

КОРОНОЭЛЕКТРЕТЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаев 9, AZ- 1143, г. Баку, Азербайджан, musa_nuriev@mail.ru*

Электреты – материалы, способные надолго сохранять наэлектризованное состояние после снятия внешнего поляризующего напряжения. Эти материалы последнее время находят применение во многих областях техники. Электреты, являясь чувствительными элементами электроакустических преобразователей, воздушных фильтров и электрических преобразователей [1], нашли применение в медицине [2]. Электреты из полимерных пленок изучены вполне достаточно [3, 4]. В связи с этим представляет большой интерес создание электретных материалов на основе полимерных смесей и полимерных композитов, диспергированных различными неорганическими наполнителями, в том числе полупроводниковыми наполнителями [5–8].

В предлагаемой работе использованный полупроводниковый наполнитель $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ обладает фото- и тензочувствительностью, а также переключающимися свойствами с памятью [9]. Композиты с полупроводниковыми наполнителями обладают также хорошими электретными свойствами [8]. Некоторые аспекты электрофизических свойства этих материалов рассмотрены в работе [10]. Однако мало изучены их физико-механические свойства и зарядовое состояние. Изучение этих вопросов послужило бы созданию новых электроактивных композитных материалов с управляемыми свойствами.

Цель данной работы – изучение зарядового состояния и особенностей межфазных явлений в гетерогенной системе полимер-полупроводник методом электретно-термического анализа (ЭЕА) композиций на основе изотактического ПП с полупроводниковым наполнителем $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ и их электретных свойств.

Экспериментальная часть

Образцы получены горячим прессованием из смеси порошков полимера и наполнителя $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ с дисперсностью $d \leq 50$ мкм. Смешение порошков полимера и наполнителя осуществлялось на лабораторной мельнице при комнатной температуре. Затем из этих смесей были получены образцы горячим прессованием между двумя Al фольгами при давлении 10^7 Па и температуре 473 К с последующей закалкой при 273 К. Толщина этих образцов составляет $\sim 140 \pm 10$ (мкм).

Электретно-термический анализ произведен стандартным способом [4], при котором композиты помещаются между двумя закороченными через электрометрический вольтметр В7-42 электродами в обогреваемую измерительную ячейку. Запись спектров тока ТСД в диапазоне 293–523 К проводили при линейном росте температуры образца со скоростью $\beta \sim 5$ К/мин.

Результаты и их обсуждение

Электретное состояние исследованных композитов является результатом изменения зарядового состояния и поляризационных процессов, происходящих в приграничном с наполнителем межфазном слое полимерной матрицы. На рис. 1 представлена зависимость стабилизированного поверхностного заряда от содержания наполнителя как для композитов ПП/ $TlInSe_2$ (1), так и для композитов ПП/ $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ (2).

Видно, что для обоих композитов между поверхностным зарядом и содержанием наполнителя зависимость имеет экстремальный характер, который является результатом экстремального изменения эффективной поверхности наполнителя с увеличением его содержания в полимерной матрице. На следующих двух рисунках представлены спектры токов ТСД исходного полипропилена (рис. 2, кривая 1), композитов ПП/ $TlInSe_2$ (рис. 2, кривые 2, 3) и композита ПП/ $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ с различным содержанием наполнителя (рис. 3, кривые 1–3).

Из спектров тока ТСД для ПП/ Tl In Se₂ видно, что накопленный заряд для полипропилена имеет два максимума, которые расположены по разные стороны относительно температурной оси, что говорит о двух типах разнополярных зарядов, накопленных в различных ловушках.

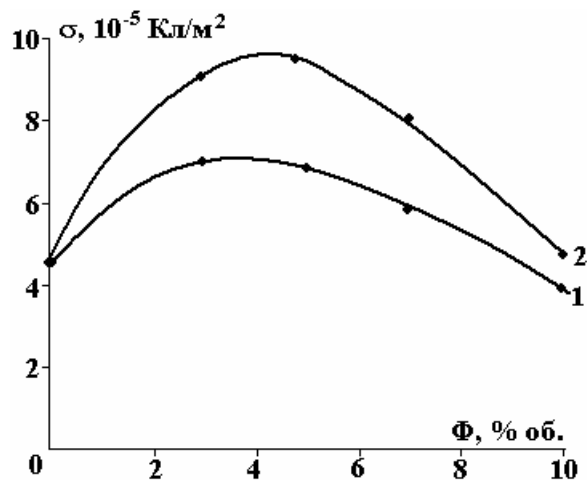


Рис. 1. Зависимость стабилизированного поверхностного заряда σ от содержания наполнителя Φ . 1 – ПП/ TlInSe₂, 2 – ПП/ TlIn_{0,98} Ce_{0,02} Se₂

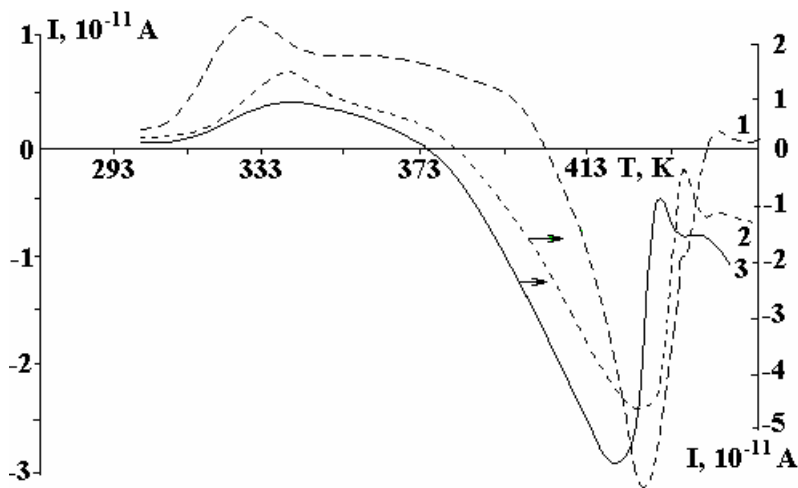


Рис. 2. Спектры токов ТСД исходного полипропилена и композита ПП/ Tl In Se₂. 1 – ПП, 2 – ПП/ 3% Tl In Se₂, 3 – ПП/ 5% Tl In Se₂

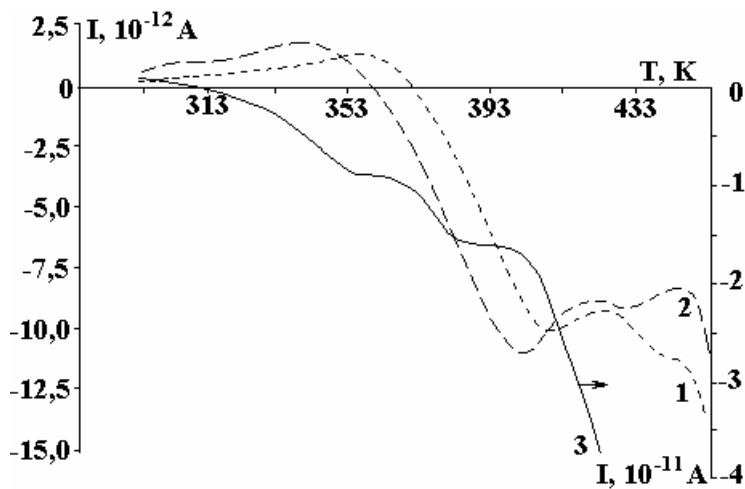


Рис. 3. Спектры токов ТСД композита ПП/ Tl In_x Ce_{1-x} Se₂. 1 – ПП/ 3% Tl In_x Ce_{1-x} Se₂, 2 – ПП/ 5% Tl In_x Ce_{1-x} Se₂, 3 – ПП/ 10% Tl In_x Ce_{1-x} Se₂

Релаксация зарядов из поверхностных низкоэнергетических ловушек обуславливает относительно низкотемпературный максимум в спектре, а релаксация зарядов из глубоких объемных ловушек, связанная со степенью кристалличности полимера, приводит к появлению высокотемпературного максимума с противоположным знаком. Если судить о значении заряда по площади первого и второго максимумов, то видно, что отличие незначительное. Этого нельзя сказать для спектров ТСД композитов. Здесь невооруженным глазом видно, что площадь высокотемпературного максимума, который связан с накопленным зарядом в межфазной границе, значительно больше площади низкотемпературного. Следовательно, увеличение содержания наполнителя приводит к увеличению этой разницы, несмотря на понижение температуры максимума на 8–10 К относительно исходного полимера.

Сравнение спектров тока ТСД композита ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$ с представленными ранее спектрами для ПП/ TlInSe_2 подтверждает вышесказанное предположение. Видно, что незначительное изменение в структуре наполнителя приводит к существенным изменениям в спектре токов ТСД (рис. 3). Во-первых, в отличие от композита с TlInSe_2 в композите ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$ наблюдается два высокотемпературных максимума, которые с изменением содержания наполнителя смещаются в сторону низких температур. Думаем, что второй максимум идентичен высокотемпературному максимуму композита ПП/ TlInSe_2 . Появление первого максимума, по нашему мнению, связано с изменением состава наполнителя. Замена в составе наполнителя атомов индия частично атомами церия приводит к дополнительному дефектообразованию в структуре наполнителя и появлению новых центров захвата, которые отражаются в спектре токов ТСД композитов ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$. Как видно, высокотемпературные максимумы спектров ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$ охватывают относительно широкий температурный интервал, что обусловлено высокой концентрацией и широкой энергетической дисперсией центров захвата. При этом низкотемпературный максимум с увеличением содержания наполнителя уменьшается и при 10% его содержании почти исчезает. Думаем, что все наблюдаемые процессы являются результатом электронно-ионных и поляризационных процессов, происходящих в приграничном слое полимерной матрицы и полупроводникового наполнителя. Высказанное предположение доказывает временную зависимость поверхностной плотности заряда электретов на основе композитов ПП/ TlInSe_2 (рис. 4,а) и ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$ (рис. 4,б).

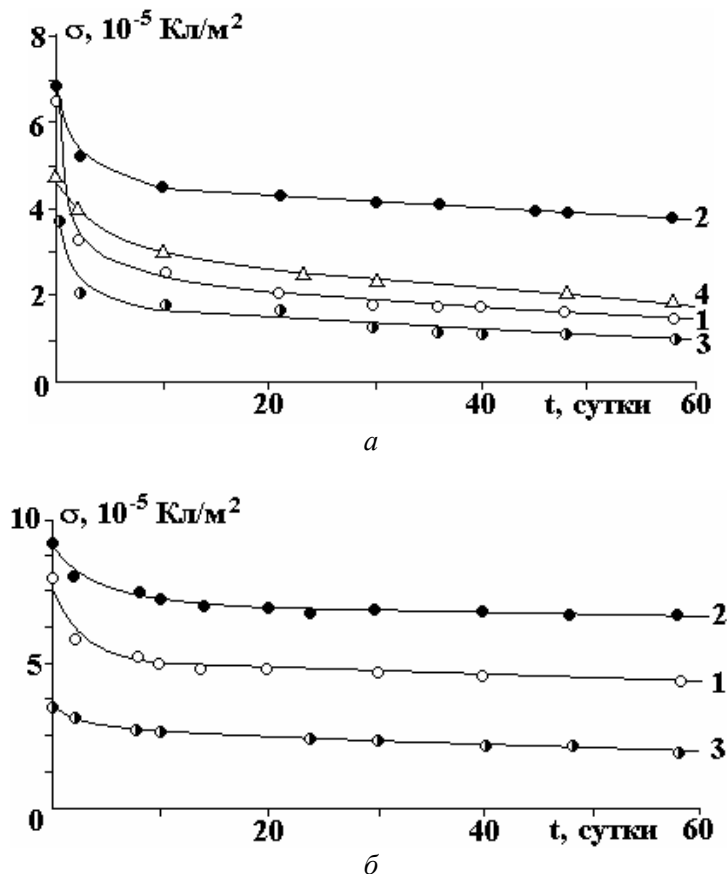


Рис. 4. Зависимость поверхностной плотности заряда электретов σ от времени хранения t_{xp}
 а – ПП и ПП/ TlInSe_2 ; б – ПП/ $\text{TlIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$; 1 – 3%, 2 – 5%, 3 – 10%, 4 – исходный ПП

Из этих кривых видно, что оба композита при 3% и 5% содержании наполнителя имеют относительно стабильную характеристику по сравнению с исходным полимером. Но если сравнить результаты по стабилизированному значению, то будет видно, что композиты с наполнителем $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ имеют относительно высокое значение заряда по сравнению с композитами с $TlInSe_2$, что и подтверждает полученные результаты по электретно - термическому анализу.

В заключение можем сказать, что, как показывают исследования, наполнители $TlInSe_2$ или $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$, имеющие проводимость р-типа, в полипропиленовой матрице выступают в роли структурообразователя, изменяя кристалличность и надмолекулярную структуру полимера и приграничного слоя полимера с наполнителем. Изменения зарядового состояния полимерных композитов ПП/ $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ обусловлены изменением эффективной поверхности межфазной границы полимера с наполнителем, что и приводит к увеличению концентрации уровней захвата заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Goel M.* Electret sensors, filters and MEMS devices: New challenges in materials research. *Current Science*, 2003, v.85, No 4, p. 443–453.
2. Регистрационное удостоверение № ФС 01011993/3169-06 от 04.04.2006 Федеральной службы по надзору в сфере здравоохранения и социального развития. Изд. мед. назначения, код ОКП 939890. Пленка (аппликатор) электретная полимерная лечебная «ПОЛИМЕДЭЛ».
3. Электреты. / Под ред. Г. Сеслера, М.: Мир, 1983. 487 с.
4. *Луцкейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184с.
5. *Галиханов М.Ф., Музибуллин М.Н., Дебердеев Р.Я.* Изучение короноэлектретов на основе смесей полиэтилена с поливинилхлоридом // Пластические массы. № 3. 2005. С. 8–10.
6. *Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я.* Влияние сажи на электретный эффект в полистролле. Пластические массы. 2003. № 10. С. 46–48.
7. *Магеррамов А.М.* Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2001. 327с.
8. *Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А., Аллахьяров Э.А.* Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем $TeInSe_2$ // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 84–88.
9. *Годжаев Э.М., Рагимов Р.С., Рустамов В.Д.* Оптические переключатели на основе монокристаллов $TlInSe_2$ // Матер. XVIII Межд.научно-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. М, 25-28 мая 2004. С. 110–111.
10. *Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Сафарова С.И.* Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$ // Электронная обработка материалов. 2008. № 6. С. 66–70.

Поступила 11.12.09

Summary

Electret properties of compositions of a semiconductor with semiconductor fillers $TlInSe_2$ and $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ in a heterogeneous system polymer-semiconductor have been investigated by the method of electret-thermal analysis. It is shown that small change in the structure of the filler results in significant changes in the spectrum of the thermostimulated depolarization currents. It was found that $TlInSe_2$ and $TlIn_xCe_{1-x}Se_2$ fillers which have p-type conductivity acts as a structure-forming agent in the polypropylene matrix changing crystallinity and supermolecular structure of both polymer and boundary layer of polymer and the filler.