

спектральной плотности. Это убывание на начальном участке хорошо аппроксимируется зависимостью $\sim \omega^{-7}$, соответствующей интервалу диссипации локально-изотропной турбулентности.

Также были выполнены расчеты спектральной плотности вихревых пульсаций скорости в некоторых видах анизотропных течений (рис. 2). В рассмотренных случаях сохраняется тот же, что и на рис. 1, характер зависимости спектральной плотности от частоты, изменяется лишь соотношение энергий, соответствующих дипольному и вихревому движениям (кривые 1 и 2), а также уменьшается наклон графика спектральной плотности в вихревом интервале при плоском течении (кривая 3). Следует заметить, что в реальных течениях наблюдаются как спектры пульсаций скорости, близкие к предсказанным моделью Колмогорова–Обухова (линии I и II), так и заметно отличающиеся от них [7] (линии III и IV). Вихревая модель обладает достаточной гибкостью для описания этих различий.

Так как в вихревой модели задан случайный ансамбль элементов и поле скорости каждого из них (с точностью до коэффициента), в дальнейшем представляется возможным найти статистические характеристики соответствующего модели поля вихревых пульсаций давления в свободном турбулентном течении и исследовать механизм образования псевдозвуковых пульсаций на поверхности приемника звука.

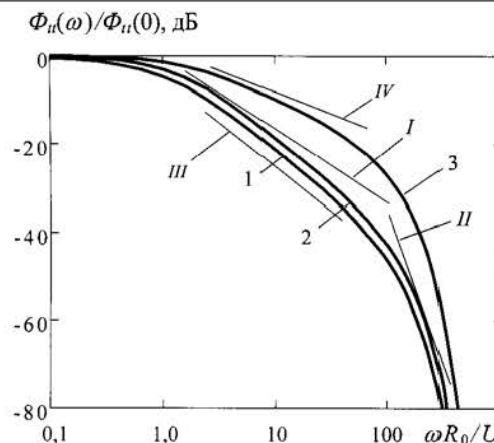


Рис. 2. Спектральная плотность продольных вихревых пульсаций скорости при $R_0/r_0 = 100$ в изотропном турбулентном потоке (I) и при различных видах анизотропии: оси элементов нормальны к оси x (2), к плоскости xy (3). Прямые I, II, III и IV — аппроксимация зависимостями $\sim \omega^{-5/3}$, $\sim \omega^{-7}$, $\sim \omega^{-2}$ и $\sim \omega^{-1}$ соответственно

Литература

1. Монин А.С., Яглом А.М. Статистическая гидромеханика. М.: Наука, Ч. 1, 1992; Ч. 2, 1996.
2. Блохинцев Д.И. Акустика неоднородной движущейся среды. М.: Наука, 1981.
3. Strasberg M. // J. Acoust. Soc. Am. 1979. 66, No. 5. P. 1487.
4. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1978.
5. Монин А.С., Озмидов Р.В. Океанская турбулентность. Л.: Гидрометеониздат, 1981.
6. Левин Б.Р. Теоретические основы статистической радиотехники. Т. 1. М.: Сов. радио, 1974.
7. Кадер Б.А., Яглом А.М. // Проблемы турбулентных течений / Отв. ред. В.В. Струминский. М.: Наука, 1987. С. 65.

Поступила в редакцию
14.04.99

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

Н. И. Кузнецова, Н. Д. Гаврилова

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

Исследована диэлектрическая релаксация в области стеклования для пленок поливинилиденфторида, полученных различными способами. Для текстурированных пленок отмечено понижение величины диэлектрического инкремента в аморфной фазе при повышении степени кристалличности. Показано, что во всех исследованных пленках выполняется дробно-степенной закон диэлектрического отклика при малых частотах. Показано, что молекулярная подвижность в неупорядоченных областях исследованных изотропных образцов различна.

Введение

Создание полимерных материалов с заранее заданными электрофизическими свойствами в настоя-

щее время относится к наиболее актуальным задачам, имеющим практическое применение. Один из путей получения нужных характеристик материалов — регулирование самого процесса их создания. К насто-

ящему времени накоплено немало опытных данных, закономерностей и теоретических положений, могущих послужить для использования в практических целях. Это и побудило нас провести исследование, способствующее выяснению связи строения полимерных пленок с их свойствами.

Для этой цели были выбраны пленки поливинилиденфторида (ПВДФ), так как ПВДФ — один из наиболее перспективных сегнетоэлектриков с уникальными свойствами [1].

Исследовалась β -релаксация для ряда пленок ПВДФ, способы получения которых существенно различались.

Исследования проведены методом диэлектрической спектроскопии — одним из наиболее эффективных методов для изучения молекулярной структуры и межмолекулярных взаимодействий в веществах различной природы. Его главное преимущество — высокая чувствительность к близкодействию, что позволяет обнаружить и изучить различные структурные изменения в материалах, а детальное исследование полимеров в широком интервале частот и температур дает информацию о природе релаксационных процессов и особенностях их протекания.

Объекты исследования

Объектами исследования служили изотропные и текстурированные пленки, приготовленные из полимера марки Ф2Э, полученные эмульсионным методом полимеризации. Были исследованы две серии образцов: три изотропных и два текстурированных. Изотропные образцы готовились двумя методами: кристаллизацией из расплава под давлением 200 атм (образцы № 1 и 2) и осаждением из раствора в ацетоне (образец № 3). В первом случае были использованы два режима кристаллизации: *неизотермический* (для образца № 1) — резкое охлаждение (погружение в водяную ванну) образца от 200 °С до комнатной температуры и *комбинированный* (для образца № 2), включающий изотермическую стадию (выдерживание образца под давлением 200 атм при 150 °С в течение часа) и неизотермическую (охлаждение образца со скоростью 2 град/мин от 150 до 20 °С).

Текстурированные образцы использовали или сразу после экструдирования (образец № 4, температура головки 280 °С, кратность вытяжки $\lambda = 1,5$), или после дополнительной ориентации за счет одноосной вытяжки (вдоль оси экструзии) при температуре вытяжки 80 °С до $\lambda = 2,5$ –2,7 (образец № 5).

Диэлектрические измерения

Комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ^* выражается простым соотношением:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''.$$

Измерение комплексной диэлектрической проницаемости пленок происходило таким образом: вначале с помощью моста переменного тока Р551 определялись их емкости и тангенсы углов диэлектрических

потерь, при этом на образцы подавалось переменное напряжение с амплитудой $\sim 0,5$ В в интервале частот $f = 20$ Гц $\div$ 20 кГц, и потом по формулам рассчитывались действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости [2].

Образцы, использованные в экспериментах, представляли собой тонкие пленки толщиной ~ 20 мкм с напыленными электродами из алюминия площадью ~ 1 см².

Результаты и обсуждение

Текстурированные образцы. Экспериментальные кривые $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$ для разных температур имеют вид скошенной полудуги (рис. 1) и могут быть описаны эмпирической формулой Гаврильяка–Негами [2]:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \Delta\epsilon[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}]^{-\beta}, \quad (1)$$

где $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$. Здесь ϵ_0 и ϵ_∞ — статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемость, а λ , β и τ_0 — соответственно ширина спектра времен релаксации, его параметр асимметрии и наивероятное время релаксации. Из зависимостей, представленных на рис. 1, в предположении справедливости формулы (1) были определены названные выше параметры (см. таблицу).

Значения дисперсионных параметров распределения Гаврильяка–Негами для образцов № 1, 2, 4 и 5 при $T = 252$ К

Параметр	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 4	№ 5
ϵ_0	11	11	9	6,5
λ	0,25	0,03	0,34	0,18
β	0,2	0,19	0,33	0,27
$\tau_0, 10^{-4}$ с	8,4	1	8,4	8,4

Из таблицы видно, что после дополнительной ориентации спектр времен релаксации оказывается уже (значения λ в образце № 4 почти в 2 раза выше), однако среднее время релаксации τ_0 не меняется. Наиболее заметно изменяется величина $\Delta\epsilon$ для ориентированного образца, причем во всем выбранном интервале температур она существенно ниже, чем для неориентированного (рис. 1, в). Для интерпретации данного эффекта можно воспользоваться представлением $\Delta\epsilon$ в виде [3]:

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi N\mu_{\text{eff}}^2\xi}{3kT}, \quad (2)$$

где N — число диполей, μ_{eff}^2 — средний квадрат эффективного дипольного момента на мономерное звено, ξ — фактор локального поля, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура.

В соответствии с выражением (2) изменение $\Delta\epsilon$ можно связать с изменением как числа диполей N ,

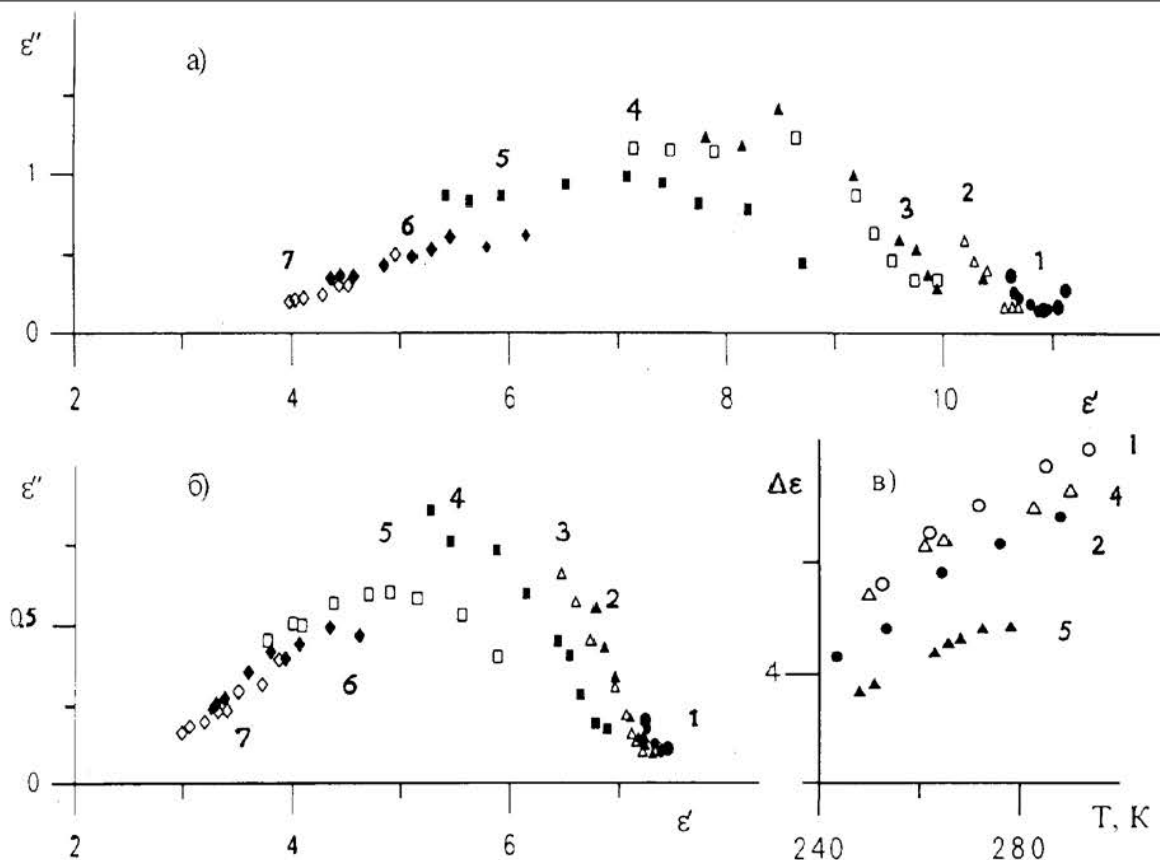


Рис. 1. Диаграммы Гаврилюка–Негами для образцов № 4 (а) и № 5 (б) при температурах (К): 289 (1); 278 (2); 265 (3); 255 (4); 249 (5); 239 (6) и 230 (7) и зависимость величины $\Delta\epsilon$ от T (в) для образцов № 1, 2, 4, 5 (цифры при кривых)

так и величины μ_{eff}^2 . Конформационные превращения по типу $TGTG \rightarrow (TT)_n$ в ориентированном образце № 5, по-видимому, более интенсивны в кристаллической фазе, чем в неупорядоченной, что и объясняет низкие значения $\Delta\epsilon$. Известно, что при ориентации пленок ПВДФ возможны не только полиморфные переходы $\alpha \rightarrow \beta$, но и повышение степени кристалличности [4]. Снижение доли аморфной фазы в образце равносильно уменьшению величины N в (2), что и приводит к снижению $\Delta\epsilon$.

Были также построены зависимости $\Delta\epsilon$ от температуры и от круговой частоты приложенного электрического поля в двойном логарифмическом мас-

штабе при нескольких температурах для текстурированных образцов (№ 4 и 5). Эти зависимости оказались аналогичными, поэтому иллюстрации приведены лишь для образца № 4. Как видно из рис. 2, полученные зависимости можно аппроксимировать прямыми линиями, что отражает выполнение дробно-степенного закона для диэлектрического отклика при малых частотах [5, 6]. По этим прямым впервые был оценен температурный ход коэффициента наклона $n = \lg \epsilon' / \lg \omega$ (рис. 3). Резкий максимум при температуре 250 К может отражать релаксационный процесс, обусловленный стеклованием. Наличие этого процесса подтверждается соответствующим пове-

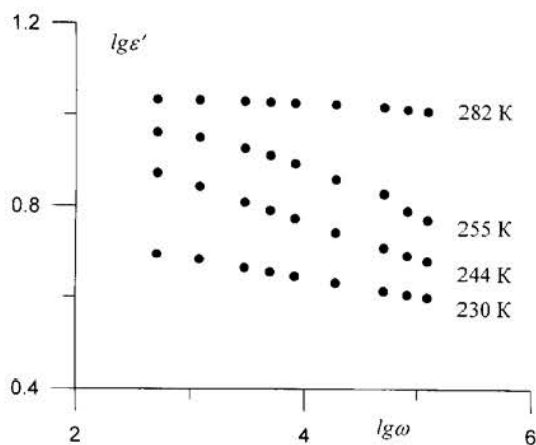


Рис. 2. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для образца № 4 в двойном логарифмическом масштабе

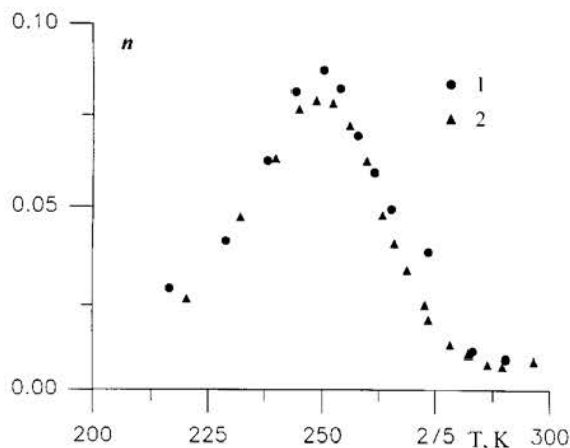


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента наклона $n = \lg \epsilon' / \lg \omega$ для образцов № 4 (1) и № 5 (2)

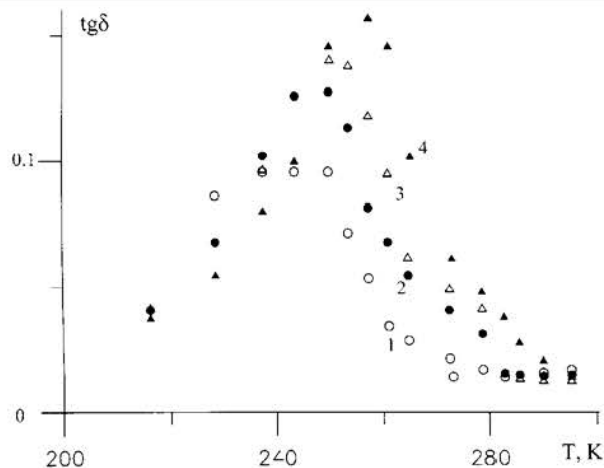


Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для образца №4 на частотах 190 (1), 800 (2), 1300 (3) и 8000 Гц (4)

дением температурных зависимостей $\text{tg } \delta$: на рис. 4 показан характерный сдвиг температуры максимума кривой при изменении частоты приложенного поля на примере образца №4 (аналогичное поведение наблюдалось и в образце №5). Из диаграмм $\lg f(10^3/T_{\text{max}})$ были определены энергии активации для образца №4 (27,9 ккал/моль) и для образца №5 (31,8 ккал/моль). Низкие значения энергий активации соответствуют релаксации малых фрагментов аморфной фазы [2].

Изотропные образцы. Различие молекулярной подвижности в неупорядоченных областях для изотропных образцов иллюстрируется на рис. 5 температурными зависимостями действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' (а) и фактора потерь ϵ'' (б). Как видно из графиков для образцов №1 и 2, закалка приводит к кривой потерь с более узким максимумом, смещенным в сторону высоких температур. Параметр λ в образце №2 почти на порядок ниже, чем в образце №1 (см. таблицу). Это соответствует уширению релаксационной области в образце с более высокой степенью кристалличности (см. рис. 5), что чаще всего и наблюдается в кристаллизующихся полимерах. Количественно эта аномалия проявляется в изменении τ_0 при 252 К в рассматриваемых образцах: в образце №2 τ_0 в ~ 8 раз меньше, чем в образце №1, что, по-видимому, связано с понижением плотности упаковки цепей в образце №2 в аморфной фазе. Известно, что величина τ_0 обратно пропорциональна величине избыточного свободного объема [4]. В процессе высокотемпературной изотермической кристаллизации обычно происходит утолщение ламелей. За счет интенсивного микроброуновского движения в соседних неупорядоченных областях часть цепей из них может входить в кристаллическую фазу, оставляя после себя избыточный свободный объем, что подтверждается целым рядом косвенных данных [7, 8]. Соседние цепи из аморфной фазы не заполняют свободный объем полностью, скорее всего, из-за стерических препятствий и большого размера проходных напряженных цепей, которые не обладают достаточной термодинамической гибкостью.

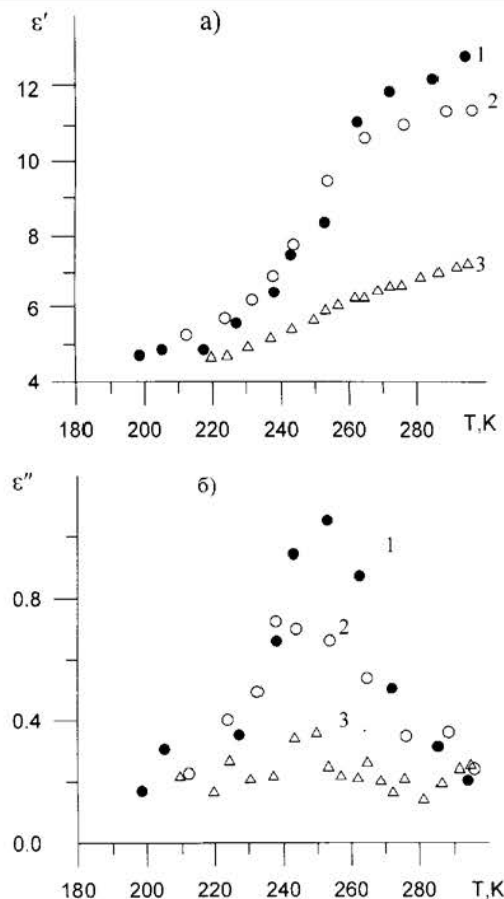


Рис. 5. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) части комплексной диэлектрической проницаемости (при частоте 1300 Гц) для образцов №1, 2, 3 (цифры при кривых)

То обстоятельство, что $\Delta\epsilon$ ниже для незакаленного образца №2 (см. рис. 1, в), можно объяснить с помощью соотношения (2). Для образца №2, который готовился в «мягких» условиях кристаллизации, можно ожидать более высокой степени кристалличности [4]. Это означает снижение доли неупорядоченной фазы, что должно приводить к уменьшению величины N , а в соответствии с (2) — и $\Delta\epsilon$. Далее, в образцах №1 и 2 может различаться и фазовый состав аморфной области, что должно сказаться и на величине μ_{eff}^2 .

Как было отмечено, в качестве растворителя в методе осаждения из раствора использовали ацетон, который имеет очень высокое сродство к ПВДФ. Из рис. 5 видно, что релаксационное поведение изотропного образца №3 в области стеклования кардинально отличается от двух описанных выше. Для этого образца микроброуновская подвижность в аморфной фазе оказывается очень слабой, о чем можно судить по слабой дисперсии величины ϵ' и малой величине максимума ϵ'' . Диаграммы Коула–Коула для данной пленки получить не удалось, но величину $\Delta\epsilon$ можно в первом приближении оценить по площади под кривой $\epsilon''(T)$: для образца №3 она заметно ниже, чем для образцов №1 и 2. Объяснить такое релаксационное поведение можно тем, что в образце №3 кристаллы α -фазы сферолитов не образуют [7].

Авторы благодарят В. В. Кочервинского за предоставленные образцы.

Литература

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
2. Усманов С. М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен диэлектрической релаксации. М.: Наука. Физматлит, 1996.
3. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: ИЛ, 1960.

4. Кочервинский В. В. // Успехи химии. 1996. **65**. С. 936.
5. Jonscher A. K. Universal Relaxation Law. L., 1996.
6. Deng Z. D., Mauritz K. A. // Macromolecules. 1992. **25**. P. 2369.
7. Кочервинский В. В., Глухов А. А., Соколов В. Г. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1989. **31А**. С. 2590.
8. Кочервинский В. В., Данилюк Т. Е., Мадорская Л. Я. // Высокомолекулярные соединения. 1986. **28А**. С. 619.

Поступила в редакцию
05.02.99

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В СВЕРХРЕШЕТКАХ С КВАЗИЛОКАЛИЗОВАННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ

А. В. Дмитриев, В. В. Макеев

(кафедра физики низких температур)

Исследована структура электронного спектра и рассчитан дипольный матричный элемент межподзонных переходов в сверхрешетке, в элементарной ячейке которой имеются квазилокализованные состояния электронов. Найдены дисперсионное соотношение и зонная структура такой сверхрешетки. Волновые функции и электронный спектр обладают своеобразными гибридными свойствами вблизи энергии, соответствующей квазилокализованному состоянию в одиночной квантовой яме. Коэффициент поглощения гетероструктуры в этой области значительно увеличен.

Введение

Долгое время считалось общепризнанным, что в полупроводниках, как и вообще в кристаллах, могут существовать или блоховские зонные электронные состояния, или локализованные состояния, лежащие в запрещенной зоне. Однако во многих обстоятельствах важную роль играют состояния третьего типа: резонансные или квазилокализованные [1]. Эти состояния, давно известные в оптике [2] и в квантовой механике [3], возникают в полупроводниках, например, когда примесный уровень, отщепленный от одной разрешенной зоны, оказывается на фоне другой или когда глубокий примесный уровень попадает на фон разрешенной зоны. При определенных условиях резонансные состояния могут оказывать существенное влияние на кинетические процессы в полупроводнике [4, 5].

Квазилокализованные состояния могут возникать и в искусственных полупроводниковых структурах, например двухбарьерных. В работе [6] было показано, что они отчетливо проявляются в оптических свойствах таких структур, заметно увеличивая коэффициент их межподзонного поглощения в области частот, соответствующих переходу в резонансное состояние. Поскольку последнее формально принадлежит континууму и делокализовано, можно ожидать, что не потребуется приложения сильного электрического поля, чтобы электрон, перешедший в квазилокализованное возбужденное состояние, дал вклад в фототок. Это делает гетероструктуры с квазилокали-

зованными состояниями весьма привлекательными для конструирования приемников ИК-излучения. Их особенностью должно быть сочетание селективности поглощения с возможностью работы при малом темновом токе, достигаемое за счет небольшого рабочего электрического поля. Такого сочетания трудно достичь в традиционных ИК-фотоприемниках на гетероструктурах, в которых используются переходы или в локализованное состояние или, наоборот, в континуум (см. обзор [7]).

В работе [6] были, фактически, рассмотрены свойства уединенной квантовой ямы. В то же время для экспериментального исследования и для практических применений всегда используются или массивы квантовых ям, или сверхрешетки, а поэтому представляет интерес изучить свойства периодических структур, составленных из квантовых ям с резонансными состояниями. Выяснение особенностей взаимодействия резонансных состояний, принадлежащих различным квантовым ямам, а также взаимодействия между ними и континуумом в таких условиях представляет и самостоятельный теоретический интерес. Эта задача исследована в настоящей статье.

Теоретический формализм для расчета электронного спектра сверхрешеток достаточно хорошо развит (см., напр., [8, 9]). В работе [10] проведен детальный анализ спектра традиционной сверхрешетки типа АВ (два чередующихся слоя). Мы используем здесь аналогичный метод для анализа спектра сверхрешетки с более сложным строением элементарной ячейки.