

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 4

ТВЕРЬ 2012

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. –
364 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2012

© Тверской государственный
университет, 2012

УДК 538.9

СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В МАТРИЦЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков

Саратовский филиал института радиотехники и электроники

им. В.А. Котельникова РАН

410019, Саратов, ул. Зеленая, 38

sfire3@mail.ru

Аннотация: Получены результаты исследований диэлектрических и оптических свойств композитов на основе наночастиц железа и его оксидов. Исследования проведены в температурном диапазоне 30–100°C на частотах 1 кГц и 1 МГц, а также на длинах волн 600–1000 нм.

Ключевые слова: *нанокompозит, наночастица, диэлектрические свойства, оптические свойства.*

Исследования диэлектрических свойств нанокompозитов на базе матрицы из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и их зависимостей от температуры, показали присутствие ряда температурных аномалий для материалов на основе наночастиц оксидов переходных металлов [1-5]. Существующие на сегодняшний день качественные модели их формирования подразумевают рассмотрение генерации носителей заряда в объеме наночастиц как источника возникновения полярных элементов в объеме полимерной матрицы. Следует также указать на то, что данные модели подразумевают возможность протекания подобных процессов в приконтактных образцах нанокompозита. При этом возникновение полярных элементов будет результатом захвата носителей, инжектированных в материал полимера из материала контактов, а не возникших на наночастицах в результате генерации.

Одним из вариантов материала на основе наночастиц оксидов переходных металлов, полученном в ходе исследований, стал нанокompозит ПЭВД- Fe_3O_4 . Целью проведенных исследований являлось определение вида зависимостей диэлектрической проницаемости от температуры, определение влияния на их вид изменений концентрации стабилизируемых наночастиц, рассмотрение вопроса о влиянии на диэлектрические свойства изменения частоты, на которой проводятся измерения, и их зависимостей от температуры, а также определение вида зависимостей Коула-Коула для данных материалов.

Температурные измерения диэлектрических свойств проводились на частотах 1 кГц и 1 МГц в диапазоне температур 300–350K с помощью термостата, сопряженного с установками, основанными на цифровых измерителях LCR E7-8 и LCR E7-12, использовавшихся для получения данных о емкости и проводимости образцов на частотах 1 кГц и 1 МГц

соответственно. Исследования проводились с применением ячейки типа «сэндвич», размещаемой в нагревательной системе. Используемая система позволяла проводить изменения температуры со скоростями от 2 до 10K/мин.

В состав изучавшихся образцов нанокомпозитов входили материалы на основе наночастиц оксида железа Fe_3O_4 и диэлектрической матрицы из полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Концентрация наночастиц в исследовавшихся материалах лежала в пределах от 10 до 40 масс.%. Методика получения комплексной диэлектрической проницаемости, потерь и проводимости была аналогична описанной в работе [1]. Оценка параметров диэлектрической релаксации проводилась на базе теории Дебая с применением соотношения Дэвидсона-Коула [6] Все измерения проводились в открытой атмосфере.

На рис. 1 показаны зависимости относительной величины диэлектрической проницаемости, полученные для образцов на основе матрицы ПЭВД с 10, 20, 30 и 40 масс.% наночастиц соответственно. Приведенные значения нормированы к величине, полученной при 45°C.

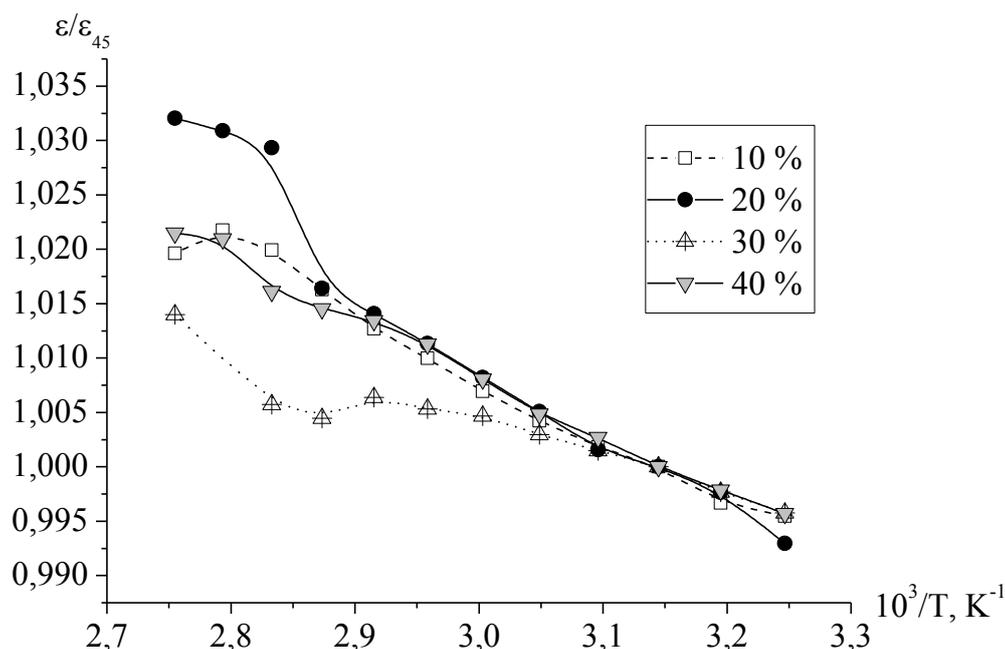


Рис. 1. Зависимости относительной величины диэлектрической проницаемости (нормированной к значению при 45°C) от температуры для материала ПЭВД- Fe_3O_4 с различной массовой долей наночастиц на стадии нагрева

Как видно из приведенных данных, изменение концентрации наночастиц начинает оказывать влияние на вид зависимости только при температурах, больших 50°C. Вероятно, данный факт может объясняться тем, что энергия ионизации уровней, создаваемых наночастицами в

энергетической структуре материала матрицы не позволяет им оказывать влияние на наблюдаемые результаты до достижения определенных значений энергии. Кроме того, как следует из представленных данных, изменение свойств материалов с 20 и 30 процентным содержанием наночастиц оксида железа (Fe_3O_4) практически не отличается.

На приведенном далее рисунке (см. рис. 2) показаны зависимости относительной величины диэлектрической проницаемости, полученные для образцов ПЭВД – 10 масс.% Fe_3O_4 на стадии нагрева, при частотах измерений 1 кГц и 1 МГц. Приведенные значения также нормированы к величине, полученной при $45^\circ C$. Как видно из представленных диаграмм, в данном случае наблюдается тот факт, что зависимости ведут себя подобно до температур порядка $50^\circ C$. Можно предположить, что при меньших температурах проявляются лишь свойства диэлектрической матрицы. Последняя, являясь общим элементом во всех рассмотренных случаях, обеспечивает одинаковое поведение температурных зависимостей. Следует также отметить, что абсолютные величины диэлектрической проницаемости для данных частот существенно различаются, и лишь переход к нормированным единицам нивелирует подобное различие.

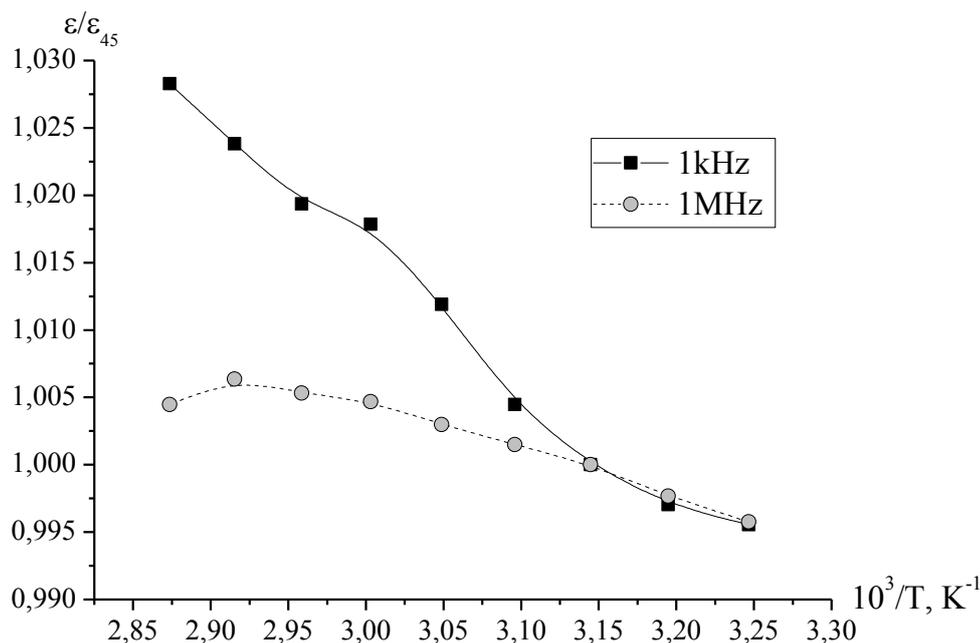


Рис. 2. Зависимости величины диэлектрической проницаемости от температуры, полученные для образцов ПЭВД – 10 масс.% Fe_3O_4 на стадии нагрева, при частотах измерений 1 кГц и 1 МГц. Приведенные значения нормированы к величине, полученной при $45^\circ C$

Температура, при достижении которой зависимости начинают проявлять различие для разных частот также, как и в случае зависимостей

ДП от температуры для материалов с разной концентрацией наночастиц, составляет приблизительно 50°C .

На рис.3 приведена диаграмма Коула-Коула для материала ПЭВД-20 масс.% Fe_3O_4 . Полученная диаграмма позволяет сделать ряд выводов. Согласно теории диэлектрической релаксации, развитой Дебаем [7], в случае присутствия в системе одного вида диэлектрических диполей (обладающих определенным временем релаксации), вид данной диаграммы должен представлять собой полуокружность. Как видно из приведенного результата, рассматриваемая система со всей очевидностью не относится к последнему случаю.

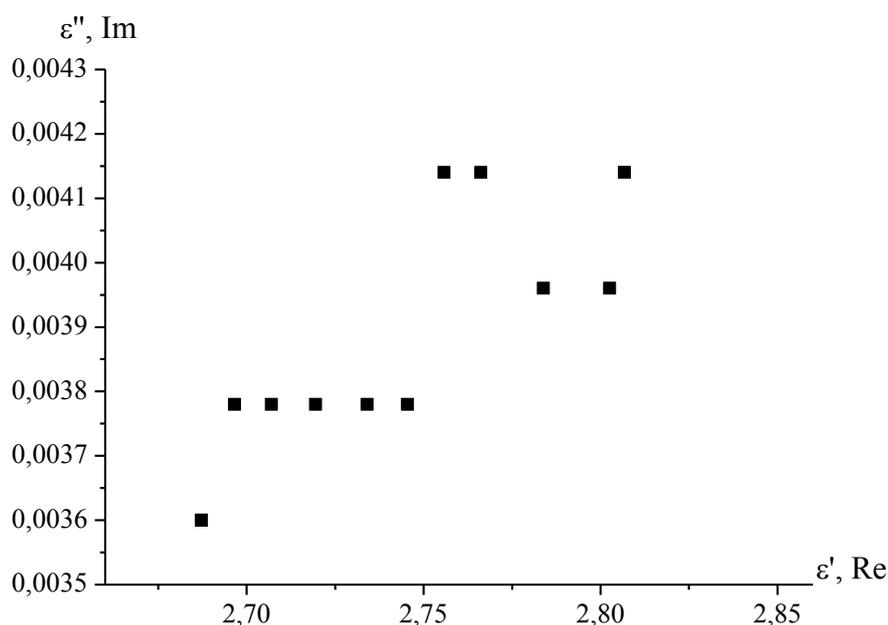


Рис. 3. Диаграмма Коула-Коула для образца ПЭВД- 20 масс.% Fe_3O_4

Влияние распределения времен релаксации сказывается в том, что зависимость комплексной величины ДП ϵ^* от частоты уменьшается; это можно учесть, используя выражение [6]

$$\epsilon^* = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

где $0 < \alpha < 1$, ω – частота, τ – время диэлектрической релаксации. Исходя из последнего, диэлектрическая проницаемость при частоте $\omega = 0$ равна ϵ_c и при $\omega \rightarrow \infty$ равна ϵ_0 , а мнимая часть диэлектрической проницаемости пропадает. Таким образом, можно сказать, что параметр α отражает ширину спектра времен диэлектрической релаксации. На плоскости $\epsilon'\epsilon''$ диаграмма Коула-Коула в случае $\alpha \neq 0$ представляется дугой окружности.

Полученные результаты со всей очевидностью показывают, что в данном случае справедливо предположение, что параметр распределения

$\alpha \neq 0$. Т.е. система характеризуется не одним временем релаксации, а ей свойственен целый их спектр. Более того, характер полученной зависимости показывает, что система характеризуется весьма значительным набором данных величин, поскольку степень отклонения формы зависимости от полуокружности пропорциональна величине размытия функции распределения времен релаксации [5]. В случае рассматриваемого материала приведенная зависимость размыта настолько, что можно утверждать, что она получена для крайне неупорядоченной системы, характеризующейся значительным набором вариантов полярных элементов. Таким образом, полученные результаты показывают, что исследуемые материалы можно отнести к полярным.

Результат работы показывает, что управление видом температурных зависимостей посредством изменения концентрации стабилизируемых наночастиц возможно для исследованных материалов лишь в интервале температур от 50°C до температур, близких к плавлению материала (около 115°C).

В ходе работы также были исследованы спектры пропускания оптического излучения образцами на основе ПЭВД со стабилизированными в объеме наночастицами железа и его оксидов. Измерения проводились с помощью спектрофотометра СФ-46 в диапазоне длин волн 600–1000 нм при комнатной температуре (см. рис. 4).

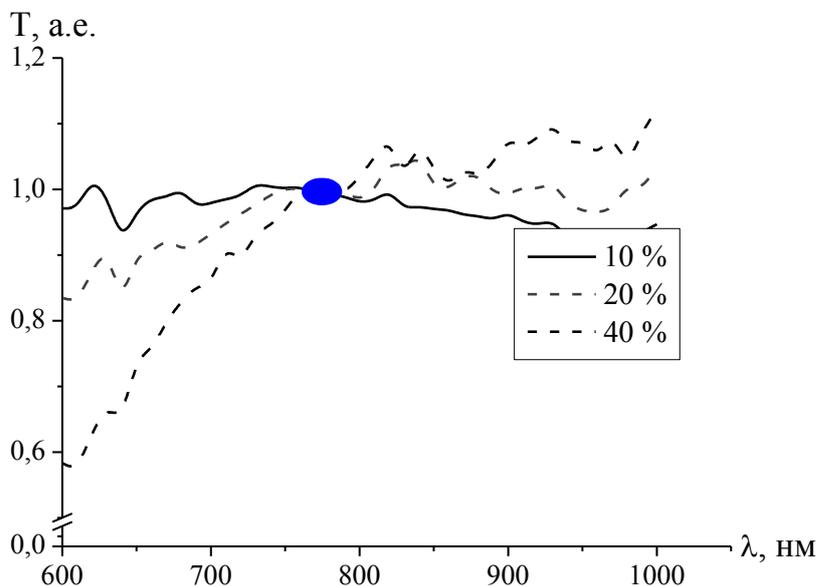


Рис. 4 Спектр пропускания видимого излучения композитов ПЭВД- Fe_3O_4 , нормированный к значению для ПЭВД

Полученные результаты приведены к значению пропускания чистого полиэтилена без стабилизированных наночастиц. Можно отметить две области спектра, разделенных точкой (длина волны 770 нм), в которой

величины пропускания света для нанокompозитного материала меньше (слева от точки) и больше (справа от точки) оптического пропускания чистого ПЭВД. Как видно из приведенных данных, при длинах волн излучения, меньших 770 нм увеличение концентрации стабилизированных в объеме наночастиц приводит к росту оптического поглощения и как, следствие, ухудшению пропускания света. В то же время, при больших длинах волн (больше 770 нм) повышение концентрации частиц наполнителя приводит к усилению проходящего излучения по сравнению с материалом чистой диэлектрической матрицы, что связано с ростом анизотропного рассеяния света крупными частицами вперед (теория Ми). Дело в том, что как показывают исследования распределения размеров наночастиц оксидов железа от их концентрации в матрице, с ростом концентрации растут и размеры наночастиц. Полученные результаты полезны при проектировании радио- и оптоэлектронных приборов, основанных на материалах, подобных изученным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-08-00351).

Библиографический список:

1. **Ушаков, Н.М.** Термодиэлектрические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе медь-оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления / Н.М. Ушаков, А.Н. Ульзутуев, И.Д. Кособудский // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78. – Вып. 12. – С. 65-69.
2. **Ушаков, Н.М.** Новые нанокompозиционные материалы с управляемыми свойствами для радиотехники и электроники / Н.М. Ушаков, И.Д. Кособудский, Г.Ю. Юрков, С.П. Губин, К.В. Записис, В.И. Кочубей, А.Н. Ульзутуев // Радиотехника. – 2005. – №10. – С.105-108.
3. **Ульзутуев, А.Н.** Температурный фазовый переход в нанокompозитах на основе матрицы полиэтилена высокого давления / А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков // Письма в журнал технической физики. – 2011. – Т. 37. – Вып. 3. – С. 1-6.
4. **Ульзутуев, А.Н.** Тепловой гистерезис диэлектрических свойств в композитах на основе наночастиц оксидов и сульфидов переходных металлов в матрице полиэтилена высокого давления / А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков, Г.Ю. Юрков, И.Д. Кособудский // Письма в журнал технической физики. – 2009. – Т. 35. – Вып. 10. – С. 80-86.
5. **Ульзутуев, А.Н.** Исследование температурных зависимостей диэлектрических свойств металлополимерных композитных материалов на основе наночастиц оксида цинка, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления / А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков // Письма в журнал технической физики. – 2008. – Т. 34. – Вып. 19. – С. 73-78.
6. **Лущейкин, Г.А.** Методы исследования электрических свойств полимеров / Г.А. Лущейкин. – М.: Химия. – 1988. – 158 с.
7. **Новиков, Г.Ф.** Явления переноса, электропроводность в диэлектриках. Учебное пособие к курсу лекций / Г.Ф. Новиков. – Воронеж: Изд-во Воронеж – Черноголовка, 2000. – 203 с.