проводимости больше. Различие в локальных токах проводимости приводит также к диссипации зарядов при снятии токов ТСД, так как в этом случае токи текут уже в противоположном направлении. Следует отметить, что данный максимум в большей степени связан с релаксацией зарядов на поверхностях частиц TiGaSe_2 , так как с увеличением содержания наполнителя в композициях величина пика возрастает.

Эффекты инверсии знака ТСД наблюдались также для других электроактивных диэлектриков, электретов и полимерных композитов [12]. Однако трактовка этих явлений и по настоящее время остается дискуссионной. В зависимости от температурного положения инверсионного пика, состояния поверхности, природы полимерной матрицы и наполнителя, природы поляризации и других факторов

наблюдаемые токи с обратным знаком на кривых ТСД связываются также с переориентацией диполей, существующих в полимере.

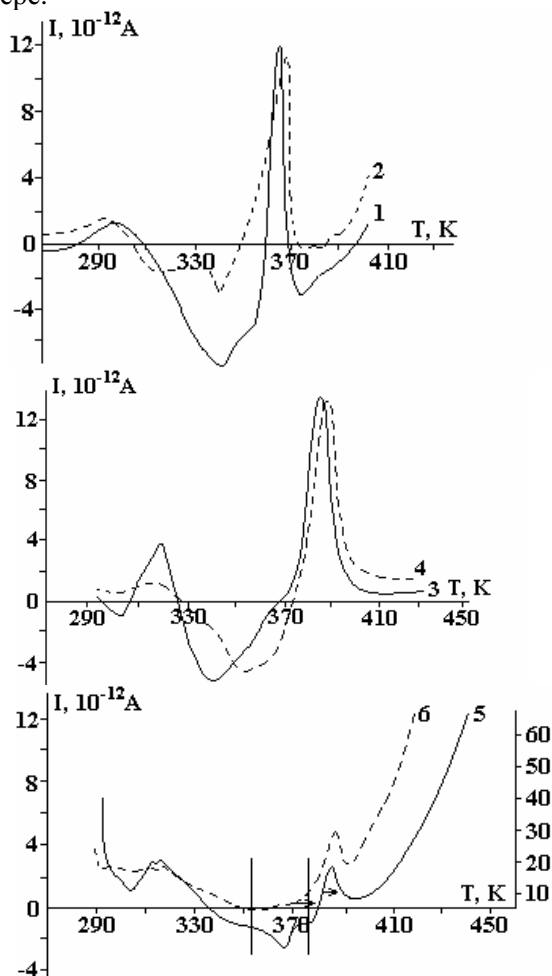


Рис. 1. Спектры термостимулированной деполяризации композиций ПЭВП + x об. % $TiGaSe_2$, где x : 1–1; 2–3; 3–7; 4–10; 5–20; 6–30

По нашему мнению, путем сравнения разных α^- , β^- , β^+ – и т.п. структурных переходов в полиморфинах [4–6, 10] максимумы, наблюдаемые при определенной температуре, имеют одинаковую природу, то есть связаны α –релаксацией в ПЭ. Наблюдаемая инверсия при определенных температурах происходит в результате уменьшения проводимости $TiGaSe_2$ при реполяризации объемных зарядов в МП в поле ОЗ. Можно полагать, что на температурное положение α –релаксационного процесса может повлиять объемное содержание $TiGaSe_2$ в композите.

Высокотемпературные максимумы на кривых ТСД могут быть связаны с возрастанием собственной проводимости наполнителя, так как величина пика изменяется с увеличением содержания наполнителя в композиции.

Для количественной оценки толщины межфазного слоя в гетерогенных полимерных композициях в ряде случаев пользуются представлением об образовании двойного слоя (такой точки зрения широко придерживаются в примесных полупроводниках, где различие проводимости приводит к образованию двойного слоя).

В полимерных смесях и композитах толщину межфазного слоя можно оценить по формуле

$$d_m^2 = \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_0 kT}{n \cdot e^2},$$

где ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости каждой фазы, ε_0 – электрическая постоянная, n – концентрация носителей заряда (для полимерных диэлектриков $n = 10^{21} \text{ м}^{-3}$), e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Расчеты значений d_m по данной формуле показывают, что она составляет порядка $0,4 \div 1,2$ мкм.

Таким образом, результаты исследований особенностей токов ТСД электретных пленок на основе образцов композиций ПЭВП+ TiGaSe_2 , закристаллизованных в условиях закалки при 273 К, показывают, что на кривых ТСД наблюдаются ряды пиков деполяризации в областях температур, относящихся к высвобождению зарядов из ловушек связанных как отдельных компонентов (ПЭВП+ TiGaSe_2), так и образовавшихся межфазной поляризацией в поле объемных зарядов.

В работе была исследована и поверхностная плотность зарядов композиций ПЭВП+ x об.% TiGaSe_2 в зависимости от количества добавок. Измерения поверхностной плотности заряда были проведены по методике, описанной в работе [5].

Поверхностную плотность заряда электретов измеряли индукционным способом с компенсацией и определяли по формуле

$$\sigma_{\text{эфф}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U_k}{d},$$

где $\sigma_{\text{эфф}}$ – поверхностная плотность заряда (Кл/м²), ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость образца, d – толщина образца электрета (м), U_k – компенсационное напряжение (В).

Обработкой экспериментальных результатов $\sigma_{\text{эфф}} = f(t_{\text{xp}})$ определяли время жизни по формуле

$$\tau = \frac{t_{\text{xp1}} - t_{\text{xp2}}}{\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1},$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностные плотности заряда, соответствующие времени хранения t_{xp1} и t_{xp2} соответственно.

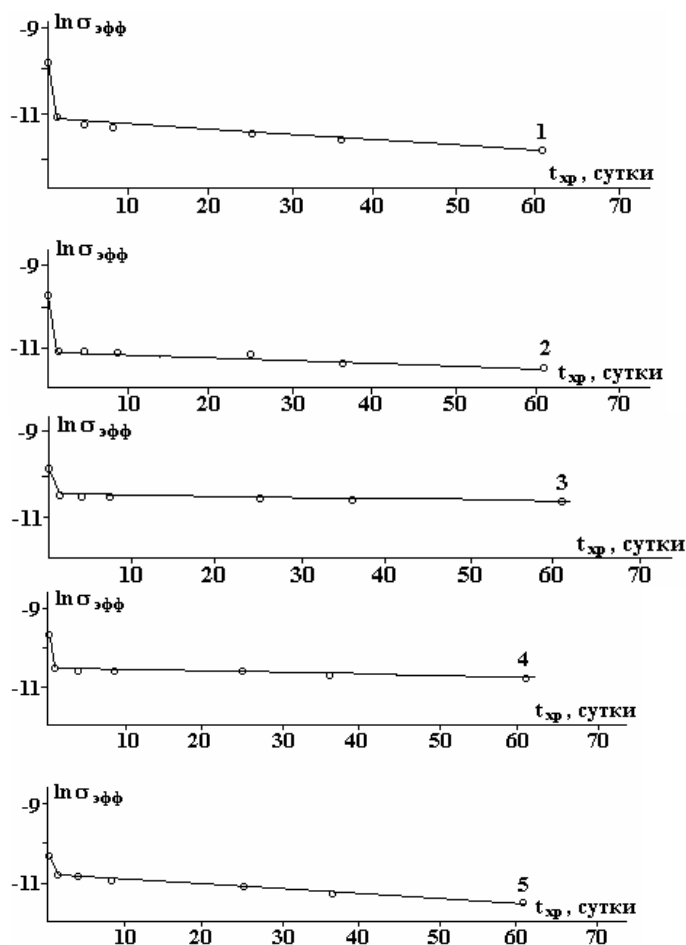


Рис. 2. Зависимость поверхностной плотности заряда от времени хранения для короноэлектретов из полимерной композиции ПЭВП + x об. % TiGaSe_2 , где x : 1–1; 2–3; 3–5; 4–7; 5–10

Полученные результаты исследования поверхностной плотности зарядов приведены на рис. 2. На рисунке показаны кривые спада заряда (зависимости величины поверхностного заряда от времени) для образцов ПЭВП+ TiGaSe₂ в объемном соотношении 99:1 (кривая 1), 97:3 (кривая 2), 95:5 (кривая 3), 93:7 (кривая 4) и 90:10 (кривая 5).

Полученные результаты исследования поверхностной плотности зарядов композиций ПЭВП+ x об.% TiGaSe₂ для составов с $x=1,3,5,7,10$ приведены на рис. 3. Анализ этих результатов показывает, что оптимальное значение поверхностной плотности электрета заряда наблюдается при содержании наполнителя от 5 ÷ 7%. При этом величина поверхностной плотности заряда $\sigma_{эфф}$ этих композиций в 1,5 ÷ 2 раза больше, чем у чистого, ориентированного на 50% закаленных пленок ПЭВП.

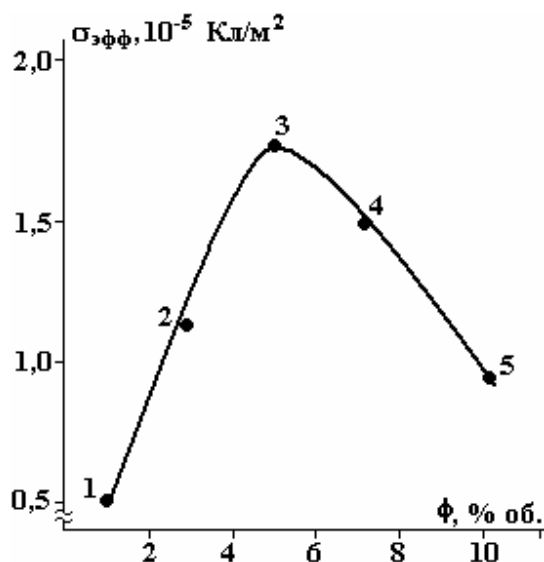


Рис. 3. Зависимость поверхностной плотности заряда коронозлектретов из полимерной композиции ПЭВП + x об. % TiGaSe₂ (где x : 1–1; 2–3; 3–5; 4–7; 5–10;) от объемного содержания наполнителя

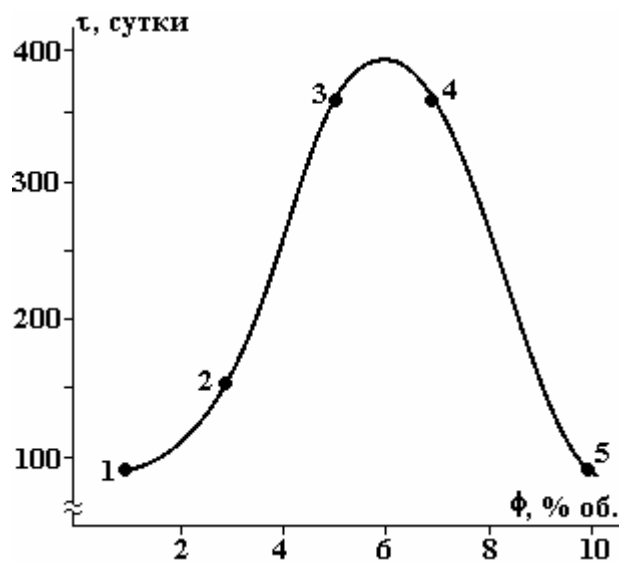


Рис. 4. Зависимость времени жизни коронозлектретов из полимерной композиции ПЭВП + x об. % TiGaSe₂ (где x : 1–1; 2–3; 3–5; 4–7; 5–10;) от объемного содержания наполнителя

Таким образом, время жизни исследованных коронозлектретов из композиции ПЭВП+ x об.% TiGaSe₂ в зависимости от содержания добавок TiGaSe₂ представлено на рис. 4. Следует, что время жизни τ для зарядов составов ПЭВП+ x об.% TiGaSe₂ намного больше, чем у чистого ПЭ, в частности для составов с $x=1,3,5,7,10$ время жизни составляет 7, 93, 152, 362, 360, 92 суток соответственно. Эти результаты показывают, что величина электретных зарядов $\sigma_{эфф}$ и время жизни $\tau_{эфф}$ электретных зарядов и их составов ПЭВП+ 5 ÷ 7 об.% TiGaSe₂ значительно превосходят при введении структурообразующих в ПЭВП наполнителя TiGaSe₂ при 5 ÷ 7 об.% [13] время жизни электрета из чистого ПЭВП.

Заключение

В работе исследованы явление термостимулированной деполяризации в композициях ПЭВП+ x об.% TiGaSe₂ для составов с $x=1,3,5,7,10,20,30$ в интервале температур 300–500 К и их электретные свойства. Выявлено, что композитные материалы на основе ПЭВП с наполнителем TiGaSe₂ являются перспективными электретными материалами со временем жизни, значительно превышающим время жизни ПЭВП.

ЛИТЕРАТУРА

- Galikhanov M.F., Ereemeev D.A., Deberdeev R.Y. Elektret in Compounds of Polystyrene with Aerosil. // Russian Journal of Appl. Chem. 2003. V. 76. № 10. P. 1651–1654.
- Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потанов В.К. и др. Наноконпозиционные металлополимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства // Вестник Московского университета. 2001. Т. 42. № 5. С.325–331.

3. *Sessler G.M. Gros B.* and evolution of modern elektret research // *Brazilian Journal of Physics.* 1999. V. 29. № 2. P. 220–225.
4. *Электреты* / Под ред. Г. Сеслера. М.: Мир, 1983. 487 с.
5. *Луцкейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
6. *Маггеррамов А.М.* Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2001, 327 с.
7. *Абуталыбов Г.И., Ларионова Л.С., Рагимова Н.А.* Экситоны в поглощении и фотопроводимость монокристалла $TlGaSe_2$ // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 11. С. 375–377.
8. *Багирзаде Э.Ф., Алиев В.С.* Фотопроводимость, индуцированная электрическим полем в кристаллах $TlGaSe_2$ // *ФТТ.* 1986. Т. 20. № 11. С. 1517–1518.
9. *Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А.* Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
10. *Ошмяк В.Г., Тимаков С.Г., Шамаев М.Ю.* Моделирование вязкого разрушения полимерных смесей и композитов с учетом формирования межфазного слоя // *Высокомолекулярное соединение. Сер. А.* 2003. Т. 45. №10. С.1689–1698.
11. *Magerramov A.M., Sherman M.Y., Lesnykh O.D., Kovchagin A.G., Turyshev B.I.* The of Polarization and Piezoelektrik Properties of a Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene copolymer // *Polymer Science, Ser. A.* Vol. 40. № 6. 1988. P. 590–595.
12. *Маггеррамов А.М., Нуриев М.А., Велиев И.А., Сафарова С.И.* Коронозлектреты на основе композитов полипропилена, диспергированных полупроводниковым наполнителем $Tl_xCe_{1-x}Se_2$ // *Электронная обработка материалов.* 2007. № 2. С. 84–88.
13. *Закревский В.А., Пахотин З.А., Фомин В.А.* Способ нанесения заряда на диэлектрик. А.С. СССР, №734901 от 25.05.1980.

Поступила 25.06.10

Summary

In the thesis reports the results of the study of thermally stimulated depolarization and electret properties of the compositions of HDPE + x% where $x = 1, 3, 5, 7, 10$, and found that the composites with $x = 5$ and 7 are valuable electret materials with a lifetime 360 day, 50 times higher than the lifetime of pure high density polyethylene.
