

УДК 538.956

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ И ПОЛИПРОПИЛЕНА

К. ф.-м. н. В. Р. Колбунов, д. ф.-м. н. А. С. Тонкошкур, Е. В. Антонова

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара
Украина, г. Днепропетровск
kolbunov_vadim@i.ua

Исследованы диэлектрические свойства композитов «полипропилен — диоксид ванадия» с объемной долей наполнителя от 10 до 30 % в диапазоне радиочастот и интервале температур 20—90°С. Показано, что наблюдаемая дисперсия диэлектрической проницаемости может быть обусловлена максвелловским разделением носителей заряда в частицах полупроводникового наполнителя. Проведенный анализ зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости от величины объемной доли наполнителя позволил установить, что исследованный композит относится к двухкомпонентным статистическим смесям с наличием переходного слоя между компонентами.

Ключевые слова: полимерный композит, диоксид ванадия, диэлектрическая проницаемость.

Полимерные композиты с наполнителем, обладающим фазовым переходом «металл—полупроводник» (ФПМП), перспективны для создания комплексных приборов защиты электронных устройств, в частности, самовосстанавливающихся предохранителей, которые кроме защиты от токовых перегрузок и высоких температур могут реализовать отключение питающих напряжений при низких температурах [1]. Диэлектрическая спектроскопия для этого типа двухкомпонентных систем является одним из наиболее эффективных методов исследования особенностей их структуры и механизмов формирования электропроводности.

В работе были выполнены экспериментальные исследования диэлектрической дисперсии в композитах на основе диоксида ванадия и полипропилена в радиочастотном диапазоне (от 50 кГц до 10 МГц) и проанализированы зависимости их низкочастотной диэлектрической проницаемости от объемной доли наполнителя. Применялись два способа первичной обработки диэлектрических спектров с целью нахождения значения низкочастотной диэлектрической проницаемости. В первом из них использовались частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (КДП). Второй способ заключался в построении круговых диаграмм $\epsilon''(\epsilon')$.

Эксперимент показал, что с ростом объемной доли полупроводникового наполнителя диэлектрическая проницаемость возрастает и стремится с ростом частоты к расчетным (не учитывающим поляризацию свободного заряда) значениям. Кроме того, наблюдалась деформация спектра $\epsilon''(f)$ при переходе через температуру ФПМП в VO_2 . Это дало основание рассматривать исследуемую диэлектрическую дисперсию в рамках максвелловского механизма поляризации в двухкомпонентном диэлектрике.

Наиболее известными моделями описания диэлектрических свойств двухкомпонентных диэлектриков являются модель Бруггемана—Ханаи для матричных систем и модель Бетчера—Хсу для статистических смесей.

В рамках модели матричной системы для низкочастотной (статической) диэлектрической проницаемости матричной системы ϵ_l имеет место формула

$$\epsilon_l = \epsilon'_{PP} \cdot (1 - p_{\text{VO}_2})^{-1/A}, \quad (1)$$

где p_{VO_2} — объемная доля проводящего наполнителя (частиц VO_2); ϵ'_{VO_2} и ϵ'_{PP} — относительные диэлектрические проницаемости диоксида ванадия и полипропилена; A — деполяризационный фактор частицы, имеющей форму эллипсоида (для сферических частиц $A=1/3$).

Аналогично, для низкочастотной диэлектрической проницаемости статистической смеси ϵ_l известно соотношение

$$\epsilon_l = \epsilon'_{PP} \cdot A \cdot (A - p_{VO_2})^{-1}. \quad (2)$$

Как видно из формулы (2), при $p_{VO_2} \rightarrow A$ низкочастотная диэлектрическая проницаемость статистической смеси бесконечно возрастает. То есть, значение $p_{VO_2} = p_C = A$ является пороговым.

В результате анализа полученных экспериментальных зависимостей $\epsilon_l(p_{VO_2})$ на основе выражений (1) и (2) и оценки полученных значений A и p_C сделан вывод, что более приемлемой для описания диэлектрических свойств исследованного композита представляется модель статистической смеси.

Выражения (1) и (2) также использовались для теоретической оценки величины объемной доли наполнителя p_{EXT} из полученных экспериментальных значений низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_l и сравнения ее с технологической p_{VO_2} . Как оказалось, значения p_{EXT} значительно превышают технологически выдержанные объемные доли наполнителя диоксида ванадия p_{VO_2} . С ростом p_{VO_2} в композите ее оценка из диэлектрических измерений уменьшается. Такой эффект может быть интерпретирован в рамках представлений об образовании переходного слоя в областях полимерной матрицы, которая контактирует с частицами полупроводникового наполнителя [2]. Соответственно представлениям [3] переходной слой имеет локализованные электронные состояния, на которые могут туннелировать электроны из частиц проводящего наполнителя. В результате область пространства, где возможно перемещение свободных носителей заряда, возрастает. Это проявляется в значительном увеличении диэлектрической проницаемости композита.

В данной работе установлено, что дисперсия диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^5 – 10^7 Гц может быть интерпретирована в рамках максвелловского механизма миграционной поляризации, связанного с разделением свободных носителей заряда в частицах диоксида ванадия. Обнаружено уменьшение абсолютных значений относительной диэлектрической проницаемости в исследованном частотном диапазоне при повышении температуры и переходе диоксида ванадия из полупроводникового состояния в металлическое, что может быть обусловлено расширением полипропиленовой матрицы. Показано, что зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости от объемной доли наполнителя может быть интерпретирована в рамках модели статистической смеси с учетом образования переходного проводящего слоя.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Antonova K. V., Kolbunov V. R., Tonkoshkur A. S. Structure and properties of polymer composites based on vanadium dioxide // Journal of Polymer Research – 2014. – Vol. 21, N 5. – P. 1–5.
2. Рассоха А. Н., Черкашина А. Н., Храмова Т. И. Влияние природы межфазного слоя на свойства фурано-эпоксидных композитов // Интегровані технології та енергозбереження. – 2011. – № 2. – С. 124–128.
3. Degtyar'ov A.V., Tonkoshkur A. S., Lyashkov A. Yu. Electrical properties of posistor composite materials based on polyethylene-graphite // Multidiscipline Modeling in Materials and Structures. VSP. – 2006. – Vol. 2, N 4. – P. 435–441.

V. R. Kolbunov, A. S. Tonkoshkur, K. V. Antonova

Dielectric properties of composites based on vanadium dioxide and polypropylene.

The authors study the dielectric properties of polypropylene — vanadium dioxide composites with the filler volume fraction from 10 to 30% in the frequency range from 50 kHz to 10 MHz and the temperature range of 20—90°C. It was shown, that the observed dispersion of dielectric permittivity may be caused by Maxwellian separation of the charge carriers in the particles of the semiconductor filler. The analysis of the dependence of the low-frequency dielectric permittivity on the filler volume fraction made it possible to establish that the tested composite is related to two-component statistical mixtures with the presence of the transition layer between the components.

Keywords: *polymer composite, vanadium dioxide, dielectric permittivity.*