

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 8, с. 1422–1426

УДК 541.64:536.7:547.32

### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНКАХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ<sup>1</sup>

© 2002 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, Ленинские горы

Поступила в редакцию 20.09.2001 г.  
Принята в печать 09.01.2002 г.

Исследованы диэлектрические свойства и фазовые переходы в многослойных сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра–Блодже на основе винилиденфторида с трифтотрэтиленом разного состава (75 : 25, 60 : 40, 55 : 45). Все исследованные пленки толщиной 50–150 Å обнаруживают сегнетоэлектрические свойства. Фазовый переход сегнетоэлектрической фазы в паразелектрическую происходит при более высоких температурах по сравнению с объемными пленками. Наблюдается температурный гистерезис, соответствующий фазовому переходу первого рода. Экспериментальные температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости отражают выполнение закона Кюри–Вейсса. Определены константы Кюри–Вейсса и коэффициенты Ландау в соответствии с феноменологической теорией Ландау–Гинзбурга.

Сверхтонкие сегнетоэлектрические пленки представляют как фундаментальный, так и прикладной интерес. Основной вопрос здесь стоит в возможности существования сегнетоэлектричества в нескольких монослоях, т.е. на молекулярном уровне.

Первые сверхтонкие сегнетоэлектрические пленки были получены методом Ленгмюра–Блодже (ЛБ) из сополимера винилиденфторида (ВДФ) с трифтотрэтиленом (ТФЭ) состава 70 : 30 [1]. Для пленок этого состава были обнаружены сегнетоэлектрическая поляризация, петли диэлектрического гистерезиса, а также фазовый переход при ~108°C из сегнето- в паразелектрическую область [2, 3]. Структуру сегнетоэлектрических пленок ЛБ исследовали с помощью сканирующего тун-

ельного микроскопа и рентгеновской дифракции [2, 4]. Пленки обнаруживают упорядоченную структуру с углеродными цепями, расположенным параллельно в плоскости пленки. Спонтанная поляризация перпендикулярна поверхности пленки.

В настоящей работе исследованы диэлектрические свойства и сегнетоэлектрическое переключение пленок сополимеров ВДФ–ТФЭ разного состава – 75 : 25, 60 : 40, 55 : 45. Все пленки толщиной в несколько монослоев были приготовлены методом Ленгмюра–Блодже, что позволило продолжить исследования сегнетоэлектричества в сверхтонких пленках.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ВДФ–ТФЭ с разным содержанием ВДФ получали из раствора сополимера в ацетоне с концентрацией 0.06% горизонтальным методом Ленгмюра–Шеффера путем последовательного

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-02-16081).

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

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 мала [1]. Сверху на полимерную пленку напыляли второй алюминиевый электрод. Толщина полимерных пленок, вычисленная исходя из числа переносов и толщины мономолекулярного слоя, составляла 50, 150, 100 Å для сополимера состава 55 : 45, 60 : 40 и 75 : 25.

Диэлектрические свойства определяли по стандартной методике. Образец помещали в термостат и при помощи моста переменного тока Р551 измеряли температурные зависимости электрической емкости при напряжении 0.3 В. В данной работе использовали статический метод изменения температуры. Температуру стабилизировали с точностью  $\sim 0.005^\circ\text{C}$ . Выдерживать образец при стабильной температуре удавалось в течение 30 мин. Действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости определяли в частотном диапазоне 20 Гц–200 кГц и температурном интервале 20–120°C.

Для измерений петель диэлектрического гистерезиса использовали методику, реализованную на основе компьютерной системы PhysLab [5]. Измерительная система представляла собой набор виртуальных приборов (генератор, синхронный детектор, цифровой осциллограф и другие). Изменение температуры образца в диапазоне 20–120°C осуществляли в термостате с использованием элементов Пельтье и платинового сопротивления в качестве датчика температуры. Виртуальный ге-

нератор синтезирует пилообразное напряжение, прикладываемое к образцу, а с помощью виртуального синхронного детектора регистрируется токовой отклик, позволяющий оценить ток переключения. После обработки токовой кривой получали петлю диэлектрического гистерезиса.

Проведены измерения температурных зависимостей электрической емкости пленок ЛБ. Как показано в работе [6], из-за малой толщины пленок ЛБ стандартная процедура определения действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  с использованием экспериментальной зависимости электрической емкости от температуры не годится, так как, например, влиянием оксидной пленки алюминия пренебречь нельзя. В общем случае роль паразитной емкости может играть любая сверхтонкая несегнетоэлектрическая пленка на границе раздела между сегнетоэлектриком и электродом. Аморфная фаза в объеме пленки также может давать вклад в паразитную емкость. Таким образом, измеряемые в эксперименте значения емкости следует относить к двум последовательно соединенным электрическим емкостям  $C_1$  и  $C_2$  сегнетоэлектрической пленки и другой паразитной емкости. Метод учета емкости  $C_2$  подробно описан и использован в работе [6], где были получены восстановленные зависимости  $\epsilon'(T)$  для пленки ЛБ сополимера ВДФ–ТФЭ состава 70:30 и впервые для сверхтонких пленок было продемонстрировано хорошее согласие с теоретическими представлениями в рамках феноменологического подхода Ландау–Гинзбурга.

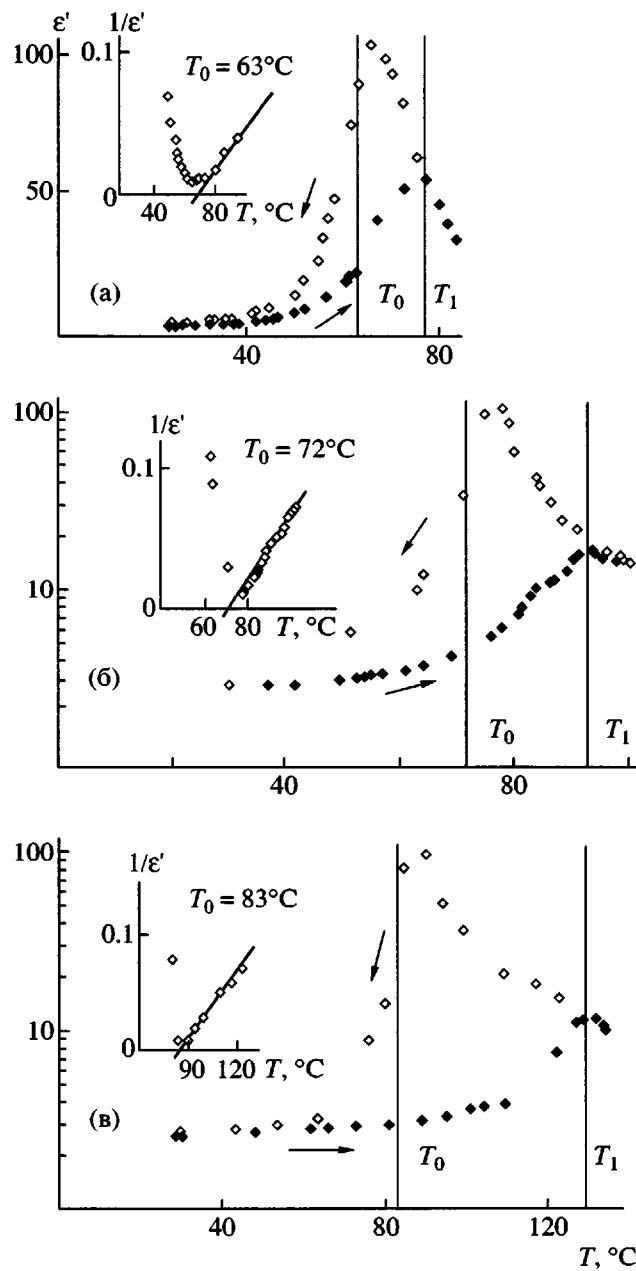
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе использован метод восстановления температурной зависимости  $\epsilon'$  для всех исследованных пленок ЛБ разного состава.

Температура  $T_1$ , температурный гистерезис  $\Delta T$ , константа Кюри–Вейсса  $C^*$ , температура Кюри  $T_0$ , коэффициенты Ландау  $A_0$ ,  $B$  и  $C$  для пленок ЛБ сополимера ВДФ–ТФЭ разного состава

Состав сополимера	$T_1$ , °C	$\Delta T$	$C^*$ , K	$T_0$ , °C	$A_0 \times 10^8$ , Дж м Кл <sup>-2</sup> К <sup>-1</sup>	$B \times 10^{12}$ , Дж Кл <sup>-4</sup> м <sup>5</sup>	$C \times 10^{14}$ , Дж Кл <sup>-6</sup> м <sup>9</sup>
65 : 35 [10] (объемная)*	102	25	3200	40	0.35	-1.5	1.9
75 : 25	131	45	800	83	1.4	-1.98	1.6
70 : 30 [6]	108	34	900	74	1.4	-3.9	7.9
60 : 40	91	20	560	72	2	-4.8	13.8
55 : 45	75	10	1000	63	0.7	-0.2	0.08

\* Пленка была приготовлена методом центрифугирования.



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при нагревании (стрелка вверх) и последующем охлаждении (стрелка вниз) ЛБ-пленок состава 55 : 45 (а), 60 : 40 (б) и 75 : 25 (в). На вставках показана температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости при охлаждении из параэлектрической фазы.

Восстановленные зависимости  $\epsilon'(T)$  для пленок сополимера ВДФ-ТФЭ составов 55 : 45, 60 : 40 и 75 : 25 представлены на рис. 1. Фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в парофазу ярко выражен и наблюдается температурный гистерезис, соответствующий фазовому переходу первого рода. Величина температурного гистерезиса

сильно меняется в зависимости от состава пленки (таблица).

Следует отметить, что для пленок ЛБ наблюдалась более высокую температуру  $T_1$ , соответствующую максимуму  $\epsilon'$  при нагревании, по сравнению с объемными пленками [7, 8].

Как и в работе [6], целесообразно сравнить действительную часть низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  с температурной зависимостью, предсказываемой теорией Ландау–Гинзбурга для сегнетоэлектриков [9].

Согласно феноменологической модели Ландау–Гинзбурга, в окрестности фазового перехода вклад в плотность свободной энергии  $F$  сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией  $P$ , может быть представлен в виде

$$F = \frac{1}{2}AP^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6 - EP \quad (1)$$

$$A = A_0(T - T_0), \quad (2)$$

где  $A_0, B, C$  – температурно независимые коэффициенты Ландау,  $T_0$  – температура Кюри,  $E$  – внешнее электрическое поле. При этом для фазового перехода первого рода  $A > 0, B < 0, C > 0$ .

Минимизируя свободную энергию (1), находят уравнение состояния в электрическом поле

$$E = P[A_0(T - T_0) + BP^2 + CP^4] \quad (3)$$

В отсутствие внешнего поля ( $E = 0$ ) решения (3), соответствующие минимумам свободной энергии, определяют значения спонтанной поляризации  $P_s$  в сегнетоэлектрической фазе. Наряду с  $P_s = 0$  уравнение (3) имеет ненулевые решения

$$P_s^2 = \frac{-B}{2C} + \sqrt{\frac{B^2}{4C^2} - \frac{A_0}{C}(T - T_0)} \quad (4)$$

Решение  $P_s = 0$  становится единственным (параэлектрическое состояние) и определяет единственный минимум свободной энергии лишь при температуре выше  $T_1$ , которая выражается

$$T_1 = \frac{B^2}{4A_0C} + T_0 \quad (5)$$

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  находится из уравнения (3) дифференцированием по поляризации. В параэлектрической фазе температурное поведение  $\epsilon'$  определяется законом Кюри–Вейсса

$$\epsilon'(T) = \frac{1}{\epsilon_0 A_0(T - T_0)} = \frac{C^*}{T - T_0}, \quad (6)$$

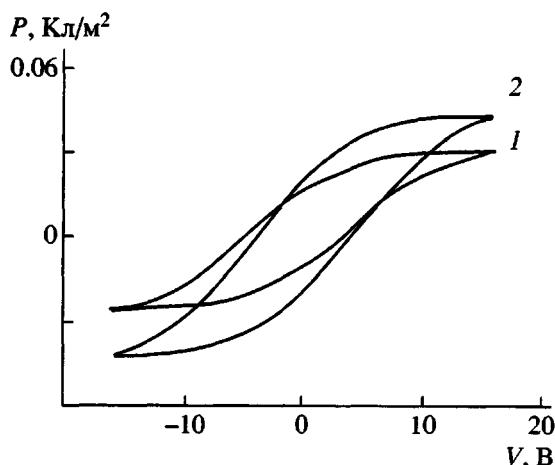


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса для пленки ЛБ состава 55 : 45, полученные на частоте 100 Гц до (1) и после отжига (2) пленки при 100°C.

где диэлектрическая постоянная вакуума  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$ ,  $C^*$  – константа Кюри–Вейсса.

На вставках к рис. 1 показана экспериментальная температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости при охлаждении из параэлектрической фазы. Как видно, имеет место линейная зависимость, соответствующая выражению (6) и отражающая выполнение закона Кюри–Вейсса с  $C^* = 800, 560, 1000 \text{ К}$  и  $T_0 = 83, 72, 63^\circ\text{C}$  для ЛБ-пленок сopolимера составов 75 : 25, 60 : 40 и 55 : 45 соответственно (таблица). Из соотношений (4) и (5) были определены значения оставшихся коэффициентов Ландау  $B$  и  $C$ , которые приведены в таблице. Для сравнения здесь же даны значения констант и коэффициентов Ландау для объемной пленки ВДФ–ТФЭ (65 : 35) [10].

На рис. 2 показаны две петли диэлектрического гистерезиса для пленки ЛБ сopolимера 55 : 45, полученные до и после отжига пленки при 100°C. Продемонстрировано влияние отжига на величину остаточной поляризации. Наблюдается ее рост за счет возможного совершенствования кристаллической решетки при отжиге.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные ленгмюровские пленки винилиденфторида с трифтогрэтиленом разного состава (75 : 25, 60 : 40, 55 : 45) обнаруживают сегнетоэлектрические свойства. Фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую происходит при более высоких температурах по сравнению с объемными пленками. Температур-

ный гистерезис  $\Delta T$  при фазовом переходе, наблюдаемый для ленгмюровских пленок ВДФ–ТФЭ, составляет 45, 20 и 10 соответственно, что типично для фазового перехода первого рода.

Экспериментальные температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости соответствуют закону Кюри–Вейсса. Определены константы Кюри–Вейсса и коэффициенты Ландау для всех исследованных пленок.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Петуховой за техническую помощь в приготовлении ленгмюровских пленок, а также С.П. Палто за полезные советы в ходе обсуждения этой работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Palto S., Blinov L., Bune A., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S. // Ferroelectric Lett. 1995. V. 19. № 2. P. 65.
2. Palto S., 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. Палто С.П. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Институт кристаллографии РАН, 1998.
6. Палто С.П., Лотонов А.М., Верховская К.А., Андреев Г. Н., Гаврилова Н. Д. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2000. Т. 117. № 2. С. 342.
7. Кузнецова Н.И., Верховская К.А., Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1513.
8. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
9. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985.
10. Furukawa T. // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 63.

## Phase Transitions in Ferroelectric Langmuir Films of Vinylidene Fluoride Copolymers with Trifluoroethylene

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,  
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—The dielectric properties and phase transitions are studied for multilayered ferroelectric Langmuir–Blodgett films based on vinylidene fluoride–trifluoroethylene copolymers with different compositions (75 : 25, 60 : 40, and 55 : 45). All the tested films 50–150 Å thick display ferroelectric properties. The ferroelectric–paraelectric phase transition takes place at higher temperatures in comparison with bulk films. A temperature hysteresis corresponding to the first-order phase transition is observed. The experimental temperature dependences of the reciprocal permittivity show an agreement with the Curie–Weiss law. The Curie–Weiss constants and the Landau coefficients are determined in accordance with the Landau–Ginzburg phenomenological theory.