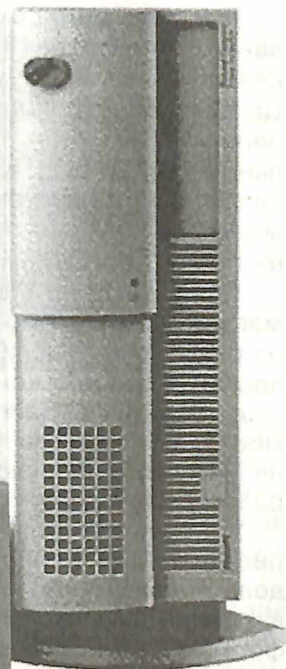
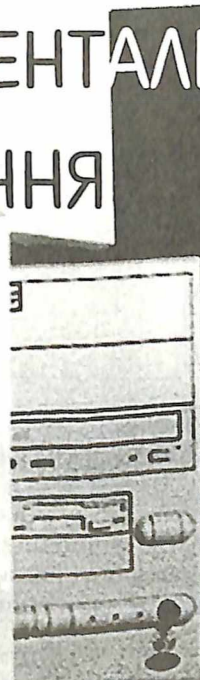
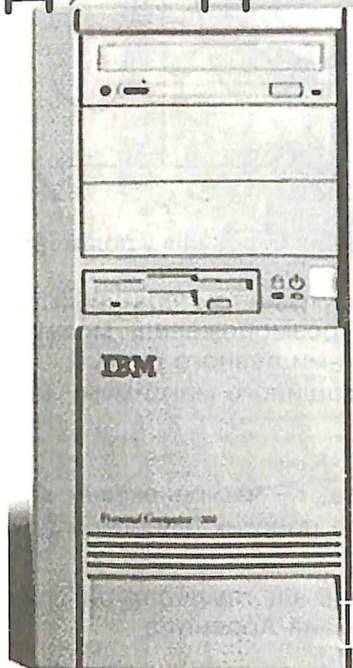


# ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ



## ПОЛІМЕРІВ НАПІВПРОВІДНИКІВ

**М.І. Шут,**

завідувач кафедри  
загальної фізики

ННУ ім. М.П. Драгоманова,

доктор фізико-математичних наук, професор,

член-кореспондент Академії педагогічних наук України

Кінець ХХ століття ознаменовано грандіозними зверненнями в галузі науки і техніки. Це початок і розквіт космічних досліджень, ера електронно-обчислювальної техніки, комп'ютерних технологій тощо. Але це і століття полімерів, композиційних матеріалів на їх основі, напівпровідників. Людство вже давно використовувало полімерні матеріали у своєму повсякденному житті. За останні роки в галузі фізики і хімії полімерів особливо актуальною стала проблема створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з новими функціональними властивостями.

Термін «композиційні матеріали» застосовується до значної кількості різноманітних неорганічних і органічних систем, які мають складну структуру з ізотропними або анізотропними властивостями. При цьому властивості активних компонент у таких системах можуть істотно відрізнятися між собою, що створює передумови для направленої прогнозування властивостей ПКМ. Особливо важливим у цьому напрямі є вивчення механізмів і природи взаємодії на межі поділу фаз полімер-наповнювач.

Наповнювачі завжди відігравали важливу роль у виробництві ПКМ. Вони дозволяли не лише значно зменшити обсяг використання полімерів, але й значно поліпшували властивості виробів із пластмас. До найбільш вживаних дисперсних наповнювачів можна зарахувати, зокрема, мінеральні: скло (порош-

ки, мікросфери і т.п.), діоксид кремнію (пісок, перліт, кварц, біла сажа тощо), волокна різної природи (скляні, вуглецеві, базальтові, графітові і т.п.). Значну групу становлять металеві електропровідні наповнювачі і наповнювачі з магнітними властивостями.

Основним елементом ПКМ є полімерна матриця, яка власне «зв'язує» компоненти в єдину систему. Як полімерну матрицю використовують лінійні полімери (аморфні та кристалічні), «сітчасті» (епоксидні смоли) і поліуретани.

Окремо слід виділити новий клас полімерних композиційних матеріалів – «взаємопроникні полімерні сітки» (ВПС). Особливістю таких систем є те, що вони становлять собою механічно нероздільні суміші тривимірних полімерів, які через термодинамічну несумісність мають «перехідний шар».

Для дослідження структури і властивостей полімерів і композиційних систем на їх основі використовують різні фізичні методи. Одними з них є методи релаксаційної спектроскопії, які включають в себе методи механічної, структурної і діелектричної релаксації.

### Дослідження полімерів методами механічної релаксації

Релаксаційна спектроскопія – один із найбільш інформативних і зручних методів дослідження мо-



лекулярної рухливості в полімерних матеріалах. Метод дає можливість встановити наявність релаксаційних процесів, їх температуру прояву, енергію активації та природу.

При температурах, нижчих за температуру склування, в полімерах ( $T_c$ ) можуть існувати лише локальні молекулярні рухливості в ланцюгах полімерів. Це так звані вторинні процеси релаксації. При температурах, вищих  $T_c$ , можливі навіть молекулярні рухи ланцюгів як цілого. При температурах  $T_c$  проявляються складні сегментальні рухливості ланцюгів макромолекул, відомих як первинна релаксація або  $\alpha$ - процес релаксації полімера.

Для ПКМ поведінка релаксаційних спектрів вимагає більш складного аналізу, оскільки молекулярна рухливість завжди залежить не лише від властивостей складових компонент, а й від процесів взаємодії між ними. Найпростішим шляхом врахування міжмолекулярних зв'язків і взаємодій є представлення матеріалів певною моделлю послідовно або паралельно зв'язаних між собою структурних елементів.

У дослідженнях з використанням методів релаксаційної спектроскопії використовується модель полімера, що складається із окремих слабко взаємодіючих підсистем. Наявність різних рівнів конформацій і конфігурацій у макромолекулах передбачає певну квазінезалежність рухів окремих бічних груп, ланок, груп ланок, сегментів. Ці структурні елементи і становлять різні підсистеми полімера. Кожній підсистемі відповідає своя температура прояву, свій час релаксації, енергія активації.

На практиці вивчення молекулярної рухливості в полімерах здійснюється шляхом дослідження температурних залежностей певних параметрів, наприклад, швидкості поширення ультразвуку, динамічного модуля втрат,  $\text{tg } \delta$  (тангенс кута механічних втрат).

На рис. 1 показана схема релаксаційних переходів у полімері, так званий спектр внутрішнього тертя. Грецькими літерами прийнято позначати релаксаційні переходи.

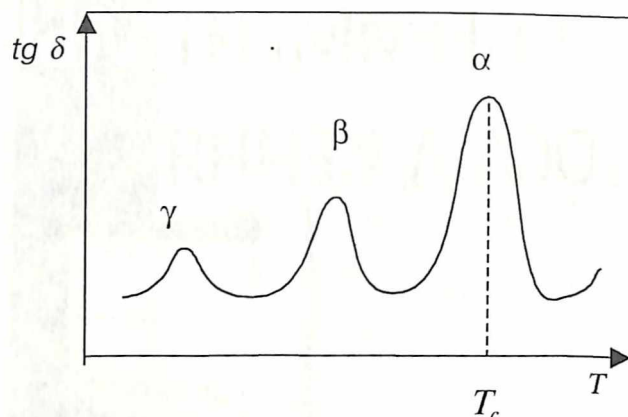


Рис. 1. Схема релаксаційних переходів у полімері

Релаксаційному максимуму на температурній залежності  $\text{tg } \delta$  відповідає «розмороження» молекулярної рухливості підсистеми певного рівня.

Умовою прояву релаксаційного максимуму є:

$$\omega\tau = C_i, \quad (1)$$

де  $\omega$  – циклічна частота,  $\tau$  – час релаксації,  $C_i$  – стала, яка дорівнює 1 для простих підсистем при  $T < T_c$ .

Залежність часу релаксації від температури описується рівнянням Больцмана-Арреніуса

$$\tau_i = B_i e^{u_i/kT_i}. \quad (2)$$

Зіставивши ці два вирази, отримуємо основне рівняння для графічного аналізу релаксаційних спектрів

$$\frac{1}{T_i} = \frac{2,3k}{U_i} \lg \frac{C_i}{2\pi\nu B_i} - \frac{2,3k}{U_i} \lg \nu_i. \quad (3)$$

Використання формули (3) передбачає незалежне визначення величини  $B_i$  із залежності  $\lg \tau = f(1/T)$ .

Із залежності (3) визначається також температура релаксаційного переходу

$$T_i = \frac{U_i}{2,3k} \left[ \lg \frac{C_i}{2\pi\nu B_i} \right]^{-1}. \quad (4)$$

### Дослідження полімерів методами структурної релаксації

Підсистеми полімера і ПКМ складаються із структурних елементів, які характеризуються різним часом молекулярної релаксації. Тому, якщо на полімерну систему подіяти ззовні силовими або тепловими полями, то можна отримати вибіркового відгук підсистеми на зовнішню дію. Проявлятися такий «відгук» може або у вигляді максимумів (як це відбувається під час досліджень методами механічної релаксації), або

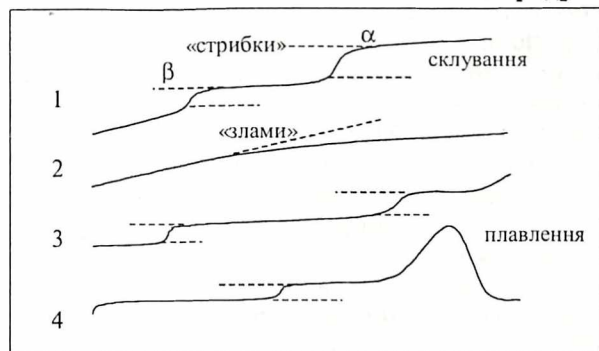


Професор Дущенко В.П. з аспірантом





Кафедра загальної фізики



**Рис. 2.** Схеми температурних залежностей: 1 – теплоємності аморфного полімеру; 2 – теплопровідності; 3 – лінійного розширення; 4 – теплоємності кристалічного полімеру.

у вигляді «зламів», «стрибків» (як це відбувається під час досліджень теплофізичними методами на температурних залежностях теплоємності, лінійного розширення, теплопровідності). Схематично це показано на рис. 2.

Властивості полімерних систем, незалежно від методів дослідження процесів механічної або структурної релаксації, умовно можна розділити на три групи:

- перша характеризується відгуком на зовнішню дію у вигляді появи максимумів;
- друга, найбільш показова, характеризується появою зламів в областях розмороження молекулярної рухливості;
- третя характеризується появою «стрибків» на температурних залежностях теплоємності.

Для більш чіткого знаходження максимумів температури проявів релаксаційних переходів проводиться диференціювання графічної залежності.

Встановлено зв'язок між швидкістю нагрівання  $w$  і еквівалентною цій швидкості частотою механічних коливань:

$$v_{\text{кв}} = \frac{C_i}{2\pi C_0} w, \text{ де } C_0 = KT_i^2 / U_i.$$

Порівняння температур релаксаційних переходів для одних і тих же підсистем, розрахованих за формулою (4), із тими, що спостерігалися експериментально, показали хороший збіг у межах похибок. Це зайвий раз підтверджує існування взаємозв'язку в процесах механічної і структурної релаксації.

Аналіз експериментальних результатів дозволив запропонувати методикку розрахунку основних релаксаційних параметрів лише за вимірами температурної залежності теплоємності.

Для отримання функціональної залежності використана дворівнева модель, суть якої в тому, що молекула в полімері може перебувати у двох станах: нормальному і збудженому. Для переходу через потенціальний бар'єр з енергією  $U_i$  молекули мають отримати додаткові ступені вільності і додаткову енергію ззовні.

У результаті логічних міркувань і математичних викладок виведено формулу для обчислення температури прояву релаксаційного переходу

$$T_i = \frac{U_i}{2,3K \lg \Delta T_i / 2WB_i}.$$

Порівняння залежностей для  $T_i$  показує, що параметр  $C_0$  дорівнює напівширині температурного інтервалу релаксаційного переходу. Із врахуванням основного рівняння Бартенева для склування полімерів  $W\tau_i = C_0$  (де  $C_0$  – стала, яка згідно з дворівневою моделлю склування Волькенштейна-Птіцина дорівнює  $C_0 = RT_\alpha^2 / U_\alpha$ ) отримали співвідношення

$$U_\alpha = \frac{2RT_\alpha^2}{\Delta T_\alpha},$$

де  $T_\alpha$  і  $\Delta T_\alpha$  – температура прояву  $\alpha$ -процесу склування і його півширина. Це співвідношення дозволяє визначити енергію активації структурного релаксаційного переходу і сталу  $C_0$ , використовуючи лише експериментальні результати температурної залежності теплоємності.



### Дослідження напівпровідників оптичними методами

Як відомо, ефективними лініями зв'язку на сьогодні є оптичні лінії, які проведені не тільки між містами, а і між континентами. Основним елементом цих ліній є оптичний хвилевід. Дослідження в цій галузі проводилися у видимому і ближньому інфрачервоному (ІЧ) діапазонах, а середній і дальній ІЧ-діапазони вивчені значно менше. Поява джерела когерентного випромінювання на  $10,6 \text{ мкм}$  ( $\text{CO}_2$  – лазер) стимулювала дослідження взаємодії ІЧ-випромінювання середнього діапазону з поверхнею і тонкими шарами напівпровідників. Наукові розробки в галузі інтегральної оптоелектроніки стимулювали подальші дослідження поширення світлових хвиль на поверхні твердих тіл (так званих поверхневих поляритонів).

Оптичні властивості середовища визначаються властивостями його елементарних збуджень, зокрема, екситонів, фононів, плазмонів, магنونів і інших квазічастинок. Мікроскопічна теорія довгохвильових оптичних коливань в іонних кристалах була розвинена вперше Хуан Кунем. Взаємодія квантів світла – фотонів і фононів – поперечних оптичних коливань середовища особливо істотна, коли їх енергії і хвильові вектори майже рівні. Ці нові елементарні збудження були названі поляритонами. Поняття поляритона застосовують у квантовій теорії як квант змішаних електромагнітно-механічних коливань.

Згодом виявилось, що взаємодія випромінювання з полярними кристалами в планарних структурах визначається наявністю в середньому і дальньому ІЧ-діапазонах полярних коливань ґратки і плазмових коливань носіїв зарядів, що проявилось у виявленні і вивченні поверхневих фононних і плазмових поляритонів і зародженні нового напрямку – оптики поверхні полярних напівпровідників. Вивчення планарних оптичних хвилеводів і поверхневих поляритонів стимулювало відкриття нового виду квазічастинок: хвилевідних поляритонів. Дослідження

поглинання, заломлення, підсилення і детектування поверхневих і хвилевідних поляритонів є актуальним напрямком оптики поверхні полярних напівпровідників.

У полярних напівпровідниках і металах збудження поверхневих електромагнітних коливань супроводжується механічними коливаннями іонів ґратки і носіїв зарядів. Поверхневі квазічастинки, які відповідають коливанням, що мають змішаний електромагнітно-механічний характер, називають поверхневими поляритонами (ПП).

Можливості спектроскопії ПП розширені можливостями властивостей хвилевідних поляритонів. Під час нанесення на поверхню твердого тіла діелектричного шару з показником заломлення більшим, ніж показник заломлення навколишнього середовища, у структурі може бути реалізований хвилевідний поляритон (ХП), що поширюється вздовж межі поділу, поле якого в напрямку, перпендикулярному межі, поза шаром загасає, а в шарі утворює стоячу хвилю з числом вузлів, яке дорівнює номеру хвилевідної моди. ХП можуть бути збуджені у твердих тілах із просторовою неоднорідністю діелектричної проникності. Вони відрізняються від ПП структурою полів, які осцилюють, особливостями дисперсійних залежностей і коефіцієнтів затухання. Так, у системі діелектрик–напівпровідник із просторовою неоднорідністю діелектричної проникності спостерігається структура поля, що осцилює у шарі і підкладці. Коефіцієнти затухання хвилевідних поляритонів системи діелектрик–напівпровідник менші або більші за коефіцієнт затухання поверхневого поляритона залежно від параметрів шару і підкладки. У сильно легуваному полярному напівпровіднику із шаром збіднення для основних носіїв зарядів у приповерхневій області плазмон-фононна взаємодія породжує дві системи хвилевідних поляритонів, реалізованих у різних частотних інтервалах. Особливість прояву фононних об'ємних, поверхневих і хвилевідних поляритонів полягає в тому, що вони проявляються в районі смуги так званих залишкових променів, які містяться в околі частот активних оптичних фононів полярних матеріалів.

У тришаровій діелектричній або напівпровідниковій системі з просторовою неоднорідністю діелектричної проникності в одному із шарів можна реалізувати умови для спостереження граничних хвиль, максимум амплітуди поля в якому розташований на межі поділу середовищ. У системі діелектрик–напівпровідник із негативною діелектричною проникністю підкладки можна збудити хвилевідні поляритони змішаного типу з максимумом амплітуди поля в діелектричному шарі. Ці явища яскраво проявляються в кристалах і напівпровідникових структурах на їх основі (як, наприклад, сапфір, карбід кремнію, оксид цинку, кварц) і є перспективними фізичними методами дослідження властивостей речовини.

