ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗОЛЯТОРОВ

В. В. Киселевич

Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого, Беларусь

Научный руководитель Я. О. Шабловский

За последние несколько десятилетий среди полимерных материалов появились полупроводники, твердые электролиты и даже металлоподобные проводники («молекулярные металлы») [1]. Само существование таких материалов резко расходится с традиционным представлением о полимерах как типичных изоляторах. Поэтому внимание теоретиков обычно привлекают именно вышеназванные «экзотические» разновидности полимерных материалов. В то же время свойства полимерных изоляторов в подавляющем большинстве случаев изучаются опытным путем, а результаты наблюдений, как правило, анализируются лишь на качественном уровне.

Совершенно очевидно, что практическое применение материала в качестве изолятора отнюдь не указывает на полное отсутствие у него электропроводности; электропроводность полимерных изоляторов очень мала, но измерима. Тем не менее, к вопросу об электропроводности полимерных изоляторов теоретики не обращались с начала 50-х гг. прошлого века. Достаточно упомянуть, что в новейшей монографии [2, с. 250–305] теория этого вопроса излагается на том же полуэмпирическом уровне, что и в классическом руководстве [3, с. 246–318]. Настоящая работа нацелена на частичное восполнение отмеченного пробела. Ниже мы проанализируем некоторые количественные закономерности электропроводности полимерных изоляторов.

В режиме нормальной эксплуатации электронная проводимость в полимерных изоляторах практически отсутствует; носителями заряда являются ионы, образующиеся при диссоциации концевых групп полимерных цепей, а также продуктов окисления, фотоионизации и т. п. Далее будем исходить из предположений: 1) основной вклад в проводимость вносят ионы, эквивалентные продуктам диссоциации бинарного соединения $M_b^{a+}A_a^{b-}$, т. е. на b катионов M^{a+} приходится a анионов A^{b-}; 2) перенос заряда осуществляется ионами одного сорта. При описании механизма проводимости полимерных диэлектриков будем отталкиваться от общей теории ионной проводимости твердых тел, ключевые положения которой были сформулированы Френкелем и Шоттки.

Величина проводимости полимерных изоляторов определяется главным образом концентрацией точечных дефектов. Расчет концентрации будем проводить методами статистической термодинамики.

Свободная энергия образования точечных дефектов выражается равенством [4, с. 35]:

$$F_d = wx - TS_c\,, \tag{1}$$

где $w > 0$ – энергия образования одного дефекта, x – общая концентрация дефектов (вакансий); T – температура; S_c – конфигурационная энтропия.

Дальнейшие вычисления проведем для двух случаев:

1) перенос заряда обеспечивается дефектами Шоттки;

2) перенос заряда обеспечивается дефектами Френкеля.

В первом случае конфигурационная энтропия системы в расчете на 1 моль вещества будет определяться выражением

$$S_c^{\text{Ш}} = k\ln\left[\frac{[N_A(1+\alpha x)]!}{N_A!(\alpha x N_A)!}\cdot\frac{[N_A(1+\beta x)]!}{N_A!(\beta x N_A)!}\right], \tag{2}$$

где k – постоянная Больцмана; N_A – постоянная Авогадро; $\alpha = \dfrac{a}{a+b}$, $\beta = \dfrac{b}{a+b}$. После простейших преобразований с использованием формулы Стирлинга получим:

$$S_c^{\text{Ш}} = k\left[B_\alpha + B_\beta - \ln\left(2\pi N_A\right)\right], \tag{3}$$

где $B_\alpha = \left(N_A(1+\alpha x) + \dfrac{1}{2}\right)\ln(1+\alpha x) - \left(\alpha x N_A + \dfrac{1}{2}\right)\ln(\alpha x)$,

$B_\beta = \left(N_A(1+\beta x) + \dfrac{1}{2}\right)\ln(1+\beta x) - \left(\beta x N_A + \dfrac{1}{2}\right)\ln(\beta x)$.

Другими словами, равновесная концентрация носителей заряда определяется уравнением

$$\frac{\partial F_d}{\partial x} = 0\,. \tag{4}$$

После подстановки (3) в (1) из (4) получаем трансцендентное уравнение для концентрации «шотткиевских» дефектов:

$$x = \left[\left(x+\frac{1}{\alpha}\right)^{\alpha}\left(x+\frac{1}{\beta}\right)^{\beta}\exp\left(\frac{-w}{RT}-\frac{2+x}{2N_A(1+\alpha x)(1+\beta x)}\right)\right]^{\frac{1}{\alpha+\beta}}, \qquad (5)$$

где $R = kN_A$ – газовая постоянная. При $x \ll \frac{1}{\alpha}$, $x \ll \frac{1}{\beta}$, $\frac{x}{2} \ll 1$ выражение (5) принимает вид

$$x^{\text{Ш}} = \alpha^{-\frac{\alpha}{\alpha+\beta}}\beta^{-\frac{\beta}{\alpha+\beta}}\exp\left(-\frac{w+kT}{RT(\alpha+\beta)}\right). \qquad (6)$$

Во втором случае, когда ионный транспорт осуществляется благодаря наличию дефектов Френкеля, конфигурационная энтропия системы в расчете на 1 моль вещества будет равна

$$S_c^{\Phi} = k\ln\left[\frac{(lN_A)!}{[N_A(l-x)]!(xN_A)!}\cdot\frac{N_A!}{[N_A(1-x)]!(xN_A)!}\right], \qquad (7)$$

где l – число потенциальных носителей заряда (катионов либо анионов), приходящихся на одно доступное им межузельное положение. Применяя формулу Стирлинга, запишем

$$S_c^{\Phi} = k\left[\left(lN_A+\frac{1}{2}\right)\ln l - \ln\left(2\pi N_A\right) - B_l\right], \qquad (8)$$

где $B_l = \left(N_A(l-x)+\frac{1}{2}\right)\ln(l-x) + \left(N_A(1-x)+\frac{1}{2}\right)\ln(1-x) + \left(1+2xN_A\right)\ln x.$

После подстановки (8) в (1) из (4) находим трансцендентное уравнение, определяющее температурную зависимость концентрации «френкелевских» дефектов:

$$x = \sqrt{(1-x)(l-x)\exp\left(\frac{3x(1+l)-2(l+2x^2)}{2xN_A(l-x)(1-x)}-\frac{w}{RT}\right)}. \qquad (9)$$

Полагая $l \gg x$, $x^2 \to 0$, преобразуем выражение (9) к виду

$$x^{\Phi} = \sqrt{l}\exp\left(\frac{3(1+l)}{4lN_A}-\frac{w}{2RT}\right). \qquad (10)$$

Подвижность носителей заряда, оказывающая существенное влияние на величину проводимости полимерных изоляторов, определяется соотношением [5, с. 59]:

$$\mu = \frac{v}{E},$$

где v – скорость дрейфа носителей заряда; E – напряженность электрического поля. Скорость дрейфа v определим из выражения [5, с. 61]:

$$\upsilon = \delta_e f_0 \exp\left(-\frac{\Delta U_0}{kT}\right)\mathrm{sh}\left(\frac{\delta_e eE}{2kT}\right), \qquad (11)$$

где δ_e – расстояние между соседними потенциальными ямами; f_0 – частота колебания иона в потенциальной яме; ΔU_0 – энергия преодоления потенциального барьера; e – заряд электрона. Если исключить из рассмотрения необратимые электроиндуцированные изменения (пробой и т. п.), то окажется, что $\delta_e eE << 2kT$. При малых y

$$\mathrm{sh} y \approx y + \frac{y^3}{3!}.$$

Тогда приближенное выражение для подвижности носителей заряда принимает вид

$$\mu = \frac{\delta_e^2 f_0 e}{2kT}\left(1 + \frac{1}{24}\left(\frac{\delta_e eE}{kT}\right)^2\right)\exp\left(-\frac{\Delta U_0}{kT}\right). \qquad (12)$$

Подставляя соотношения (6), (10), (12) в общее уравнение электропроводности твердых диэлектриков [2, с. 252]:

$$\sigma = qx\mu,$$

найдем конечные выражения зависимости ионной проводимости полимерной изоляции от температуры и напряженности электрического поля:

$$\sigma^{\text{Ш}} = \frac{zf_0(\delta_e e)^2}{2kT}\alpha^{-\frac{\alpha}{\alpha+\beta}}\beta^{-\frac{\beta}{\alpha+\beta}}\left(1 + \frac{1}{24}\left(\frac{\delta_e eE}{kT}\right)^2\right)\exp\left(-\frac{w + kT}{RT(\alpha+\beta)} - \frac{\Delta U_0}{kT}\right); \qquad (13)$$

$$\sigma^{\Phi} = \frac{zf_0\sqrt{l}(\delta_e e)^2}{2kT}\left(1 + \frac{1}{24}\left(\frac{\delta_e eE}{kT}\right)^2\right)\exp\left(\frac{3(1+l)}{4lN_A} - \frac{w + 2N_A\Delta U_0}{2RT}\right), \qquad (14)$$

где $q = ze$ – заряд иона с валентностью z.

Соотношения (13) и (14) позволяют проводить сравнительный анализ экспериментальных данных электропроводности полимерных изоляционных материалов при изменении температуры и напряженности электрического поля.

Литература

1. Тимонов, А. М. Электронная проводимость полимерных соединений / А. М. Тимонов, С. В. Васильева // Соросов. образоват. журн. – 2000. – Т. 6, № 3. – С. 33–39.
2. Blythe, T. Electrical properties of polymers. 2nd edition / T. Blythe, D. Bloor. – Cambridge : Cambridge University Press, 2005. – 490 p.
3. Сканави, Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / Г. И. Сканави. – М. : Гостехиздат, 1949. – 500 с.
4. Гуревич, Ю. А. Суперионные проводники / Ю. А. Гуревич, Ю. И. Харкац. – М. : Наука, 1992. – 288 с.
5. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л. : Наука, 1975. – 592 с.