

04,14

## Влияние проводимости на диэлектрические характеристики цианэтилового эфира поливинилового спирта

© В.Ф. Бородзюля<sup>1</sup>, С.В. Мякин<sup>2</sup>, Н.Т. Сударь<sup>1</sup>, Н.Б. Шейко<sup>2</sup>, А.Г. Родионов<sup>2</sup>, М.М. Сычев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

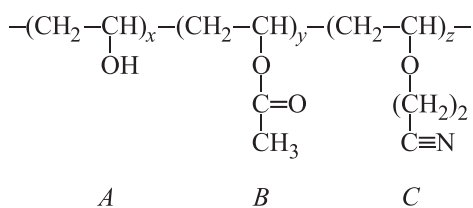
E-mail: sudar53@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2012 г.  
В окончательной редакции 10 января 2013 г.)

Исследованы частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости пленок цианэтилового эфира поливинилового спирта в диапазоне частот от 25 Hz до 1 MHz при температуре от 266 до 323 K. Рассчитана частотная зависимость полной проводимости полимерного диэлектрика. Установлено, что при  $T < T_g$  она носит степенной характер с показателем степени близким к единице, что свидетельствует о прыжковом механизме проводимости. Аномальное увеличение диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости в области низких частот при  $T \geq T_g$  связывается с образованием двойных электрических слоев на границе электрод–полимер.

### 1. Введение

В настоящее время цианэтиловый эфир поливинилового спирта (ЦЭПС) рассматривается как перспективный материал для создания диэлектрических пленок с высоким значением диэлектрической проницаемости [1]. Такие пленки могут найти применение в различных электронных устройствах, в частности, они широко используются в качестве связующего материала в электролюминесцентных источниках света с высокой яркостью. Макромолекула ЦЭПС построена из звеньев (A, B, C), имеющих различное химическое и стереохимическое строение [2]



Значительное содержание в ЦЭПС подвижных сильно полярных нитрильных, карбонильных и гидроксильных групп обеспечивает высокое значение его диэлектрической проницаемости. При комнатной температуре на частоте  $\sim 10^3$  Hz оно составляет около 20 при величине тангенса диэлектрических потерь 0.10–0.15 [2,3]. Поляризационные явления в ЦЭПС связаны с  $\beta$ - и  $\alpha$ -релаксационными процессами. При температуре ниже 273 K наблюдается  $\beta$ -релаксационный процесс, обусловленный вращением боковых полярных цианометильных групп, а при температуре выше 291 K, соответствующей температуре стеклования ( $T_g$ ) этого полимера, реализуется  $\alpha$ -релаксационный процесс, т.е. размораживается сегментальная подвижность полимерных молекул [1,4]. По оценкам авторов работы [1], суммарный

дипольный момент мономерного звена макромолекулы ЦЭПС может достигать  $12.1 \cdot 10^{-30}$  C · m, причем высокое значение диэлектрической проницаемости ЦЭПС при температурах выше  $T_g$  является следствием ориентации всех подвижных полярных групп.

Пленки ЦЭПС, как и пленки других цианосодержащих полимеров, характеризуются значительной сквозной проводимостью. Полагают, что она носит ионный характер [1]. Диэлектрические свойства ЦЭПС в широком диапазоне частот и температур изучались многими авторами, но влияние на них электропроводности ранее не рассматривалось и не обсуждалось. Именно этому вопросу в настоящей работе уделяется основное внимание.

### 2. Объекты и методы исследования

В настоящей работе объектом исследования являлась бесцветная пленка ЦЭПС (производства АО „Пласт-полимер“, Санкт-Петербург, молекулярная масса  $M_n = 5 \cdot 10^4$ , степень замещения гидроксильных групп на цианэтильные  $\sim 73\%$ ) толщиной  $160 \mu\text{m}$ , нанесенная из 30% раствора в диметилформамиде методом полива на предварительно обезжиренную алюминиевую фольгу. Полученную пленку сушили на воздухе в течение двух суток, а затем в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $80^\circ\text{C}$  и давлении 1 kPa в течение 5 h. Пленки ЦЭПС, изготовленные по такой технологии являются аморфными. Рентгеновская дифракция не обнаруживает в них значительных по размеру упорядоченных областей, однако имеется размытый рефлекс {411}, который может быть связан с кристаллизацией поливинилового спирта, не вступившего в реакцию цианэтилирования [2].

Для измерения диэлектрических характеристик пленки использовался измеритель иммитанса E7-20. Измерения проводились в диапазоне частот от 25 Hz до 1 MHz,

при амплитуде измерительного напряжения 0.04 В. С одной стороны электродом служила алюминиевая подложка, а с другой стороны на поверхность пленок термическим испарением в вакууме наносились золотые электроды диаметром 16 мм. При расчетах диэлектрической проницаемости, фактора диэлектрических потерь и удельной проводимости использовалась параллельная схема замещения диэлектрика. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) исследуемой пленки при постоянном напряжении измерялась при  $T = 300$  К с помощью усилителя напряжения постоянного тока У5-11.

### 3. Результаты и обсуждение

Зависимость от частоты действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  компонент диэлектрической проницаемости представлены соответственно на рис. 1. Измерения проводились в диапазоне температур от 266 до 323 К. При температуре 266 К, когда поляризационные явления определяются только  $\beta$ -релаксационным процессом, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  слабо зависит от частоты:  $\epsilon' \cong 14$ . Фактор диэлектрических потерь  $\epsilon''$  при этой температуре заметно увеличивается с ростом частоты так, что значение  $\epsilon''$  возрастает с 0.26 при  $f = 25$  Hz до  $\sim 2.2$  при  $f = 1$  MHz.

Нагрев пленки ЦЭПС до температур близких к  $T_g$  или несколько ее превышающих приводит к существенным изменениям характера зависимостей  $\epsilon'(f)$  и  $\epsilon''(f)$ . Зависимость  $\epsilon'(f)$  становится монотонно спадающей. Наблюдается возрастание  $\epsilon'$ , особенно значительное на низких частотах. Так, при  $T = 293$  К на частоте 25 Hz  $\epsilon' \approx 42$ , а при  $f = 1$  MHz она не превышает 20. Зависимость  $\epsilon''(f)$  из монотонно возрастающей трансформируется в немонотонную. На ней формируется минимум, который по мере роста температуры становится явно выраженным. Обращает на себя внимание различная степень влияния температуры на величину  $\epsilon''$  на низких и высоких частотах. На частотах менее 10 kHz нагрев образца приводит к существенному возрастанию  $\epsilon''$ . Так на частоте 25 Hz при температуре 276 К значение  $\epsilon'' \approx 0.81$ , но при нагреве пленки до 323 К на этой частоте оно возрастает до  $\sim 1200$ , т.е. увеличивается более чем на три порядка величины. На частотах выше 10 kHz влияние температуры уже не столь значительно. Нагрев образца с 276 до 323 К приводит к увеличению  $\epsilon''$  в несколько раз.

Отметим здесь, что авторы [2] зафиксировали наличие слабого максимума на частоте  $\sim 10^4$  Hz на зависимости  $\epsilon''(f)$  пленки ЦЭПС толщиной 20  $\mu\text{m}$  при температуре 300 К, однако нами каких-либо явно выраженных максимумов в этой области частот зафиксировано не было. Возможную причину этого обсудим в дальнейшем.

Наблюдаемое при температурах выше 276 К значительное возрастание  $\epsilon''$  при уменьшении частоты и возрастании температуры свидетельствует о заметной проводимости исследуемой пленки.

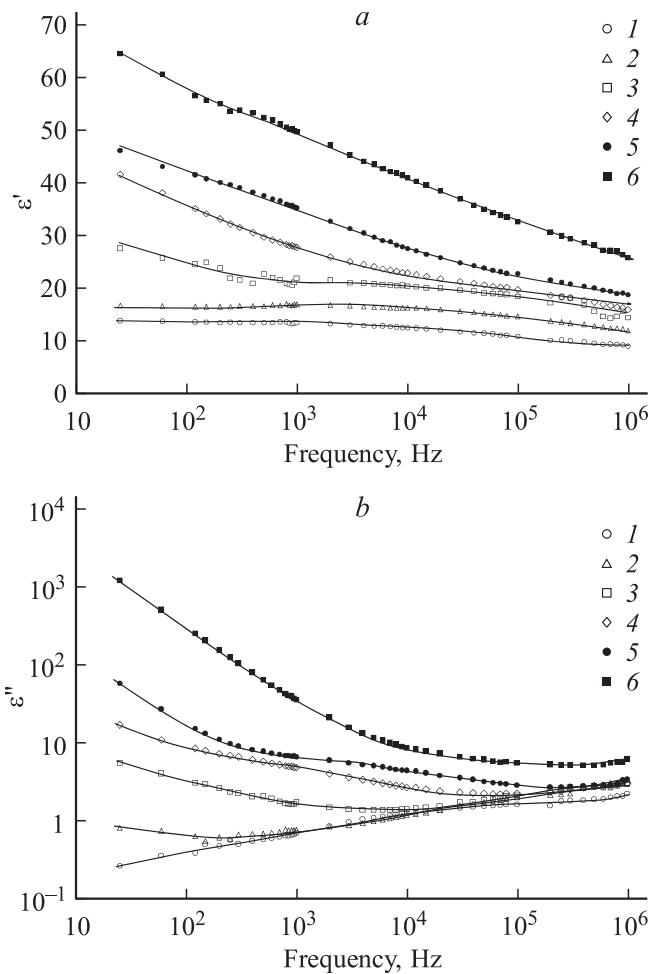


Рис. 1. Зависимость действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от частоты при температурах 266 (1), 276 (2), 286 (3), 293 (4), 303 (5) и 323 (6).

Процессы релаксационной поляризации при наличии проводимости можно описать с помощью модифицированного уравнения Дебая [5], имеющего вид

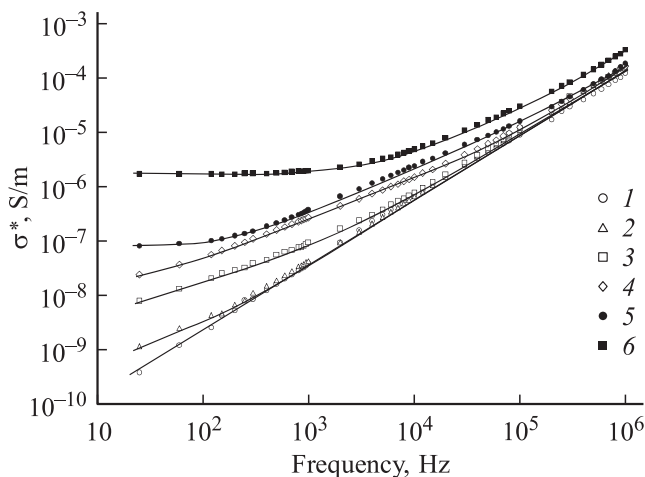
$$\epsilon'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega} + \frac{\Delta \epsilon \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\Delta \epsilon}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad (2)$$

где  $\tau$  — время релаксации,  $\omega = 2\pi f$ ,  $\sigma_0$  — удельная проводимость среды при постоянном напряжении,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m,  $\Delta \epsilon = \epsilon_C - \epsilon_\infty$ ,  $\epsilon_C$  и  $\epsilon_\infty$  — значения  $\epsilon'$  при постоянном напряжении и на высоких частотах. Обозначив  $\sigma^* = \epsilon'' \epsilon_0 \omega$ , из (1) и (2) получим, что

$$\sigma^* = \sigma_0 + (\epsilon' - \epsilon_\infty) \epsilon_0 \omega^2 \tau. \quad (3)$$

При параллельной схеме замещения диэлектрика [6] комплексная проводимость  $\hat{\sigma}$  связана с  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  соотно-



**Рис. 2.** Зависимость полной проводимости на переменном напряжении от частоты. Нумерация кривых как на рис. 1.

шением

$$\hat{\sigma} = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega + i \varepsilon' \varepsilon_0 \omega, \quad (4)$$

где  $i$  — мнимая единица. Следовательно,  $\sigma^*$  представляет собой вещественную часть комплексной проводимости.

На рис. 2 представлена зависимость  $\sigma^*(f)$ , построенная на основании данных, приведенных на рисунке 1. Видно, что при  $T \leq T_g$  во всем исследуемом диапазоне частот, а при  $T > T_g$  — только на высоких частотах полная проводимость возрастает при увеличении частоты, причем  $\sigma^*(f) \propto f^S$ , где  $S \cong 1.18$ . Существование степенной частотной зависимости вещественной части проводимости указывает на то, что она носит прыжковой характер и не связана со свободным движением делокализованных носителей [7]. При более высоких температурах и на низких частотах наблюдаемое отклонение от степенного закона изменения проводимости с частотой обычно связывается с возрастанием частотно-независимой составляющей проводимости (проводимости при постоянном напряжении). Действительно, в уравнении (3) от частоты не зависит только первое слагаемое, определяющее проводимость при постоянном напряжении. Для полимеров с относительно высокой проводимостью, при высокой температуре и невысокой частоте может реализоваться условие  $\sigma_0 \gg (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)\omega\tau$  и следовательно

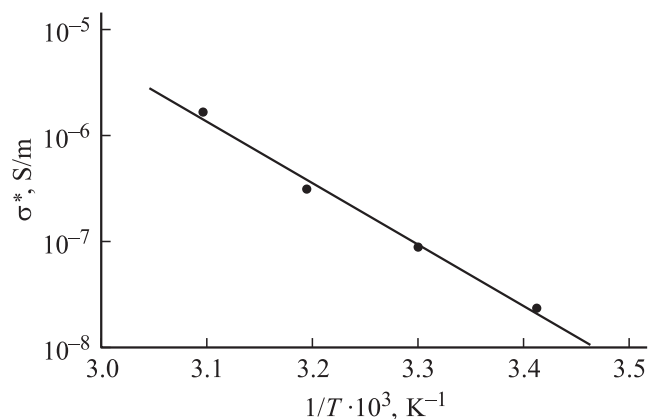
$$\sigma^* \cong \sigma_0. \quad (5)$$

Для исследуемой нами пленки ЦЭПС при температурах 303 и 323 К на частотах меньших 500 Hz величина  $\sigma^*$  перестает изменяться и становится постоянной. При уменьшении температуры уменьшается и граничная частота, ниже которой значение  $\sigma^*$  стабилизируется, например, при  $T = 303$  К это происходит на частоте  $\sim 100$  Hz. Полагая, что ниже граничной частоты реализуется соотношение (5), оценим величину удельной проводимости пленки при постоянном напряжении  $\sigma_0$ , экстраполируя зависимости  $\sigma^*(f)$ , полученные

при различных температурах, в точку  $f = 0$ . На рис. 3 в полулогарифмических координатах представлена зависимость  $\sigma_0(1/T)$ . Видно, что проводимость ЦЭПС при постоянном напряжении носит активационный характер, причем в рассматриваемом температурном диапазоне зависимость  $\sigma_0(T)$  близка к аррениусовой, что позволяет оценить энергию активации проводимости  $W \cong 1.2$  eV. Отметим, что такое значение  $W$  сопоставимо с энергией межмолекулярного взаимодействия в конденсированных средах [8].

При постоянном напряжении в интервале значений напряженности поля от 4 до 40 kV/mm ВАХ является омической, а  $\sigma_0 = (2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$  S/m. Отметим, что при  $T = 300$  К значение  $\sigma_0$ , определенное по графику рис. 2, равняется  $\sim 4 \cdot 10^{-8}$  S/m, т.е. близко к экспериментально определенному значению при постоянном напряжении.

Ранее отмечалось, что на зависимости  $\varepsilon''(f)$  исследуемой нами пленки наличия максимума в области частот  $\sim 10^4$  Hz зафиксировано не было. Рассмотрим возможную причину его отсутствия. В работе [9] показано, что по мере возрастания проводимости диэлектрика частота минимума на зависимости  $\varepsilon''(f)$  растет, а максимума уменьшается, что приводит к снижению относительной высоты пика в максимуме. При  $\sigma_0 > \sigma_1$ , где  $\sigma_1 = \varepsilon_0 \Delta\varepsilon / (8\tau)$ , максимумы на зависимости  $\varepsilon''(f)$  исчезают. Оценим величину  $\sigma_1$  для ЦЭПС. Значения  $\Delta\varepsilon$  и  $\tau$  зависят от целого ряда факторов, в частности, от технологии синтеза, состава исходных реагентов, молекулярного веса, содержания нитроксильных и гидроксильных групп, поэтому для разных пленок одного и того же полимера эти параметры могут несколько различаться. В соответствие с данными работ [1,3], для ЦЭПС вблизи  $T_g$  примем следующие усредненные величины:  $\Delta\varepsilon \cong 7$  и  $\tau \cong 3 \cdot 10^{-5}$  s. При этом получим  $\sigma_1 \cong 2.4 \cdot 10^{-7}$  S/m. Такая величина проводимости исследованной нами пленки реализуется при температуре  $\sim 310$  К (см. рис. 2), близкой к температуре стеклования ЦЭПС. Ниже  $T_g$  проводимость ЦЭПС резко снижается, поэтому условие



**Рис. 3.** Зависимость удельной проводимости при постоянном напряжении от обратной температуры.

$\sigma_0 > \sigma_1$  будет выполняться, но  $\alpha$ -релаксационные процессы при  $T < T_g$  заторможены, и максимум на зависимости  $\epsilon''(f)$  отсутствует. Таким образом, максимумы на  $\epsilon''(f)$ , обусловленные  $\alpha$ -релаксационными процессами, по-видимому, можно наблюдать только в достаточно узком температурном диапазоне вблизи  $T_g$ . Следовательно, с учетом возможной ошибки при оценке  $\sigma_1$  для ЦЭПС, его повышенную проводимость обоснованно рассматривать как возможную причину отсутствия максимума на зависимостях  $\epsilon''(f)$ .

При температуре выше  $T_g$  в низкочастотной области пленки ЦЭПС характеризуются аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь. Расчет  $\epsilon'$  на основании уравнения Фрелиха показывает, что при разумных значениях концентраций и моментов диполей невозможно получить столь высокие значения этой величины. Мы полагаем, что наблюдаемый эффект обусловлен механизмом межфазной поляризации. Возможность его реализации в полимерах с повышенной проводимостью и гетерогенной структурой обсуждается многими авторами [10,11], в частности, в дегидратированном поливинилово спирте двумя фазами с различными электрическими характеристиками являются молекулярные глобулы и границы между ними [10]. В исследуемой нами пленке ЦЭПС резкое увеличение диэлектрической проницаемости наблюдается на низких частотах. Это дает основание считать основным фактором, определяющим величину  $\epsilon$ , не межфазную поляризацию в объеме, а приэлектродную поляризацию, обусловленную образованием двойных электрических слоев на границе электрод–полимер [11].

#### 4. Заключение

В пленке ЦЭПС при температуре ниже температуры стеклования во всем исследованном диапазоне частот проводимость носит прыжковый характер. При более высоких температурах на низких частотах наблюдаемое отклонение от степенного закона изменения проводимости с частотой связано с определяющим вкладом частотно-независимой составляющей проводимости — проводимости при постоянном напряжении, которая носит термоактивационный характер. Аномальное увеличение диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь в ЦЭПС на низких частотах обусловлено образованием двойных электрических слоев на границе электрод–полимер.

#### Список литературы

- [1] R.H.M. Van de Leur. *Polymer* **94**, 2691 (1994).
- [2] С.А. Алексеев, М.М. Сычев, В.Г. Корсаков, А.Г. Родионов, Л.Л. Еженкова. *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А* **51**, 1626 (2009).
- [3] В.Т. Аванесян, А.Л. Заграничек, М.К. Коршунова, Н.М. Михайловская, М.М. Сычев. *Материалы VII Международ. науч.-техн. конф. INTERMATIC–2009. М. (2009). С. 223.*
- [4] А.И. Артюхов, Т.И. Борисова. *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А* **12**, 2721 (1970).
- [5] Н.П. Богородицкий, Ю.М. Волоковинский, А.А. Воробьев. *Теория диэлектриков. Энергия, М.–Л. (1965). 344 с.*
- [6] П.Т. Орешкин. *Физика полупроводников и диэлектриков. Вышш. шк. М. (1977). 448 с.*
- [7] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. Изд-во МГУ, М. (1984). 192 с.*
- [8] А.И. Слуцкер, Ю.И. Поликарпов, К.В. Васильева. *ФТТ* **44**, 1629 (2002).
- [9] А.С. Богатин, И.В. Лисица, С.А. Богатин. *Письма в ЖТФ* **28**, 61 (2002).
- [10] И.Ю. Просанов, Н.Ф. Уваров. *ФТТ* **54**, 393 (2012).
- [11] Э.Р. Блайт, Д. Блур. *Электрические свойства полимеров. Физматлит, М. (2008). 376 с.*