

- [1] Armstrong J.A., Nathan M.I., Smith A.W. // Appl. Phys. Lett. 1963. V. 3. N 4. P. 68-69.
- [2] Smith A.W., Nathan M.I., Armstrong J.A., Michel A.E., Weiser K. // J. of Appl. Phys. 1964. V. 35. N 3. P. 1. P. 733-734.
- [3] Ogasawara N., Ito R., Rokukawa H., Katsurashima W. // Japan J. of Appl. Phys. 1987. V. 26. N 8. P. 1386-1387.
- [4] Furuse T., Sakuma I. // Opt. Commun. 1980. V. 35. N 3. P. 413-416.
- [5] Chen Y.C., Lin J.M. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 7. P. 662-664.
- [6] Алферов Ж.И., Кижаяев К.Ю., Куксенков Д.В., Кучинский В.И., Никишин С.А., Портной Е.Л., Смирницкий В.Б. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 9. С. 513-517.
- [7] Franken P.A., Ward J.F. // Rev. of Mod. Phys. 1963. V. 35. N 1. P. 23-39.
- [8] Malmstrom L.D., Schlickman J.J., Kingston R.H. // J. of Appl. Phys. 1964. V. 35. N 1. P. 248-249.
- [9] Burkhand H., Dinges H.W., Kuphal E. // J. of Appl. Phys. 1982. V. 53. N 1. P. 655-662.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград

Поступило в Редакцию
22 марта 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 9

12 мая 1989 г.

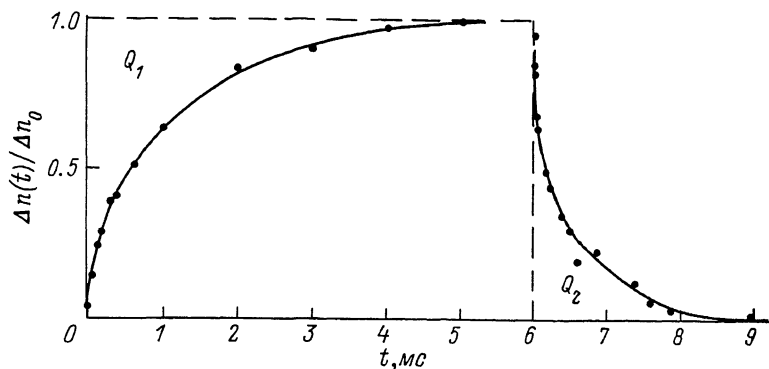
07

ЭФФЕКТ КЕРРА В РАСТВОРАХ ПОЛИ-БИС-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА

Е.И. Р ю м ц е в, И.Н. Ш т е н н и к о в а,
Д.Р. Т у р, В.Г. К у л и ч и х и н

Впервые в растворах гибкоцепного поли-бис-трифторэтоксифосфазена обнаружены электрооптические свойства, характерные для жесткоцепных полимеров. Показаны возможности использования эффекта Керра для исследований равновесных и динамических свойств молекул полиорганосфазенов в растворах.

Полифосфазены - сравнительно новый класс полимеров с неорганическим строением основной цепи. На основании имеющихся экспериментальных результатов [1, 2] и теоретических расчетов [3] полиорганосфазены относят к гибкоцепным полимерам.



Зависимость относительного двойного лучепреломления $\Delta n(t)/\Delta n_0$ ПФФ от времени t при концентрации полимера в растворе $C = 0.118 \cdot 10^{-2}$ г/см³ и напряжении электрического поля 224 В.

В настоящей работе при проведении первых исследований электрооптических свойств одного из полиалкоксифосфазенов – поли-бис-

трифторэтоксифосфазена - $\left[\begin{array}{c} Q \cdot CH_2CF_3 \\ P_i = N - \\ OCH_2CF_3 \end{array} \right]_n$ (ПФФ) с использованием

электрического двойного лучепреломления (эффект Керра) в растворах указанного полимера были обнаружены явления, не типичные для гибкоцепных полимеров.

В растворах гибкоцепных полимеров электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) как по величине, так и по знаку практически не отличается от ЭДЛ в растворе соответствующего мономера равной весовой концентрации. Это отражает тот факт, что кинетической единицей молекулярной цепи, независимо ориентирующейся в электрическом поле, является фактически мономерное звено (мелкомасштабный, деформационный механизм ориентации [4]) и размеры такой единицы значительно меньше сегмента Куна, который у большинства гибкоцепных полимеров включает $S = 5-10$ мономерных звеньев. Сказанное выше подтверждается также данными (см., например, [5]), полученными при изучении неравновесного эффекта Керра с использованием прямоугольно-импульсных или синусоидальных электрических полей. Соответствующие времена релаксации ЭДЛ лежат в области $\tau < 10^{-8}$ с, типичной для низкомолекулярных жидкостей.

В настоящей работе в качестве объекта исследования использовался нефракционированный образец ПФФ с молекулярным весом $M = 13.7 \cdot 10^6$. Характеристическая вязкость $[\eta]$ в этилацетате равна $6 \cdot 10^2$ см³/г. Растворителем в электрооптических исследованиях также использовался этилацетат. Синтез исследованного полимера описан в работе [6], содержание незамещенного хлора в нем < 0.01 мес.%. Эффект Керра изучался с использованием прямоугольно-импульсных электрических полей. Длительность импульсов

составляла $(4-9) \cdot 10^{-3}$ с, время нарастания и спада электрического напряжения было не более 10^{-7} с. Амплитуда напряжения достигала 500 вольт, что обеспечивало напряженность электрического поля в ячейке E до $1.6 \cdot 10^4$ в/см. Методика измерений описана ранее [7].

В растворах всех исследованных концентраций полимера $c = (0.3-0.03) \cdot 10^{-2}$ г/см³ было обнаружено большое, положительное по знаку двойное лучепреломление Δn , пропорциональное E^2 . Экспериментально найденная постоянная Керра $K = \frac{\Delta n}{cE^2}$ экстраполированная на область нулевой концентрации, оказалась равной $K = 7 \cdot 10^{-8}$ см⁵г⁻¹ (300 В)⁻². По экспериментальному значению характеристического двойного лучепреломления в потоке (эффект Максвелла) $[n] / [\eta] = 15 \cdot 10^{-10}$ с использованием формулы Куна для гауссовой цепи была определена оптическая анизотропия сегмента макромолекулы $\alpha_1 - \alpha_2 = 200 \cdot 10^{-25}$ см³. Полученное значение $\alpha_1 - \alpha_2$ соответствует величинам сегментной анизотропии гибкоцепных полимерных молекул. Напротив, приведенное выше значение постоянной Керра K на три-четыре порядка превосходит постоянные Керра, характерные для гибкоцепных макромолекул, и близко к значениям, найденным для широкого круга полярных жесткоцепных полимеров [8].

Второй важный экспериментальный результат был получен при изучении кривых нарастания и спада ЭДЛ в прямоугольно-импульсном поле постоянного напряжения (см. рисунок). Было установлено, что свободная релаксация эффекта после выключения поля не соответствует экспоненциальной кривой, что свидетельствует о заметной полидисперсности по временам релаксации τ ЭДЛ. Оценка ширины распределения времен релаксации, экстраполированных к нулевой концентрации, путем построения логарифмической зависимости Δn от времени t дала интервал изменения $\tau = (2-9) \cdot 10^{-4}$ с. Полученные значения τ на несколько порядков превышают величины времен релаксации, которые можно было бы ожидать в растворе гибкоцепного полимера.

Приведенные выше значения τ могут быть сопоставлены с молекулярным весом M и характеристической вязкостью $[\eta]$ исследованного полимера с использованием соотношения: $F = M[\eta]\eta_0 / 6RT\tau$ (1), где η_0 - вязкость растворителя. Вычисленные, согласно (1), значения модельного коэффициента $F = 0.3-1.0$ лежат в пределах, предсказываемых теориями, описывающими крупномасштабное вращение молекулярной цепи под действием внешних сил. Следует отметить, что к аналогичным результатам приводит изучение диэлектрической релаксации в растворах полиорганосфазенов [2].

Полученные экспериментальные данные позволяют сравнить кинетику установления и спада эффекта Керра. Это можно сделать, сопоставляя площади над кривой установления эффекта Q_1 и под кривой свободной релаксации Q_2 ЭДЛ (см. рисунок). Известно [9], что отношение указанных площадей равно 4 в том случае, если эффект обусловлен ориентацией в электрическом поле жестких полярных частиц. Вычисленное для исследованного полимера отношение Q_1/Q_2 не превышает значения 2.5, что может свидетельствовать о том,

что в рассматриваемом случае в кинетике ЭДЛ проявляется вклад в ориентацию макромолекул деформационного механизма. Безусловно, детальное изучение механизмов ориентации молекул полиорганосфазенов в электрических полях является задачей дальнейших исследований.

Достаточно большой молекулярный вес исследованного образца позволяет считать конформацию молекул ПФФ гауссовым клубком. Поскольку в статистически свернутой цепной молекуле постоянная Керра K определяется продольной относительно цепи составляющей дипольного момента полимерного звена μ_{0H} [10]

$$K = 2B(\alpha_1 - \alpha_2) \mu_{0H}^2 \cdot S / M_0, \quad (2)$$

то соотношение (2) может быть использовано для нахождения μ_{0H} по экспериментально измеренным K , $\alpha_1 - \alpha_2$ с привлечением молекулярного веса мономерного звена $M_0 = 243$ и $S = 10$, найденного по экспериментальным данным [1, 2] с использованием теории Фиксмана-Штокмайера [11]. В формуле (2) множитель $B =$

$$= \frac{\pi N_A (n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2}{1215 n (kT)^2} = 0.67 \cdot 10^{51} \quad \text{при } C \rightarrow 0 \text{ определяется по}$$

коэффициентом преломления $n = 1.37$ и диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 6.0$ растворителя. Вычисленное, согласно (2), значение $\mu_{0H} = 9.0D$ соответствует результатам диэлектрических измерений дипольного момента [2] в растворах этого класса полимеров.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты могут быть интерпретированы только в предположении, что под действием электрического поля ориентация гибкоцепного ПФФ определяется крупномасштабным движением макромолекулы, для которой характерна высокая полярность цепи. Это открывает возможности количественного изучения структуры и конформации молекул полиорганосфазенов в растворах с использованием ЭДЛ.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] H a g n a u e r G.L., L a L a b e r t e B.R. // Journ. Pol. Sci. Pol. Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 367.
- [2] U z a k i S., A d a c h i K., K o t a k a T. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 153.
- [3] A l l e n R.W., M e i s t e r J.J. // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 950.
- [4] Цветков В.Н. // ВС. 1974. Т. А16. С. 944.
- [5] Цветков В.Н., Штенникова И.Н., Рюмцев Е.И., Пирогова Г.Ф. // ВС. 1967. Т. А9. С. 1575.
- [6] Виноградова С.В., Тур Д.Р., Миносьянц И.И., Лепендина О.Л., Ларина Н.И., Коршак В.В. // Acta Polymerica. 1982. V. 33. P. 598.
- [7] Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // ВС. 1983. Т. А25. С. 1327.
- [8] Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Погодина Н.В. // ВС. 1977. Т. А19. С. 2141.

- [9] B e e v e r s M.S., G r o s s l e y J., G a r r i n g t o n D.C., W i l l i a m s J. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1976. V. 72. P. 1482.
- [10] Ц в е т к о в В.Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. С. 328.
- [11] S t o c k m a y e r В.Н., F i x m a n M. // Journ. Pol. Sci. P.C. 1968. N 1. P. 137.

Институт физики
Ленинградского государственного
университета

Поступило в Редакцию
27 марта 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 9

12 мая 1989 г.

05.4

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ СОСТАВА $Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

А.О. О л е с к, Б.А. Т а л л е р ч и к,
Ю.В. Б о б к о в

Огромный интерес вызывает оксидная сверхпроводящая керамика с высокой критической температурой [1-6]. Сверхпроводимость наблюдается при температурах ниже 25-96 К в ряде составов с общей формулой $(A_1-xB_x)_2CuO_{4-\delta}$, где $A=Y, La$; $B=Ca, Sr, Ba$, и в составах $AB_2Cu_3O_{7-\delta}$, где $A=Sc, Y, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$. Первые успехи в области получения оксидных сверхпроводников с высокой T_c были достигнуты на объемных образцах, полученных по обычной керамической технологии [1-4]. Однако в большинстве случаев технического использования явления высокотемпературной сверхпроводимости в электронике желательно иметь дело со сверхпроводниковыми пленками. Сюда относятся такие изделия электронной техники, как туннельные сверхпроводниковые транзисторы, сверхпроводниковые системы памяти, сверхпроводниковые интегральные микросхемы, интегральные приемники теплового излучения (в том числе и многоэлементные), сквиды и т.д. Одним из возможных путей получения пленок является приготовление поликристаллических слоев по толстопленочной технологии. В данной работе сообщается о получении сверхпроводящих оксидных пленок состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Смесь соединений иттрия, бария и меди, взятых в пропорциях, соответствующих необходимому катионному соотношению, тщательно гомогенизировалась, после чего проводился твердофазный синтез на воздухе. После помола из приготовленной шихты готовилась паста на органическом связующем. Методом шелкографии паста наносилась на алюмооксидные подложки. Толщина слоев варьировалась в широких пределах, что позволяло получать окончательную толщину сверхпроводника от 10 до 120 мкм. После сушки слои подвергались обжигу