УДК 537. 226; 539.2; 546; 678.01:53

ПРОВОДИМОСТЬ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИХЛОРОПРЕНА, СФОРМИРОВАННЫХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Н.Н. Комова

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия
@Автор для переписки, e-mail: komova_@mail.ru

Исследованы температурные зависимости проводимости на постоянном и переменном токе (частота 1 кГц) тонких пленок полихлоропрена, сформированных из раствора четыреххлористого углерода на металлических электродах, имеющих различную полярность: аноде, катоде и при нулевом потенциале. Установлено, что в зависимости от метода формирования пленки исследованного полимера изменяется характер и вид температурной зависимости проводимости, что объясняется изменением механизма переноса заряда. Обнаружены температурные области максимальной проводимости. Показано, что реализация цикла нагрева с последующим охлаждением пленки в ограниченной области между электродами под действием переменного электрического поля приводит к увеличению удельной проводимости и смещению экстремальных значений в область более низких температур. В наибольшей степени этот эффект проявляется для пленок, сформированных на катоде. Процесс нагрева с последующим охлаждением носит гистерезисный характер и для удельной проводимости, и для тангенса угла диэлектрических потерь. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от удельной проводимости в достаточно широкой температурной области измерений имеет обратно пропорциональный характер. В процессе анализа температурных зависимостей исследован механизм проводимости для тонких пленок полихлоропрена на постоянном и переменном токе. Найденные энергии активации процесса изменения проводимости полимерной системы дают основание заключить, что при постоянном и переменном токе механизмы электрической проводимости имеют близкий характер. Возникновение экстремальных значений величин удельной проводимости можно связать со структурными перестройками в процессе нагревания, что подтверждают данные по температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Для объяснения проводимости на постоянном токе предложена модель дипольных ловушек.

Ключевые слова: *проводимость полимеров на переменном и постоянном токе, механизмы переноса заряда, электропроводимость в тонких пленках, полихлоропрен, полярные эластомеры.*

CONDUCTIVITY AT ALTERNATING CURRENT OF THIN FILMS OF POLYCHLOROPRENE FORMED IN ELECTRIC FIELD

N.N. Komova

Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia
@Corresponding author e-mail: komova_@mail.ru

The temperature dependences of conductivity at alternating current (a frequency of 1 kHz) were studied for thin polychloroprene films formed from a solution on metal electrodes having different polarities: anode, cathode and zero potential. It was found that the nature and form of the temperature dependence of the conductivity of the investigated polymer film depends on the method of sample formation. Temperature regions of maximum conductivity were detected. The realization of the heating cycle followed by the film cooling in a limited region between the electrodes under the action of an alternating electric field leads to an increase in the specific conductivity and a shift of the extreme values to the region of lower temperatures. This effect is manifested to the greatest extent for films formed at the cathode. The process of heating and subsequent cooling is of hysteresis nature both for permittivity and for the dielectric loss tangent. The dependence of dielectric loss tangent on permittivity in a rather wide temperature range is inversely proportional. During the analysis of temperature dependences the mechanism of conductivity was studied for polychloroprene thin films at direct and alternating current. The determined activation energies of the polymeric system conductivity change enable concluding that the mechanisms of electric conductivity at direct and alternating current are of similar nature. The extreme values of permittivity may be due to structural alterations in the process of heating. This is confirmed by the data on the temperature dependence of dielectric loss tangent. In order to explain conductivity at direct current a model of dipole traps is offered.

Keywords: *conductivity of polymers at alternating and direct current, charge transfer mechanisms, electrical conductivity of thin films, polychloroprene, polar elastomers.*

Введение

Полимерные пленки широко применяются в микро- и наноэлектронике благодаря своим электрофизическим и механическим свойствам, а также достаточно простым методам нанесения на поверхности рабочих элементов. Функциональные особенности элементов приборных систем на основе полимерных пленок в значительной степени определяются процессами переноса и локализации носителей заряда в них.

Изучению процессов переноса носителей зарядов в полимерных диэлектрических пленках посвящен достаточно широкий круг работ [1–14]. Однако из-за неоднозначности этих процессов, обусловленных сложностью строения полимеров (наличием локальных неоднородностей, гетерогенностью реальных систем, представляющих собой аморфно-кристаллические материалы, наличием плохо определяемых границ раздела аморфной и кристаллической фаз), сложившихся представлений о механизмах, структуре энергетического спектра и возможных механизмах локализации зарядов в этих материалах до сих пор нет. Обладая сложной иерархией строения, большинство полимеров не поддаются точному описанию на уровне микроскопических параметров. В результате возникает необходимость в исследовании механизмов переноса зарядов в реальных средах в процессе изучения электрической активности. Понимание механизмов проводимости и изучение особенностей электротехнических свойств полимеров (в частности, эластомеров) позволит расширить рамки применения таких материалов в электротехнике и электронике.

Теоретическая часть

Полимерные материалы по электрическим свойствам принято относить к классу диэлектриков [1]. Различие между полупроводниками и диэлектриками является скорее количественным, чем качественным, поскольку в достаточно широком интервале температур возрастание удельной проводимости происходит экспоненциально по закону:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A / kT), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана;

E_A – энергия активации электронов в полупроводниках;

σ_0 – коэффициент пропорциональности (константа или функция, слабо зависящая от температуры);

T – температура, К.

Точнее было бы говорить о полупроводниковом состоянии неметаллических веществ, не выделяя полупроводники в особый класс, а к истинным диэлектрикам относить лишь такие, у которых в силу больших значений E_A и малых σ_0 электропроводность могла бы принимать заметные значения только при температурах, при которых они полностью испаряются [2].

Органические полупроводники, частью которых являются полимерные системы, представляют собой твердые органические вещества, которые имеют (или приобретают под влиянием внешних воздействий) электронную или дырочную проводимости [15, 16]. В основном, органические полупроводниками представлены веществами, в молекулах которых имеется система сопряженных связей. Носители заряда

в органических полупроводниках образуются в результате возбуждения π-электронов, делокализованных по системе сопряженных связей [11]. Энергия активации, необходимая для образования носителей заряда в органических полупроводниках, зависит от концентрации таких связей и снижается по мере увеличения числа сопряжений в макромолекуле.

Современное представление об электропроводности неорганических полупроводников базируется на зонной теории [17], но для органических и полимерных полупроводников наряду с зонным предполагается возможность реализации так называемого перескокового (или прыжкового) и туннельного механизмов проводимости [1].

Для определенного ряда полимеров (полиацетилена, полипиррола, полипарафенилена, политиофена) в результате перекрывания π-орбиталей их мономерных звеньев образуется зонная структура полимера с шириной запрещенной зоны от 1.5 до 4 эВ [18–20]. В этих ситуациях проводимость может быть описана в рамках зонной теории [11], но не может служить основой для построения общего механизма электропроводности в полупроводниковых полимерах. Существует ряд противоречий экспериментальных данных с зонной теорией, которыми являются, в частности, положительный температурный ход коэффициента термо-ЭДС (α) и слишком низкая подвижность носителей зарядов [15, 16]. При таких условиях понятие «зона» теряет смысл, и зонный механизм для полимерных полупроводников в целом неприменим.

Наиболее удовлетворительное описание проводимости в органических полупроводниках и полимерах можно дать с помощью перескокового (прыжкового) механизма (прыжковая проводимость [1]), согласно которому ток возникает благодаря активационным перескокам носителей из одной полисопряженной области в другую над диэлектрическими барьерами, создаваемыми неупорядоченной (несопряженной) структурой [21, 22].

Теоретические работы последних лет [23–25] указывают на бóльшую вероятность прыжкового механизма по сравнению с другими для систем с низкой подвижностью носителей зарядов, какими являются полимеры. В подтверждение такой ситуации экспериментально получены малые значения энергии активации зарождения носителей внутри области сопряжения (около 0.1 эВ), в то время как измерения на постоянном токе показали, что процесс электропроводности лимитируется стадией со значительной энергией активации (порядка 1.0 эВ) [26]. Такое соотношение объясняется надбарьерными перескоками между участками сопряжения при прохождении носителя заряда от одного электрода к другому [26].

Носителями зарядов в полимерных полупроводниках могут быть как электроны, так и ионы и поляроны. Размеры полярона $r_п$ зависят от величины искаженной области в структуре полимеров из-за наличия сопряжения. Различают поляроны большого и малого радиуса. В первом случае искаженная область много больше параметра кристаллической ячейки ($r_п >> a$), во втором – приблизительно равна ему ($r_п \approx a$).

В отличие от подвижности носителей в классических полупроводниках, подвижность поляронов даже малого радиуса чрезвычайно мала, что связано с их большой эффективной массой. Этот факт объясняется следующими процессами. Температурная зависимость подвижности поляронов малого радиуса имеет максимум. С возрастанием температуры увеличивается вероятность тепловых прыжков полярона, что ведет к росту подвижности. Однако, начиная с некоторой температуры, рост подвижности массы поляронов замедляется, а затем начинается его спад. Это связано с тем, что при высоких температурах доминирующим фактором становится рост эффективной массы поляронов малого радиуса, за счет увеличения интенсивности электрон-фононного взаимодействия [16]. Повышение эффективной массы поляронов малого радиуса снижает их подвижность. Низкая подвижность и малая концентрация свободных носителей заряда в диэлектриках определяют малые значения объемной проводимости σ_V в слабых полях. В сильных полях роль электронной составляющей резко растет, так как происходит распад поляронов, а концентрация носителей вследствие ударной ионизации и инжекции свободных носителей заряда из электродов возрастает [16].

На сегодняшний день поляронная теория проводимости в полимерах принята основной, несмотря на то, что она была развита для полимеров с недостижимой в реальных условиях идеальной структурой. Полярон и биполярон локализуются на протяжении нескольких звеньев полимера. Такой заряженный фрагмент за счет перестройки системы двойных и одиночных связей может двигаться вдоль полимерной цепи [27].

Таким образом, в зависимости от природы материала и внешних условий, в каждом конкретном случае будет доминировать тот или иной механизм. Экспериментально установлено, что чаще всего реализуется прыжковый механизм. Носители заряда (поляроны или ионы) бóльшую часть времени находятся в локализированном состоянии и лишь незначительную часть времени тратят на движение – перескок из одного локального энергетического центра на другой, соседний.

Механизм переноса зарядов описывается уравнением Больцмана в области делокализованных состояний [28]. Проводимость на постоянном токе появляется, если происходят переходы между ло-

кализованными состояниями с разными энергиями. Закон сохранения энергии в таких переходах обеспечивается за счет фононов, фотонов или поляронов [29, 30]. В неупорядоченных системах тенденция к образованию поляронов малого радиуса усиливается, поскольку характерные скорости электронов в такой системе ниже и возрастает вероятность того, что за характерное время успевает произойти поляризация [31].

При перемещении носителей зарядов в процессе проводимости путь их складывается из участков движения внутри молекул и участков межмолекулярного переноса. Очевидно, что для аморфных, поликристаллических образцов и монокристаллов условия движения носителей между молекулами будут различны. Поэтому близость энергий активации для них указывает на определяющую для электропроводности роль внутримолекулярных процессов. В то же время, как было показано в [15], могут наблюдаться различия в величине проводимости у соединений, для которых π-электронные системы тождественны, но условия межмолекулярного переноса электронов различны. Как показано в ряде работ [32, 33], наличие тяжелых концевых групп атомов в макромолекуле полимера обеспечивает лучшие условия для перехода носителей зарядов между молекулами, и это приводит к росту их подвижности.

И в постоянных, и в переменных полях между диэлектриком и электродами происходит обмен одинаковыми по физической природе носителями заряда.

В работах [34, 35] для описания *ac*-проводимости (проводимость при переменном токе) в полимерных композитах используют модель случайных потенциальных барьеров (также называемую симметричной прыжковой моделью), предложенную Dyre [36]. Согласно этой модели, комплексную величину *ac*-проводимости можно выразить как:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} j\omega\tau[\ln(1 + j\omega\tau)]^{-1}, \quad (2)$$

где σ_{dc}, ω и τ – проводимость на постоянном токе, угловая частота и время релаксации (среднее время прыжка) соответственно.

Времена структурной релаксации вследствие приложения переменного электрического поля уменьшаются с увеличением температуры, поскольку рассеянная тепловая энергия способствует движению образовавшихся диполей в направлении переменного электрического поля. В работе [37] время релаксации представлено следующим выражением:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / kT), \quad (3)$$

где ΔE – энергия активации релаксационного процесса;

k – постоянная Больцмана;

T – температура, К.

Тепловые движения заряженных частиц, локализация которых определяется набором потенциальных минимумов и барьеров, во внешнем электрическом поле приводят в диэлектрике как к увеличению проводимости, так и к поляризации. В области низких частот (ω→0) преобладают процессы поляризации, потому что пространственное движение заряженных частиц в почти постоянном поле ограничено потенциальными барьерами, дефектами структуры и границами раздела, которые препятствуют полному переносу электрических зарядов от электрода к электроду. По мере повышения частоты сначала одни, а затем другие заряженные частицы не успевают за время четверти периода приложенного напряжения достигнуть мест своей локализации и, непрерывно следуя за изменением электрического поля, дают вклад в проводимость. При этом вклад от их движения в поляризацию «выключается», вследствие чего происходит дисперсия диэлектрической проницаемости ε. Такими процессами объясняется зависимость *ac*-проводимости от частоты поля.

Новые электропроводящие материалы на базе проводящих полимеров востребованы для различных прикладных целей. Определение механизмов переноса носителей заряда в полимерных системах связано с обеспечением выбора параметров нового материала, необходимых для применения в конкретной прикладной области. Сопоставление полученных экспериментальных данных с данными одной или нескольких теоретических моделей позволяет либо описать наблюдаемые явления в рамках известных теорий, либо выявить пробелы в представлении о протекании процесса. Это дает возможность приблизиться к пониманию реально происходящих процессов переноса заряда в новых материалах.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали полихлоропреновый каучук марки Неопрен (Neopren WD, Du Pont) [32], имеющий структурную формулу

$$(–CH_2–CH=C(Cl)–CH_2–)_n.$$

Макромолекула α-полихлоропрена содержит 85-90% звеньев 1,4-*транс*-изомеров, что составляет основную массу эластомера и обусловливает его способность к кристаллизации. Доля кристаллической фазы при комнатной температуре колеблется от 8 до 30%. Средневязкостная молекулярная масса, определенная в растворе толуола, составляет 250 000. Макромолекула полихлоропрена имеет в своем составе атом хлора, который обладает ярко выраженным

свойством стягивать на себя электронную оболочку, являясь наиболее электроотрицательным в структуре макромолекулы. Макромолекулы полихлоропрена обладают достаточно высоким дипольным моментом, рассчитанным на мономерное звено: 1.46 D ($4.86 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

Как известно [38], при наличии π-связей в молекуле происходит сдвиг σ-оболочек, приводящий к электроположительности концевого атома водорода. Такие явления получили название сопряжения σ-связей. Сопряжение представляет собой индукционный эффект, сводящийся к смещению электронной плотности к электроноакцепторной группе. Для сопряжения простых связей важны стерические факторы. В наибольшей степени сопряжение имеет место в том случае, когда связи расположены по возможности параллельно друг другу. Поэтому соответствующие явления выражены у *транс*-, но не у *цис*-замещенных изомеров [39]. В цепи макромолекул содержатся двойные связи (присутствуют π-электроны), что создает возможность реализации в определенной степени сопряжения σ-связей с соответствующим перераспределением электронной плотности. Наличие избытка электронной плотности на участках цепи (на атомах хлора) и сопряжения σ-связей предполагает возникновение локальных зарядов вдоль цепи, которые при определенных условиях могут образовывать поляроны.

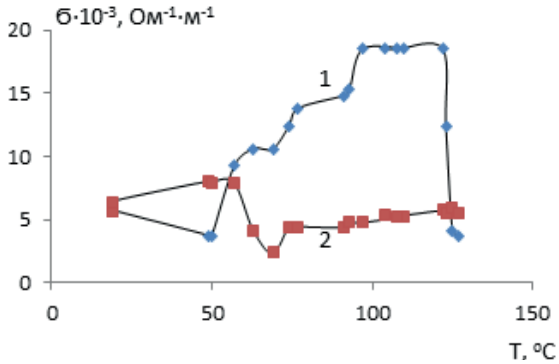
Образцы для исследования электрофизических свойств получали в виде тонких пленок методом полива раствора полихлоропрена в четыреххлористом углероде на стальные электроды диаметром 50 мм. Предварительно для удаления остатков эмульгаторов и инициаторов поляризации раствор полихлоропрена подвергался двойному переосаждению в этиловом спирте. Нанесенный раствор полихлоропрена для образования равномерной пленки подвергался сушке вначале при комнатной температуре в течение 5 ч, а затем в термостате при температуре 50 °С в течение 6 ч. Процесс высыхания контролировали по достижению постоянного веса. Для анализа влияния электрических полей образование полимерной пленки проводили при тех же условиях на электродах (аноде и катоде) при напряжении 24 В. Толщину образовавшейся пленки на электроде варьировали от $20 \cdot 10^{-6}$ до $110 \cdot 10^{-6}$ м (десятки микрометров).

Измерение *ас*-проводимости, тангенса угла диэлектрических потерь и электроемкости материала между двумя стальными электродами осуществляли на цифровом LCR-метре Hewlett-Packard 4284A в эквивалентной схеме параллельно соединенных резистора и конденсатора при частоте 1 кГц. Измерения проводили в термостате с контролируемой температурой прогрева с точностью до 2 град. в интервале 290–423 К. Температуру образцов контролировали с помощью термопары хромель-копель. Сопротивление на постоянном токе измеряли на тераомметре Е6-13А.

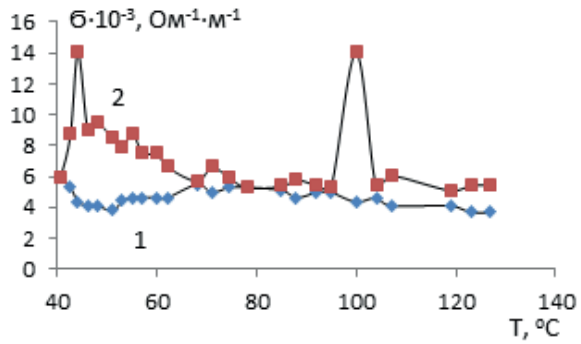
Результаты и их обсуждение

Электрофизические свойства пленок, сформированных в отсутствие электростатических полей

Температурная зависимость проводимости полихлоропреновой пленки при постоянном и переменном токе (рис. 1а,б) имеет существенное различие. Так, при нагревании образцов полихлоропреновой пленки до 120 °С на постоянном токе происходит увеличение проводимости с последующим резким падением в 5 раз, а на переменном токе (при частотах 120 и 1000 Гц) проводимость вплоть до 130 °С изменяется незначительно (рис. 1а). При охлаждении проводимость на постоянном токе не изменяется после резкого падения при 120 °С, а на переменном токе – увеличивается, проявляя экстремальный характер в области 100 и 40 °С.



а

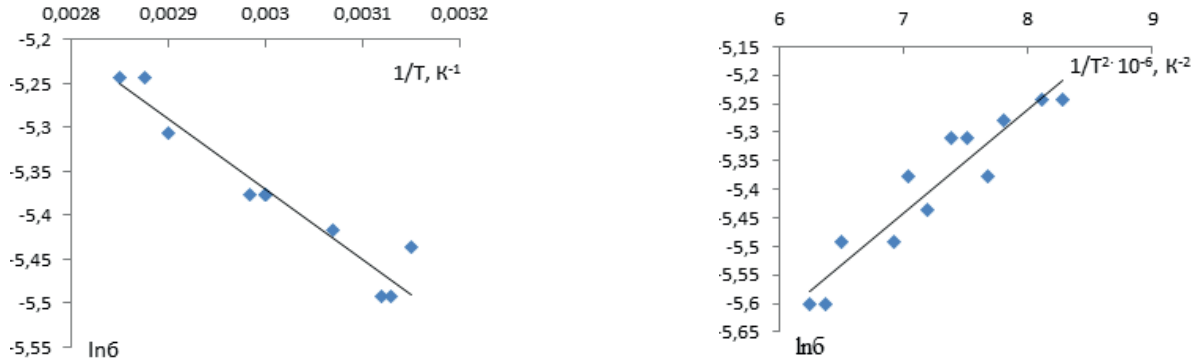


б

Рис. 1. Температурные зависимости удельной проводимости полихлоропреновой пленки толщиной 29 мкм: а – при нагревании; б – при охлаждении.
1 – на постоянном токе; 2 – на переменном токе частотой 1000 Гц.

Поскольку по температурным зависимостям можно судить о механизме проводимости системы, то из приведенных графиков можно заключить, что эти механизмы на постоянном и переменном токах отличаются для исследованных образцов.

Учитывая закономерности, характерные для модели дипольных ловушек [28], получены температурные зависимости на постоянном токе в процессе нагревания в соответствующих координатах (рис. 2а,б). Из рис. 2а видно, что полученная зависимость для низкотемпературной области является линейной в координатах, предложенных в модели дипольных ловушек для этой области (величина достоверности аппроксимации составляет 0.92). Для высокотемпературной области аппроксимация в координатах модели дипольных ловушек также приводит к линейной зависимости с величиной достоверности 0.9 (рис. 2б). Полученные результаты дают основание предполагать, что на постоянном токе существует большая вероятность реализации проводимости по модели дипольных ловушек.



а б

Рис. 2. Температурная зависимость проводимости пленки полихлоропрена (толщина 29 мкм) на постоянном токе: а) по модели дипольных ловушек для низкотемпературной области; б) по модели дипольных ловушек для высокотемпературной области.

Экстремальный характер температурных зависимостей, особенно при охлаждении, не дает возможности с достаточной точностью определить вероятный механизм проводимости. Так, для низких температур аппроксимация температурной зависимости в предлагаемых координатах рассматриваемой модели имеет достоверность только 0.73 (рис. 3). Для высокотемпературной области соответствующие зависимости не реализуются. Однако экстремальные зависимости указывают, с другой стороны, на реализацию проводимости за счет поляронов [21], подвижность и характер которых определяются состоянием полимерной цепи при разных температурах.

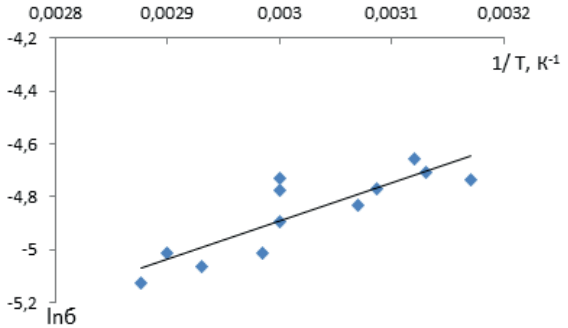


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости пленки полихлоропрена (толщина 29 мкм) на переменном токе частотой 1000 Гц по модели дипольных ловушек для низкотемпературной области.

При анализе зависимости удельного сопротивления пленки полихлоропрена от температуры при нагревании и охлаждении прослеживается гистерезисный характер. Несмотря на тот факт, что сопротивление относительно безинерционно реагирует на изменение температуры (т. В, рис. 4), кривые температурной зависимости в процессе нагревания и охлаждения различаются по своему характеру. Такой эффект можно объяснить тем, что при повышении температуры со скоростью 6 град./мин в полимере протекают неравновесные превращения, сопровождающиеся процессами релаксации. Процесс охлаждения реализовывался в квазистационарных условиях (скорость охлаждения 2.4 град./мин), дающих возможность протеканию релаксационных процессов в большей степени. Более того, кроме термического воздействия система подвергалась, по сути дела, периодическому воздействию переменных электрических полей в процессе измерения сопротивления. Полученные зависимости являются результатом таких воздействий и отражают изменения в системе.

Температурная зависимость проводимости пленки хлоропрена, имея экстремальный характер, отличается при нагревании и охлаждении (рис. 4). На участке О–А наблюдается скачок проводимости при нагреве от 20 до 35 ºС практически в 4 (3.6) раза по отношению к исходной величине. На участке В–В`

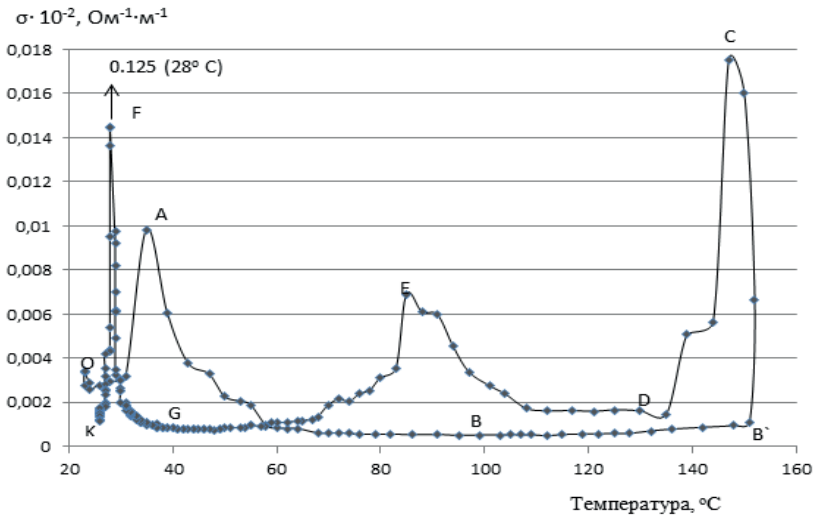


Рис. 4. Зависимость удельной проводимости пленки полихлоропрена толщиной 29 мкм при частоте подаваемого напряжения 1 кГц от температуры: O–A–B–B`–C – нагрев со скоростью 6 град./мин; C–D–E–G–F–K – охлаждение со скоростью 2.4 град./мин.

происходит плавный рост удельной проводимости с ростом температуры. При прекращении подачи тепла (нагревания) на участке B`–C снова наблюдается резкий скачок проводимости, увеличение которой происходит в 16 раз (на порядок). Таким образом, температурная зависимость проводимости при нагревании пленки полихлопрена от 20 до 150 °C имеет четыре участка, на которых проявляются два максимума: при 35 и 150 °C.

В процессе охлаждения (понижения температуры) на температурной зависимости наблюдаются уже 5 участков, отличающихся своим видом. Снижение проводимости при охлаждении системы от 147 до 135 °C на участке C–D сопровождается уменьшением проводимости в 11 раз, но остается выше, чем до нагрева, в 2 раза. Этот факт может указывать на изменение в структуре эластомера в процессе нагрева в ограниченном электродами объеме и при периодическом воздействии переменного поля. С другой стороны, такой факт может быть результатом медленно протекающих релаксационных процессов в пленке эластомера. На участке D–E с уменьшением температуры от 117 до 85 °C происходит увеличение проводимости в 4 раза с последующим падением до минимального значения для данной системы. При дальнейшем понижении температуры (28 °C) наблюдается резкий рост (на два порядка – до 0.125 $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$) проводимости, которая уже при 25 °C падает до исходной.

По виду температурной зависимости на рис. 4 следует заключить, что в системе при изменении температуры изменяется прводимость, что отражается в разных энергиях активации процессов. Так, энергия активации процесса на участке O–A составляет 17 кДж/моль.

Анализ роста проводимости на участке B–B`

Наиболее информативным является участок B–B` температурной зависимости проводимости, поскольку он представлен наибольшим количеством экспериментальных точек и имеет равномерный характер, что позволяет определить механизм повышения проводимости на этом температурном интервале.

Модель случайных потенциальных барьеров (симметричная прыжковая модель), разработанная в работе Dyre [36], дает соотношение проводимости при переменном σ_{ac} и постоянном σ_{dc} токе (уравнение 2). Используя уравнение (3) для времени релаксации и разложение в ряд логарифмических функций с последующим учетом только первых членов ряда, можно получить зависимость проводимости при переменном токе σ_{ac} от температуры проводящей системы T:

$$\sigma_{ac} = \frac{\sigma_{dc}}{4}(\ln\frac{1}{j\omega\tau_0} + 2) - \frac{\Delta E \sigma_{dc}}{4k}\frac{1}{T} \quad (4)$$

где ΔE – энергия активации релаксационного процесса; k – постоянная Больцмана; T – температура. На рис. 5а представлена температурная зависимость проводимости на участке B–B`.

В данном температурном интервале и в предложенных координатах уравнения (4) зависимость достаточно удовлетворительно аппроксимируется линейной зависимостью (величина достоверности аппроксимации составляет 93%), что дает основание предполагать возможность реализации модели случайных потенциальных барьеров (симметричная прыжковая модель) в исследуемых условиях.

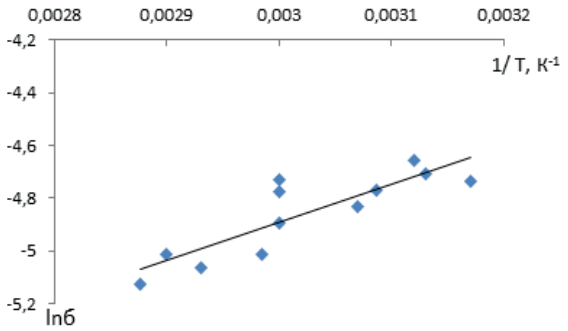
При прыжковой модели проводимости транспорт заряда определяется последовательными актами перескока между потенциальными ямами, но при этом увеличение проводимости может реализовываться либо за счет увеличения концентрации носителей зарядов, либо за счет увеличения их подвижности, либо при одновременном действии этих факторов. Используя зависимость коэффициента термо-ЭДС от температуры [29]: $\alpha = \frac{k}{e}(A + \ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n})$ и учитывая связь термо-ЭДС с проводимостью, можно получить соотношение

$$\sigma = \frac{k}{q}[(A + \frac{3.2\ln(2\pi mk)}{h^3 n}) + \frac{3}{2}\ln T] \quad (5)$$

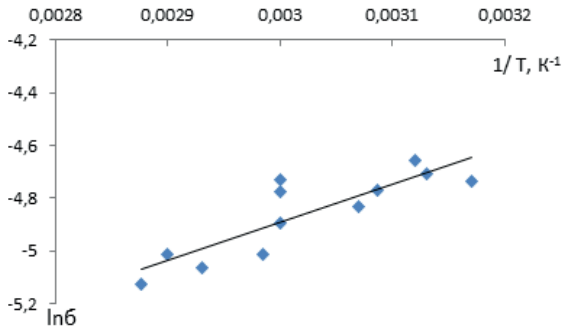
Из этого выражения следует, что зависимость величины проводимости от логарифма температуры имеет линейный характер, что отражает увеличение проводимости за счет подвижности носителей зарядов. Такие системы называются «вырожденными проводниками». Соответствующая зависимость представлена на рис. 5б для экспериментальных результатов, полученных на участке B–B` при нагревании. Линейный характер такой зависимости в соответствующих координатах имеет величину достоверности аппроксимации 95.5%.

На рис. 5в представлена эта же температурная зависимость, но в Аррениусовских координатах. На графике четко обнаруживаются две линейные зависимости, т.е. процесс изменения проводимости с увеличением температуры можно представить в виде двух элементарных процессов с разными энергиями активации, соответственно равных 74.7 и 16.56 кДж/моль. Эти энергии могут характеризовать процесс возникновения носителей зарядов (или увеличение их концентрации) и последующий процесс увеличения их подвижности [20].

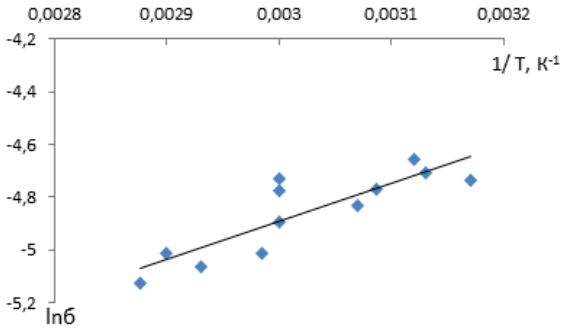
Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для этой системы имеет экстремальные зависимости при тех же температурах, что и сопротивление (рис. 6).



а



б



в

Рис. 5. Зависимость проводимости пленки полихлоропрена от температуры в интервале 120–150 ºС при переменном напряжении (частота 1 кГц): а) по модели Dyre; б) в координатах уравнения (4); в) в координатах уравнения Аррениуса.

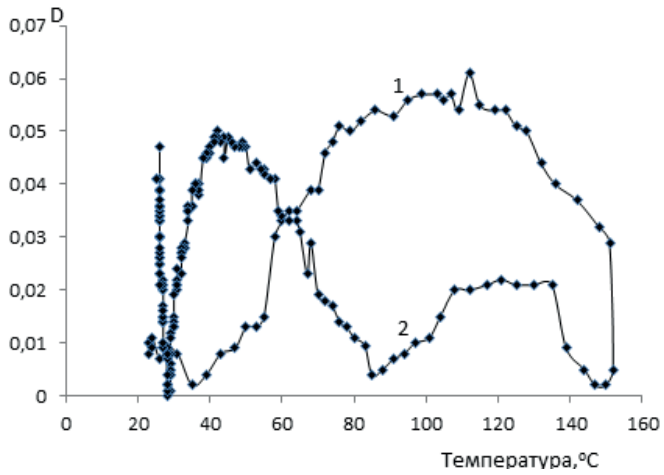


Рис. 6. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь полихлоропреновой пленки толщиной 20 мкм при частоте подаваемого напряжения 1 кГц от температуры:
1 – нагрев со средней скоростью 6 град./мин;
2 – охлаждение со средней скоростью 2.4 град./мин.

Энергию активации величиной 30–75 кДж/моль связывают с процессами πs- и λ-релаксаций, которые определяют распад физических диполь-дипольных узлов между макромолекулами и распад физических узлов молекулярной сетки, образованной надсегментальными микроструктурами различного типа и размера. По всей вероятности, такие процессы, изменяя надмолекулярную структуру эластомерной пленки, приводят к увеличению подвижности носителей заряда.

Изменение надмолекулярной структуры отражает изменение тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 7). Зависимость на рис. 7 является гиперболой, т.е. тангенс угла диэлектрических потерь обратно пропорционален проводимости. Таким образом, чем больше проводимость, тем меньше диэлектрические потери при частоте 1 кГц, что в полной мере согласуется с прыжковой моделью проводимости.

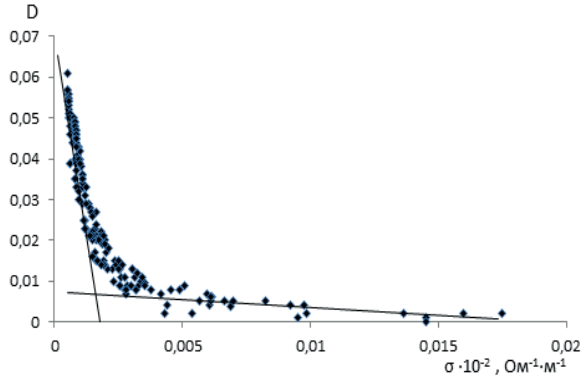


Рис. 7. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленки полихлоропрена от удельной проводимости в процессе изменения температуры системы (частота 1 кГц).

Из-за сложного механизма возникновения и передачи носителей зарядов в пленке полихлоропрена, помещенной в переменное электрическое поле, нет однозначности в объяснении резкого роста проводимости при охлаждении пленки в условиях ограниченного объема. При исследовании этого факта необходимо учитывать, что в полихлоропрене (особенно в условиях деформации) при невысокой скорости охлаждения существует вероятность образования кристаллических областей [40]. Поверхность раздела между кристаллической и аморфной областями обладает повышенной концентрацией локальных ловушек носителей зарядов, у которых могут реализовываться невысокие и размытые энергетические барьеры, что кардинально изменяет механизм проводимости, уменьшая расстояния между центрами «прыжков» носителей зарядов и увеличивая их вероятность.

Для проверки такого предположения пленка полихлоропрена была подвергнута вторичному нагреву после охлаждения и выдержки при комнатной температуре между электродами около 50 ч. Результаты вторичного прогрева представлены на рис. 8.

При сравнении зависимостей, приведенных на рис. 8 и 4 (вторичный и первичный нагрев), можно заметить

при повторном нагреве увеличение максимальной проводимости в 5 раз и изменение положения этих максимумов по шкале температур. Так, низкотемпературный максимум, оставаясь в пределах своих значений (около 10^{-4} $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$), при вторичном нагреве смещается в область более высоких температур (на 15 ºС). Высокотемпературный максимум соответствующих зависимостей при вторичном нагреве превышает такой же максимум при первичном нагреве на порядок величин и смещен по шкале температур в область меньших значений. Причем при вторичном прогреве максимумы в области 130 ºС проявляются как при нагреве, так и при охлаждении, хотя и различаются по величине (см. рис. 5в, т. С и т. F). Наибольшее значение проводимости реализуется при охлаждении пленки после повторного нагрева при температуре 70 ºС: величина удельной проводимости пленки полихлоропрена в этих условиях увеличивается на два порядка по сравнению с исходным образцом.

Низкотемпературные максимумы проводимости при охлаждении образца как при первичном, так и при вторичном нагреве проявляются в одной и той же температурной области (около 30 ºС), но в случае первичного нагрева значение величины σ превышает в 4 раза аналогичную величину при вторичном прогреве.

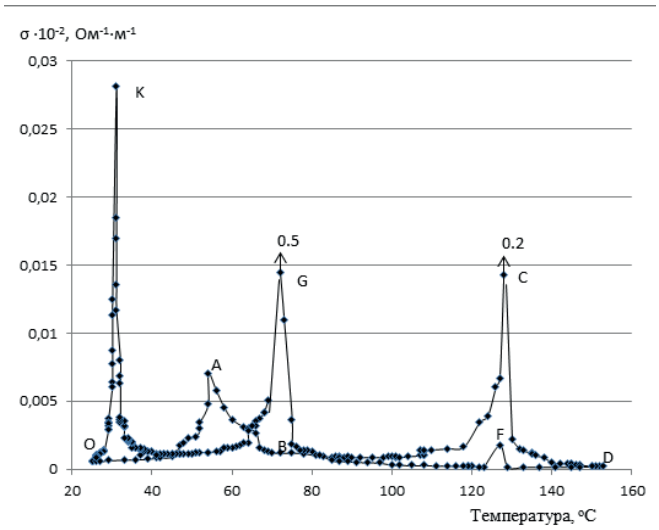


Рис. 8. Зависимость удельной проводимости пленки полихлоропрена при частоте подаваемого напряжения 1 кГц от температуры при повторном нагревании: O–A–B–B`–C–D – нагрев; D–F–G–K–O – охлаждение.

Таким образом, прогрев тонкой пленки полихлоропрена в ограниченном объеме под воздействием переменного электрического поля способен привести к повышению проводимости пленки в отдельных температурных интервалах (50–70 ºС и 120–150 ºС) на два порядка. По всей вероятности, такие эффекты связаны с изменением макромолекулярной структуры при нагреве пленки в определенных условиях (в ограниченном объеме и под действием электрического поля), что приводит к увеличению подвижности носителей зарядов, а в отдельных случаях, возможно, и к увеличению их концентрации.

Эффект переключения проводимости в тонких слоях широкозонных полимеров наблюдали в работах [9, 41–43]. Объемный эффект перехода образца в высокопроводящее состояние связывали с образованием проводящих каналов диаметром от 10 до 50 нм, пронизывающих слой полимера от одного до другого электрода. Распад таких каналов может происходить при снятии причин их появления со временем под действием температуры или других факторов. Предложенный в этих работах механизм проводимости, вероятно, может быть применен к определенным (по структуре и свойствам) полимерам и требует дополнительного экспериментального подтверждения и теоретического обоснования.

Электрофизические свойства пленок, сформированных под воздействием электростатического поля

Для выяснения влияния молекулярной структуры на проводимость пленок полихлоропрена исследовались образцы, приготовленные из растворов с последующим формированием пленки при удалении растворителя в присутствии постоянного электрического поля. Формирование пленок из растворов проводили на аноде и катоде при одинаковом напряжении. Для полученных таким образом пленок определяли температурную зависимость проводимости и тангенса угла диэлетрических потерь при нагревании и охлаждении в термостате с установленной скоростью изменения температуры.

На рис. 9 представлена температурная зависимость проводимости пленки полихлоропрена, сформированной на аноде (положительно заряженном электроде). Нагрев проводился от 25 до 90 ºС. Среднее значение величины удельной электропроводности в исследуе-

мом температурном диапазоне для «анодного» образца в два раза больше, чем значение этого параметра в области между эктремальными значениями для образца, сформированного без поля. Заметно также отсутствие экстремальных значений для «анодного» образца, превышающих исходную величину на порядок (ср. с рис. 4). Зависимость на рис. 9 имеет сравнительно ровный характер при нагревании, и значение σ увеличивается незначительно при повышении температуры до 90 °С.

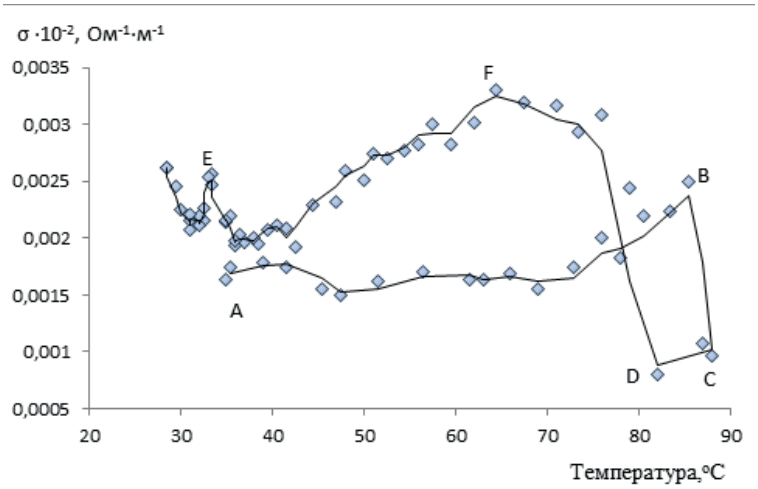


Рис. 9. Температурная зависимость удельного сопротивления полихлопреновой пленки, полученной из раствора формированием на аноде, при первичном прогреве: A–B–C – нагрев; C–D–F–E – охлаждение.

Энергия активации процесса изменения проводимости «анодного» образца составляет 18.2 кДж/моль, что близко к энергии для участка B–B` при нагревании образца, сформированного без поля (16.5 кДж/моль). Близкие значения энергий активации указывает на аналогию механизма процессов, протекающих в тонких пленках, образованных без поля и на положительно заряженной подложке (аноде).

Характерно также общее свойство исследуемых систем: при охлаждении температурная кривая значений проводимости лежит в области значений σ выше, чем для тех же значений при нагреве.

При формировании пленки на аноде, с учетом того, что полихлоропрен состоит из полярных макромолекул, предположительно происходит соответствующая ориентация макромолекул, при которой электроотрицательная часть разворачивается к подложке (аноду) за счет кулоновских сил. В результате между макромолекулами и в самой цепи макромолекул возникает напряженное состояние, которое влияет на энергетические барьеры, преодолеваемые носителями заряда при транспорте зарядов под воздействием внешнего поля. Исходя из модели прыжковой проводимости, необходимо учитывать определенную роль неоднородностей, на которых формируются локальные участки с низкими потенциальными барьерами. В результате изменения ориентации и расположения макромолекул под действием электрического поля изменяется свойство всей системы: неоднородности приобретают размытый характер, что приводит к изменению электропроводности (в данном случае к ее уменьшению).

Аналогичный эффект уменьшения дрейфовой подвижности электронов и дырок в полимерных транспортных слоях при переходе транспортных молекулярных центров из неупорядоченного в ориентационно-упорядоченное состояние было обнаружено на пленках полистирола (ПС), допированных азотсодержащими ароматическими соединениями, в работе [44]. В этой работе для ориентации диполей полярных транспортных центров в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, образец прогревали в термостате при температуре, близкой к температуре стеклования ПС, и выдерживали в поле коронного разряда с последующим охлаждением в поле разряда. Такая процедура приводила к упорядочению системы и уменьшению ее проводимости.

Для подтверждения высказанного предположения «анодный» образец подвергался исследованиям при повторном нагреве. Повторный нагрев полимерной пленки способствует релаксации возникших напряжений, что приводит к перераспределению локальных напряженных состояний. На рис. 10 показана температурная зависимость проводимости пленки, сформированной на аноде, при повторном нагреве.

Характер температурных зависимостей определяется условиями процесса формирования пленки, о чем свидетельствует изменение вида кривых проводимости для отдельных температурных интервалов.

После первичного нагрева и релаксации напряжений в пленке, сформированной на аноде, проводимость при комнатной температуре составляет около

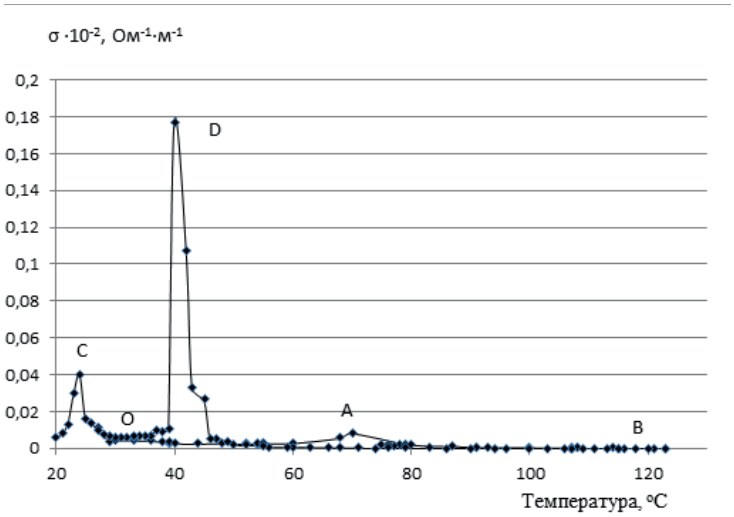
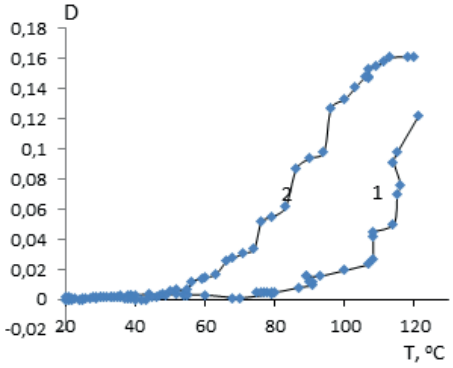


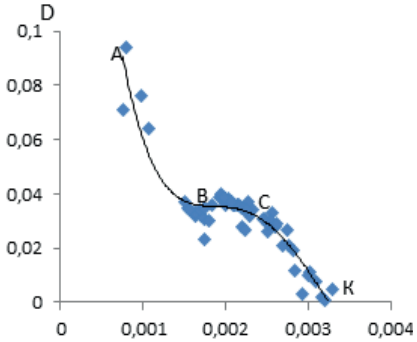
Рис. 10. Зависимость удельной проводимости пленки полихлоропрена, сформированной на аноде, при частоте подаваемого напряжения 1 кГц от температуры при повторном нагревании: О–А–В – нагрев; В–D–С – охлаждение.

10^{-5} $Ом^{-1}·м^{-1}$. Однако прогрев такой системы при воздействии переменного электрического поля уменьшает проводимость на 2-3 порядка (до 10^{-6}–10^{-7}), с максимумом при 40 °С.

О протекании релаксационных процессов при нагреве можно судить по зависимости тангенса угла диэлетрических потерь от температуры (рис. 11а). Повышение температуры влечет за собой увеличение тангенса угла диэлектрических потерь. Изменение диэлектрических потерь отслеживает структурные изменения в системе. Такое изменение отражается на проводимости. На рис. 11б представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленки полихлоропрена, сформированной на аноде, от ее удельной проводимости, измеренной при частоте 1 кГц. На кривой (рис. 11б) обнаруживается три участка: первый (А–В) соответствует области наибольших в данных исследованиях температур (80–100 °С); участок В–С соответствует процессу нагрева, С–К – процессу охлаждения. Такая сложная зависимость отражает различие в процессах при разных температурах и условиях изменения температуры.



а



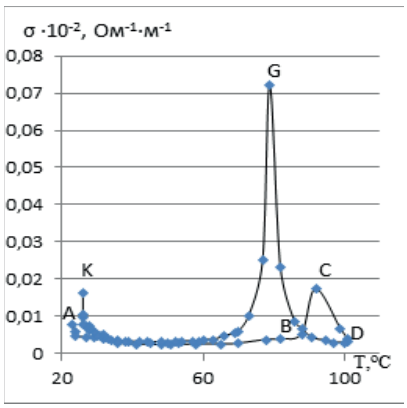
б

Рис. 11. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (а) и соотношение удельной проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленки полихлоропрена, сформированной на аноде, после прогрева:
1 – нагрев; 2 –охлаждение (частота 1 кГц).

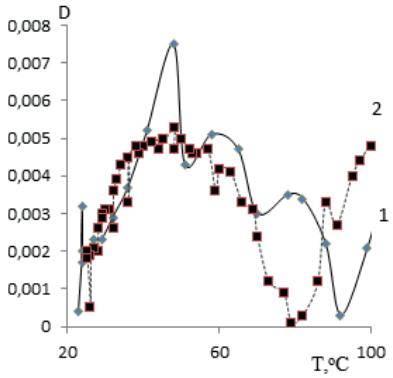
Обращает внимание различие в зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь для пленки, образованной без электрического поля (рис. 7), и для пленки, сформированной на положительно заряженной подложке – «анодного» образца (рис. 11б).

Формирование пленки полярного эластомера – полихлоропрена – на катоде существенно изменяет характер температурной зависимости проводимости пленки на переменном токе по отношению такой характеристики для пленки, сформированной без поля, и для пленки, сформированной на аноде: температурные зависимости проводимости «катодной», «анодной» и сформированной вне поля пленок значительно отличаются. Соответствующая зависимость для «катодного» образца

представлена на рис. 12а. Основная часть кривой находится в области значений проводимости от $0.5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-4} Ом$^{-1}$·м$^{-1}$. Максимумы проводимости наблюдаются в температурной области 80–100 ºС (т. С): значение до $2 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ при нагревании и более $7 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ при охлаждении (рис. 12а, т. G). В таких температурных диапазонах значения максимумов выше, чем для пленок, сформированных без поля и на аноде.



а



б

Рис. 12. Температурная зависимость удельного сопротивления (A–B–C–D – нагрев; D–G–K – охлаждение) (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (1 – нагрев; 2 – охлаждение) (б) полихлопреновой пленки, сформированной на катоде (частота 1 кГц).

Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (D) (рис. 12б, кривая 1) при нагревании в диапазоне 20–100 ºС имеет четыре максимума: небольшой, в виде плеча, при 30 ºС, ярко выраженный при 50 ºС и два хорошо проявленных при 60 и 80 ºС. Первый из них в исследованиях по релаксационным процессам эластомеров [45] характеризуется как μ-переход, связанный с распадом физических узлов, образованных боковыми группами. Второй максимум связывают с πs-переходом, определяющим распад диполь-дипольных физических узлов. Максимумы при 60 и 80 ºС можно связать с λ`- и λ``-релаксационными переходами, определяющими распад микрообъемных физических узлов молекулярной сетки, образованных надсегментальными структурами различного типа и размеров. При охлаждении температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($D = f(T)$) имеет плавных характер, без ярко выраженных максимумов (рис. 12б, кривая 2).

При повторном прогреве «катодного» образца (температурная зависимость показана на рис. 13) получены значения величин проводимости, максимальные значения которых при нагреве превышают исходные значения в 2 раза, а при охлаждении – в 2.5 раза. Температуры максимумов проводимости «катодного» образца при вторичном прогреве сдвинуты в область более низких значений (на 10 ºС) по отношению к максимальным значениям проводимости, полученным при первичном исследовании (рис. 12а).

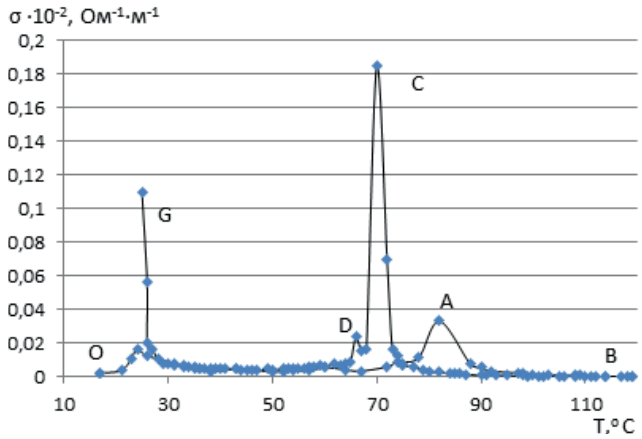


Рис. 13. Температурная зависимость удельного сопротивления полихлопреновой пленки, сформированной на катоде, при вторичном прогреве: O–A–B – нагрев; B–C–D – охлаждение.

Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь при повторном прогреве пленки, сформированной на катоде, представлена на рис. 14. Сравнивая аналогичную зависимость при первичном нагреве (рис. 12б), можно отметить, что при повторном нагреве протекают аналогичные релаксационные процессы. Максимум при 30 ºС для вторичного нагрева (рис. 14) имеет более четкое проявление (значение таненса угла диэлектрических потерь (*D*) в два раза больше для этой температуры), второй максимум расслаивается на два максимума с меньшими показателями *D* (при 40 и 52 ºС), третий – сдвинут в область более высоких температур, а четвертый – в область низких температур. Такие изменения температурных зависимостей отражают изменения в структурной организации пленки при нагреве в ограниченной области при действии переменного электрического поля. Не исключена возможность протекания химических процессов при исследовании пленок в условиях изменения температуры в переменных электрических полях в условиях ограниченного объема. Эти факторы приводят к структурным изменениям и изменениям электрофизических параметров полярного эластомера.

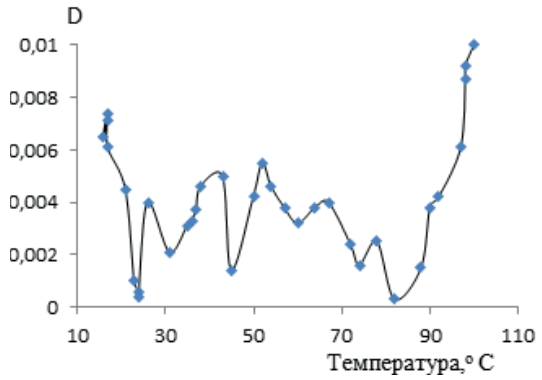


Рис. 14. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленки, сформированной на катоде, в процессе вторичного прогрева.

Выводы

1. Зависимость проводимости тонких пленок полихлоропрена, нанесенных на электроды, имеет экстремальный характер. Определены температурные области, в которых проводимость пленок резко увеличивается. Показано, что при охлаждении таких пленок экстремальные значения проводимости увеличиваются. Возникновение экстремальных значений величин удельной проводимости можно связать со структурными перестройками в процессе нагревания, что подтверждают данные по температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь.

2. В процессе анализа температурных зависимостей исследован механизм проводимости для тонких пленок полихлоропрена на постоянном и переменном токе. Для объяснения проводимости на постоянном токе предложена модель дипольных ловушек.

3. Исследовано влияние на величину проводимости способа формирования пленок на электродах. Пленкообразование проводилось без воздействия внешнего поля, на электроположительной (аноде) и электроотрицательной (катоде) подложке. Определено, что для пленки, сформированной на аноде, температурная зависимость проводимости не имеет экстремальных значений. При формировании пленки на катоде температурная зависимость проводимости при определенных температурах имеет экстремальные значения (максимумы), а значения проводимости на всем диапазоне исследованных температур имеют большие величины, чем аналогичные параметры для пленки, сформированной на аноде, и для пленки, сформированной в отсутствие поля. Такое превышение проводимости может быть объяснено различием в структуре, образующейся при формировании пленок в отсутствие поля и при воздействии постоянного электрического поля.

4. Показано, что в процессе проведения измерений, связанных с нагреванием и воздействием переменного электрического поля, происходит изменение надмолекулярной структуры пленок, сформированных либо без поля, либо в постоянном электрическом поле. В результате таких преобразований структуры эластомера при вторичном нагреве (исследования влияния температуры на проводимость) происходит значительное увеличение проводимости пленок (в отдельных случаях на 2-3 порядка) и характер зависимости проводимости от температуры значительно изменяется. Такой эффект объясняется процессами структурных перестроек при воздействии переменного электрического поля в ограниченном объеме между электродами, что может вызывать возникновение напряженных состояний на локальных участках макромолекул.

5. Найденные энергии активации процесса изменения проводимости полимерной системы с изменением температуры дают основание заключить, что при постоянном и переменном токе механизмы электрической проводимости имеют близкий характер.

Работа выполнена на кафедре физики и технической механики Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Московского технологического университета в рамках инициативной научно-исследовательской работы по теме № 33-333.

Список литературы:

1. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008. 376 с.

2. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1970. 376 с.

3. Сажин Б.Н., Орлова Т.П., Лобанов Л.Н. Исследование диэлектрических потерь полистирола и некоторых сополимеров стирола в стеклообразном состоянии // Высокомолек. соед. 1968. Т. А10. № 8. С. 1921–1929.

4. Комова Н.Н., Сыров Ю.В., Григорьев М.А. Физическая природа проводимости этиленпропиленового сополимера, наполненного хлоридом олова // Вестник МИТХТ. 2006 Т. 1. № 6. С. 58–62.

5. Комова Н.Н., Капитонов В.М., Прохоров А.И. Использование физической модели самосогласованного поля для описания проводимости эластомера, наполненного солями олова / Деп. в ВИНИТИ 23.11.06. №1452- В 2006.

6. Комова Н.Н., Заиков Г.Е. Исследование электропроводимости этиленпропиленового сополимера, наполненного хлоридом олова // Теор. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 5. С. 562–565.

7. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Наука, 1984. 240 с.

8. Komova N.N., Zaikov G.E., Kapitonov V.M.., Prokhorov A.I. Analysis of modeling representation of polydisperse systems conductivity on example of salts filled elastomer // In: Progress in Chemical and Biochemical Physics, Kinetics and Thermodynamics. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2007. P. 111–127.

9. Крылов В.К., Колесников В.А., Тедорадзе М.Г., Комова Н.Н. Переключение проводимости в тонких полимерных слоях // Труды седьмой ежегодной молодежной конф. ИБХФ РАН – ВУЗы «Биохимическая физика». 12–14 ноября 2007. С. 157–161.

10. Комова Н.Н. Модельные представления электропроводности систем, состоящих из полимеров, наполненных мелкодисперсным проводнико // Труды Всерос. научно-практ. конф. «Математика, информатика, естествознание в экономике и в обществе». Москва, МФЮА, 16–17 ноября 2009. Т. 2. С. 104–108.

11. Гарнье Ф. Проводящие полимеры // Успехи физ. наук. 1978. Т. 157. Вып. 3. С. 513–527.

12. Комова Н.Н., Капитонов В.М., Барашкова И.И., Марков В.А. Влияние температуры на проводимость композитного полимерного материала, содержащего углевродный наполнитель // Материали за X международна научна практична конференция «Найновите научни постижения – 2014». София: «Бял Град-БГ» ООД, 2014. Т. 29. Химия и химически технологии. Физика. С. 78–84.

13. Komova N.N., Zibin D.I., Zaikov G.E. Thermodynamic aspects of the changes in the

References:

1. Blythe T., Bloor D. Electrical properties of polymer. Cambridge University Press, 2005. 376 p.

2. Sazhin B.I., Lobanov L.N., Romanovskaya O.S. Electrical properties of polymers. Moscow: Khimiya Publ., 1970. 376 p. (in Russ.)

3. Sazhin B.N., Orlova T.P., Lobanov L.N. Investigation of the dielectric losses of polystyrene and some styrene copolymers in the glassy state // Vysokomolek. soyed. A. (Polymer Science. A). 1968. V. A10. № 8. P. 1921–1929. (in Russ.)

4. Komova N.N., Syrov Yu.V., Grigoryev M.A. Physical nature of the conductivity of ethylene-propylene copolymer filled with tin chloride // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2006. V. 1. № 8. P. 58–62. (in Russ.)

5. Komova N.N., Kapitonov V.M., Prokhorov A.I. Using the physical model for describing the self-consistent field conduction elastomer filled tin salts. / Deposited in VINITI 23.11.06. №1452-V. 2006. (in Russ.)

6. Komova N.N., Zaikov G.E. Investigation of the electrical conductivity of an ethylene-propylene copolymer filled with tin chloride // Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Technology). 2007. V. 41. № 5. P. 562–565. (in Russ.)

7. Gul V.E., Shenfil L.Z. Electroconductive polymer compositions. Moscow: Nauka Publ., 1984. 240 p. (in Russ.)

8. Komova N.N., Zaikov G.E., Kapitonov V.M.., Prokhorov A.I. Analysis of modeling representation of polydisperse systems conductivity on example of salts filled elastomer // In: Progress in Chemical and Biochemical Physics, Kinetics and Thermodynamics. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2007. P. 111–127.

9. Krylov V.K., Kolesnikov V.A., Tedoradze M.G., Komova N.N. Conductivity switching in thin polymer layers // Proceed. of the Seventh Annual Youth Conference IBCP RAS–VUZy (Institute for Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (RAS) – High Schools) "Biochemical Physics". November 12–14, 2007. P. 157–161. (in Russ.)

10. Komova N.N. Model representations of the electrical conductivity of systems consisting of polymers filled with a finely divided conductor // Proceed. of the All-Russian Scientific and Practical Conference "Mathematics, Informatics, Natural Science in Economics and Society". Moscow, Moscow University of Finance and Law, November 16–17, 2009. V. 2 P. 104–108. (in Russ.)

11. Garnier F. Conductive polymers // Uspekhi fizicheskikh nauk (Physics-Uspekhi). 1978. V. 157. Iss. 3. P. 513–527. (in Russ.)

12. Komova N.N, Kapitonov V.M., Barashkova I.I., Markov V.A. Effect of temperature on the conductivity

electrical conductivity of polyethylene filled carbon black / In: Pathways to Modern Physical Chemistry. An Engineering Approach witrh Multidisciplinary Applications / Ed. by R. Wolf, G.E. Zaikov, A.K. Haghi. Apply Academic Press, 2017. Chapter 20. P. 355–370.

14. Лачинов А.Н., Корнилов В.М. , Загуренко Т.Г., Жеребов А.Ю. К вопросу о высокой проводимости несопряженных полимеров // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. Вып. 4. С. 728–734.

15. Гутман Ф. Органические полупроводники. М.: Энергоатомиздат, 1990. 257 с.

16. Попова С.С., Денисов А.В., Рябухова Т.О., Окишева Н.А. Влияние химического модифицирования на электрические свойства межфазной границы пленочный катод/пленочный электролит // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 4. С. 487–497.

17. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1987. 678 с.

18. Street G.B. Electronic structure and transport in the organic amorphous semiconductor polypyrrole / In: Handbook of Conducting Polymers. V. 1. / Ed. T.E. Scotheim. New York: Marcel Dekker, 1986. P. 265–278.

19. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989. 267 с.

20. Криничный В.И. Природа и динамика нелинейных возбуждений в проводящих полимерах. Гетероароматические полимеры // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 6. С. 565–580.

21. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401–435.

22. Mott N.F., Davis E.A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford University Press, 1978. 221 p.

23. Borsenberger P.M., Pautmeier L., Bassler H. Charge transport in disordered molecular solids // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5447–5454.

24. Брыксин В.В., Дьяконов М.Н., Муждаба В.М., Ханин С.Д. Анализ характера прыжковой проводимости по частотной зависимости тангенса угла потерь // Физика твердого тела (ФТТ). 1981. Т. 23. № 5. С. 1516–1519.

25. Солодуха А.М. Особенности прыжковой электропроводности в тонких слоях триоксида вольфрама // Вестник ВГУ. Серия: Физика. 2005. № 2. С. 70–76.

26. Lee P.A., Nagaosa N., Wen X.-G. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity // Rev. Modern Physics. 2006. V. 78. № 1. P. 17–85.

27. Тимонов А.М., Васильева А.М .Электронная проводимость полимерных соединений // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 3. С. 33–39.

28. Gong S., Zhu Z.H., Li Z. Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer of a composite polymer material containing a carbon filler / Materials of the X Int. Scientific and Practical Conference “Nainovite nauchni postizheniya – 2014” (“The Newest Scientific Achievements – 2014”). Sofia: "Byal Grad-BG" Ltd., 2014. V. 29. Chemistry and Chemical Technologies. Physics. P. 78–84. (in Russ.)

13. Komova N.N., Zibin D.I., Zaikov G.E. Thermodynamic aspects of the changes in the electrical conductivity of polyethylene filled carbon black / In: Pathways to Modern Physical Chemistry. An Engineering Approach witrh Multidisciplinary Applications / Ed. by R. Wolf, G.E. Zaikov, A.K. Haghi. Apply Academic Press, 2017. Chapter 20. P. 355–370.

14. Lachinov A.N., Kornilov V.M., Zagurenko T.G., Zherebov A.Yu. On the problem of high conductivity of non-conjugated polymers // Zhurnal teoreticheskoy i eksperimental'noy fiziki (Journal of Theoretical and Experimental Physics). 2006. V. 129. Iss. 4. P. 728–734. (in Russ.)

15. Gutman F. Organic semiconductors. Moscow: Energoatomizdat Publ., 1990. 257 p. (in Russ.)

16. Popova S.S., Denisov A.V., Ryabukhova T.O., Okisheva N.A. Effect of chemical modification on the electrical properties of the interphase boundary of a film cathode/film electrolyte // Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy (Condensed Media and Interface Boundaries). 2015. V. 17. № 4. P. 487–497. (in Russ.)

17. Bonch-Bruevich V.L., Kalashnikov S.G. Physics of semiconductors. Moscow: Nauka Publ., 1987. 678 p. (in Russ.)

18. Street G.B. Electronic structure and transport in the organic amorphous semiconductor polypyrrole / In: Handbook of Conducting Polymers. V. 1. / Ed. T.E. Scotheim. New York: Marcel Dekker, 1986. P. 265–278.

19. Traven V.F. Electronic structure and properties of organic molecules. Moscow: Khimiya Publ., 1989. 267 p. (in Russ.)

20. Krynichny V.I. The nature and dynamics of nonlinear excitations in conducting polymers. Heteroaromatic polymers // Uspekhi khimii (Advances in Chemistry). 1996. V. 65. № 6. P. 565–580. (in Russ.)

21. Shklovsky B.I., Efros A.L. The theory of flow and conductivity of highly inhomogeneous media. // Uspekhi fizicheskikh nauk (Physics-Uspekhi). 1975. V. 117. № 3. P. 401–435. (in Russ.)

22. Mott N.F., Davis E.A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford University Press, 1978. 221 p.

23. Borsenberger P.M., Pautmeier L., Bassler H. Charge transport in disordered molecular solids // J. Chem.Phys. 1991. V. 94. P. 5447–5454.

24. Bryksin V.V., Dyakonov M.N., Muzhdaba V.M., Khanin S.D. Analysis of the nature of hopping conductivity with respect to the frequency dependence of the loss angle tangent // Fizika tverdogo tela (FTT)

nanocomposites // Phys. Chem. Chem. Phys . 2017. V. 19. P. 5113–5120.

29. Borsenberger P.M., Bassler H. The role of polar additives on charge transport in molecularly doped polymers // Phys. Status Solidi (B). 1992. V. 170. Iss. 1. P. 291–302 .

30. Efros A.L., Shklovskii B.I. Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-non-metal transition threshold // Phys. Status Solidi (B). 1976. V. 76. P. 475–485.

31. Emin D. Aspects of the theory of small-polarons in disordered materials / In: Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors / eds. P.G. LeComber, J. Mort . London: Academic Press, 1973. P. 261–328.

32. Tyurin A., De Filpo G., Cupelli D., Nicoletta F.P., Mashin A.,Chidichimo G. Particle size tuning in silver-polyacrylonitrile nanocomposites // Express Polym. Lett. 2010. V. 4. № 2. P. 71–78.

33. Psarras G.C., Tsangaris G.M., Psarras G.C., Kouloumbi N. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems // J. Materials Sci. 1998. V. 33. № 8. P. 2027–2037.

34. Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M. Dielectric dispersion and ac conductivity in iron particles loaded polymer composites // Composites. Part A: Appl. Sci. & Manufact. 2003. V. 34. № 12. P. 1187–1198.

35. Psarras G.C. Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites // Composites. Part A: Appl. Sci. & Manufact. 2006. V. 37. № 10. P. 1545–1553.

36. Dyre J.C. Universality of ac conduction in disordered solids // Rev. Modern Physics. 2000. V. 72. № 3. P. 873–892.

37. Schroder T.B., Dyre J.C. Scaling and universality of ac conduction in disordered solids // Phys. Rev. Lett. 2000.V. 84. № 2. P. 310–313.

38. Энциклопедия полимеров: в 3-х т. Т. 3. Полиоксадиазолы. М.: Советская энциклопедия, 1977. 1152 с.

39. Волькенштейн М.В.. Строение и физические свойства молекул. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 638 с.

40. Соколова Л.В., Татаринов Г.А. К вопросу о различии в структурной организации каучуков СКН и БНКС // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 5. С. 274–279.

41. Колесников В.А., Тедорадзе М.Г., Крылов В.К. Эффект переключения проводимости в тонких слоях широкозонных полимеров // Материалы VI Междунар. научно-техн. конф. INTERMATIC 2007. Москва, МИРЭА, 2007. С. 52–55.

42. Лачинов А.Н., Воробьева Е.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249–1266.

43. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувыров А.Н., Делев В.А. Зарядовая неустойчивость в тонких пленках органических полупроводников // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. Вып. 3. С. 141–144.

(Solid State Physics). 1981. V. 23. № 5. P. 1516–1519. (in Russ.)

25. Solodukha A.M. Features of hopping electrical conductivity in thin layers of tungsten trioxide.// Vestnik VGU. Seriya: Fizika. Matematika (Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics). 2005. № 2. P. 70–76. (in Russ.)

26. Lee P.A., Nagaosa N., Wen X.-G. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity // Rev. Modern Physics. 2006. V. 78. № 1. P. 17–85.

27. Timonov A.M., Vasilyeva A.M. Electron conductivity of polymeric compounds // Soros' Educational Journal. 2000. № 3. P. 33–39. (in Russ.)

28. Gong S., Zhu Z.H., Li Z. Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer nanocomposites // Phys. Chem. Chem. Phys . 2017. V. 19. P. 5113–5120.

29. Borsenberger P.M., Bassler H. The role of polar additives on charge transport in molecularly doped polymers // Phys. Status Solidi (B). 1992. V. 170. Iss. 1. P. 291–302 .

30. Efros A.L., Shklovskii B.I. Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-non-metal transition threshold // Phys. Status Solidi (B). 1976. V. 76. P. 475–485.

31. Emin D. Aspects of the theory of small-polarons in disordered materials / In: Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors / eds. P.G. LeComber, J. Mort . London: Academic Press, 1973. P. 261–328.

32. Tyurin A., De Filpo G., Cupelli D., Nicoletta F.P., Mashin A.,Chidichimo G. Particle size tuning in silver-polyacrylonitrile nanocomposites // Express Polym. Lett. 2010. V. 4. № 2. P. 71–78.

33. Psarras G.C., Tsangaris G.M., Psarras G.C., Kouloumbi N. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems // J. Materials Sci. 1998. V. 33. № 8. P. 2027–2037.

34. Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M. Dielectric dispersion and ac conductivity in iron particles loaded polymer composites // Composites. Part A: Appl. Sci. & Manufact. 2003. V. 34. № 12. P. 1187–1198.

35. Psarras G.C. Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites // Composites. Part A: Appl. Sci. & Manufact. 2006. V. 37. № 10. P. 1545–1553.

36. Dyre J.C. Universality of ac conduction in disordered solids // Reviews of Modern Physics. 2000. V. 72. № 3. P. 873–892.

37. Schroder T.B., Dyre J.C. Scaling and universality of ac conduction in disordered solids // Phys. Rev. Lett. 2000.V. 84. № 2. P. 310–313.

38. Encyclopedia of polymers: in 3 vols. V. 3. Polyoxadiazoles. Moscow: Soviet Encyclopedia Publ., 1977. 1152 p.(in Russ.)

39. Volkenshtein M.V. Structure and physical

44. Ванников А.В., Тамеев А.Р., Козлов А.А. Влияние ориентационной упорядоченности транспортных центров на электронную подвижность в полимерных пленках // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1164–1168.

45. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.

properties of molecules. Moscow-Leningrad: Academy of Sciences of USSR Publ., 1955. 638 p. (in Russ.)

40. Sokolova L.V., Tatarinov G.A. On the issue of the difference in the structural organization of SKN and BNSC rubbers // Kauchuk i rezina. 2017. V. 76. № 5. P. 274–279. (in Russ.)

41. Kolesnikov V.A., Tedoradze M.G., Krylov V.K. Conductivity switching effect in thin layers of wide-band polymers. // Proceed. of the VI Int. Scientific and Technical Conference INTERMATIC 2007. Moscow, MREA, 2007. P. 52–55. (in Russ.)

42. Lachinov A.N., Vorobyeva E.V. Electronics of thin layers of wide-band polymers // Uspekhi fizicheskikh nauk (Physics-Uspekhi). 2006. V. 176. № 12. P. 1249–1266. (in Russ.)

43. Skaldin O.A., Zherebov A.Yu., Lachinov A.N., Chuvyrov A.N., Delev V.A. Charge instability in thin films of organic semiconductors // Pis'ma v ZhETF (Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics). 1990. V. 51. № 3. P. 141–144. (in Russ.)

44. Vannikov A.V., Tameev A.R., Kozlov A.A. Influence of orientational ordering of transport centers on electronic mobility in polymer films. // Vysokomolek. soyed. A (Polymer Science. A) 1998. V. 40. № 7. P. 1164–1168. (in Russ.)

45. Bartenev G.M., Barteneva A.G. Relaxation properties of polymers. Moscow: Khimiya Publ., 1992. 384 p. (in Russ.)

Об авторе:

Комова Нинель Николаевна, доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физики и технической механики Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the author:

Ninel' N. Komova, Docent, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor of the Chair of Physics and Technical Mechanics, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС77-64884* от 10 февраля 2016 г.

Подписано в печать 28.02.2018	Формат 60×90/8	Печать цифровая
Уч.-изд. листов 11.5	Тираж 100 экз.	Заказ 152

Московский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 998.90 руб.