

УДК 541.64:537.226

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ

© 2001 г. Н. И. Кузнецова\*, К. А. Верховская\*, Н. Д. Гаврилова\*\*, А. М. Лотонов\*\*

\*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук  
117333 Москва, Ленинский пр., 59

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 23.11.2000 г.  
Принята в печать 29.03.2001 г.

Исследованы диэлектрические свойства и фазовые переходы в объемных пленках сегнетоэлектрических сополимеров винилиденфторида с трифтотрэтиленом разного состава (75 : 25, 60 : 40, 55 : 45). Образцы готовили из раствора методом центрифугирования. В пленках состава 55 : 45 обнаружен фазовый переход второго рода. Фазовые переходы первого рода наблюдаются для образцов состава 75 : 25 и 60 : 40. Сверхтонкие пленки состава 55 : 45 толщиной 50 Å (~10 монослоев) были получены методом Ленгмюра-Блодже. В отличие от объемных пленок в пленках Ленгмюра-Блодже обнаружен фазовый переход первого рода с температурным гистерезисом и со сдвигом точки фазового перехода к более высоким температурам. Это, по-видимому, связано с высокой кристалличностью пленок Ленгмюра-Блодже.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение сегнетоэлектричества полимеров представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес ввиду их широкого применения в качестве конкурентоспособного материала наряду с традиционными неорганическими сегнетоэлектриками. Сначала сегнетоэлектричество было обнаружено в ПВДФ и позже в его сополимерах с трифтотрэтиленом (ТФЭ) и тетрафтотрэтиленом [1]. В последнее время широко изучают сверхтонкие пленки из сополимера ВДФ-ТФЭ состава 70 : 30, приготовленные методом Ленгмюра-Блодже (ЛБ) [2, 3]. При этом обсуждается вопрос о двумерном сегнетоэлектричестве [4]. В настоящей работе исследовали диэлектрические свойства пленок сополимеров ВДФ-ТФЭ разного состава. Особый интерес представляло сравнение сегнетоэлектрических свойств и фазовых переходов в сверхтонких кристаллических пленках, приготовленных методом ЛБ, и в объемных полукристаллических пленках, полученных обычным методом центрифугирования.

E-mail: k\_nelli@mail.ru (Кузнецова Нелли Ивановна).

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили объемные пленки толщиной ~30 мкм сополимера ВДФ-ТФЭ с разным содержанием ВДФ (75 : 25, 60 : 40, 55 : 45), приготовленные путем полива раствора сополимера на стеклянную подложку. Сверхтонкие пленки сополимера ВДФ : ТФЭ состава 55 : 45 получали из раствора сополимера в ацетоне концентрации 0.06% горизонтальным методом Ленгмюра-Шеффера путем последовательного переноса мономолекулярных слоев с поверхности воды на поверхность твердой подложки. Использовали стеклянную подложку с предварительно напыленным электродом алюминия. Мономолекулярные слои переносили с поверхности воды при комнатной температуре и поверхностном давлении 3 мН/м. При комнатной температуре это давление отвечает плотно упакованному монослою толщиной в 5 Å, когда вероятность локального коллапса (образования в отдельных местах на поверхности воды бимолекулярного слоя толщиной в 10 Å) мала [5]. Сверху на полимерную пленку напыляли второй алюминиевый электрод. Толщина полимерной пленки, вычисленная исходя из числа переносов и

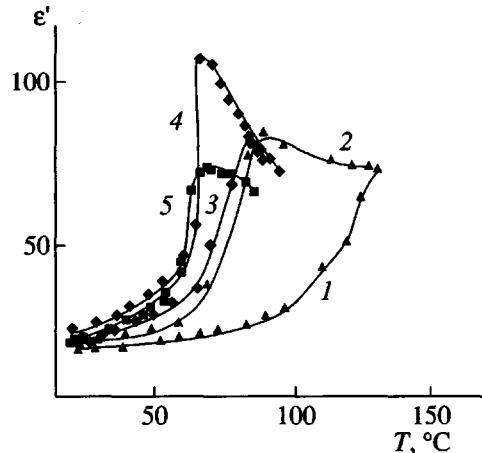


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (на частоте 1 кГц) при нагревании (1, 3, 5) и при последующем охлаждении (2, 4, 5) для объемных пленок сополимеров ВДФ-ТФЭ состава 75 : 25 (1, 2), 60 : 40 (3, 4) и 55 : 45 (5).

толщины мономолекулярного слоя, составляла 50 Å для 10 мономолекулярных слоев.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения диэлектрических свойств проводили по стандартной методике. Образец помещали в термостат и при помощи моста переменного тока Р551 снимали температурные и частотные зависимости электрической емкости и тангенса угла диэлектрических потерь. На образец подавали напряжение 3В. В работе использовали статический метод изменения температуры. Температуру стабилизировали с точностью ~0.005°C. Выдер-

живать образец при стабильной температуре удавалось в течение 30 мин. Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости выполняли в частотном диапазоне 20 Гц–200 кГц и температурном интервале 20–120°C.

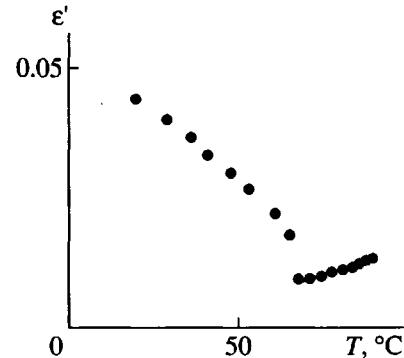


Рис. 2. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости при охлаждении (на частоте 1 кГц) для объемной пленки сополимера состава 60 : 40.

живать образец при стабильной температуре удавалось в течение 30 мин. Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости выполняли в частотном диапазоне 20 Гц–200 кГц и температурном интервале 20–120°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Объемные пленки

Для всех исследованных объемных пленок сополимеров обнаружен фазовый переход (рис. 1). При этом для пленок состава 60 : 40 и 75 : 25 характерен явно выраженный температурный гистерезис, который указывает на фазовый переход первого рода. Отсутствие гистерезиса наблюдается у сополимера состава 55 : 45, и такое поведение характерно для фазового перехода второго рода. С ростом доли ВДФ в сополимере точка Кюри смещается к более высоким температурам (рис. 1, таблица). Константы Кюри–Вейсса были оценены из температурных зависимостей обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon'$  (рис. 2), и их значения приведены в таблице для пленок сополимера ВДФ–ТФЭ разного состава.

В случае проводящих материалов частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (1)$$

содержит вклад, связанный с проводимостью, которая также является комплексной величиной

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (2)$$

В свою очередь из соотношений Крамерса–Кронига следует, что действительные и мнимые ча-

Состав сополимера	$T_c$	$\Delta T$	$C \times 10^3$	$\epsilon_{\max}^*$
75 : 25	128	39	20	74/84
60 : 40	85	17	4.8	83/107
55 : 45	69.5	0	7.8	73/73
ЛБ	75	10	1.6	107/112

\* В числителе – при нагревании, в знаменателе – при охлаждении.

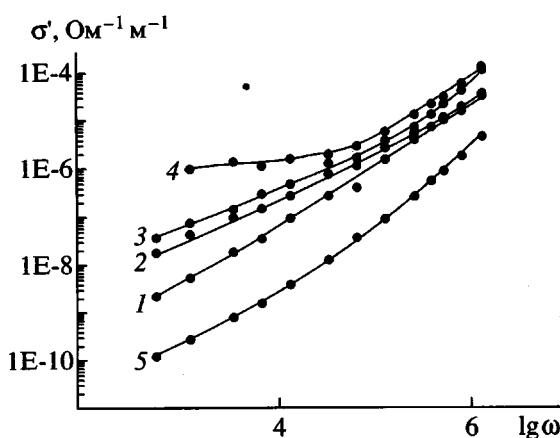


Рис. 3. Частотные зависимости проводимости для объемных пленок сополимеров ВДФ-ТФЭ составов 75 : 25, 60 : 40, 55 : 45 при 20°C (1), 55 : 45 при 70°C (2), 60 : 40 при 85°C (3), 75 : 25 при 128°C (4) и ЛБ-пленки состава 55 : 45 при 20°C (5).

сти комплексной проводимости связаны с диэлектрической проницаемостью зависимостями [6]

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)}{\epsilon_0 \omega} = \epsilon_d + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega} \quad (3)$$

$$\epsilon'(\omega) = \frac{\sigma''(\omega)}{\epsilon_0 \omega} + \epsilon(\infty) \quad (4)$$

Правая часть в формуле (3) представлена в виде двух вкладов, относящихся соответственно к дипольной релаксации и проводимости  $\sigma_0$  на нулевой частоте (постоянном токе). Такое разделение позволяет понять экспериментальные зависимости  $\sigma'(\lg \omega)$ , представленные на рис. 3, для различных температур. Видно, что действительная часть проводимости сильно растет по мере увеличения частоты поля. Это соответствует прыжковому механизму проводимости. В полимерных системах, где превалирует прыжковый механизм, проводимость возрастает, так как по мере увеличения частоты поля возникает вклад носителей заряда, движущихся во все более ограниченных областях (например, в кластерах, характеризующихся близкими по энергии транспортными центрами [7]). На рис. 3 можно заметить некоторое отклонение от обычного хода кривых для всех пленок при температуре фазового перехода. А для сополимера состава 75 : 25 нужно отметить, что в области низких частот (до 5 кГц) превалирует вклад от проводимости на постоянном токе, где вклад дипольной релаксации мал (для  $T_c = 128^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_0 \approx 1.4 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ). На

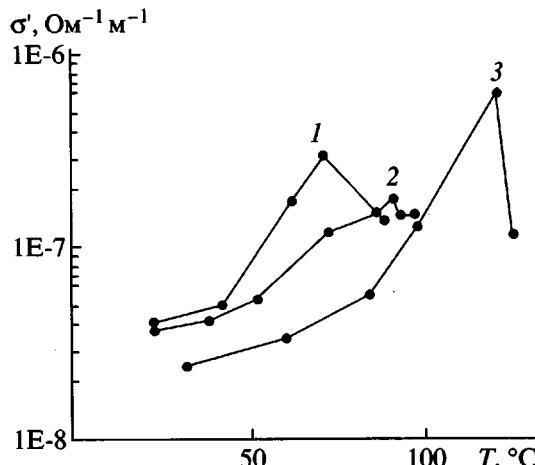


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости (на частоте 1 кГц) сополимеров состава 55 : 45 (1), 60 : 40 (2) и 75 : 25 (3).

рис. 4 представлены температурные зависимости проводимости (для 1 кГц). Из графиков видно, что с увеличением температуры проводимость растет. Это можно объяснить тем, что при повышении температуры облегчается переход между кластерами.

Чтобы обсудить диэлектрическую дисперсию, были построены зависимости  $\epsilon'$  от круговой частоты приложенного электрического поля в логарифмическом масштабе при нескольких температурах для всех образцов. Из рис. 5 можно видеть, что полученные зависимости могут быть аппроксимированы отрезками прямых линий.

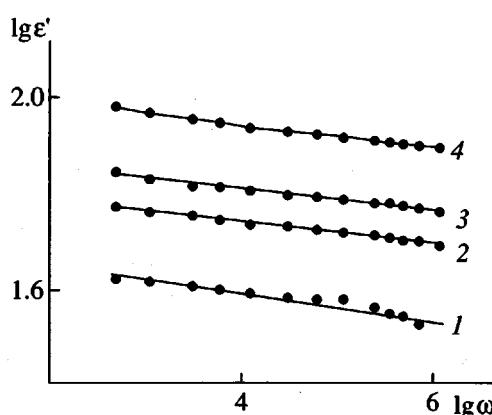


Рис. 5. Зависимости диэлектрической проницаемости от круговой частоты приложенного электрического поля в логарифмическом масштабе для объемной пленки сополимера состава 60 : 40 при 50 (1), 70 (2), 80 (3) и 100°C (4).

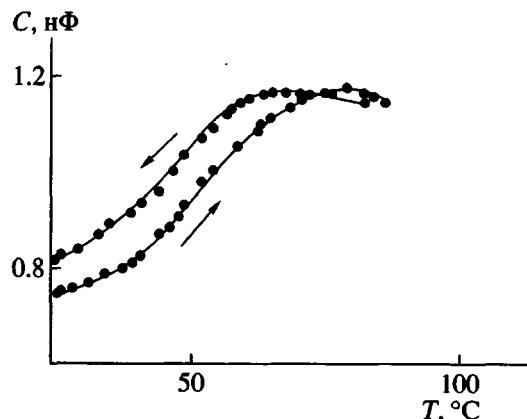


Рис. 6. Температурные зависимости электрической емкости при нагревании (стрелка вверх) и последующем охлаждении (стрелка вниз) для пленки ЛБ (на частоте 1 кГц).

Это отражает выполнение дробно-степенного закона диэлектрического отклика в пределах малых и больших частот [8]

$$\epsilon' \sim \omega^{-n} \quad (5)$$

Аналогичное поведение наблюдали также для остальных пленок. По этим кривым был оценен параметр  $n$ . Величина параметра  $n$  (до 0.5), согласно дробно-степенному закону [9], означает, что ответственным за процесс является диффузия ионов.

Из-за структурной гетерогенности сополимеров ВДФ–ТФЭ, а также в связи с тем, что кристаллиты разных размеров претерпевают фазовый переход при различных температурах, область диэлектрической аномалии занимает достаточно широкий температурный интервал (фазовый переход размыт) [10].

#### Тонкие пленки (пленки Ленгмюра-Блодже)

Для пленки ЛБ состава 55 : 45 фазовый переход смешен по сравнению с объемными пленками в область более высоких температур, что можно было ожидать вследствие более высокой кристалличности пленок ЛБ (рис. 6, таблица). Наблюдается температурный гистерезис, что отражает существование фазового перехода первого рода. Диэлектрическая проницаемость при 23°C равна 1.1; это существенно ниже, чем значение, измеренное для объемной пленки. Более того, полученная величина ниже мгновенного значения  $\epsilon'(\infty)$  которое равно трем [11]. Высокое значение  $\epsilon'$  для объемных пленок может быть обусловлено вкладом аморфных областей с развитой кооперативной подвижностью, в которых диэлектрическая про-

нициаемость заметно выше, чем в кристалле [12]. Как показано в работе [13], в случае сверхтонких полимерных пленок нельзя пренебрегать влиянием оксидной пленки алюминия, играющей роль паразитной емкости. Измеряемые значения емкости  $C$  следует относить к двум последовательно соединенным электрическим емкостям  $C_1$  и  $C_2$ , соответствующим сегнетоэлектрической пленке ЛБ и другой паразитной емкости. В статье [13] предложен метод учета емкости  $C_2$ , который позволяет восстановить зависимость  $\epsilon'(T)$ . В данной работе этот метод был применен к результатам измерения диэлектрической проницаемости ЛБ-пленки сополимера ВДФ–ТФЭ состава 55 : 45. Тогда при комнатной температуре  $\epsilon' = 3.6$ , а при нагревании  $\epsilon'$  достигает в точке фазового перехода значения ~108, что превышает значения  $\epsilon' \sim 74$  объемного образца.

Проводимость пленки ЛБ, как и для обычных пленок того же состава, сильно растет с частотой (рис. 3), что свидетельствует об одинаковом механизме проводимости – прыжковом.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мультислой, полученные методом ЛБ из монослоев сегнетоэлектрического сополимера ВДФ–ТФЭ состава 55 : 45, обнаруживают сегнетоэлектрические свойства. Для некоторых образцов наблюдали температурный гистерезис диэлектрической проницаемости, который типичен для сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода. Более совершенная кристаллическая структура пленок ЛБ приводит к более высокой температуре фазового перехода этих пленок по сравнению с объемными пленками. Получение сверхтонких сегнетоэлектрических пленок из сополимера ВДФ–ТФЭ разного состава методом, подобным ленгмюровскому, расширяет возможность молекулярного конструирования сегнетоэлектрических сред и создания двумерных сегнетоэлектрических кристаллов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa T. // Phase Transition. 1989. V. 18. P. 143.
2. Palto C., Blinov L., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S. // Europhys. Lett. 1996. V. 34. № 6. P. 465.
3. Bune A., Fridkin V., Ducharme S., Blinov L., Palto S., Sorokin A., Yudin S., Zlatkin A. // Nature. 1998. V. 391. № 6670. P. 874.
4. Блинов Л., Фридкин В., Палто С., Буне А., Даубен П., Дюшарм С. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 247.

5. *Palto S., Blinov L., Bune A., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S.* // *Ferroelectric Lett.* 1995. V. 19. № 2. P. 65.
6. *Capaccioli S., Lucchesi M., Rolla P. A., Ruggeri G.* // *J.Phys.: Condens. Matter.* 1998. V. 10. P. 5595.
7. *Novikov S. V., Vannikov A. V.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 40. P. 14573.
8. *Jonscher A.K.* Universal Relaxation Law. London: Chelsea Dielectric Press, 1996.
9. *Deng Z. D., Mauritz K.A.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 9. P. 2369.
10. *Odajima A.* // *Ferroelectrics.* 1984. V. 57. № 1–4. P. 159.
11. *Furukawa T., Johnson G.* // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. № 2. P. 940.
12. *Кочервинский В. В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
13. *Палто С. П., Лотонов А. М., Верховская К. А., Андреев Г. Н., Гаврилова Н.Д.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2000. Т. 117. В. 2. С. 342.

## Dielectric Dispersion and Phase Transitions in Ferroelectric Films of Vinylidene Fluoride–Trifluoroethylene Copolymer

**N. I. Kuznetsova\*, K. A. Verkhovskaya\*, N. D. Gavrilova\*\*, and A. M. Lotonov\*\***

\**Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia*

\*\**Faculty of Physics, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—Dielectric properties and phase transitions in bulk films of ferroelectric vinylidene fluoride–trifluoroethylene copolymers of different composition (75 : 25, 60 : 40, 55 : 45) were studied. The samples were prepared by spin-coating from solution. In films of 55 : 45 composition, a second-order phase transition was observed. The samples of 75 : 25 and 60 : 40 composition exhibit the first-order phase transitions. Ultrathin films with composition 55 : 45 and thickness of 50 Å (~10 monolayers) were obtained by the Langmuir–Blodgett method. In contrast to bulk films, Langmuir–Blodgett films exhibit the first-order phase transition with hysteresis and shift of the phase transition point to high temperatures. Probably, this is associated with high crystallinity of Langmuir–Blodgett films.