

УДК 541.64:539.199:537.3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИСИЛОКСАНИМИДНЫХ ПЛЕНОК И СКОРОСТЬ РЕЛАКСАЦИИ ЗАРЯДА¹

© 2008 г. А. Н. Ионов*, М. Н. Николаева**, О. Ф. Поздняков*,
В. М. Светличный**, R. Rentzsch***, М. Э. Борисова****, О. В. Галюков****

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

***Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin
14195 Berlin, Germany

****Государственный Санкт-Петербургский политехнический университет
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 17.12.2006 г.
Принята в печать 20.09.2007 г.

Установлено влияние длины термодинамически гибкого силоксанового блока исследованных макромолекул на скорость релаксации заряда, созданного коронным разрядом в тонких полимерных пленках. Полученные результаты интерпретируются в терминах возникновения энергетических состояний, близких по энергии к уровню Ферми металлов вследствие эффекта электризации.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, пленки некоторых недопиррованных несопряженных полимеров становятся электропроводящими при толщине ниже некоторой критической в структурах металл–полимер–металл при напряженности электрического поля намного меньшей пробойной [1–3]. Для наблюдения этого эффекта благоприятна высокая пластичность полимера [1], а также наличие металлического электрода с соответствующей работой выхода [4, 5]. При переходе металлических электродов в сверхпроводящее состояние через структуру сверхпроводник–полимер–сверхпроводник может протекать сверхпроводящий ток [6–11]. В настоящее время нет общепринятой модели, объясняющей высокие проводящие свойства тонких, нелегированных

и несопряженных полимерных пленок в конструкциях металл–полимер–металл (см., например, работы [12–16]). Развитие понимания процессов, приводящих к высокой проводимости в конструкциях металл–полимер–металл, может представлять большой интерес для полимерной и молекулярной электроники [17].

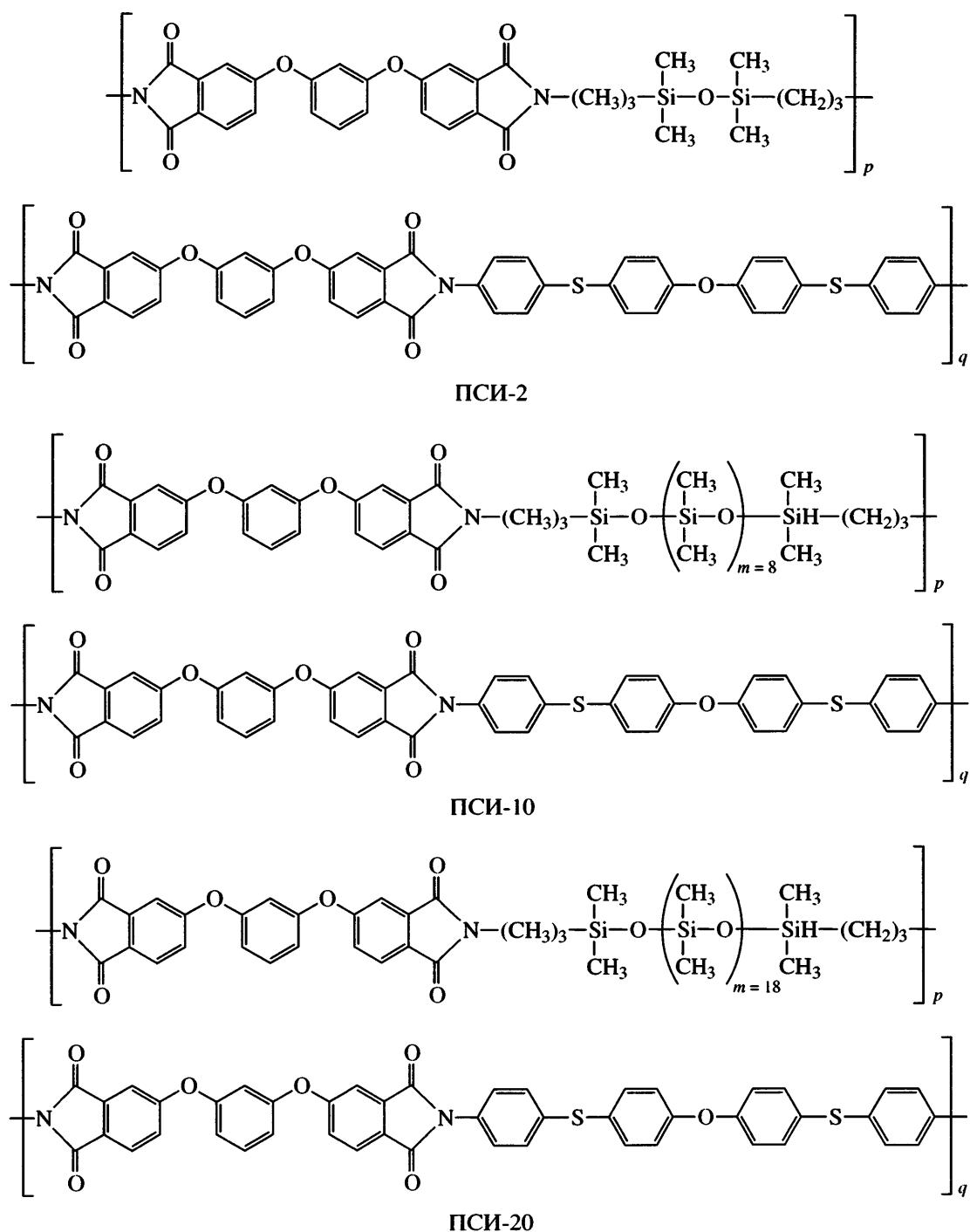
В этой связи было исследовано влияние гибкости полимерных цепей у полимерных пленок разной толщины на скорость прохождения через них электрического заряда, созданного коронным разрядом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пленки со-поли[4,4'-бис-(4"-N-фенилтио)дифенилоксид- α,ω -бис-(γ -аминопропил)олигодиметилсилоксан]имида 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола с числом силоксановых звеньев 2, 10 и 20 (далее полисилоксанимида или ПСИ) – соответственно ПСИ-2, ПСИ-10 и ПСИ-20

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекулярных структур для молекулярной электроники”, Президиума РАН “Квантовыеnanoструктуры” и “Новые материалы” Санкт-Петербургского научного центра РАН.

E-mail: ionov@tuch.ioffe.rssi.ru (Ионов Александр Николаевич).



Полиимиды, содержащие олигодиметилсилоксановые группы, синтезировали двустадийным методом [18, 19].

Степень имидизации ПСИ по данным ИК-спектроскопии составляла 93–95%. По данным термогравиметрического анализа, температура начала термической деструкции (1%-ная потеря массы) лежала в интервале 350–360°C.

Изменение времен ЯМР-релаксации позволило определить изменение подвижности полимерных цепей [20]. Проведенное ранее исследование зависимости времени спин-спиновой релаксации от числа силоксановых звеньев в полисилоксан-имидах показало, что подвижность полимерных цепей прямо пропорциональна количеству силоксановых звеньев [21]. Кроме этого, ПСИ изучали с помощью ДСК, в результате чего был сделан

вывод о влиянии длины силоксанового блока на подвижность полимерной цепи [22].

Таким образом, выбранные для исследования зарядовой релаксации ПСИ отличались друг от друга гибкостью полимерных цепей, обусловленной длиной силоксановых фрагментов, расположенных между одинаковыми имидными блоками.

Исследовали также пленки ПСИ-20 с добавлением керамических нанотрубок диаметром 20–25 нм и длиной порядка 1 мкм в количестве 5% от массы сухого полимера. Добавление керамических нанотрубок должно искусственно понижать подвижность полимерных цепей [23].

Полимерные пленки на полированых ниобиевых пластинках размером 15 × 15 мм получали методом полива из 5%-ных растворов полисилоксанимидов в N-метилпирролидоне (МП). Часть образцов прогревали при 100°C, чтобы исключить вклад в скорость релаксации заряда адсорбированной воды, часть – при температуре 300°C для исследования влияния температурной обработки полимерных пленок. Время прогревания полимеров 4 ч. Топографию поверхности пленок ПСИ после различных режимов их прогревания исследовали в атмосферных условиях на приборе “Solver P47” (НТМДТ, Россия), работающем в резонансном режиме. Использовали Si-зонды NSG11 (НТМДТ, Россия) с радиусом кривизны кончика зонда менее 40 нм. Эксперимент показал, что величина шероховатости поверхности пленок не превышала 100 нм. При этом сквозных отверстий обнаружено не было. Толщину пленок варьировали от 1 до 12 мкм. Удельная проводимость пленок была не более 10^{-16} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$.

После измерения скорости релаксации заряда толщину h пленки измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-9.

Пленки заряжали в коронном разряде между асимметричными электродами – “игла к плоскости” при атмосферном давлении и комнатной температуре. Расстояние между иглой, на которую подавался потенциал 6 кВ относительно подложки, и образцом составляло ~2 см. В промежутке между иглой и нижним электродом находилась металлическая сетка, на которую подавали контролируемое напряжение, задающее величину поверхностного потенциала полимерной плен-

ки [24]. В наших экспериментах оно составляло 200 В, а время зарядки образца 20 с.

Как известно, при коронном разряде область ионизации газа находится вблизи острия иглы. При положительной полярности иглы это могут быть N^+ , N_2^+ , NO^{2+} , а при отрицательной (как в нашем случае) – CO_3^- , CO^- , O^- . Под действием разности потенциалов между поверхностью полимерной пленки и острием ионы с плотностью заряда порядка 10^{-7} – 10^{-8} Кл/см 2 дрейфуют к поверхности полимера, испытывая многочисленные столкновения с молекулами воздуха. В условиях нашего эксперимента подвижность ионов вблизи поверхности полимера должна составлять величину 1.9×10^{-4} м 2 /В с, что практически не превышает подвижность молекул окружающего воздуха [25, 26]. В результате коронного разряда скорость ионов и их энергия не должны вызывать деструкции полимерных молекул. Это важно, потому что на скорость релаксации заряда может влиять не только подвижность полимерных цепей, но и возникновение дополнительных центров захвата заряда, появляющихся в результате деструкции полимера.

Таким образом, в приповерхностном слое полимерной пленки накапливается гомозаряд – в нашем случае электроны, с эффективной плотностью σ , определяющей электретную разность потенциалов U_0 :

$$U_0 = \sigma h / \epsilon_0 \epsilon,$$

где h – толщина пленки, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость полимера.

Релаксацию неравновесного заряда исследовали путем измерения поверхностного потенциала полимерной пленки методом компенсации с вибрирующим электродом (Кельвин-метод) [27]. При этом расстояние между верхним вибрирующим электродом и поверхностью полимера составляло ~1 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 показаны кривые релаксации заряда в пленках ПСИ толщины (~5 мкм). На оси ординат отложено отношение текущего значения разности потенциалов к ее первоначальной величи-

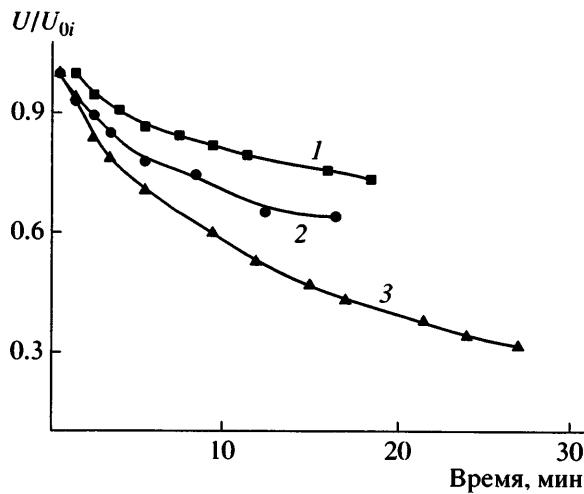


Рис. 1. Временные зависимости относительного значения поверхностного потенциала на полимерных пленках ПСИ-2 (1), ПСИ-10 (2) и ПСИ-20 (3) толщиной 5 мкм, приготовленных при 100°C. $U_0 = 230$ (1), 86 (2) и 68 В (3).

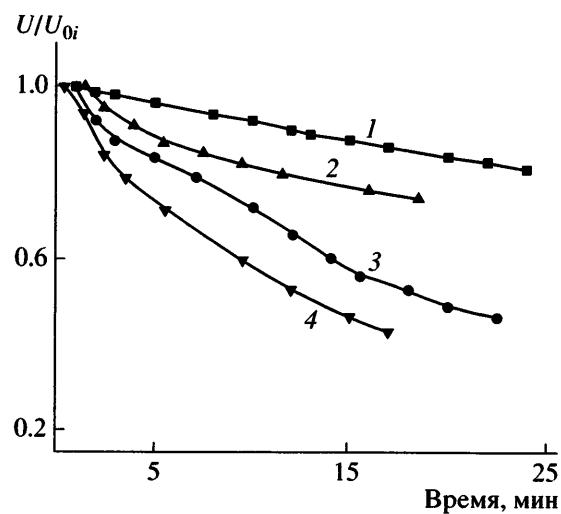


Рис. 2. Временные зависимости относительного значения поверхностного потенциала пленок: ПСИ-2 (1, 2) и ПСИ-20 (3, 4); $h = 10$ (1, 3) и 5 мкм (2, 4); прогревание при 100°C.

не U_0 , т.е. относительное изменение потенциала для каждой полимерной пленки. Длина силоксановых звеньев увеличивается в ряду ПСИ-2–ПСИ-10–ПСИ-20. Чем длиннее силоксановый фрагмент, тем быстрее происходит релаксация заряда на полимерных пленках. Разница в скорости релаксации заряда заметна при относительно больших значениях времени, особенно для ПСИ-20 по сравнению с ПСИ-10 и ПСИ-2. На начальных участках спада кривых эта разница не столь заметна, поскольку в первые минуты спад наиболее интенсивный, и он обусловлен не только прохождением заряда через полимерную пленку, но и релаксацией заряда с поверхности.

На скорость релаксации заряда пленок ПСИ влияет также их толщина (рис. 2). Из рисунка следует, что при уменьшении толщины пленки от 10 до 5 мкм скорость релаксации заряда растет независимо от длины силоксанового блока. Начиная с толщины ~1 мкм, релаксация заряда в ПСИ-20 происходила настолько быстро, что зависимости относительной разности потенциалов от времени измерить не удавалось. Здесь необходимо отметить, что относительная разность потенциалов всех исследованных пленок сокращается примерно пропорционально уменьшению толщины пленок от 12 до 2.5–1.5 мкм. С дальнейшим уменьшением толщины наблюдается резкое понижение поверхностного потенциала пленки. Известно, что высокая скорость релаксации заряда поли-

мерных пленок может быть обусловлена неоднородностью структуры полимеров, например их частичной кристалличностью [28]. В нашем случае исследовали только аморфные полимеры [22]. Таким образом, влияние этого фактора на высокую скорость релаксации заряда тонких пленок было исключено. Также не могло быть структурных нарушений объема полимера в результате действия коронного разряда, поскольку при повторных циклах зарядки коронным разрядом (даже в течение 1–2 мин) одной и той же полимерной пленки кривая релаксации заряда от времени полностью воспроизводилась.

Введение в ПСИ-20 жестких фрагментов – керамических нанотрубок привело к увеличению времени релаксации заряда в полимере. Это позволило наблюдать релаксационную зависимость заряда также и в тонких пленках толщиной ~1 мкм (рис. 3). Если допустить (имеются все основания [23]), что введение жестких наполнителей в полимерную матрицу делает полимерный образец менее пластичным, тогда приведенная серия экспериментов позволяет сделать вывод о том, что с уменьшением подвижности полимерных цепей понижается скорость релаксации заряда.

На рис. 4 представлены временные зависимости релаксации заряда (в относительных единицах) для ПСИ-2 и ПСИ-10 при температуре про-

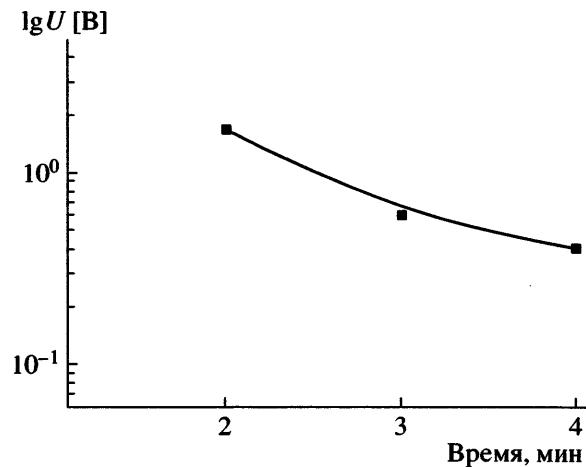


Рис. 3. Зависимость спада напряжения после коронного заряда для пленки ПСИ-20 толщиной порядка 1 мкм с наполнителем 5% керамических нанотрубок; прогревание при 100°C.

гревания пленок 100 и 300°C. Как видно, для ПСИ-2 скорость релаксации заряда не зависит от температуры прогревания пленки. В то же время для ПСИ-10, и еще в большей степени для ПСИ-20 (на рисунке не приведено), характерно уменьшение скорости релаксации заряда. Такое различие в скоростях релаксации заряда, зависящее от температуры прогревания пленок, может быть связано с разным содержанием в них остаточного МП. Для проверки этого предположения методом термодесорбционной масс-спектрометрии [29] были исследованы температурные зависимости скорости выделения NMP-растворителя из пленок ПСИ-2 и ПСИ-20, предварительно прогретых при 100°C в течение 2 ч (рис. 5). Исследования проводили с помощью времязпролетного масс-спектрометра типа MCX-6 в режиме ленгмюровского испарения. Из рис. 5 следует, что максимальная скорость испарения МП из ПСИ-20 наблюдается только выше $T > 200^\circ\text{C}$. В то же время у ПСИ-2 выход МП начинается только при $T > 300^\circ\text{C}$, причем скорость выхода МП из ПСИ-2 при 300°C примерно такая же, как у ПСИ-20 при 100°C. Относительно ПСИ-2 можно сделать вывод, что в интервале 100–300°C отсутствует изменение подвижности полимерных цепей из-за пластифицирующего эффекта растворителя, так как содержание растворителя практически не меняется. Наличие примерно одного и того же количества остаточного растворителя в пленках

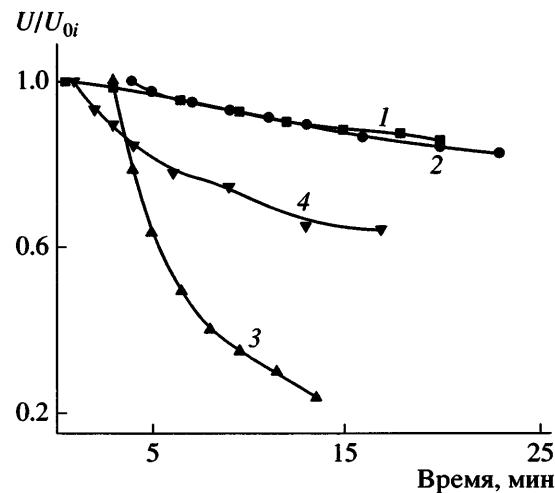


Рис. 4. Временные зависимости относительного значения поверхностного потенциала пленок ПСИ-2 толщиной 6 мкм (1, 2) и ПСИ-10 толщиной 5 мкм (3, 4) при температуре прогревания 100 (1, 3) и 300°C (2, 4).

ПСИ-2 при 100 и 300°C обусловливает одинаковую скорость релаксации заряда, созданного коронным разрядом. Для пленок ПСИ-20, наоборот, содержание остаточного МП сильно уменьшается после прогревания при 300°C по сравнению с 100°C. Удаление остаточного растворителя изменяет подвижность полимерных цепей, поэтому меняется скорость релаксации заряда и соответственно изменяется скорость уменьшения потенциала на полимерной пленке.

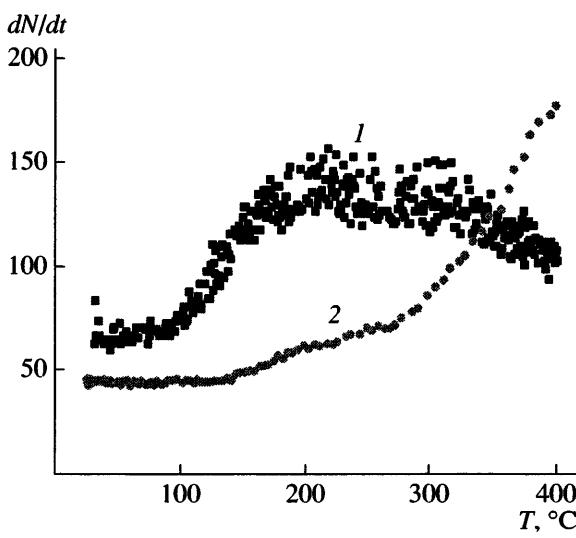


Рис. 5. Температурные зависимости скорости испарения (dN/dt – число молекул в секунду) остаточного МП-растворителя для ПСИ-20 (1) и ПСИ-2 (2).

Таким образом, присутствие остаточного МП в пленках ПСИ, который должен, как любой пластикатор, повышать подвижность полимерных цепей [30], существенно увеличивает скорость релаксации коронного разряда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения модели переноса неравновесного заряда в полимерных пленках нужно знать, какой тип проводимости преобладает в исследуемых полимерах. Прямыми методами оценки типа проводимости в диэлектриках являются метод Тубанда (для ионной проводимости) и метод Холла (для электронной проводимости). Однако указанные методы исследования для высокоомных диэлектриков, каковыми являются ПСИ (их удельная проводимость $10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), не всегда дают однозначный ответ о типе носителей заряда по причине их небольшой концентрации в полимере. Поэтому о типе проводимости в высокоомных диэлектриках обычно судят по косвенным данным. Ионная проводимость в полимерных пленках может осуществляться за счет примесных неорганических ионов и ионов низкомолекулярных органических соединений, а также за счет ионизированных фрагментов полимерных цепей в случае частичной или полной деструкции полимера [28].

Исследованные ПСИ были синтезированы по одной методике и с использованием одних и тех же мономеров. Соответственно можно ожидать, что концентрация внесенных примесных ионов примерно одинакова для всех полимерных пленок. Деструкции полимерных пленок при прогревании при 100°C быть не должно, поскольку ПСИ – термостойкие полимеры. Маловероятно, что наличие примесных ионов и фрагментов полимерных цепей определяет наблюдаемую форму кривых релаксации заряда.

Наличие остаточного растворителя может внести вклад в ионную проводимость исследованных полимерных пленок. Известно, что полиимиды лучше растворяются в амидных растворителях, таких, например, как использованный нами МП, а силоксаны – в менее полярных растворителях. Таким образом, при прогревании в интервале $100\text{--}300^\circ\text{C}$ концентрация остаточного растворителя должна быть больше в пленках ПСИ-2, чем в ПСИ-10 и ПСИ-20. Это согласуется с результа-

тами масс-спектроскопического анализа (рис. 5). Отсюда следует, что при преобладающем влиянии ионной проводимости за счет остаточного растворителя в пленках ПСИ скорость релаксации заряда должна увеличиваться по мере уменьшения длины силоксанового фрагмента. Однако в эксперименте наблюдается противоположный эффект, когда скорость релаксации заряда пленок, прогретых при одинаковых температурах, возрастила с увеличением длины гибкого силоксанового фрагмента.

Полученные данные дают основание полагать, что в тонких пленках исследованных полимеров преобладает электронный тип проводимости. Основным подтверждением электронного типа проводимости в нашем случае является быстрое исчезновение заряда с полимерных пленок толщиной 1 мкм и меньше, не позволяющее измерить кривые релаксации заряда. Этот факт хорошо согласуется с полученными ранее данными [1–11] по проводимости тонких полимерных пленок в структурах металл–полимер–металл, где наличие электронного типа проводимости не вызывает сомнения.

Таким образом, в результате коронного разряда отрицательные ионы достигают поверхности полимера, взаимодействуют с поверхностью вследствие оже-нейтрализации, когда электроны переходят с уровня энергии сродства иона к электрону на один из уровней в зоне проводимости твердого тела (в нашем случае полимерной пленки), а затем захватываются на поверхностный уровень [31]. В результате этого процесса образуется избыточный неравновесный гомозаряд электронного типа [32], который распределяется между поверхностными состояниями полимерной пленки, а также между состояниями в приповерхностном слое полимера за счет внедрения заряда на некоторую глубину. Неравновесный заряд в свою очередь может релаксировать двумя способами: путем дрейфа к противоположному электроду; из-за собственной проводимости полимерной пленки. Вкладом собственной проводимости полимера в релаксацию заряда можно пренебречь, если принять во внимание отсутствие носителей тока в недопированных ПСИ и их низкую удельную проводимость. Поэтому основной механизм, определяющий скорость релаксации неравновесного заряда в пленках ПСИ, должен быть связан со скоростью его дрейфа к противо-

положному электроду в поле собственного заряда [33–38].

При сравнении скоростей релаксации заряда для исследованных пленок ПСИ было отмечено, что для пленок толщиной более 10 мкм скорость релаксации заряда практически не зависит от числа силоксановых звеньев. Однако с уменьшением толщины полимерной пленки (начиная с ~5 мкм) наблюдается заметное увеличение скорости релаксации неравновесного заряда и влияние длины силоксановых фрагментов.

Известно, что добавление в полииimid силоксановых звеньев повышает его электрическую прочность и удельное сопротивление. Однако в нашем случае имеет место обратная тенденция, когда скорость релаксации заряда возрастает с увеличением числа силоксановых звеньев в ПСИ при одинаковой толщине полимерной пленки. А при достижении толщины полимерной пленки ~1 мкм происходит резкое повышение скорости релаксации неравновесного заряда у всех пленок независимо от числа силоксановых звеньев.

Как уже отмечалось выше, недопированные, несопряженные пленки ПСИ становятся высокопроводящими в допробойном электрическом поле в структурах металл–полимер–металл примерно при такой же толщине [1–3]. При этом, чем более пластичен полимерный материал, тем больше толщина полимерной пленки, в которой проявляется эффект металлической проводимости. Как известно, с увеличением силоксановых групп в полиииде возрастает его пластичность. Таким образом, можно предположить, что должен существовать один механизм, отвечающий как за повышение скорости релаксации заряда при уменьшении толщины пленки и роста числа звеньев силоксановых групп в полиииде, так и за эффект возникновения высокой проводимости. Как нам представляется, такой механизм может быть связан с эффектом электризации полимерного материала при его контакте с металлом, в результате чего внутри запрещенной зоны полимерного диэлектрика образуются локализованные состояния донорного и акцепторного типа [39, 40]. В этом случае полимер заряжается положительными и отрицательными зарядами, пространственно разделенными между собой [41, 42]. Ловушками заряда могут выступать различные дефекты, а также группы OH, CH₂ и CH₃ [43]. Со-

гласно работе [39], избыточный заряд положительного или отрицательного знака, находящийся на макромолекуле, вызывает ядерные и электронные релаксационные процессы, отличные от релаксационных процессов в нейтральной молекуле. В результате между HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) и LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) орбиталью макромолекул образуются энергетические состояния с энергией, близкой к энергии Ферми большинства металлов. Поскольку глубина локализации заряда вследствие электризации может достигать нескольких микрометров, на такую же глубину в толщину полимерной пленки должны простираться энергетические состояния [4, 41].

Можно также предположить, что релаксационные процессы в ПСИ с разным содержанием силоксановых групп различны. Как уже отмечалось выше, на это указывает корреляция между временными зависимостями релаксации заряда на пленках ПСИ и зависимостями времен спин-спиновой релаксации от числа силоксановых звеньев в пленках ПСИ [21]. Таким образом, следует ожидать и различную плотность локализованных состояний между HOMO и LUMO у ПСИ с различным содержанием силоксановых групп.

С уменьшением толщины пленки возрастает обмен зарядами как положительного, так и отрицательного знака между электродом и полимером, что в свою очередь ведет к увеличению плотности локализованных состояний внутри запрещенной зоны HOMO/LUMO. Поскольку по энергии эти состояния находятся вблизи энергии Ферми соответствующего металлического электрода, энергетический барьер между полимером и электродом отсутствует. Однако одного процесса роста плотности состояний внутри отдельных макромолекул может быть еще недостаточно для наблюдения высокой релаксации заряда. Чтобы образовался хотя бы один высокопроводящий канал, пронизывающий полимерную пленку, необходимо, чтобы расстояние между макромолекулами в этом канале, а также между макромолекулами и металлическим электродом было столь малым, что энергетические барьеры для носителей тока стали туннельно-прозрачными, а это зависит от надмолекулярной структуры полимера. Как отмечалось выше, при электризации полимера различные макромолекулы или несопряженные части даже одной макромолекулы

могут заряжаться зарядами, разными по знаку [41, 42]. В данном случае возможно сближение макромолекул между собой вследствие их кулоновского взаимодействия, т.е. электризация полимера может изменять его надмолекулярную структуру, причем изменение тем больше, чем выше пластичность полимера. Отсюда следует, что чем больше силоксановых групп в ПСИ и чем больше содержание остаточного растворителя, тем скорее можно ожидать трансформации надмолекулярной структуры при электризации. Таким образом, с увеличением пластичности повышается вероятность образования полимерной сетки макромолекул с туннельно-прозрачными энергетическими барьерами для носителей тока. Это объясняет рост релаксации неравновесного заряда при коронном разряде с увеличением пластичности полимерного материала. И, наоборот, введение жестких, непроводящих наполнителей – керамических нанотрубок, создающих жесткий каркас внутри полимерной матрицы, препятствует сближению отдельных макромолекул и тем самым уменьшает вероятность образования проводящей полимерной сетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян Н.С., Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
2. Архангородский В.М., Гук Е.Г., Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 30. № 9. С. 603.
3. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувыров А.Н., Делев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 3. С. 141.
4. Fabish T.J., Saltsburg H.M., Hair M.L. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 3. P. 940.
5. Rentzsch R., Ionov A.N., Nikolaeva M.N., Dunaevskii M.S. // Phys. Status Solidi. B. 2006. V. 243. № 2. P. 275.
6. Архангородский В.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. Р. 56.
7. Закревский В.А., Ионов А.Н., Лачинов А.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 13. С. 89.
8. Ионов А.Н., Закревский В.А., Лазебник И.М. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 17. С. 36.
9. Ионов А.Н., Лачинов А.Н., Ренч Р. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 14. С. 69.
10. Ionov A.N., Svetlichnyi V.M., Rentzsch R. // Phys. Status Solidi. C. 2004. V. 1. № 1. P. 156.
11. Ionov A.N., Svetlichnyi V.M., Rentzsch R. // Physica B. 2005. V. 359–361. P. 506.
12. Ельяшевич А.М., Ляпцев А.В., Мирошниченко Г.П., Склляр И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 79.
13. Grigorov L.N. // Phil. Mag. B. 1998. V. 78. № 4. P. 353.
14. Eagles D.M. // Physica C. 1998. V. 301. № 3–4. P. 165.
15. Прихолько А.В., Цэндин К.Д., Попов Б.П. // Физика твердого тела. 2001. Т. 35. № 6. С. 707.
16. Bulyzhenkov I., Lamarche F.M., Lamarche G. // Physica. B. 2005. V. 72. № 6. P. 15.
17. Adams D.M., Brus L.C., Chidsey C.E.D., Creager S., Creutz C., Kagan C.R., Kamat P.V., Lieberman M., Lindsay S., Marcus R.A., Metzger R.M., Mitchel-Beyelerle M.E., Miller J.R., Newton M.D., Rolison D.R., Sankey O., Schanze K.S., Yardley J., Zhu X. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 28. P. 6668.
18. Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М., Кольцов А.И., Копылов В.М., Рейхсфельд В.О., Светличная В.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2075.
19. Полоцкая Г.А., Мартыненков А.А., Трофимов А.Е., Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 2. С. 321.
20. Рябых А.Н., Шевелев В.А., Семенова Л.С., Котельянец Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1506.
21. Зайцева Ю.А., Шевелев В.А., Мартыненков А.А., Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 36.
22. Сидорович Е.А., Мартыненков А.А., Трофимов А.Е., Светличный В.М., Незабудкина О.А., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1979.
23. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.
24. Moreno R.A., Gross B. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 8. P. 3397.
25. McDaniel E.W., Mason E.A. The Mobility and Diffusion of Ions in Gases. New York: Wiley, 1973.
26. Физика диэлектриков / Под ред. Вальтера А.Ф. М.; Л.: Гос. техн.-теорет. изд-во, 1932.
27. Giacometti J.A., Fedosov S., Costa M.M. // Braz. J. Phys. 1999. V. 29. № 2. P. 269.

28. *Chen G., Xiao H., Zhu C.* // J. Zhejiang University Science. 2004. V. 5. № 8. P. 923.
29. Амелин А.В., Глаголева Ю.А., Поздняков О.Ф., Регель В.Р. // Приборы и техника эксперимента. 1968. № 34. С. 152.
30. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: МГУ, 1960.
31. *Vance D.W.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 13. P. 5330.
32. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1970.
33. Электреты / Под ред. Сесслера Г. М.: Мир, 1983.
34. *Yang G.M.* // J. Phys. D. 1993. V. 26. P. 690.
35. *Rychkov A.A., Cross G.H., Gonchar M.G.* // J. Phys. D. 1992. V. 25. № 6. P. 986.
36. *Baum E.A., Lewis T.J., Toomer R.* // J. Phys. D. 1977. V. 10. № 18. P. 2525.
37. *Liemant A., Brehmer L., Muller J. A.* // 8th Int. Symp. on Electrets. Paris, France, 1994. P. 357.
38. *Gorokhovatsky Yu., Temnov D., Marat-Mendes J.N., Dias C.J., Das-Gupta D.K.* // Proc. on 10th Int. Symp. Electrets. Eur. Cultural Centre of Delphi, Greece, 1999. P. 339.
39. *Duke C.B., Fabish T.J.* // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. № 16. P. 1075.
40. *Salaneck W.R.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. № 1. P. 60.
41. *Lowell J., Rose-Innes A.C.* // Adv. Phys. 1980. V. 29. P. 947.
42. *Terris B.D., Stern J.E., Rugar D., Mamin H.J.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 24. P. 2669.
43. *Li J., Zhang Y., Zheng F., Wu C.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. № 12. P. 8130.

Molecular Structure of Poly(siloxaneimide) Films and the Rate of Charge Relaxation

**A. N. Ionov^a, M. N. Nikolaeva^b, O. F. Pozdnyakov^a, V. M. Svetlichnyi^b,
R. Rentzsch^c, M. E. Borisova^d, and O. V. Galyukov^d**

^a Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^c Institut für Experimentalphysik,
Freie Universität Berlin, 14195 Berlin, Germany

^d St. Petersburg State Polytechnical University,
Politekhnicheskaya ul. 29, St. Petersburg, 195251 Russia
e-mail: ionov@tuch.ioffe.rssi.ru

Abstract—The length of the thermodynamically flexible siloxane block of the macromolecules under study is shown to affect the rate of relaxation of charge buildup by corona discharge in thin polymer films. The experimental evidence is interpreted in terms of appearance of energy states with energies close to the Fermi level of metals owing to the electrization effect.