

К. ф.-м. н. В. Р. КОЛБУНОВ, д. ф.-м. н. А. С. ТОНКОШКУР, Е. В. АНТОНОВА

Украина, Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара

E-mail: kolbunov_vadim@i.ua

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ И ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ДИАПАЗОНЕ РАДИОЧАСТОТ

Исследованы диэлектрические свойства композитов «полиэтилен — диоксид ванадия» с объемной долей наполнителя от 10 до 30% в диапазоне радиочастот и интервале температуры 20–60°C. Показано, что наблюдаемая дисперсия диэлектрической проницаемости может быть обусловлена максвелловским разделением носителей заряда в частицах полупроводникового наполнителя. Проведенный анализ зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости от объемной доли наполнителя позволил установить, что исследованный композит относится к двухкомпонентным статистическим смесям с наличием переходного слоя между компонентами.

Ключевые слова: полимерный композит, диоксид ванадия, диэлектрическая проницаемость.

Полимерные композиты с активными наполнителями в последнее время рассматриваются как перспективные материалы для создания новых функциональных приборов с управляемыми свойствами и интенсивно исследуются [1–5]. В частности, на основе этих материалов могут изготавливаться самовосстанавливающиеся предохранители, которые кроме защиты от токовых перегрузок и высоких температур могут реализовывать отключение питающего напряжения при низких температурах [6–8].

Для этого типа двухкомпонентных систем диэлектрические исследования являются одним из наиболее эффективных методов изучения особенностей структуры и механизмов формирования электропроводности. Особый интерес вызывает изучение зависимости их электрической проводимости и диэлектрической проницаемости от концентрации (объемной доли) наполнителя. Результаты таких исследований позволяют анализировать проявление перколяционных явлений, связанных с образованием переходных фаз, отличных по своим физическим свойствам от исходных компонентов композитов [1, 9–11].

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния объемной доли наполнителя — микрокристаллического диоксида ванадия — на структуру и свойства полимерного композита, перспективного для создания самовосстанавливающихся предохранителей с отключением при низких температурах. Исследования проводились при температурах ниже фазового перехода «полупроводник — металл» в диапазоне радиочастот.

Образцы и методика исследований

Исходными компонентами композита были микрокристаллический диоксид ванадия (VO_2),

полученный методом восстановления пентаоксида ванадия (V_2O_5) углеродом [12], и полиэтилен высокого давления LDPE (15803–020).

Процесс синтеза композитов «полиэтилен — VO_2 » проводился по технологической схеме, сходной с технологией изготовления самовосстанавливающихся предохранителей типа PolySwitch [6, 7].

Образцы композита имели цилиндрическую форму с диаметром основания 10 мм и высотой около 1 мм. Объемная доля наполнителя p_{VO_2} варьировалась от 10 до 30 объемных процентов.

Для изучения микроструктуры материала образцы композита охлаждали в жидком азоте и затем раскалывали, а для повышения электропроводности поверхности скола на нее напыляли тонкий слой серебра. Микрофотографии структуры образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе РЭМ-106И (SELMi, Украина).

При измерении электропроводности образцов на постоянном токе использовали общепринятую методику снятия вольт-амперных характеристик с помощью двух вольтметров.

Диэлектрические характеристики были исследованы в радиочастотном диапазоне 50 кГц — 10 МГц с помощью измерителя добротности BM-560. Исследования приэлектродных явлений (возникновение переходных слоев со свойствами, отличными от свойств исследуемого композита) показали, что измеряемые электрические величины определяются объемными свойствами образцов.

Экспериментальные результаты

Типичная микроструктура исследованных образцов представлена на **рис. 1**.

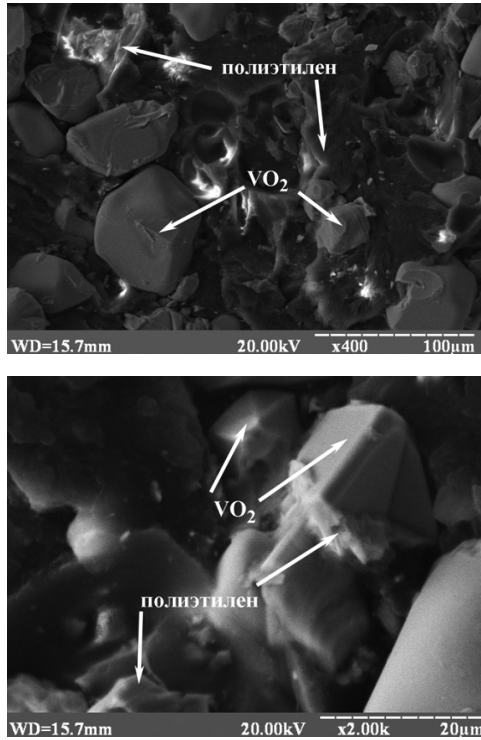


Рис. 1. Микрофотографии образца композита «полиэтилен — VO_2 » с объемным содержанием диоксида ванадия $p_{\text{VO}_2} = 0,3$

Материал композита представляет собой неоднородную систему, в которой присутствует три компонента: кристаллиты диоксида ванадия, частицы полиэтилена и поры. На фотографии кристаллиты диоксида ванадия имеют более темный оттенок и характерные резкие грани. Их размер достигает 30 мкм. Полиэтилен имеет более светлый оттенок, а его частицы заметно меньшего размера (1–5 мкм).

На **рис. 2** приведена зависимость удельной электрической проводимости на постоянном токе исследуемого композита σ_0 от объемной доли кристаллитов ванадия p_{VO_2} .

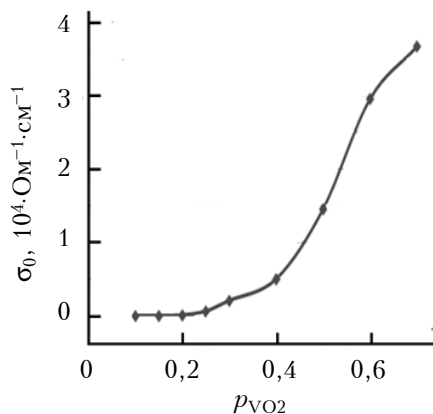


Рис. 2. Зависимость удельной электрической проводимости композита на постоянном токе от объемной доли наполнителя при температуре $T=20^\circ\text{C}$

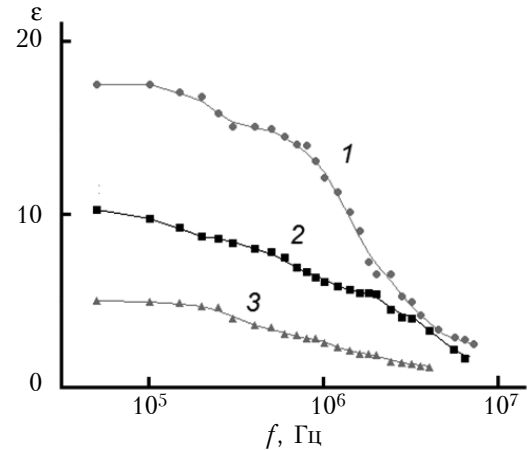


Рис. 3. Частотная зависимость ϵ образца с содержанием диоксида ванадия $p_{\text{VO}_2} = 0,1$ при различной температуре (в $^\circ\text{C}$): 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60

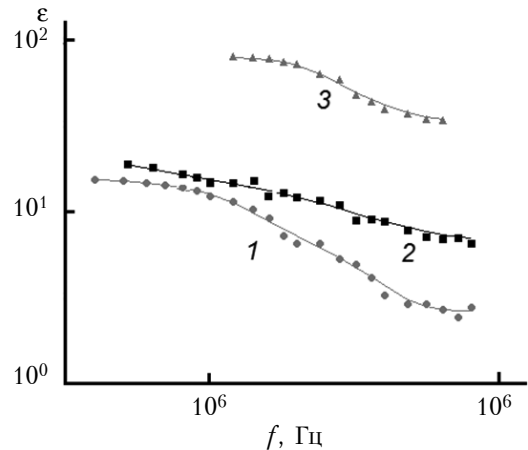


Рис. 4. Частотная зависимость ϵ образцов с различными значениями p_{VO_2} : 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,3

При увеличении концентрации наполнителя удельная электрическая проводимость композита возрастает до величин, характерных для электропроводности диоксида ванадия. Порог протекания в исследуемой неоднородной системе находится в диапазоне значений $p_{\text{VO}_2}=0,3-0,4$. Это соответствует теоретическим представлениям о перколяционной электропроводности в таких композитах [6].

На **рис. 3**, где представлены типичные частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(f)$ образцов исследуемого композита при разных температурах, видно, что в исследуемом диапазоне частот имеет место диэлектрическая дисперсия. С ростом температуры абсолютная величина ϵ уменьшается.

Была исследована частотная зависимость относительной диэлектрической проницаемости образцов с разным содержанием диоксида ванадия при комнатной температуре (**рис. 4**). Установлено, что с ростом объемной доли полупроводникового наполнителя диэлектрическая проницаемость композита возрастает.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 3 и 4, использовали для определения статической диэлектрической проницаемости ϵ_l . Применялась аппроксимация частотных зависимостей $\epsilon(\omega)$ формулой модели Коул—Коула с параметрами ϵ_l , ϵ_h , α , τ [13]:

$$\epsilon^*(\omega, \epsilon_l, \alpha, \tau) = \epsilon_h + \frac{\epsilon_l - \epsilon_h}{1 + (j\omega\tau)^\alpha}, \quad (1)$$

где ϵ_l , ϵ_h — низкочастотное и высокочастотное значения относительной диэлектрической проницаемости;

τ — наиболее вероятное время диэлектрической релаксации;

α — параметр разброса значений времени диэлектрической релаксации;

$\omega = 2\pi f$ (f — частота переменного электрического поля);

j — мнимая единица.

Принято, что ϵ_h может быть оценено из формул для двухкомпонентного диэлектрика (например, формулы Бруггемана [13]).

Алгоритм определения спектра указанных диэлектрических параметров основывался на минимизации функции

$$\Phi(\epsilon_l, \alpha, \tau) = \sum_{k=1}^n [\epsilon_k - \operatorname{Re}[\epsilon^*(\omega_k, \epsilon_l, \alpha, \tau)]]^2 \rightarrow \min. \quad (2)$$

Индекс « k » используется для нумерации точек экспериментального спектра значений диэлектрической проницаемости.

Полученные таким способом и усредненные для нескольких однотипных образцов значения параметров спектра $\epsilon(f)$ для композита с $p_{\text{VO}_2}=0,1$ представлены в **таблице**.

$T, ^\circ\text{C}$	p_{VO_2}	ϵ_l	ϵ_h	$t \cdot 10^{-7}$	α
20	0,10	15,9	2,69	1,0	0,01
	0,15	20,2	2,916	1,7	0,233
	0,20	29,0	3,16	2,1	0,402
	0,25	32,7	3,41	0,78	0,186
	0,30	98,0	3,69	0,44	0,189
40	0,10	9,9	2,69	2,25	0,1
60	0,10	5,0	3,69	5,7	0,01

Анализ экспериментальных результатов

Зависимость времени диэлектрической релаксации от температуры

Параметр τ — наиболее вероятное время диэлектрической релаксации, которое найдено с помощью модели Коул—Коула, в общем случае связан с энергией активации электропроводности композита W зависимостью вида

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

где τ_0 — постоянная, обратно пропорциональная частоте попыток преодоления электроном потенциального барьера;

k — постоянная Больцмана.

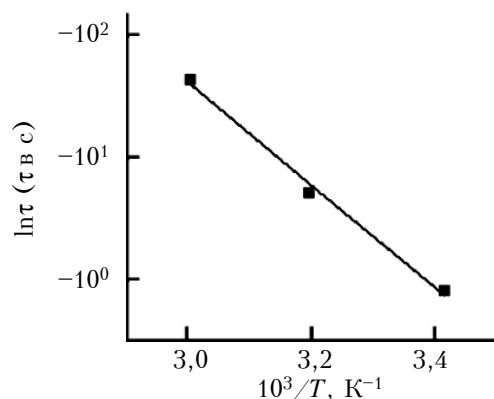


Рис. 5. Температурная зависимость ϵ для образца с содержанием диоксида ванадия $p_{\text{VO}_2}=0,1$

Учитывая выражение (3), значения τ при разных температурах можно применять для оценки энергии активации W . Температурная зависимость τ , построенная на основе приведенных в таблице данных, может быть представлена прямой линией в виде графика функции $\tau = f(10^3/T)$ (рис. 5).

В соответствии с (3) было получено, что $W=0,2-0,35$ эВ. Эти значения соответствуют энергии активации электропроводности наполнителя — микрокристаллического диоксида ванадия [14]. Этот факт, наряду с тем, что абсолютная величина диэлектрической проницаемости зависит от объемной доли полупроводникового наполнителя и с ростом частоты стремится к расчетным значениям (не учитывающим поляризацию свободного заряда), может рассматриваться как еще одно свидетельство о максвелловском механизме исследуемой диэлектрической дисперсии. В этом случае τ обратно пропорционально удельной электрической проводимости проводящей фазы композита на постоянном токе [13]: $\tau \sim \sigma_0^{-1}$. При этом $\tau_0(T) \sim \exp(-\Delta E/(kT))$, где ΔE — энергия активации проводимости микрокристаллического диоксида ванадия, согласно [14] равная 0,2—0,4 эВ.

Зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости от объемной доли наполнителя

Известно, что в классификации неупорядоченных дисперсных систем важную роль играет топологический фактор, согласно которому они подразделяются на матричные системы и статистические смеси [13]. Системы первого типа представляют собой сплошную среду (матрицу) с расположенными в ней дисперсными частицами. Смеси отличаются тем, что у них связующий компонент (матрица) отсутствует. С учетом перколяционного характера электропроводности (рис. 2) и топологии микроструктуры (рис. 1), исследуемые композиты в большей степени соответствуют статистическим смесям.

Для моделирования диэлектрических свойств таких смесей чаще всего применяют формулу

Бетчера – Хсу [9, 10], которая для комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* исследованного композита может быть записана в следующем виде:

$$\frac{\epsilon_{VO_2}^* - \epsilon^*}{\epsilon^* + (\epsilon_{VO_2}^* - \epsilon^*) \cdot A} p_{VO_2} + \frac{\epsilon_{PE}^* - \epsilon^*}{\epsilon^* + (\epsilon_{PE}^* - \epsilon^*) \cdot A} (1 - p_{VO_2}) = 0 \quad (4)$$

$$\epsilon_{VO_2}^* = \epsilon_{VO_2} + \frac{\sigma_{VO_2}}{j\omega\epsilon_0},$$

где ϵ_{VO_2} , ϵ_{PE} — относительные диэлектрические проницаемости диоксида ванадия и полиэтилена соответственно;

σ_{VO_2} — удельная электрическая проводимость диоксида ванадия на постоянном токе;

A — деполаризационный фактор частицы, которая имеет форму эллипсоида, вдоль направления приложенного электрического поля (для сферических частиц $A=1/3$).

Для низкочастотной диэлектрической проницаемости статистической смеси ϵ_l из формулы (4) можно получить

$$\epsilon_l = \epsilon_{PE} \frac{A}{A - p_{VO_2}}, \quad (5)$$

При выводе этой формулы учтено, что $\epsilon_{VO_2}^* \rightarrow \infty$ при $\omega \rightarrow 0$.

Как видно из (5), при $p_{VO_2} \rightarrow A$ низкочастотная диэлектрическая проницаемость статистической смеси бесконечно возрастает, т. е. значение $p_{VO_2} = p_C = A$ является пороговым.

На **рис. 6** представлена типичная экспериментальная зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости исследованных композитов от величины объемной доли диоксида ванадия p_{VO_2} , в координатах, где теоретическая зависимость (5) изображается прямой линией.

Неизвестным параметром в (5) является величина A , соответствующая пороговому значению p_C . При анализе зависимости $\epsilon_l(p_{VO_2})$ условиями вы-

бора значения p_C были, как и в [10], возможность представления экспериментальной зависимости $\lg \epsilon_l$ от $\lg(p_C - p_{VO_2})$ прямой линией в диапазоне значений объемных долей $p_{VO_2} < p_C$ и близость тангенса угла ее наклона к единице. В результате было получено значение $p_C \approx 0,34$, для которого тангенс угла наклона $\Delta \lg(\epsilon_{Xl}) / \Delta \lg(p_C - p_{VO_2})$ равен примерно 1,00, а линейный коэффициент корреляции [15] — 0,982 (рис. 6). Как видно, указанное значение p_C удовлетворительно согласуется с значениями, полученными из соответствующей зависимости для электропроводности на постоянном токе (рис. 2), и с существующими общими представлениями для неоднородных структур рассматриваемого типа [9, 10, 16].

Следует отметить результаты, полученные из аналогичного анализа, проведенного на основе модели матричной системы (где матрица — полиэтилен). Выражение для низкочастотной диэлектрической проницаемости, полученное в рамках интегральной формулы Бруггемана — Ханана для матричной системы [9], может быть записано в виде $\epsilon_l = \epsilon_{PE} / (1 - p_{VO_2})^{1/A}$. Эта формула также позволила спрямить экспериментальную зависимость $\lg(\epsilon_l)$ от $\lg(1 - p_{VO_2})^{-1/A}$ при близком к единице линейном коэффициенте корреляции. Однако полученное значение параметра деполаризационного фактора $A \approx 0,22$ соответствует эллипсоидальным частицам наполнителя [17], вытянутым вдоль оси, перпендикулярной электродам образцов, что, как видно, не согласуется с микроструктурой исследуемого композита (рис. 1) и общими представлениями о композитах как неупорядоченных структурах [9, 10].

Сравнение технологической объемной доли наполнителя с определенной из диэлектрических измерений

Полученные данные диэлектрических измерений были применены для получения теоретической оценки объемной доли p_{EXR} с использованием формулы $p_{EXR} = p_C (1 - \epsilon_{PE} / \epsilon_l)$, выведенной из (5).

Как видно из **рис. 7**, величины p_{EXR} значительно превышают значения технологической объемной доли наполнителя p_{VO_2} , причем с ро-

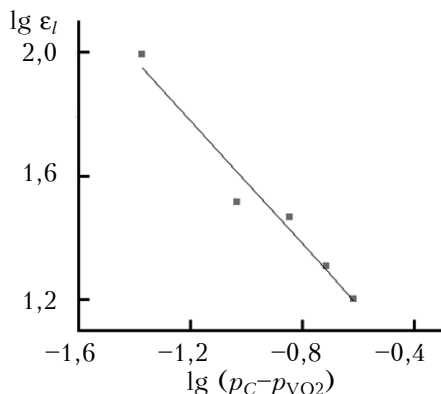


Рис. 6. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) зависимости $\epsilon_l(p_{VO_2})$ в соответствии с моделью Бетчера – Хсу ($T=20^\circ\text{C}$)

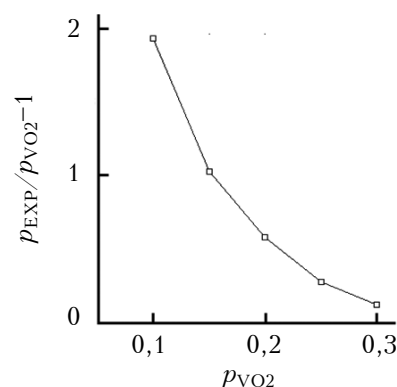


Рис. 7. Связь между технологически выдержанной объемной долей наполнителя p_{VO_2} и значением p_{EXR} , полученным из диэлектрических измерений

стом последней значения $\rho_{\text{ЕХР}}$, получаемые из диэлектрических измерений, уменьшаются. Такой эффект может быть интерпретирован в рамках представлений об образовании переходного слоя в областях полиэтиленовой матрицы, которая контактирует с частичками полупроводникового наполнителя. Образование таких переходных слоев допускалось в композитах с полимерной матрицей и проводящими наполнителями [1, 8, 18]. В соответствии с [8], переходной слой имеет локализованные электронные состояния, на которые могут туннелировать электроны из частиц проводящего наполнителя. Таким образом, область пространства, где возможно перемещение свободных носителей заряда, возрастает. Это приводит к значительному увеличению диэлектрической проницаемости композита.

С ростом количества частиц наполнителя (технологической объемной доли) свободный объем, который может занять переходной слой, уменьшается, что и отображает убывающая с ростом ρ_{VO_2} зависимость на рис. 7.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что дисперсия диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^5 – 10^7 Гц может быть интерпретирована в рамках максвелловского механизма миграционной поляризации, связанного с разделением свободных носителей заряда в частицах диоксида ванадия, находящегося в полупроводниковом состоянии.

С ростом температуры наблюдается:

- уменьшение абсолютных значений относительной диэлектрической проницаемости, что может быть обусловлено расширением полиэтиленовой матрицы;

- уменьшение времени диэлектрической релаксации за счет увеличения электрической проводимости полупроводникового наполнителя.

Доказано, что зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости от объемной доли наполнителя может быть интерпретирована в рамках модели статистической смеси с учетом образования переходного проводящего слоя. Этот результат позволяет более достоверно прогнозировать электрические свойства исследуемого материала, основываясь на перколяционном механизме его электропроводности.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Сафарова С.И. и др. Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем TlInSe // Электронная обработка материалов. – 2008. – № 6. – С. 66–70.
2. Гасанли Ш.М., Иманова А.Я., Самедова У.Ф. Электрические свойства тонкопленочных композитов на

основе кремния и полипропилена // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 8. – С. 1117–1020. DOI: 10.1134/S1063782611080070

3. Ляшков А.Ю., Тонкошкур А.С. Варисторные композиты с положительным температурным коэффициентом сопротивления // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, № 3. – С. 112–113. – DOI: 10.1134/S1063784211030121

4. Курбанов М.А., Сулейманов Г.З., Сафаров Н.А. и др. Эффект гашения электропроводности в композитах полимер-ферроцен // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, вып. 4. – С. 510–517. – DOI: 10.1134/S1063782611040130

5. Aneli J., Zaikov G., Mukbaniani O. Physical principles of the conductivity of electrical conducting polymer composites (review) // Molecular crystals and liquid crystals. – 2012. – Vol. 554, iss. 1. – P. 167–187. – DOI: 10.1080/15421406.2012.633866

6. Antonova K.V., Kolbunov V.R., Tonkoshkur A.S. Structure and properties of polymer composites based on vanadium dioxide // Journal of Polymer Research. – 2014. – Vol. 21, N 5. – P. 1–5. – DOI: 10.1007/s10965-014-0422-7

7. Pat. 19970130 US5747147 USA. Conductive polymer composition and device / M. F. Wartenberg, J. G. Lahlouh, James Toth. – 05.05.98.

8. Degtyar'ov A.V., Tonkoshkur A.S. Electric conductivity of PTCR polyethylene – graphite composites // Ukrainian Journal of Physics. – 2007. – Vol. 52, N 9. – P. 863–867.

9. Banhegyi G. Numerical analysis of complex dielectric mixture formulae // Colloid & Polymer Science. – 1988. – Vol. 266, N 1. – P. 11–28. – DOI: 10.1007/BF01451527

10. Soon-Gi Shin¹ and In-Kyu Kwon. Effect of temperature on the dielectric properties of carbon black-filled polyethylene matrix composites below the percolation threshold // Electronic Materials Letters. – 2011. – Vol. 7, N 3. – P. 249–254. – DOI: 10.1007/s13391-011-0913-1

11. Degtyar'ov A.V., Tonkoshkur A.S., Lyashkov A.Yu. Electrical properties of posistor composite materials based on polyethylene-graphite // Multidiscipline Modeling in Materials and Structures. VSP. – 2006. – Vol. 2, N 4. – P. 435–441.

12. Ивон А.И., Колбунов В.Р., Черненко И.М. Получение кристаллического диоксида ванадия (IV) восстановлением оксида ванадия (V) углеродом // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 2. – С. 68–72.

13. Тонкошкур О.С., Игнаткин В.У. Фізичні основи електричного контролю неоднорідних систем. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2010.

14. Kolbunov V.R., Ivon A.I., Chernenko I.M. Conductivity of VO_2 -based ceramics // Journal of materials science: materials in electronics. – 2006. – Vol. 17, N 1. – P. 57–62. – DOI: 10.1007/s10854-005-5142-7

15. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – Москва: Высшая школа, 1985.

16. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – Москва: Наука, 1979.

17. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. – Киев: Наукова думка, 1972.

18. Рассоха А.Н., Черкашина А.Н., Храмова Т.И. Влияние природы межфазного слоя на свойства фурано-эпоксидных композитов // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2011. – №2. – С. 124–128.

*Дата поступления рукописи
в редакцию 21.02 2015 г.*

В. Р. КОЛБУНОВ, О. С. ТОНКОШКУР, Є. В. АНТОНОВА

Україна, Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара
E-mail: kolbunov_vadim@i.ua

**СТРУКТУРА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ВАНАДІЮ
ТА ЇХ ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ В ДІАПАЗОНІ РАДІОЧАСТОТ**

Досліджено діелектричні властивості композитів «поліетилен — діоксид ванадію» з об'ємною часткою наповнювача від 10 до 30% в діапазоні радіочастот та інтервалі температури 20–60°C. Показано, що спостерігається дисперсія діелектричної проникності, що може бути обумовлено максвелловським розділенням носіїв заряду в частинках напівпровідникового наповнювача. Проведений аналіз залежності низькочастотної діелектричної проникності від об'ємної частки наповнювача дозволив встановити, що досліджений композит належить до двокомпонентних статистичних сумішей з наявністю перехідного шару між компонентами.

Ключові слова: полімерний композит, діоксид ванадію, діелектрична проникність.

DOI: 10.15222/TKEA2015.2-3.47

V.R. KOLBUNOV, A.S. TONKOSHKUR, K.V. ANTONOVA

UDC 621.317: 538.956

Ukraine, Oles Gonchar Dnepropetrovsk National University

E-mail: kolbunov_vadim@i.ua

STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES IN THE RADIO FREQUENCY RANGE OF POLYMER COMPOSITES BASED ON VANADIUM DIOXIDE

Polymer composites with active fillers are recently considered to be promising materials for the design of new functional devices with controllable properties and are intensively investigated. Dielectric studies are one of the most effective methods for studying structural features and mechanisms of conductivity formation for this type of two-component systems. The paper presents research results of the dielectric characteristics in the range of radio frequency of 50 kHz – 10 MHz and temperature range of 30–60°C of polyethylene composites of vanadium dioxide with different volume fractions of filler. Two dispersion areas were found: a high-frequency area caused by the Maxwell charge separation on the boundaries of the polyethylene matrix – conductive filler of VO₂ crystallites, and a low frequency area associated with the presence of the transition layer at this boundary. The relative permittivity of the composite has a tendency to a decrease in absolute value with increasing temperature. The analysis of the low-frequency dependence of the dielectric constant of the value of the filler's volume fraction revealed that the investigated composite belongs to two-component statistical mixtures with a transition layer between the components.

Keywords: polymer composite, vanadium dioxide, dielectric permittivity.

REFERENCES

1. Godzhaev E.M., Magerramov A.M., Safarova S.I., Nuriev M.A., Ragimov R.S. *Elektronnaya obrabotka materialov*, 2008, no 6, pp. 66-70. (Rus)
2. Gasanli Sh.M., Imanova A.Y., Samedova U. F. Electrical properties of thin-film composites based on silicon and polypropylene. *Semiconductors*, vol. 45, iss. 8, pp. 1085-1088. DOI: 10.1134/S1063782611080070
3. Lyashkov A.Yu., Tonkoshkur A.S. Varistor composites with a positive temperature coefficient of resistance. *Technical Physics*. vol. 56, iss. 3, pp. 427-428. DOI: 10.1134/S1063784211030121
4. Kurbanov M.A., Suleymanov G.Z., Safarov N.A., Gochuyeva A.F., Orujov I.N., Mamedova Z.M. Conductivity photoquenching effect in polymer–ferrocene composites. *Semiconductors*, vol. 45, iss. 4, pp. 503-509. DOI: 10.1134/S1063782611040130
5. Aneli J., Zaikov G., Mukbaniani O. Physical principles of the conductivity of electrical conducting polymer composites (review). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2012, vol. 554, iss. 1, pp. 167-187. DOI:10.1080/15421406.2012.633866
6. Antonova K.V., Kolbunov V.R., Tonkoshkur A.S. Structure and properties of polymer composites based on vanadium dioxide. *Journal of Polymer Research*, 2014, vol. 21, no 5, pp. 1-5. DOI: 10.1007/s10965-014-0422-7
7. Wartenberg M. F., Lahlouh J. G., Toth J. *Conductive polymer composition and device*. Pat. USA, no 19970130 US5747147, 1998.
8. Degtyar'ov A.V., Tonkoshkur A.S. Electric Conductivity of PTCR polyethylene – graphite composites. *Ukrainian Journal of Physics*, 2007, vol. 52, no 9, pp. 863 – 867.
9. Banhegyi G. Numerical analysis of complex dielectric mixture formulae. *Colloid & Polymer Science*, 1988, vol. 266, no 1, pp. 11-28. DOI: 10.1007/BF01451527
10. Soon-Gi Shin¹, In-Kyu Kwon. Effect of temperature on the dielectric properties of carbon black-filled polyethylene matrix composites below the percolation threshold. *Electronic Materials Letters*, 2011, vol. 7, no 3, pp. 249-254. DOI: 10.1007/s13391-011-0913-1
11. Degtyar'ov A.V., Tonkoshkur A.S., Lyashkov A.Yu. Electrical properties of posistor composite materials based on polyethylene-graphite. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*. VSP, 2006, vol. 2, no 4, pp. 435-441.
12. Ivon A.I., Kolbunov V.R., Chernenko I.M. [Preparation of crystalline dioxide vanadium (IV) by reduction of vanadium oxide (V) with carbon] *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2004, no 2, pp. 68-72. (Ukr)
13. Tonkoshkur O.S., Ignatkin V.U. *Fizichni osnovi elektrichnogo kontrolyu neodnorodnikh sistem* [Physical basis of electrical control heterogeneous systems]. Dniprodzerzhyn'sk, DDTU, 2010, 290 p. (Rus)
14. Kolbunov V.R., Ivon A.I., Chernenko I.M. Conductivity of VO₂-based ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2006, vol. 17, no 1, pp. 57-62. DOI: 10.1007/s10854-005-5142-7
15. Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. *Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoi tekhnologii* [Methods of optimization experiment in the chemical technology]. Moscow, Vysshaya shkola, 1985, 327 p. (Rus)
16. Shklovskii B. I., Efros A. L. *Elektronnye svoystva legirovannykh poluprovodnikov* [The electronic properties of doped semiconductors]. Moscow, Nauka. 1979, 416 p. (Rus)
17. Dukhin S.S., Shilov V.N. *Dielektricheskie yavleniya i dvoinoi sloi v dispersnykh sistemakh i polielektrolitakh* [Dielectric phenomena and double layer in dispersed systems and polyelectrolytes]. Kyiv, Naukova dumka, 1972, 226 p. (Rus)
18. Rassokha A.N., Cherkashina A.N., Khramova T.I. *Integrated Technologies and Energy Conservation*. 2011, no 2, pp. 124-128. (Rus)