

# Наноматериалы и нанотехнологии

УДК 537. 226

## Диэлектрическая релаксация в нанокompозитах CdS/ПВС

М. Б. Мурадов, Г. М. Эйвазова, Р. Г. Гаджимамедов

Бакинский государственный университет, г. Баку, Республика Азербайджан

М. А. Нуриев

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, г. Баку, Республика Азербайджан

*Исследованы диэлектрические свойства нанокompозитов, сформированных на основе наночастиц CdS и поливинилового спирта. Изучены зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов от частоты электрического поля (200 Гц—1 МГц) в интервале температур 293—473 К. Показано, что диэлектрическая проницаемость увеличивается с ростом температуры и уменьшается с увеличением частоты. Характер изменений объясняется дипольно-ориентационным и дипольно-миграционным механизмами поляризации, происходящими в нанокompозитах. Эти поляризации происходят в самом полимере, между разными фазами полимера и между полимером и наночастицами.*

### Введение

Нанокompозиты на основе полупроводниковых наночастиц и полимерной матрицы — перспективный материал для применения в оптоэлектронике, для создания высокоскоростных вычислительных систем. С этой точки зрения важным является определение диэлектрических характеристик материалов, в частности, температурной и частотной зависимостей основных диэлектрических параметров.

В данной работе были исследованы частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь нанокompозитов на основе наночастиц сульфида кадмия и полимерной матрицы ПВС поливинилового спирта (ПВС) при разных значениях количества циклов роста (т. е. размеров частиц).

### Технология получения нанокompозитов CdS/ПВС

Нанокompозиты CdS/ПВС были получены методом послойной хемосорбции ионов в объеме полимерной матрицы, описанной в работах [1—5]. В качестве матрицы использовали тонкие пленки поливинилового спирта. Источником катионов и анионов служили, соответственно, растворы  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в этиленгликоле.

Концентрация обоих растворов составляла 0,2 моль, время сорбции каждого типа иона дли-

лось 30 мин. После сорбции каждого типа ионов осуществляли двойную промывку образцов в этиленгликоле для удаления остатков электролитов, что дало возможность предотвратить образование спонтанного зародышеобразования в объеме полимерной матрицы. С помощью атомно-силового микроскопа определены размеры частиц, которые при изменении числа циклов формирования от 3 до 15 меняются в интервале 3,2—20 нм.

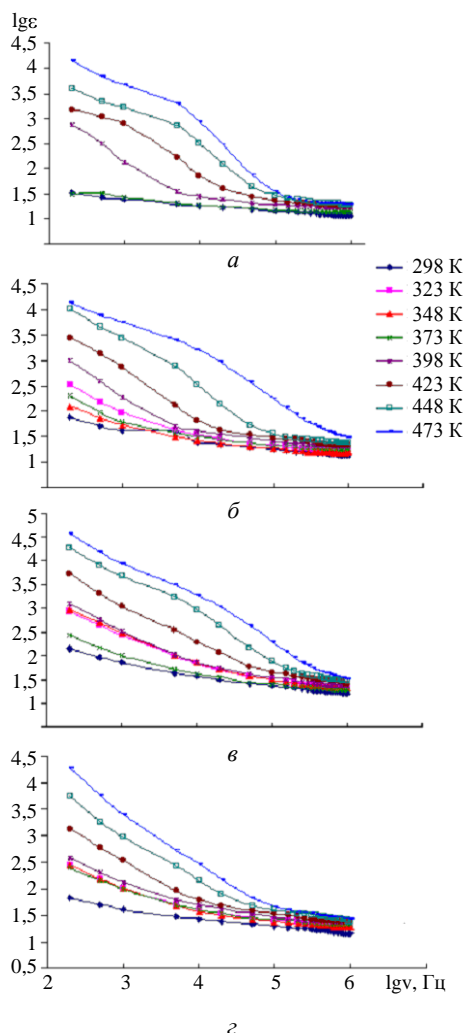
### Подготовка образцов и методика измерения

Электрические свойства полученных образцов измеряли методом импедансной спектроскопии [6, 7] с помощью измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 200 Гц до 1 МГц и Keithley System Electrometer 6514. На обе поверхности образцов CdS/ПВС был нанесен тонкий слой серебряной пасты диаметром 14 мм, после этого их помещали между металлическими электродами сэндвич-геометрии. Толщины пленок составляли 140—190 мкм, подаваемое на образец напряжение — 1 В. Образцы нагревались во время измерения, а после стабилизации температуры проводили измерение температуры образцов с помощью термомпары хромель-копель.

### Результаты и их обсуждение

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при различных температурах пока-

заны на рис. 1. Видно, что характер изменения  $\epsilon$  от частоты имеет релаксационный характер, который выражается монотонным снижением  $\epsilon$  с ростом частоты для всех измеренных температур. Такой характер изменения соответствует дипольной и миграционной поляризациям. С ростом температуры уменьшается время релаксации диполей, т. е. увеличивается их подвижность, что приводит к росту значения диэлектрической проницаемости. Спад  $\epsilon$  объясняется запаздыванием диполей и уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации. Эти запаздывания в дипольных вращениях проявляют себя в кривых  $\text{tg}\delta(\nu)$ , образуя максимумы. Если учесть специфику наших материалов, где в роли матрицы использовалась ПВХ, а в качестве наполнителя — наночастицы CdS, то можно утверждать, что в них должна преобладать дипольная и миграционная поляризации.



**Рис. 1.** Частотная зависимость диэлектрической проницаемости при разных температурах для образцов:  
*a* — ПВХ; *б* — CdS/ПВХ — 1 цикл;  
*в* — CdS/ПВХ — 5 циклов; *г* — CdS/ПВХ — 10 циклов

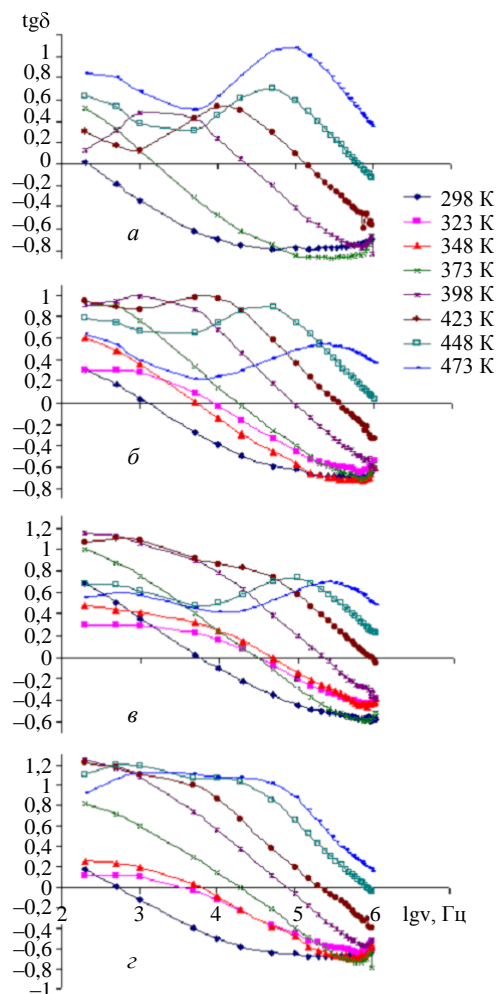
Как известно, ПВХ по структуре состоит из двух фаз: аморфной и кристаллической. При тем-

пературе 70—80 °С преобладает кристаллическая фаза. В исходном материале, т. е. в ПВХ, основной может быть дипольная поляризация (ПВХ является сильно полярным полимером) и миграционная поляризация между кристаллической структурой и аморфной фазой.

Электронно-ионные процессы в нанокompозите обусловлены миграционной поляризацией, происходящей в межфазной границе между матрицей и наполнителем, и дипольной поляризацией в матрице [8, 9].

В качестве подтверждения, высказанного о диэлектрической проницаемости, рассмотрим связанное с ней изменение диэлектрических потерь в зависимости от частоты.

На рис. 2 представлена частотная зависимость диэлектрических потерь для композитов ПВХ/CdS с различным содержанием наполнителя. Из этих зависимостей видно, что они имеют характерные для миграционной и дипольной поляризаций максимумы, смещающиеся в сторону высоких частот с увеличением температуры измерения.



**Рис. 2.** Частотная зависимость диэлектрических потерь при разных температурах для образцов:  
*a* — ПВХ; *б* — CdS/ПВХ — 1 цикл; *в* — CdS/ПВХ — 5 циклов; *г* — CdS/ПВХ — 10 циклов

Появление первого низкочастотного максимума может быть связано с межфазной поляризацией между кристаллическими и аморфными областями матрицы и миграцией зарядов в наночастицах, происходящей при накоплении их на межфазной границе между матрицей и наполнителем.

Если по справочным данным электрофизических параметров компонент, составляющих нанокомпозит, приблизительно оценить частоту возникновения максимума, соответствующего миграционной поляризации по [10], то получим, что он должен находиться в области около нескольких килогерц, что и наблюдается в экспериментах.

Второй, относительно высокочастотный, максимум, по нашему мнению, является релаксационным и связан с дипольной поляризацией как в полимере, так и в матрице композита. На частотных зависимостях оба максимума имеют достаточно широкий интервал. Распределение времени релаксации обусловлено разностью электропроводности матрицы и наполнителя за счет неодинаковой формы, размера и ориентаций наночастиц.

Увеличение числа циклов формирования приводит к появлению новых центров роста в объеме матрицы, увеличению концентрации и изменению размеров наночастиц в широком пределе.

Увеличение концентрации, в свою очередь, приводит к росту эффективной поверхности наночастиц и, соответственно, увеличению поверхности межфазной границы, а это сопровождается увеличением числа мигрирующего заряда.

Увеличение числа мигрирующего заряда обуславливает рост связанного с ним тангенса угла диэлектрических потерь и его распределение по частоте. Оно проявляется в увеличении полуширины максимума, соответствующего миграционной поляризации в зависимости  $\text{tg}\delta \sim f(\nu)$ . Наблюдаемый при относительно низких температурах и частотах широкий максимум, по нашему мнению, связан с десорбцией различных включений и адсорбцией влаги при формировании нанокомпозита.

На рис. 3 показана температурная зависимость частоты, соответствующая каждому максимуму. Видно, что зависимость имеет криволинейную характеристику, это еще раз подтверждает, что происходящие изменения в зависимостях  $\epsilon \sim f(\nu)$  и  $\text{tg}\delta \sim f(\nu)$  являются результатом дипольной поляри-

зации, а конкретно — дипольно-сегментальным характером релаксации кинетических единиц матрицы [10].

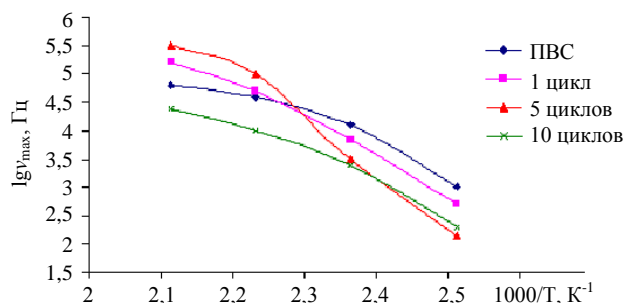


Рис. 3. Температурная зависимость смещения максимумов диэлектрической проницаемости

### Заключение

Результаты изучения диэлектрических свойств композитов на основе полимерной матрицы ПВХ с наночастицами CdS позволяют сказать, что на частотные зависимости  $\epsilon(\nu)$  и  $\text{tg}\delta(\nu)$  сильно влияют эффекты релаксационной поляризации в матрице и композите в целом. Эти эффекты являются результатом миграции зарядов и дипольной поляризации в полимерной матрице.

### Литература

1. Nicolau Y. F., Menard J. C.// J. Crystal Growth. 1988. № 92. P. 128.
2. Ключковская В. В., Маслов В. Н., Мурадов М. Б., Семилетов С. А.// Кристаллография. 1989. Т. 34. № 1. С. 182.
3. Muradov M. B., Eyvazova G. M., Bagirov A. N.// J. of Optoelectronics and Advanced Mat. 2007. V. 9. № 5. P. 1411.
4. Агасиев А. А., Мурадов М. Б.// Письма в ЖТФ. 1991. № 17. С. 54.
5. Azizian K. Y., Muradov M. B., Mamedov R. K.// J. Crystal Growth. 2007. V. 305. № 1. P. 175.
6. Macdonald J. Ross.// Annals of Biomedical Engineering. 1992. V. 20. P. 289.
7. Minbrik S., Labal V., Berka M.// Journal of Optoelectronics and Advanced Mat. 2007. V. 9. № 6. P. 1592.
8. Энциклопедия полимеров. — М., 1974. Т. 2.
9. Тареев Б. М., Короткова Н. В., Преображенский А. А. Электрорадиоматериалы. — М.: Высш. шк., 1978.
10. Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. — С.-Петербург: Химия, 1986.

Статья поступила в редакцию 17 января 2008 г.

## Dielectrical relaxation in CdS/PVA nanocomposites

*M. B. Muradov, G. M. Eyvazova, R. H. Hajimamedov*  
Baku State University, Baku, Azerbaijan

*M. A. Nuriyev*  
Institut of Radiation Problems of NASA, Baku, Azerbaijan

*It was investigated dielectrical properties of nanocomposites formed on the basis of nanoparticles of cadmium sulfide and polyvinylalcohol. It was studied the dependence of permittivity and tangent loss of the samples from frequency of alternating field (200 Hz—1 MHz) in the range of temperature 293—473 K. The investigations show that permittivity increases with increasing of temperature and decreases with increasing of frequency. The changing of permittivity depending on the temperature appears on the curves of tangent loss with forming peaks. The changing character of these parameters explains with dipole orientation and dipole migration mechanism of polarization processing in nanocomposites. The described polarization processes in polymer, between various phases of polymer and among the polymer and nanoparticles. In present work these mechanisms are described in detail.*

\* \* \*