

УДК 541.64:537.526.4

ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА¹

© 2011 г. Р. А. Герасимов, А. В. Максимов

Череповецкий государственный университет

162600 Череповец, пр. Луначарского, 5

Поступила в редакцию 17.05.2010 г.

Принято в печать 08.11.2010 г.

Исследованы фазовые переходы и возникновение ориентационного порядка в трехмерных полимерных системах при наличии анизотропии локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий цепей с потенциалом дипольного типа. В рассмотренной модели цепей, состоящих из упругодеформируемых сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной (модифицированной модели гауссовых субцепей), существует критическая температура, при которой происходит фазовый переход второго рода из изотропного состояния в ориентационно-упорядоченное. Рассчитаны температурные зависимости параметра дипольного порядка для толстых пленок, проведено сравнение с соответствующими зависимостями в приближении среднего поля в дискретной модели Изинга для ферромагнетиков и континуальной модели Ланжевена для сегнетоэлектриков, а также с экспериментальными результатами по термодеполяризации в пленках сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом. Рассчитаны значения параметра порядка в зависимости от толщины пленки (длины цепей) при соответствующем типе граничных условий, налагаемых на концы пленки, проведено сопоставление с феноменологической теорией и экспериментальными данными по изучению распределения поляризации в сегнетоэлектрических пленках на основе винилиденфторида.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени теория равновесных и релаксационных свойств частично упорядоченных полимерных систем, в том числе систем, способных к образованию мезофаз (жидких кристаллов и т.д.), еще недостаточно развита. Поэтому вопросы, рассматриваемые в данной статье, представляют интерес для анализа перспектив построения молекулярной теории статистических и динамических свойств цепей в средах со структурой, промежуточной между полностью неупорядоченной (изотропной) и кристаллической. С одной стороны, такая теория из-за наличия межцепных взаимодействий в системах, проявляющих мезофазные свойства, должна учитывать различные формы их надмолекулярной упорядоченности, существующие в полимерных системах. С другой стороны, теория в предельных случаях должна объяснять закономерности, известные в теории равновесных и релаксационных

свойств индивидуальной макромолекулы с заданной химической структурой.

Установлено, что основные свойства и критическое поведение низкомолекулярных и полимерных систем зависят от их размерности. Полимерные двумерные и квазидвумерные структуры проявляют свойства, отличные от свойств полимеров в блоке, и поэтому представляют интерес для многих экспериментальных и теоретических исследований [1–6]. Ранее выбор моделей с пониженной размерностью (одномерных и двумерных) обосновывался в основном не столько актуальностью поставленных проблем для реальных, как правило, объемных систем, а резким сокращением объема аналитических и численных расчетов (по сравнению с трехмерными моделями).

Полимерные моно- и полислоиные пленки представляют большой научный и практический интерес, связанный с их различным применением в современных технологиях. В последнее время изучение конформационных и динамических свойств поверхностных мезофазных структур (пленок, слоев, мембран и т.д.) имеет не только теоретическое, но и практическое значение, связанное с их уникальными физико-техническими характеристиками, такими как термомеханические и диэлектрические. Например, они служат для защиты поверхностей, применяются как ад-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы” (грант НК-263П(6)).

E-mail: roman-gerasimoff@yandex.ru (Герасимов Роман Александрович).

гезивы, мембраны, используются в литографической промышленности [1–3]. Особую значимость имеет возможность практического применения сверхтонких сегнетоэлектрических пленок в электронных устройствах. Благодаря их малой толщине переключающие напряжения могут быть снижены в сотни раз по сравнению с необходимыми для объемных образцов (от сотен и тысяч до нескольких вольт). Пленки также можно рассматривать как модель биологических объектов – клеточных мембран.

В физике полимеров пленками называют как газоразделительные мембраны, защитные и декоративные полимерные пленки толщиной несколько микрон, так и мономолекулярные пленки Ленгмюра–Блодже [1–3]. Промежуточное (по толщине) положение занимают трехмерные полислои, состоящие из нескольких (порядка 10) мономолекулярных слоев, способных при определенных условиях образовать структуры смектического типа, которые могут обладать свойствами двумерных объектов.

Изучение сегнетоэлектрических полимеров представляет как фундаментальный [7], так и прикладной интерес ввиду их широкого применения в качестве пьезоэлектрических преобразователей [8, 9]. В этой области они стали успешно конкурировать с традиционными неорганическими (низкомолекулярными) сегнетоэлектриками [8]. ПВДФ и его сополимеры обладают переключаемой электрическим полем спонтанной поляризацией, пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами. Первоначально сегнетоэлектричество было обнаружено в ПВДФ [10], а затем в его сополимерах с трифторэтиленом (ТрФЭ) [11] и тетрафторэтиленом (ТФЭ) [12]. Соплимер ПВДФ–ПТрФЭ проявляет основные сегнетоэлектрические свойства, а также пиро- и пьезоэлектрические эффекты [7]. Эти свойства объясняют кооперативными эффектами благодаря дальнедействующему диполь-дипольному взаимодействию полярных звеньев полимерной цепи [13].

Добавление в ПВДФ определенного количества ПТрФЭ или ПТФЭ приводит к образованию сополимера, который полимеризуется из раствора или расплава непосредственно в β -фазе [14], обладающей сегнетоэлектрическими свойствами. Степень кристалличности сополимера ПВДФ–ПТрФЭ в β -фазе может достигать 90%. Различные методы, такие как высокотемпературный отжиг, вытяжка и приложение сильных электрических полей, используют для увеличения кристалличности и поляризованности сополимерных пленок.

Сегнетоэлектрические свойства сополимеров ПВДФ исследовали в основном для ПВДФ–ПТрФЭ со структурной формулой $(\text{CHF}-\text{CF}_2)_m-$

$(\text{CHF}-\text{CF}_2)_m$, так как температура фазового перехода из сегнето- в параэлектрическую фазу в ПВДФ лежит выше точки плавления ($T_{\text{пл}} \approx 180^\circ\text{C}$). Указанный сополимер является сегнетоэлектриком при содержании в нем ТрФЭ не более 50%. Замещение части водорода фтором в сополимере понижает величину дипольных моментов звеньев цепи и температуру фазового перехода по сравнению с ПВДФ. Элементарная ячейка сополимера несколько больше, чем у ПВДФ, ввиду того, что ионный радиус фтора больше водородного. Соотношение звеньев в наиболее изученных сополимерах 70 : 30. Этот сополимер имеет спонтанную поляризацию $P \cong \cong 0.1$ Кл/м², для него характерен фазовый переход типа порядок–беспорядок из сегнето- в параэлектрическую фазу при $T_c \cong 100^\circ\text{C}$ [15].

Таким образом, сегнетоэлектрические полимеры являются наиболее подходящим и перспективным объектом для изучения сегнетоэлектричества и фазовых переходов. Они обнаруживают все основные физические явления, наблюдаемые в неорганических сегнетоэлектриках, подобных титанату бария, дополняя их взаимодействиями, обусловленными силами Ван-дер-Ваальса. В перспективе сегнетоэлектрические полимеры могут заменить не только низкомолекулярные сегнетоэлектрики во многих прикладных областях, но и найти новые уникальные области применения.

В работе [16] исследовали пленки сополимера ПВДФ–ПТрФЭ состава 70 : 30. На основе петель диэлектрического гистерезиса в проведенных экспериментах были проанализированы процессы переключения пленок толщиной 15 мкм методом Сойера–Тауэра [17]. По петле диэлектрического гистерезиса, формируемой при приложении поля, превышающего 370 кВ/см, были определены величины остаточной поляризации, которая оказалась равной 3 мкКл/см². Экспериментально показано [16], что в малых полях (до 250 кВ/см) после снятия их воздействия на образец остаточная поляризация практически равна нулю. Это свидетельствует о том, что под действием таких полей переориентации дипольных моментов звеньев полимерных цепей в указанном сополимере не происходит. Это связано с двумя факторами проявления внутри- и межцепных взаимодействий. Во-первых, масса переключаемого объекта, в целом обладающего дипольным моментом, очень велика и определяется массой всей полимерной цепи. Переориентация длинных участков цепей дополнительно затруднена из-за эффектов жесткости цепей и стерических ограничений, приводящих к кинетическим препятствиям. Во-вторых, между соседними полимерными цепями кристаллической фракции сополимера существуют значительные диполь-дипольные взаимодействия.

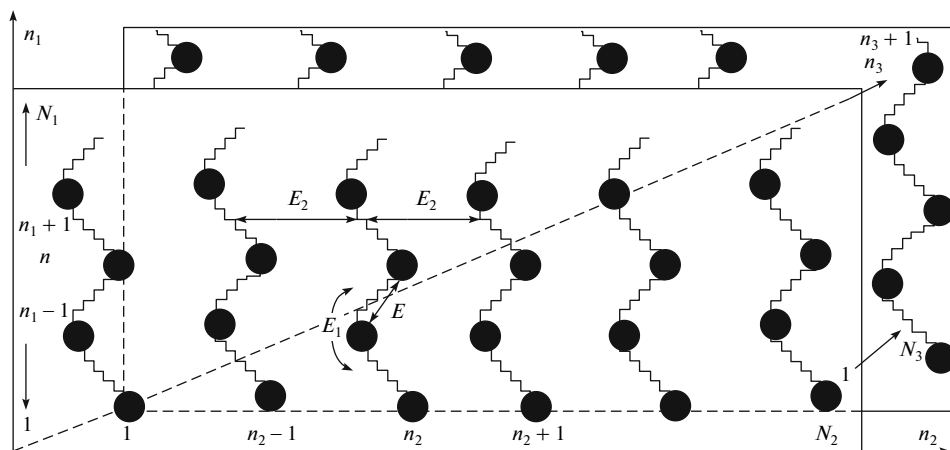


Рис. 1. Многоцепная модель пространственной системы из гибких сегментов (гауссовых субцепей) с локальными ориентационными взаимодействиями.

В работе [18] были исследованы процессы переключения пленок сополимера ПВДФ–ПТрФЭ состава 70 : 30 в широком интервале температур, включая точку фазового перехода, а также проведен анализ пространственного распределения поляризации в пленках такого сополимера толщиной 30 мкм методом PPS (piezoelectric pressure step).

Цель нашей работы состоит в том, чтобы применить трехмерную многоцепную модель, предложенную в работе [19] и учитывающую приведенные выше факторы, для описания температурных зависимостей параметра порядка μ в толстых полимерных пленках и сравнения с соответствующими экспериментальными данными по изучению остаточной поляризации в сегнетоэлектрических пленках сополимера ПВДФ–ПТрФЭ и теоретическими зависимостями для моделей ферромагнетиков и сегнетоэлектриков. Из сопоставления данных эксперимента и рассчитанных в настоящей работе зависимостей определена доля ориентированных по полю диполей в образце сегнетоэлектрической пленки данного сополимера. Другой задачей работы является анализ результатов экспериментального исследования пространственного распределения поляризации в толстых пленках сополимера ПВДФ–ПТрФЭ и вычисление параметра анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий для сополимера ВДФ с ТрФЭ.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ ГАУССОВЫХ СУБЦЕПЕЙ

Для описания и объяснения температурного поведения и пространственного распределения остаточной поляризации в работе использована модель трехмерной полимерной системы, построенной из гибких сегментов с внутри- и меж-

цепными ориентационно-деформационными взаимодействиями [20]. Квазиупругий элемент ориентационного взаимодействия является также кинетической единицей модели, как в известных моделях Каргина–Слонимского–Рауза [21]. Предполагается, что N полимерных молекул, каждая из которых состоит из $N_1 + 1$ центра вязкого сопротивления N_1 деформируемых связей, образуют криволинейную трехмерную решетку $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ – “квазирешетку” цепей [20, 22]. Величина \mathbf{n} характеризует совокупность индексов данного гибкого сегмента: индекс n_1 отсчитывается вдоль контурной длины выделенной цепи, равной N_1 : $n_1 = 1, \dots, N_1$, а индексы n_2 и n_3 нумеруют сами цепи (в криволинейных направлениях 2 и 3 на рис. 1): $n_2 = 1, \dots, N_2$; $n_3 = 1, \dots, N_3$.

В многоцепной модели гауссовых субцепей потенциальная энергия локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий описывается квазиупругим потенциалом дипольного типа

$$\begin{aligned}
 V_{\text{эф}} \{u_n, v_n, w_n\} = & \frac{1}{2} E \sum_n (u_n^2 + v_n^2 + w_n^2) - \\
 & - E_1 \sum_{|n_1-m_1|=1} \sum_{n_2=m_2} \sum_{n_3=m_3} (u_n u_m + v_n v_m + w_n w_m) - \\
 & - E_2 \sum_{n_1=m_1} \sum_{|n_2-m_2|=1} \sum_{|n_3-m_3|=1} (u_n u_m + v_n v_m + w_n w_m)
 \end{aligned} \quad (1)$$

Первое слагаемое в выражении (1) с константой E – энергия квазиупругого взаимодействия, которое вводится в рамках моделей Каргина–Слонимского–Рауза [21] и описывает внутрицепные взаимодействия, обусловленные кинематической связью гибких сегментов в цепи. Второе слагаемое в потенциале (1) с константой E_1 , как и в модели Херста–Харриса [21], характеризует

жесткость цепи на изгиб, которая учитывает взаимодействия соседних по цепи сегментов.

Третье слагаемое в выражении (1) с константой E_2 описывает энергию локальных межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий дипольного типа. Знаки у параметров ориентационных взаимодействий E_1 и E_2 положительны, что делает предпочтительней “параллельную” ориентацию соседних субцепей по сравнению с “антипараллельной”. Оценка значений констант E_1 и E_2 проведена в работе [22].

Рассмотрим модифицированную модель гауссовых субцепей, в которой вводится условие фиксации среднеквадратичной длины гибкого сегмента l :

$$\langle u_n^2 \rangle + \langle v_n^2 \rangle + \langle w_n^2 \rangle = l^2 \quad (2)$$

Условие (2) должно соблюдаться независимо от степени ориентации цепей (величины константы межцепных взаимодействий E_2). В частности, в изотропном состоянии должно выполняться соотношение

$$\langle u_n^2 \rangle = \langle v_n^2 \rangle = \langle w_n^2 \rangle = \frac{l^2}{3} \quad (3)$$

В работе [19] показано, что в трехмерной модифицированной модели из гибких сегментов при температурах $T < T_c$ (T_c – критическая температура) условие фиксации среднеквадратичной длины в симметричной форме (3) не выполняется. Это означает, что трехмерная система переходит в упорядоченное состояние с выделенным направлением ориентации сегментов цепей – осью порядка.

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ И ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПЛЕНКАХ ПВДФ–ПТрФЭ

Для параметра дальнего дипольного порядка $\mu \equiv \langle u_n \rangle / l$ для термотропных систем при температурах $T < T_c$ получено соотношение [19]

$$\mu = \sqrt{1 - (T/T_c)} \quad (4)$$

совпадающее по форме с выражением для спонтанной намагниченности в приближении среднего поля и сферической модели в теории ферромагнетиков [23, 24].

На рис. 2 показаны зависимости параметра дальнего ориентационного порядка μ от приведенной температуры T/T_c , полученные для трехмерной модифицированной модели гауссовых субцепей; экспериментальные данные по исследованию остаточной поляризации в пленках сополимера ПВДФ–ПТрФЭ, а также зависимости, рассчитанные в приближении среднего поля для модели Изинга и в теории Ланжевена для сегне-

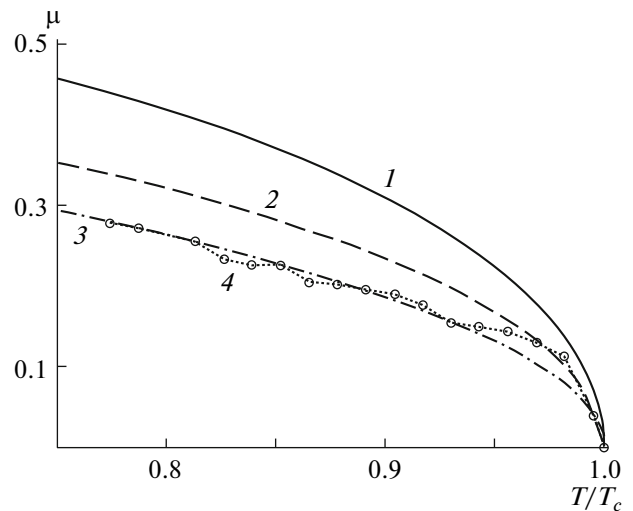


Рис. 2. Зависимости параметра дальнего ориентационного порядка $\mu \equiv \langle u_n \rangle / l$ от приведенной температуры T/T_c в приближении среднего поля для модели Изинга (1), в теории Ланжевена для сегнетоэлектриков (2), в трехмерной многоцепной модифицированной модели из гибких сегментов (3); 4 – результаты, полученные экспериментально при исследовании остаточной поляризации пленок ПВДФ–ПТрФЭ [16].

тоэлектриков [25, 26]. В области температур $T > T_c$ и в самой критической точке T_c параметр ориентационного порядка μ в выражении (4) становится равным нулю при отсутствии скачка в этой точке, что является характерным признаком фазового перехода второго рода [27]. При уменьшении температуры параметр μ увеличивается и асимптотически приближается к максимальному значению, равному единице, соответствующему состоянию полного порядка (рис. 2).

Для определения доли ориентированных по полю диполей в сегнетоэлектрической пленке сополимера необходимо найти значение ее максимально возможной поляризации P_0 . Для расчета этой величины можно использовать соотношение

$$P_0 = axn_0p_e \quad (5)$$

Здесь параметр a характеризует долю кристалличности сополимера; x – параметр, показывающий относительную долю диполей в кристаллической части сополимера, ориентированных по полю; n_0 – концентрация диполей ($n_0 = 1.8 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$); p_e – электрический дипольный момент мономера цепи. Поскольку звено сополимера ПВДФ–ПТрФЭ состоит из двух мономеров, обладающих различными электрическими моментами, то p_e представляет собой эффективный дипольный момент, который можно определить по формуле

$$p_e = \lambda_1 p_{e1} + \lambda_2 p_{e2} \quad (6)$$

где λ_1 и λ_2 — удельное содержание мономеров ВДФ и ТрФЭ в сополимере состава 70 : 30 соответственно, т.е. $\lambda_1 = 0.7$ и $\lambda_2 = 0.3$. При выполнении расчета для дипольных моментов звеньев ВДФ и ТрФЭ использованы следующие величины: $p_{e1} = 2D = 6.67 \times 10^{-30}$ Кл м и $p_{e2} = 0.765 D = 2.55 \times 10^{-30}$ Кл м ($1D = 3.33564 \times 10^{-30}$ Кл м) [28] и получено значение эффективного дипольного момента, равное 5.44×10^{-30} Кл м. Величина максимально возможной поляризации P_0 при кристалличности 100% ($a = 1$) и полном упорядочении диполей вдоль направления поля ($x = 1$), вычисленная по формуле (5), будет равна 9.7838 мкКл/см², что соответствует данным, приводимым, например, в работе [29]. Как видно на рис. 2, результаты рас-

чета достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными при значении $ax = 0.5882$, т.е. доля ориентированных по полю диполей в исследуемой сегнетоэлектрической пленке сополимера ПВДФ–ПТрФЭ составляет 58.82%. Определив параметр кристалличности пленки a , можно оценить долю ориентированных по полю диполей x в упорядоченной (кристаллической) фракции сополимера.

В случае трехмерного протяженного слоя с конечной длиной цепей, состоящих из N_1 упругодеформируемых сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной, выражение для параметра ориентационного порядка $\mu_n \equiv \langle u_n \rangle / l$ с помощью метода нормальных координат [30] приводится к виду

$$\mu_n = \sqrt{1 - \frac{T}{T_c} \frac{\frac{1}{\pi^2} \sum_{s=0}^{N_1} \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{A_{n,s}^2}{(1 - \cos x) + (1 - \cos y) + \beta(1 - \cos q_s)} dx dy}{\frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{1}{(1 - \cos x) + (1 - \cos y) + \beta(1 - \cos z)} dx dy dz}} \quad (7)$$

Из формулы (7) видно, что величина μ_n зависит от положения (номера n сегмента в цепи) и типа граничных условий для концов цепей слоя (коэффициентов $A_{n,s}$). В рамках данной задачи были выбраны граничные условия “свободные концы”, для которых коэффициенты разложения исходных координат сегментов u_n по нормальным координатам равны $A_{n,s} = \sqrt{\frac{2}{N_1}} \cos \left[\frac{\pi(2n-1)s}{2N_1} \right]$, а компонента вектора нормального колебания (волнового векто-

ра) $q_s = \frac{\pi s}{N_1}$ ($s = 0, 1, 2, \dots, N_1$) [30]. В выражении (7)

$\beta = E_1/E_2$ — параметр анизотропии локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий гибких сегментов цепей. Его значение для сополимера ПВДФ–ПТрФЭ можно рассчитать, используя соотношение (при $N_1 \gg 1$), определяющее температуру фазового перехода T_c в упорядоченное состояние для модифицированной модели гауссовых субцепей [19]

$$T_c = \frac{2E_1 l^2}{k_B \left[3\beta \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{1}{(1 - \cos x) + (1 - \cos y) + \beta(1 - \cos z)} dx dy dz \right]} \quad (8)$$

Сегмент Куна в числе кинетических единиц для данного сополимера равен $A = 4K_1/k_B T = 20$ [21, 31], где K_1 — константа внутрицепных взаимодействий в модели жестких цепей. В жесткоцепном приближении (при $\beta \gg 1$) [32] между параметрами многоцепных моделей из жестких и упруго-деформируемых (гибких) сегментов существует соотношение

$$E_1 l^2 = DK_1, \quad (9)$$

в котором $D = 2, 3$ — количество компонент вектора ориентации сегмента цепи. Формула (9) при $D = 3$ позволяет представить выражение для

сегмента Куна в жесткоцепном приближении в виде

$$A = \frac{4E_1 l^2}{3k_B T} \quad (10)$$

и определить величину $k_B T / E_1 l^2 = 0.067$, соответствующую значению температуры $T = 300$ К. Решая численно трансцендентное уравнение (8) и учитывая, что фазовый переход в упорядоченное состояние происходит при $T_c = 385$ К ($k_B T_c / E_1 l^2 = 0.086$) [16], можно определить значение параметра анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий $\beta = 147.7$.

Количество мономерных звеньев, обладающих дипольным моментом в цепи сополимера ПВДФ–ПТрФЭ, можно оценить, учитывая их концентрацию ($n_0 = 1.8 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$) и полагая, что каждый мономер в первом приближении для данной решеточной модели (рис. 1) занимает объем кубической элементарной ячейки, сторона которой оказывается равной $3.8 \times 10^{-10} \text{ м}$. Учитывая, что толщина пленки в экспериментах [18] составляла 30 мкм, число звеньев (мономеров) в цепи $N \sim 75 \times 10^3$. При заданном числе ν жестких единиц с длиной b в гауссовой субцепи ее среднеквадратичную длину $\langle u_n^2 \rangle$ в изотропном состоянии можно найти по формуле [21]

$$\langle u_n^2 \rangle = \frac{1}{3} l^2 = \frac{1 + \eta_0}{1 - \eta_0} \nu b^2 \quad (11)$$

В выражении (11) параметр η_0 определяет средний косинус угла между соседними элементами изолированной субцепи

$$\eta_0 = \exp(-1/a) \quad (12)$$

и связан с ее персистентной длиной (сегментом Куна A)

$$a = \frac{2K_1}{k_B T} = \frac{A}{2} \quad (13)$$

Для сополимера ПВДФ–ПТрФЭ $A = 20$, значение параметра $\eta_0 = 0.8$. Учитывая, что $\nu = l/b$, для контурной длины цепи L используем соотношение

$$L = N_1 l = N b \quad (14)$$

и получим выражение для числа упругодеформируемых сегментов в цепи

$$N_1 = \frac{N(1 - \eta_0)}{3(1 + \eta_0)} \quad (15)$$

Таким образом, число гибких кинетических элементов можно оценить величиной $N_1 \sim 2.8 \times 10^3$.

На рис. 3а показаны зависимости параметра ориентационного порядка μ_n от положения (номера n) сегмента при различном числе N_1 гибких элементов в цепи для модифицированной модели гауссовых субцепей. Для граничных условий “свободные концы” упорядоченность концевых сегментов цепей значительно меньше, чем сегментов, находящихся в середине слоев. При увеличении толщины слоя N_1 значение параметра порядка μ_n в области “плато” монотонно уменьшается и постепенно стремится к своему предельному значению, равному $\mu_\infty = \sqrt{1 - (T/T_c)} = 0.47$ для случая бесконечно протяженных цепей при $T = 300 \text{ К}$ (см. пунктирную линию 4). На рис. 3б приведены зависимости пространственного распределения параметра ориентационного порядка

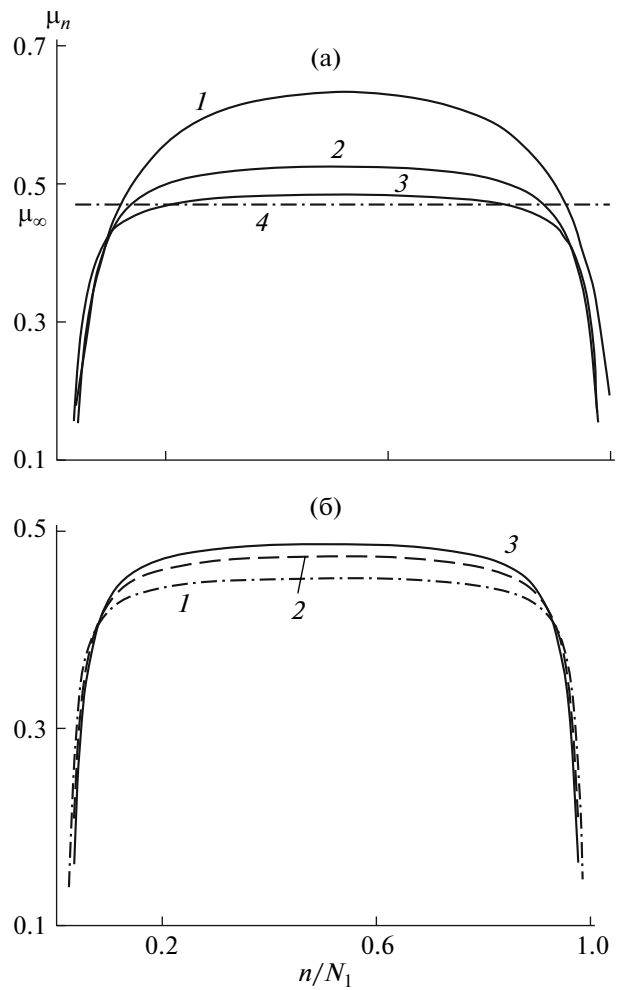


Рис. 3. Зависимости параметра ориентационного порядка μ_n от относительного положения сегмента n/N_1 в цепи конечной длины N_1 для модифицированной модели из гибких сегментов при условии свободной ориентации концов цепей. а: $N_1 = 0.8 \times 10^3$ (1), 1.8×10^3 (2) и 2.8×10^3 (3); $N_1 \rightarrow \infty$ (4) при $\beta = 147.7$ и $T = 300 \text{ К}$; б: $\beta = 50$ (1), 100 (2) и 150 (3) при $N_1 = 2.8 \times 10^3$ и $T_c/T \cong 1.3$.

μ_n при разных значениях параметра анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий β и фиксированном числе $N_1 = 2.8 \times 10^3$ упруго-деформируемых элементов цепи. Видно, что с ростом анизотропии в системе (увеличением жесткости цепей и/или уменьшением константы межцепных взаимодействий) значение параметра порядка μ_n постепенно увеличивается.

Расчитанные зависимости параметра ориентационного порядка μ_n от толщины пленки в трехмерной модели протяженного слоя ($N_2, N_3 \rightarrow \infty$) с конечной длиной цепей ($N_1 = 2.8 \times 10^3$)

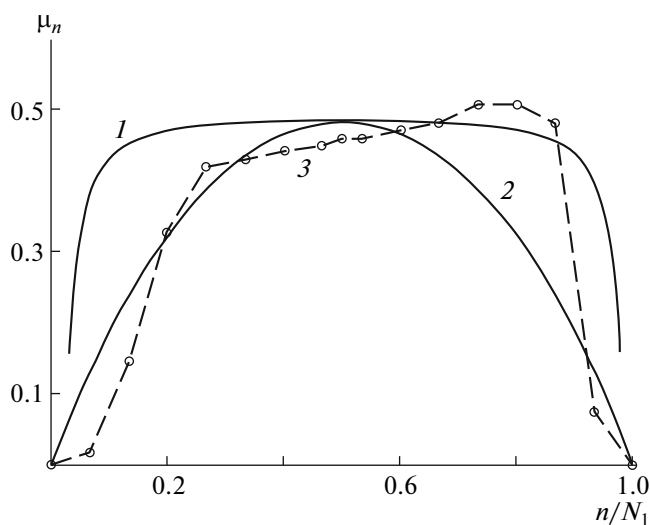


Рис. 4. Зависимость параметра ориентационного порядка μ_n от толщины пленки: 1 – расчет для трехмерной модифицированной модели протяженного слоя с конечной длиной цепей ($N_1 = 2.8 \times 10^3$, $\beta = 147.7$) и граничных условиях “свободные концы”; 2 – расчет, проведенный в рамках феноменологической теории поляризации [33]; 3 – результаты, полученные экспериментально при изучении пространственного распределения поляризации в пленках ПВДФ–ПТрФЭ [18].

при свободных граничных условиях и данные экспериментального изучения пространственного распределения поляризации методом PPS в пленках сополимера толщиной 30 мкм, поляризованных в импульсном режиме с блокирующими электродами [18] представлены на рис. 4. Там же приведены результаты расчетов, произведенных в рамках феноменологической теории поляризации [33]. В этой теории пленка толщиной h рассматривается как сплошная среда, для которой параметр порядка задается формулой

$$\mu = 1 - \frac{\text{ch}(\alpha x)}{\text{ch}(\alpha h/2)} \quad (16)$$

В выражении (16) величина x может принимать значения от $-h/2$ до $h/2$ (соответственно $-15 \text{ мкм} \leq h \leq 15 \text{ мкм}$), параметр α для сополимера ПВДФ–ПТрФЭ необходимо выбрать равным $8.5 \times 10^4 \text{ м}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приближения среднего молекулярного поля Ланжевена–Вейсса в моделях сегнетоэлектриков и ферромагнетиков с взаимодействиями дипольного типа, в которых структурной единицей является жесткий элемент (в данном случае электрический или магнитный диполь), несколько завышают значения параметра ориентационного

порядка μ (кривые 1 и 2 на рис. 2) по сравнению со значениями, полученными для модифицированной модели гауссовых субцепей. Сходные результаты были получены и для многосегментной модели цепи из квазиупругих сегментов с фиксированной в среднем длиной при наличии внешних полей или молекулярного самосогласованного ЖК-поля для систем с квадрупольными взаимодействиями [34] или для многоцепных и среднеполевых моделей из гибких и жестких сегментов с ориентационными взаимодействиями дипольного типа [19]. В этих моделях [19, 34] при одинаковых значениях ориентирующего (внешнего, внутреннего локального или среднего) поля упорядоченность жестких сегментов всегда больше, чем в моделях, построенных из гибких сегментов (гауссовых субцепей). Лишь при большой упорядоченности модели из гибких сегментов с фиксированной в среднем длиной и недеформируемых элементов становятся качественно эквивалентными. Монотонное уменьшение параметра порядка μ_n для протяженного слоя ($N_2, N_3 \rightarrow \infty$) с ростом длины цепей N_1 можно объяснить накоплением флуктуаций ориентаций сегментов. При этом с увеличением числа гибких сегментов N_1 параметр порядка перестает зависеть от местоположения (номера n) сегмента в цепи (рис. 3а). Рост параметра анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий $\beta = E_1/E_2$ в системе приводит к постепенному повышению упорядоченности цепей в слое (рис. 3б).

Результаты расчета параметра ориентационного порядка μ_n для трехмерной модифицированной многоцепной модели протяженного слоя достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными [16], полученными при изучении распределения поляризации для средней части пленки (в области “плато” на рис. 4). Однако, хотя формула (16) в феноменологической теории [33] значительно лучше описывает поведение величины μ_n на концах пленки, она не позволяет исследовать закономерности образования внутри- и межцепного порядка в полимерных сегнетоэлектриках на микроскопическом уровне. Таким образом, предложенные в работах [19, 20] многоцепные модели могут успешно использоваться для объяснения эффектов упорядочения в полимерных сегнетоэлектрических пленках ПВДФ–ПТрФЭ разной толщины.

Авторы выражают благодарность А.В. Солнышкину и А.А. Рычкову за подробные экспериментальные данные, любезно предоставленные ими для выполнения настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Physics of Polymer Surfaces and Interfaces / Ed. by I.C. Sanchez, L.E. Fitzpatrick. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
2. Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films / Ed. by A. Karim, S. Kumar Singapore: Word Scientific, 2000.
3. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
4. *Павлов Г.М., Грищенко А.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882.
5. *Mischler C., Baschnagel J., Dasgupta S., Binder K.* // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 467.
6. *Saulnier F., Raphael E., de Gennes P.-G.* // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. P. 061607.
7. *Furukawa T.* // Phase Transitions. 1989. V. 18. № 9. P. 143.
8. *Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M.* The Applications of Ferroelectric Polymers. New York: Chapman and Hall, 1988.
9. *Sessler G.M.* Electrets. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
10. *Furukawa T., Date M., Fukada E.* // Ferroelectrics. 1980. V. 57. № 1. P. 63.
11. *Yagi T., Tatamoto M., Sako J.* // Polym. J. 1980. V. 12. № 3. P. 209.
12. *Lovinger A.J.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1529.
13. *Kepler R.G., Anderson R.A.* // Ferroelectric Polym. Adv. Phys. 1992. V. 41. № 7. P. 1.
14. *Bellet-Amelric E., Legrand J.F.* // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 3. № 5. P. 225.
15. *Лотонов А.М., Иевлев А.С., Гаврилова Н.Д., Верховская К.А., Юдин С.Г.* // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. № 6. С. 1101.
16. *Солнышкин А.В., Киселев Д.А., Богомолов А.А., Холкин А.Л., Kunstler W., Gerhard R.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 9. С. 18.
17. *Печерская Е.А.* // Измерительная техника. 2007. № 10. С. 54.
18. *Рычков А.А., Рычков Д.А., Трифонов С.А.* Полимерные диэлектрики. СПб.: Книжный Дом, 2005.
19. *Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 891.
20. *Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.
21. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.С.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
22. *Максимов А.В., Максимова О.Г., Федоров Д.С.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1151.
23. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
24. *Нагаев Э.Л.* // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 11. С. 3270.
25. *Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985.
26. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973.
27. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.
28. *Bernholz J., Lu W., Nakhmanson S.M., Hahn P.H., Meunier V., Buongiorno Nardelli M., Schmidt W.G.* // Molec. Phys.. 2007. V. 105. P. 147.
29. *Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм С.* // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 247.
30. *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
31. *Будтов В.П., Консетов В.В.* Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л.: Химия, 1983.
32. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.
33. *Зубко С.П.* // Тез. XVIII Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков. СПб., 2008. С. 90.
34. *Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Карпов Е.А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.