

УДК 541.64:539.2: 537.3

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2005 г. В. В. Кочервинский

Государственный научный центр “Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований”
142190 Троицк Московской обл.

Анализируется влияние структурных изменений в тонких пленках сегнетоэлектрических полимеров (на примере ПВДФ и его сополимеров) на их электрофизические свойства. Сопоставление данных в разных классах веществ показывает, что снижение толщины полимерной пленки и уменьшение размера зерна в классических неорганических поликристаллических сегнетоэлектриках приводят к ухудшению структурного порядка. Для ленгмюровских пленок оно проявляется в накоплении в цепях с конформацией плоского зигзага кинк-дефектов в виде спиральных конформаций $TGTG'$ и T_3GT_3G' . Сегменты цепей в таких конформациях формируют вторую малосовершенную сегнетоэлектрическую фазу, которая характеризуется пониженной температурой перехода порядок–беспорядок. Одновременно при этом снижается степень кристалличности. Отмеченное обстоятельство приводит к повышению коэрцитивного поля и времени переключения спонтанной поляризации. Проведено сравнение этих параметров для пленок и для блочных ориентированных пленок с текстурой монокристалла. В последних времена переключения при прочих равных условиях оказываются на несколько порядков ниже, чем в тонких ленгмюровских пленках. Предполагается, что в последних существен вклад поверхностных слоев, характеристики которых могут сильно отличаться от объемных свойств материала. Делается вывод, что новые домены зарождаются в приграничных с кристаллами областях аморфной фазы. В ленгмюровских пленках этот процесс подавлен из-за торможения кооперативной подвижности сегментов аморфной фазы. Это обусловлено тем, что на границе электрод–полимерная пленка возможно образование сильных специфических взаимодействий, которые понижают микроброуновскую подвижность. Кроме того, “жесткая стенка”, созданная напыленным на поверхность полимера электродом, понижает конформационную энтропию сегментов макромолекул в прилегающих к нему областях аморфной фазы. Указанные эффекты приводят к тому, что формирующийся поверхностный слой полимера в тонких пленках определяет макроскопические свойства пленки в целом. При некоторой критической толщине пленки все макромолекулы оказываются в заторможенном состоянии. Оценки показывают, что в рассматриваемых сегнетоэлектрических пленках эта толщина приходится на область, когда коэрцитивное поле перестает зависеть от толщины пленки.

Развитие нанотехнологий обеспечивает интерес к получению тонких пленок полимеров. В этой связи стоит вопрос о специфике структурно-динамического поведения в таких объектах. В литературе в последние годы появились работы по исследованию свойств тонких пленок целого ряда полимеров, полученных методом Ленгмюра–Блодже (ЛБ) [1–6]. Так как при снижении толщины пленки вклад поверхности в объемные свойства материала повышается, ставится задача проследить особенности подвижности и протекающих релаксационных процессов в поверхности

тонких полимерных пленок [7–11]. Отдельным вопросом стоит проблема формирования структуры при получении тонких пленок кристаллизующихся полимеров. Для выявления общих закономерностей следует обратиться к модельным полимерам. Подходящими для этой цели служат кристаллизующиеся полимеры на основе винилиденфторида (ВДФ) и его сополимеров. Преимуществом таких объектов являются устоявшиеся представления о структуре кристаллической решетки и конформации цепей в ней [12]. Интерес к рассматриваемым полимерам вызван еще и тем, что в них обнаружено сегнетоэлектричество как в блочном состоянии [13], так и в тонких пленках,

E-mail: kochval@orc.ru (Кочервинский Валентин Валентинович).

полученных методом Ленгмюра–Блодже [14–21]. В настоящей работе рассмотрены сегнетоэлектрические свойства тонких пленок указанных кристаллизующихся полимеров с акцентом на роль их структурных параметров.

Одна из особенностей сегнетоэлектричества в рассматриваемых полимерах сводится к очень высоким коэрцитивным полям. Это справедливо как для толстых (блочных) образцов [13], так и для тонких ЛБ-пленок [14–21]. В последнем случае исследуются преимущественно пленки сополимера ВДФ–трифтторэтилен (ТрФЭ) состава 70 : 30 [14–18]. Однако появились данные по ЛБ-пленкам и из ПВДФ. В последнем случае при использовании в качестве растворителя ДМСО при достаточно большом числе монослоев в формируемой пленке кристаллизация протекала в сегнетоэлектрической фазе [19, 20]. Отличная от нуля остаточная поляризация (регистрируемая по пиротоку) в исходных (неполяризованных) пленках (рис. 1а) показывает, что полярные оси *b*-кристаллов должны быть преимущественно ориентированы по отношению к поверхности. Как представляется, одной из важных причин отмеченного является природа материала, на котором формируется мономолекулярный слой полимера. В нашем случае это была вода, т.е. среда с высокой диэлектрической проницаемостью и низким сродством по отношению к ПВДФ. При формировании на поверхности воды слоя макромолекул должен формироваться минимум поверхностной и, в частности, электростатической энергии. Если высокий дипольный момент макромолекулы направлен перпендикулярно ее скелету, то при расположении цепей на поверхности сильно полярной жидкости с высокой поляризуемостью молекул минимум энергии обеспечивается расположением осей макромолекул вдоль поверхности. Более того, вода оказывается и на конформации цепи полимера, определяющей поперечную составляющую дипольного момента. Наиболее сильное снижение электростатической энергии на границе раздела вода–макромолекулы создается конформацией цепи с максимальной поперечной составляющей дипольного момента. Применительно к ПВДФ – это конформация плоского зигзага, и потому вода специфически ее стабилизирует (рис. 1б). Таким образом, жидкая среда может индуцировать анизотропию в газовом слое макромолекул на поверхности воды, которая стабили-

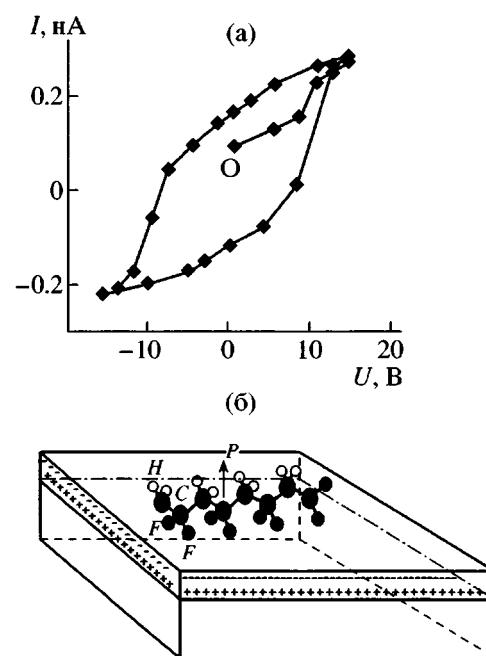


Рис. 1. Гистерезис пироотклика для неполяризованной ЛБ-пленки ПВДФ с 30 монослоями при комнатной температуре (а) и схема формирования монослоя полимера на поверхности ленгмировской ванны (б) [19].

зируется при переносе монослоя полимера на подложку. В таком представлении в ЛБ-пленке сразу формируется структура, которая возникает в блочных пленках только после поляризации в сильном электрическом поле.

Известно, что упомянутая сегнетоэлектрическая модификация образуется и в сополимерах ВДФ–ТрФЭ при достаточно высокой доле второго сомономера [12]. В этой связи одной из задач работы являлось сравнение сегнетоэлектрических ЛБ-пленок ПВДФ и сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30. В обоих случаях количество монослоев в пленке составляло 30. На рис. 1 и 2 показаны гистерезисные кривые для обеих пленок, полученные по полевым зависимостям пиротока и пьезоотклика. Напряженность поля можно оценить, если знать толщину пленки. Предварительные данные по электронной дифракции на ЛБ-пленках ПВДФ указывают на формирование в них плоскостной текстуры, схема формирования которой показана на рис. 1б. Расположение оси цепи вдоль поверхности пленки при определенных предположениях позволяет оценить толщину формируемой пленки. Для этого надо принять, что она равна произведению толщины одно-

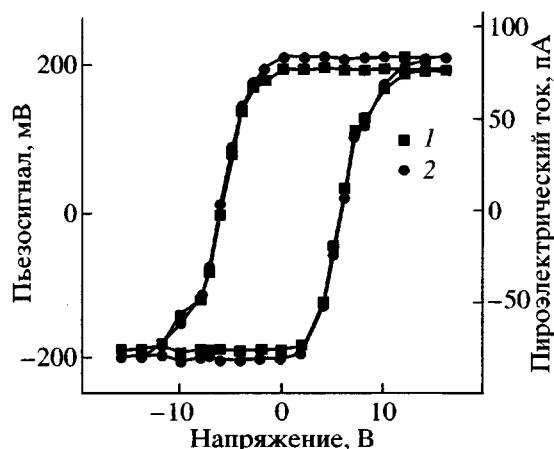


Рис. 2. Петли гистерезиса пьезоотклика (1) и пироэлектрического тока (2) в ЛБ-пленке с 30 монослоями сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 [21].

го монослоя на их число. Согласно данным сканирующей туннельной микроскопии, в сополимере ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 толщина монослоя вдоль поверхности составляет 0.5 нм [21]. Обычно предполагается [14–21], что вдоль нормали к поверхности пленки (направление приложенного поля) она имеет ту же величину. При таких предположениях из данных рис. 2 для ЛБ-пленки сополимера коэрцитивное поле E_c составляет 400 МВ/м. Из рис. 1б следует, что в ЛБ-пленке ПВДФ оно оказывается равным 580 МВ/м, т.е. в ~1.5 раза выше. Можно думать, что реальная разница будет еще больше.

Известно, что введение в цепь ПВДФ (кристаллизованного в полярной модификации) групп трифтотретиlena или тетрафтотретиена сопровождается повышением периода идентичности в *a*- и *b*-направлениях орторомбической ячейки [12, 13]. Если исходить из идеальной плоскостной текстуры (оси макромолекул расположены строго в плоскости пленки), то более плотная упаковка решетки в *a*- и *b*-направлениях в случае ПВДФ должна привести (при прочих равных условиях) к снижению толщины монослоя. При одинаковом числе монослоев в ЛБ-пленке ПВДФ можно ожидать снижения ее толщины по сравнению с пленкой рассматриваемого сополимера. Тогда при том же переключающем напряжении это приведет к дополнительному повышению коэрцитивного поля. Если исходить из механизма поляризации ПВДФ в виде вращений цепей в кристалле вокруг оси на 60° [13], то их более плотная упаковка в базисной плоскости будет повышать потенци-

альный барьер при таком вращении. Данное обстоятельство объясняет и меньший коэффициент прямолинейности гистерезисной кривой в ЛБ-пленке ПВДФ по сравнению с сополимером ВДФ : ТрФЭ (ср. рис. 1 и 2). Учитывая, что пирамкоэффициент и пьезомодули в рассматриваемых полимерах линейно зависят от величины остаточной поляризации P , [13], в случае пленок гомополимера вплоть до предельных напряжений не обнаруживается насыщение поляризации. За это может быть ответствен высокий барьер вращения, обусловленный более плотной упаковкой макромолекул в кристалле. Отмеченные различия не характерны только для ЛБ-пленок, поскольку они наблюдаются и в блочных пленках рассматриваемых полимеров [13].

Таким образом, можно констатировать, что коэрцитивное поле в случае ЛБ-пленки ПВДФ оказывается выше, чем в сополимере ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30. Указание на это можно получить и из феноменологических соотношений Ландау–Гинзбурга, согласно которым плотность свободной энергии Гиббса G представляется в форме полинома с разложением по четным степеням поляризации P

$$G = F - EP = F_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 - EP, \quad (1)$$

где F и F_0 – плотность свободной энергии сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз при электрическом поле $E = 0$; α , β , γ – коэффициенты разложения. Для ПВДФ с полярной β -фазой, в котором наблюдается фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик первого рода [13], справедливо соотношение

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) = \frac{1}{\epsilon_0 C}(T - T_0) \quad (2)$$

Здесь ϵ_0 – электрическая постоянная, C – константа, а коэффициенты разложения уравнения (1) T_0 , α , β , γ не зависят от температуры и являются положительными величинами за исключением $\beta < 0$. Область температур существования стабильной сегнетоэлектрической фазы задается температурой фазового перехода T_C , которая может быть определена через коэффициенты Ландау:

$$T_C = T_0 + \frac{3\beta^3}{16\alpha_0\gamma} \quad (3)$$

Из выражения (1) электрическое поле может быть получено как

$$E = \frac{\partial G}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 \quad (4)$$

Минимальное поле E_c , требуемое для инверсии спонтанной поляризации, будет иметь вид

$$E_c = E_{c0}f(t) = \frac{5}{25}\sqrt{\frac{3|\beta|^{5/2}}{5}}f(t), \quad (5)$$

где

$$f(t) = \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 - \frac{5}{9}t}} \right] \left[\frac{1}{2} \left(1 + \left(1 - \frac{5}{9}t \right)^{1/2} - \frac{5}{3}t \right) \right] \quad (6)$$

Приведенная температура t с учетом соотношения (3) имеет вид

$$t = \frac{4\alpha\gamma}{\beta^2} = \frac{4\alpha_0(t - T_0)\gamma}{\beta^2} = \frac{4\alpha_0(T - T_C + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma})\gamma}{\beta^2} \quad (7)$$

При температуре измерения гистерезисной кривой $T < T_C$ приведенная температура $t < 0$ и потому значение $f(t)$ пропорционально температуре фазового перехода T_C . Это означает, что в условиях постоянства констант α , β и γ значение коэрцитивного поля также пропорционально температуре T_C . Проследим, как она меняется при переходе от сополимера ВДФ–ТрФЭ к ПВДФ. Было уже отмечено, что решетка β -фазы в ПВДФ характеризуется более плотной упаковкой, нежели кристаллы той же модификации в сополимере ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30. Это приводит к тому, что если в указанном сополимере $T_C = 80^\circ\text{C}$ [21], то в ПВДФ она должна быть $\sim 180^\circ\text{C}$ [12, 13]. Таким образом, в гомополимере температура Кюри будет по крайней мере на 100° выше, чем в сополимере ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30. С учетом соотношений (4)–(6) коэрцитивное поле должно быть выше для полярной модификации ПВДФ по сравнению с сополимером ВДФ–ТрФЭ. Это действительно наблюдалось экспериментально. Подчеркнем, что такой же вывод был получен и для блочных пленок (см. табл. 13 в работе [13]).

Таблица 1. Поперечные размеры кристаллов QL - и LT -фазы при изменении толщины пленок сополимера ВДФ : ТрФЭ = 50 : 50, полученных методом центрифугирования

Толщина, мкм	l_{QL} , нм	l_{LT} , нм
0.55	39.5	31.8
0.40	37.9	28.3
0.22	36.6	25.6
0.11	28.3	24.8
0.072	24.2	24.2
0.025	15.4	—

Таблица 2. Нормированные пиковые интенсивности конформационно-чувствительных полос поглощения в ЛБ-пленках ПВДФ с разным числом монослоев [19]

Полоса, cm^{-1}	Конформация	Фазовое состояние*	Интенсивность при n		
			30	15	10
470	(TT)	A	0.29	0.28	0.53
509	(TT)	A и K	0.21	0.18	0.19
530	$TGTG^-$	—	0.04	0.16	0.28
600	—	A	0.09	0.74	1.14
612	$TGTG^-$	—	0.06	0.40	0.43
770	$T_3GT_3G^-$	—	<0.05	0.20	0.31
795	$TGTG^-$	—	<0.01	0.08	0.14
813	$T_3GT_3G^-$	—	0.05	—	0.14
840	$(TT)_n, n \geq 3$	K	1.09	1.02	0.97
905	—	A	0.06	0.36	0.22

* A – аморфная, K – кристаллическая фазы.

Таблица 3. Относительные изменения нормированных интегральных интенсивностей полос поглощения при варьировании числа монослоев n в ЛБ-пленке ПВДФ [19]

Полоса, cm^{-1}	Конформация	Интенсивность при n		
		30	15	10
1275	$(TT)_n, n \geq 4^*$	2.2	1.7	1.5
1235	$T_3GT_3G^*$	0.37	0.67	0.29
1142	—	0.67	0.62	0.32
1115	—	0.27	0.52	0.73
1097	—	0.18	0.062	0.11
1035	—	1.09	1.02	0.97
1011	—	0.12	0.26	0.22

* Полоса кристалличности.

Таблица 4. Сравнение пьезо- и пироэлектрических коэффициентов в ЛБ-пленках и блочных полимерных пленках [62]

Материал	d_{33}^{eff} , пм/В	p_3^{eff} , мкКл/м ² К	P_s , Кл/м ²
ЛБ-пленка	-20	-20	0.1
Блочная пленка	-40	-35	0.1

Более фундаментальная проблема связана с нахождением связи между характером изменения параметров сегнетоэлектричества при понижении толщины сверхтонких полимерных пленок и их структурно-динамическими характеристиками. Эта общая проблема для сегнетоэлектрических материалов, которую исследовали как в низкомолекулярных [22–25], так и в полимерных сегнетоэлектриках [19, 21, 26–33]. Рассматриваемые полимерные сегнетоэлектрики имеют специфическое строение, когда цепная природа молекул не обеспечивает полной кристаллизации материала в блоке. Поэтому представляется интересным сравнить изменение характеристик при снижении толщины образца в классических неорганических и в полимерных сегнетоэлектриках. На рис. 3 представлены данные из ранней работы Merz [22] по зависимости коэрцитивного поля и времени переключения поляризации от толщины образцов кристалла BaTiO_3 . Как видно, понижение толщины сопровождается ростом коэрцитивного поля и, наоборот, снижением времени переключения τ_∞ .

Обобщение данных по тонким полимерным пленкам сополимера ВДФ–ТрФЭ близкого состава (70 : 30 и 75 : 25) представлено на рис. 4. Здесь показана зависимость коэрцитивного поля от толщины пленок, полученных как ленгмюровским методом, так и с помощью техники центрифугирования раствора [26]. Видно, что независимо от способа получения пленок экспериментальные данные укладываются на единую зависимость, согласно которой снижение толщины пленки (не для малых значений) сопровождается повышением коэрцитивного поля. Независимое подтверждение такого поведения получено и для сополимеров ВДФ : ТрФЭ = 50 : 50 [28]. Как видно из рис. 5б, наиболее сильный рост коэрцитивного поля наблюдается при толщине пленки менее 100 нм. Таким образом, данные по зависимости коэрцитивного поля от толщины полимерных сегнетоэлектрических пленок (рис. 4, 5б) качественно совпадают с подобными зависимостями для кристаллов титаната бария (рис. 3а). Применительно к полимерным сегнетоэлектрикам такое поведение качественно предсказывает феноменологическими соотношениями (4)–(6). Действительно, на примере тонких пленок сополимера ВДФ : ТрФЭ = 54 : 46 (получаемых методом центрифугирования) было показано [29], что снижение толщины пленки сопровождается ростом структурно-чувствительной константы α_0 . Согласно соотношениям (6) и (7), это означает повышение приведенной температуры t и рост функции $f(t)$. В соответствии с выражением (5) тогда следует ожидать увеличения коэрцитивного поля, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4 и 5б).

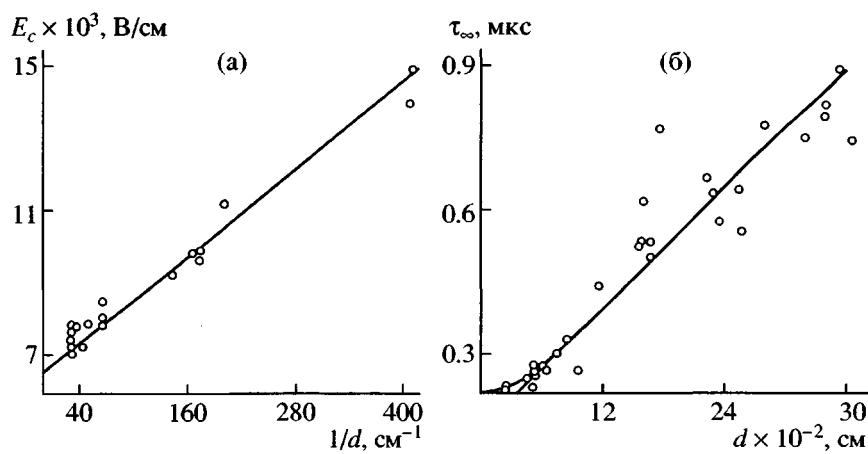


Рис. 3. Зависимости коэрцитивного поля (а) и времени переключения при бесконечном поле τ_∞ (б) от толщины кристалла BaTiO_3 [22].

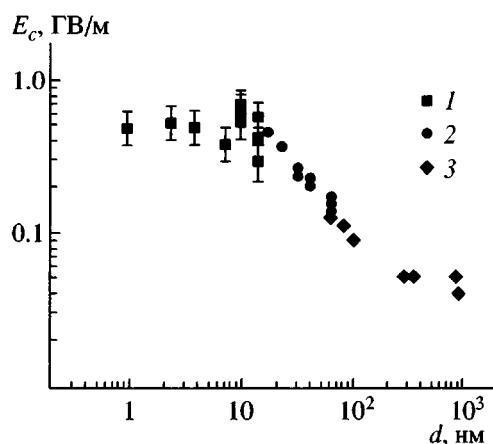


Рис. 4. Зависимость коэрцитивного поля от толщины в пленках, полученных методами Ленгмюра–Блодже (1, 2) и центрифугирования (3) для сополимеров ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 [21] и 75 : 25 [26].

Более важным, однако, представляется выяснение молекулярных механизмов отмеченного эффекта. С этой целью заслуживают внимания работы, в которых значения коэрцитивного поля привязываются к экспериментально определяемым параметрам структуры. В любом твердом сегнетоэлектрике снижение толщины образца равносильно повышению вклада поверхностных слоев в макроскопические свойства. Применительно к титанату бария толщина такого слоя оценивается по данным работы [22] в 1500 нм, но более разумные значения получены Kanzig [34], которые составляют 10–100 нм. Совершенно очевидно, что отмеченный поверхностный слой характеризуется физическими параметрами, отличными от объема. Поэтому рост коэрцитивного поля при снижении толщины указывает на то, что увеличение вклада поверхностных свойств требует для переключения поляризации более высоких электрических полей. Задача дальнейшего анализа будет сводиться к выяснению структурно-динамических характеристик поверхностного слоя в полимерных сегнетоэлектриках, которые могут быть ответственны за наблюдаемое повышение коэрцитивного поля.

Как отмечалось выше, наличие остаточной поляризации в исходной (неполяризованной) ЛБ-пленке ПВДФ (точка О на рис. 1а) указывает на преимущественную ориентацию полярных b -осей кристаллов β -фазы вдоль нормали к поверхности. Это означает, что оси с таких кристаллов должны быть преимущественно направлены

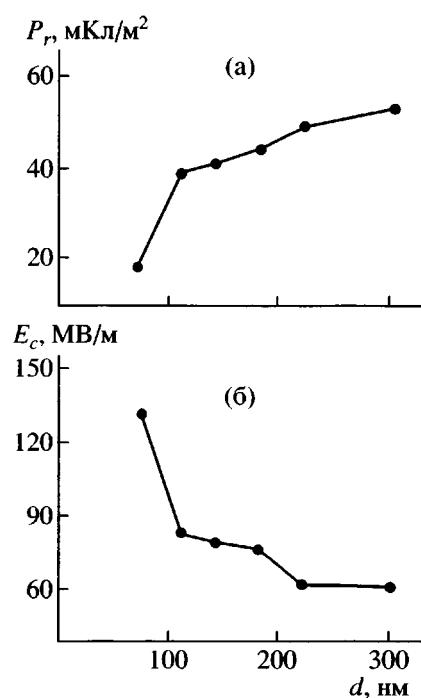


Рис. 5. Зависимости остаточной поляризации (а) и коэрцитивного поля (б) от толщины пленок сополимера ВДФ : ТрФЭ = 50 : 50, полученных центрифугированием из раствора. Напряженность и частота поля соответственно 200 МВ/м и 10 Гц [28].

вдоль поверхности. Таким образом, снижение числа монослоев в ЛБ-пленке приводит к ограничению размера кристаллов в a - и b -направлениях. В этой связи представляет интерес проследить, как размер кристаллов может сказываться на сегнетоэлектрических характеристиках. Такая проблема изучалась на неорганических материалах, и потому рассмотрим эти данные. Для сегнетоэлектриков важной характеристикой является размер области спонтанной поляризации (домена). В случае текстуры поликристалла, которая обычно реализуется в сегнетокерамике, экспериментально более надежно оценить размер зерна. Этот параметр является очень важной характеристикой, так как он определяет размер домена [24]. Влияние отмеченного размера зерна на параметры сегнетоэлектрика в последнее время подробно изучено на таком классическом материале, как BaTiO_3 . На рис. 6 и 7 представлены данные одной из таких работ [35]. Из рис. 6 видно, что снижение размера зерна приводит к расширению кривой фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик. С учетом общего выражения для свободной энергии (1) температурные зависимос-

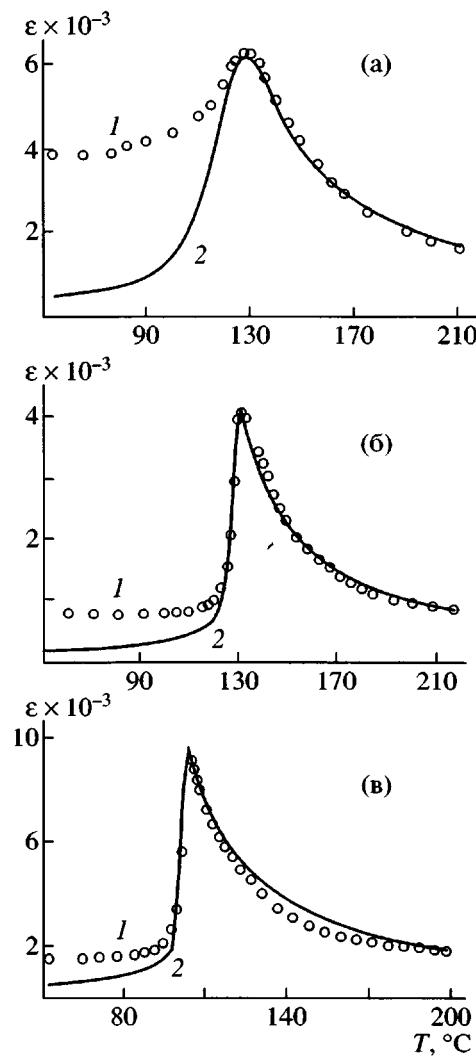


Рис. 6. Экспериментальные (1) и расчетные (2) кривые температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в образцах BaTiO_3 , полученные золь-гель-техникой с размером зерна 0.8 (а), 3.5 (б) и 5 мкм (в) [35].

ти обратной диэлектрической восприимчивости χ^{-1} можно представить в виде соотношения

$$\chi^{-1} = \left\{ \frac{4\alpha_0 \Delta T}{3} \left[\frac{1}{3} + \frac{T_C - T}{\Delta T} + \frac{2}{3} \sqrt{1 - 3 \frac{(T_C - T)}{\Delta T}} \right] \right\}, \quad (8)$$

$$\alpha_0(T - T_C + \Delta T)$$

где верхнее и нижнее соотношения справедливы при условии соответственно $T < T_C$ и $T > T_C$, а

$$\Delta T = \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma} \quad (9)$$

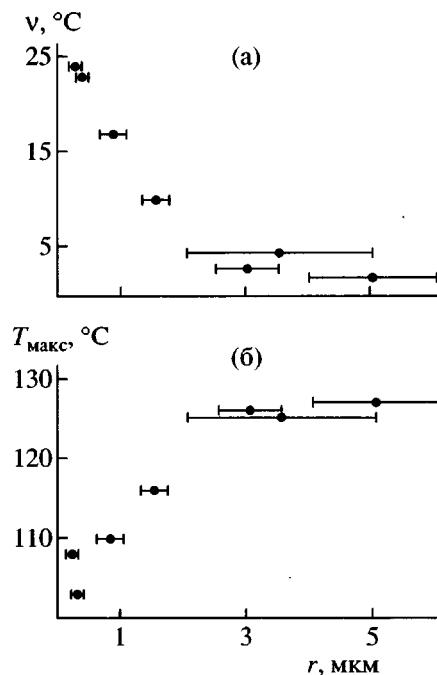


Рис. 7. Зависимости полуширины v максимума (а) и его положения T_{\max} (б) от размера зерна BaTiO_3 для температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в области фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик [35].

В предположении, что размытие фазового перехода связывается с распределением энергии взаимодействия в различных доменах, которое описывается функцией Гаусса, по соотношениям (8) и (9) рассчитывали температурные зависимости диэлектрической проницаемости. Из рис. 6 видно, что в области фазового перехода наблюдается хорошее соответствие теоретических кривых с экспериментальными данными. Обобщение представленных результатов дано на рис. 7, из которого следует, что снижение размера зерна приводит к закономерному размытию фазового перехода при одновременном его смещении к более низким температурам.

Применительно к тонким сегнетоэлектрическим полимерным пленкам также следует рассмотреть возможное влияние снижения их толщины на температуру фазового перехода. В первом приближении можно исходить из идеальной схемы формирующейся структуры тонкой пленки ПВДФ или его сополимера (рис. 8). Видно, что уменьшение числа монослоев в пленке должно приводить и к снижению поперечного размера полярного кристалла, т.е. в направлении, перпендикулярном к осям цепей. Это обстоятельство



Рис. 8. Идеальная схема формирования структуры тонкой пленки ПВДФ с 4 монослями в полярной β -фазе.

применительно к сегнетоэлектрикам обычно учитывают модификацией выражения для свободной энергии (1). Последнее соотношение справедливо для кристаллов бесконечного размера и потому в случае его ограничения будет справедливо уравнение [36]

$$G = F - EP = \\ = F_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 + \left(\frac{\rho\delta}{b} + \frac{\epsilon^* P^2 b}{d} \right) - EP, \quad (10)$$

где b – ширина домена толщиной d , ρ – плотность энергии доменной стенки толщиной δ , ϵ^* – константа, зависящая от диэлектрической проницаемости материала. С учетом этого температура перехода в отсутствие электрического поля равна

$$T_C = T_0 + 3\beta^2/16\alpha_0\gamma - (2\rho\delta/P^2b + 2\epsilon^*b/d) \quad (11)$$

Приведенное общее соотношение для всех сегнетоэлектриков с реальной структурой проверялось, например, на системе $Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ [37]. На рис. 9 показаны температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости для двух кристаллов отмеченного сегнетоэлектрика, которые различаются как параметром порядка S , так и средним размером упорядоченного домена l . Для образцов 1 и 2 значения S составляют соответственно 0.80 и 0.35. Меньшее совершенство кристалла 2 сопровождается снижением размера упорядоченного домена [37]. Эти обстоятельства, как видно из рис. 9, приводят к смещению фазового перехода (с одновременным его размытием) в сторону более низких температур. На примере сегнетокерамики $BaTiO_3$ было показано, что размер зерна оказывается на характеристиках перехода Кюри через изменение размера кристалла, который однозначное связан с размером домена [38, 39]. Это видно из рис. 10 и 11. Из последнего следует, что как и в

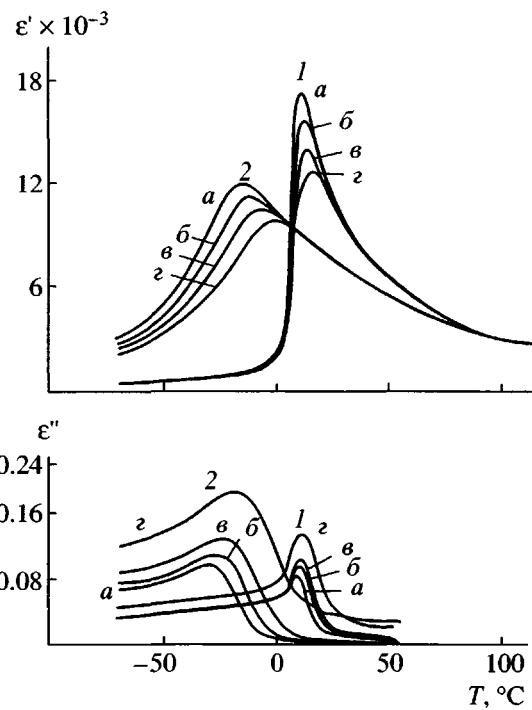


Рис. 9. Температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости в кристаллах титаната бария с высокой (1) и с пониженной степенью порядка (2). Частота электрического поля 1 (a), 10 (б), 100 (в) и 1000 кГц (г) [37].

другой работе [35] (рис. 6, 7), снижение размера зерна сопровождается размытием фазового перехода с его смещением к более низким температурам. Рисунок 10 показывает, что такое поведение коррелирует со снижением размера кристалла в направлении нормали к плоскостям 004 и 400. Об этом можно судить по уширению соответствующих рефлексов.

В свете таких данных следует проанализировать экспериментальные результаты по влиянию толщины тонких сегнетоэлектрических полимерных пленок на характер фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик. Для примера можно привести данные для сополимера ВДФ : ТрФЭ = 75 : 25 [27] и 54 : 46 [29], представленных на рис. 12 и 13. Из них следует, что снижение толщины пленки в обоих сополимерах создает тенденцию к смещению максимума диэлектрической проницаемости к более низким температурам для кривых как в цикле нагревания, так и в цикле охлаждения. На примере сополимера ВДФ : ТрФЭ = 54 : 46 (рис. 14а) видно, что уменьшение толщины пленки приводит одновременно и к более

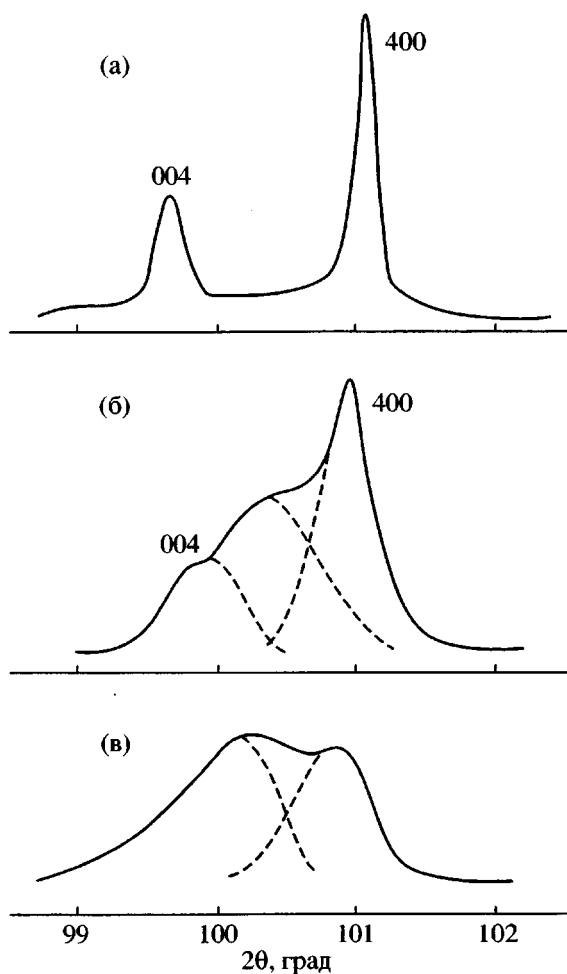


Рис. 10. Характер рентгеновской дифракции в образцах сегнетокерамики с размером зерна 1.70 (а), 0.84 (б) и 0.28 мкм (в) [38].

сильному размытию фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик, который наблюдается в области 60–70°C. На примере того же сополимера сходного состава (50 : 50) можно проследить, как снижение толщины сегнетоэлектрической пленки оказывается на характеристиках формирующихся полярных кристаллов [28]. На рис. 15 приведены кривые рентгеновской дифракции в пленках разной толщины этого сополимера. В наиболее толстых пленках дифракционная картина характеризуется явно выраженным дуплетом ($2\theta \sim 19^\circ$ и $\sim 19.3^\circ$). В соответствии с ранее проведенными структурными исследованиями сополимеров ВДФ–ТрФЭ [40, 41] это относят к двум типам сегнетоэлектрической фазы. Рефлекс при меньших углах связывается с менее совершенной *QL*-фазой, а рефлекс, наблюдаемый при более высоких углах, приписывается более совершен-

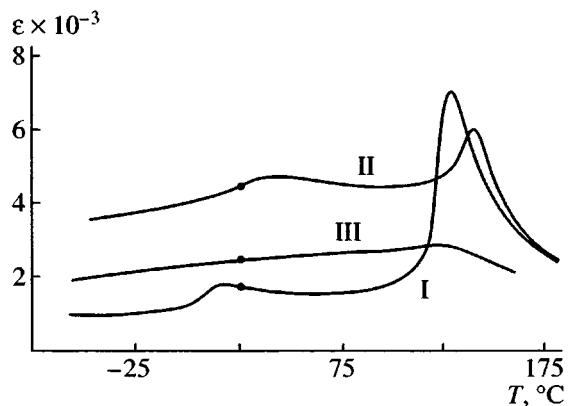


Рис. 11. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в образцах сегнетокерамики BaTiO_3 с размером зерна 6.8 (I), 0.7 (II) и 0.28 мкм (III) [38].

ной *LT*-фазе. В табл. 1 показано, как меняются поперечные размеры кристаллов (в направлении, перпендикулярном к оси цепи) обеих фаз при снижении толщины пленки рассмотренного сополимера. Видна определенная тенденция уменьшения при этом и размеров кристаллов. В наиболее тонкой пленке (25 нм), как следует из рис. 15, кристаллизация протекает только в малосовершенной сегнетоэлектрической *QL*-фазе, где поперечный размер кристаллов наименьший. Таким образом, как и в неорганических сегнетоэлектриках, снижение размера кристаллов в полимерных сегнетоэлектриках при уменьшении толщины пленок является одним из факторов, определяющих размытие фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик.

Из рассмотренных примеров для полимерных сегнетоэлектриков пока не видно предполагаемого существенного снижения точки Кюри при уменьшении размера кристалла. Есть основание считать, что это может проявиться при более низкой толщине пленок, получаемых, например методом Ленгмюра–Блодже [14–21]. Такие пленки готовили преимущественно из сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 [14–18, 30, 32, 33]. В связи с этим целесообразно вначале рассмотреть фазовую диаграмму состояний в блочных пленках указанного сополимера, который исследовали во многих работах [42–49]. На рис. 16 показан характер изменения перехода Кюри в сополимерах ВДФ–ТрФЭ с разным соотношением компонент по данным диэлектрического метода и рентгеновской дифракции в больших углах [50]. Суще-

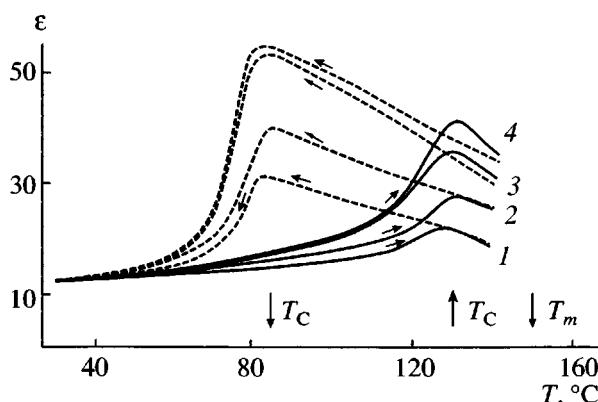


Рис. 12. Температурные зависимости реальной части линейной диэлектрической проницаемости в пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 75 : 25 толщиной 0.2 (1), 0.4 (2), 12.5 (3) и 150 мкм (4). T_m – точка плавления [27].

ственno, что наблюдается хорошее совпадение температуры перехода, полученной обоими методами.

На рис. 17 приведена сходная фазовая диаграмма для рассматриваемых сополимеров в варианте исследования кинетики перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик, построенная по температурно-временным зависимостям компонент комплексной диэлектрической проницаемости [51]. Видно, что как и на рис. 16, повышение доли ВДФ в сополимере сопровождается ростом температуры перехода с изменением его характера от фазового перехода второго рода (50 мол. % ВДФ) к фазовому переходу первого рода ([ВДФ] > 50 мол. %). Из рис. 17 следует, что в режиме нагревания максимум диэлектрической проницаемости для сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 приходится на температуру 110°C. В свете такого вывода интересно сравнить положение отмеченной характерной точки для пленки такого сополимера, полученного ленгмюровской техникой. Это сделано на рис. 18, где представлены температурные зависимости емкости для пленок сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 толщиной 15 мкм и 15 нм, причем последняя получена методом Ленгмюра–Блодже [52]. Отчетливо видно, что в пленке с 30 монослоями переход в цикле нагревания смешен по отношению к блочной пленке на 20° к более низким температурам. Если исходить из модели ЛБ-пленки, представленной на рис. 8, снижение ее толщины автоматически приводит к уменьшению поперечного размера кристалла.

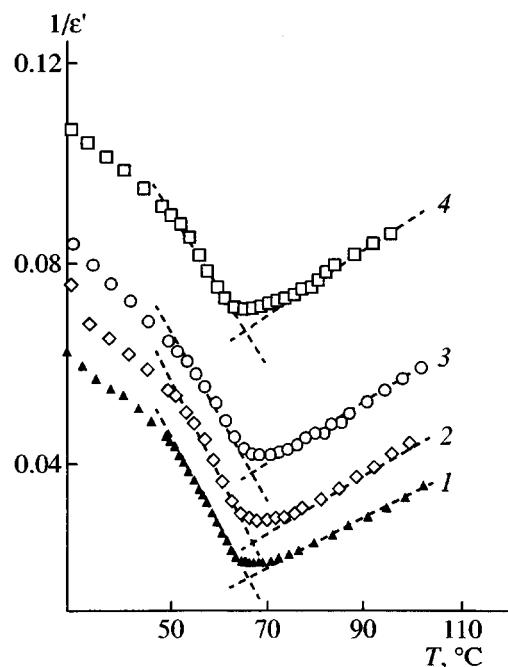


Рис. 13. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости в пленках разной толщины сополимера ВДФ : ТрФЭ = 54 : 46, полученных методом центрифугирования из раствора. d = 1300 (1), 240 (2), 90 (3) и 65 нм (4) [29].

Поэтому приведенные выше данные указывают на то, что снижение размера кристалла в сегнетоэлектрических полимерных пленках сопровождается, как и в неорганических кристаллах, снижением точки фазового перехода и его размытием.

Полученные данные позволяют сформировать определенное отношение к дискуссии [31–33] относительно механизма сегнетоэлектричества в тонких полимерных пленках. Особенности переключения поляризации рассматриваемых тонких сегнетоэлектрических пленок, о которых будет сказано ниже, позволили авторам работ [30, 32, 33] высказать гипотезу о том, что ЛБ-пленки рассматриваемого сополимера характеризуются совершенной структурой, отраженной схемой на рис. 8. Приведенные выше данные по характеристикам фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик заставляют осторожно относиться к предложенной модели. Обсуждаемая модель предполагает существование пленки со степенью кристалличности практически 100%. Данные рис. 14 показывают, что снижение толщины пленки сопровождается, наряду с усилением диффузности сегнетоэлектрического перехода,

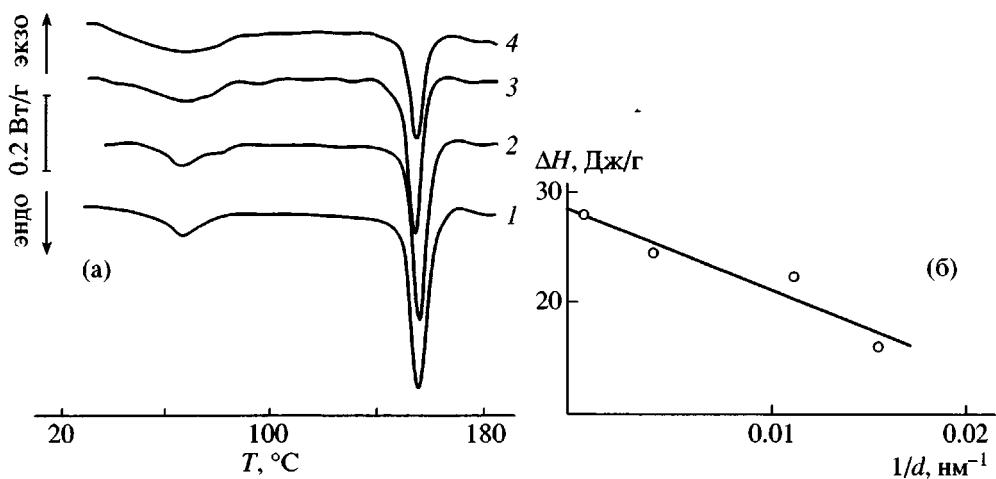


Рис. 14. Термограммы в пленках разной толщины (а) и зависимости энталпии плавления от обратной толщины пленок (б) сополимера ВДФ : ТрФЭ = 54 : 46, полученных центрифугированием из раствора. $d = 1300$ (1), 240 (2), 90 (3) и 65 нм (4) [29].

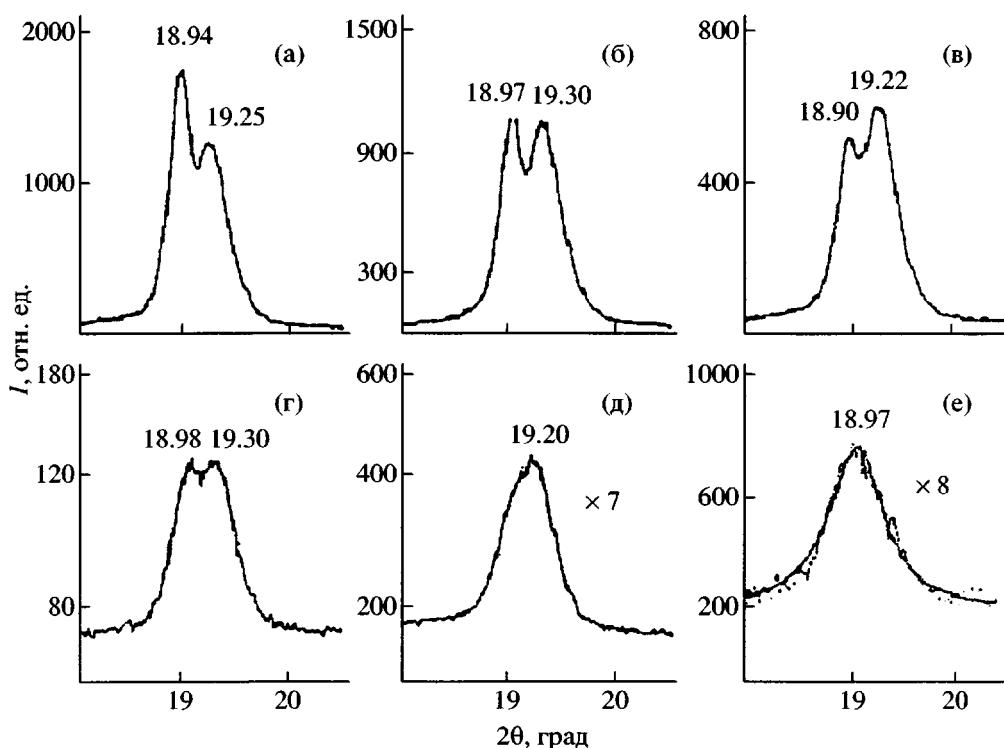


Рис. 15. Изменение характера дифракционной картины при изменении толщины пленок сополимера ВДФ : ТрФЭ = 50 : 50, полученных центрифугированием из раствора. $d = 550$ (а), 400 (б), 220 (в), 110 (г), 72 (д) и 25 нм (е) [29].

да (рис. 14а), уменьшением энталпии плавления (рис. 14б). Последнее означает, что при этом в пленке понижается степень кристалличности.

Снижение в пленке доли полярных кристаллов ф сразу же приводит к целому ряду следствий. Так как кристалл и аморфная фаза сущест-

венно различаются по физическим характеристикам, речь должна идти о двухфазной системе. Можно воспользоваться моделью сферических кристаллов с объемной долей ϕ , погруженных в аморфную матрицу [53, 54]. В этом случае в предположении онзагеровского внутреннего

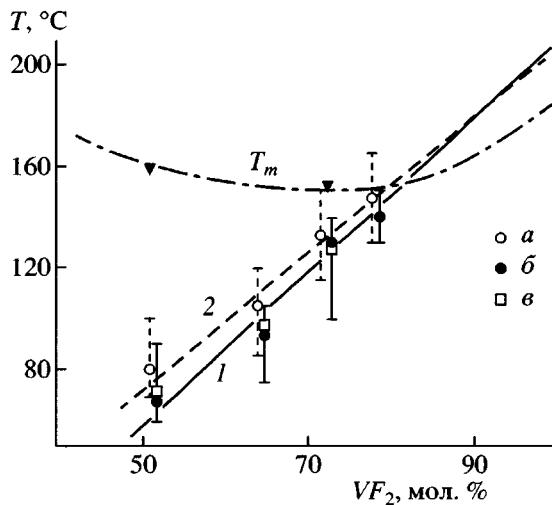


Рис. 16. Изменение температуры плавления T_m и точки Кюри T_C по результатам рентгеновских (a, b) и диэлектрических (c) данных при варьировании доли ВДФ в сополимерах ВДФ-ТрФЭ разного состава: 1 – неполяризованный образец, 2 – поляризованный [50].

поля остаточная поляризация P_r изотропной пленки записывается как

$$P_r \approx P_s = \phi \left(\frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_c} \right) P_{sc}, \quad (12)$$

где P_{sc} и ϵ_c – спонтанная поляризация и диэлектрическая проницаемость кристалла, а P_s и ϵ – соответственно спонтанная поляризация и диэлектрическая проницаемость пленки в целом. Согласно соотношению (12), снижение объемной доли полярных кристаллов при прочих равных условиях должно вызывать уменьшение остаточной поляризации в пленке. Анализ экспериментальных данных (рис. 5а и 19) показывает, что действительно снижение толщины пленки приводит к уменьшению остаточной поляризации P_r . В соответствии с соотношением (12) более строго значение P_r должно быть связано с изменением трех факторов: степени кристалличности, внутреннего поля и спонтанной поляризации кристалла.

Если считать, что при снижении толщины пленки ϵ_c не меняется, то учет влияния внутреннего поля на P_r можно оценить по данным рис. 12 и 13, где представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленок рассматриваемых сополимеров. Оценки показывают, что внутреннее поле может обеспечить снижение P_r не выше чем на 30%. Это в 2 раза ниже,

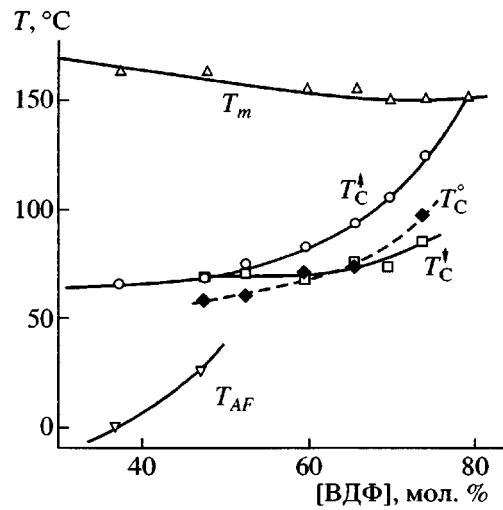


Рис. 17. Фазовая диаграмма в сополимерах ВДФ-ТрФЭ, полученная по результатам температурно-временных зависимостей диэлектрической проницаемости [51].

чем для сополимера ВДФ : ТрФЭ = 54 : 46 (рис. 19) и почти на порядок меньше в случае того же сополимера состава 50 : 50 (рис. 5а). Таким образом, разница должна быть приписана снижению степени кристалличности ϕ . Нельзя конечно исключить, что понижение толщины пленки оказывает и на совершенстве формирующихся сегнетоэлектрических кристаллов, которое, естественно, определяет значение их остаточной поляризации P_{sc} . Одно из указаний на это следует из рис. 14а.

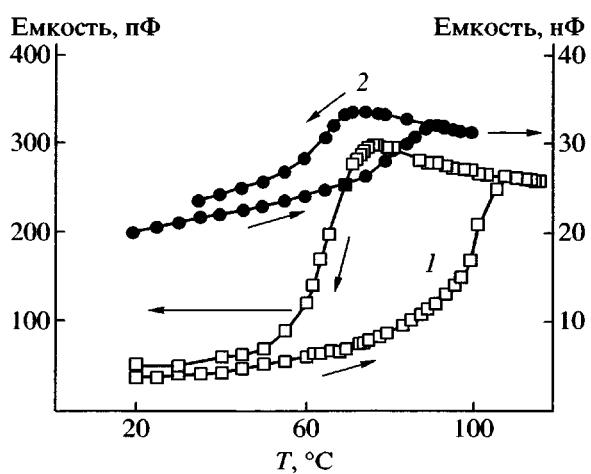


Рис. 18. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 толщиной 15 мкм (1) и 15 нм (2) [52].

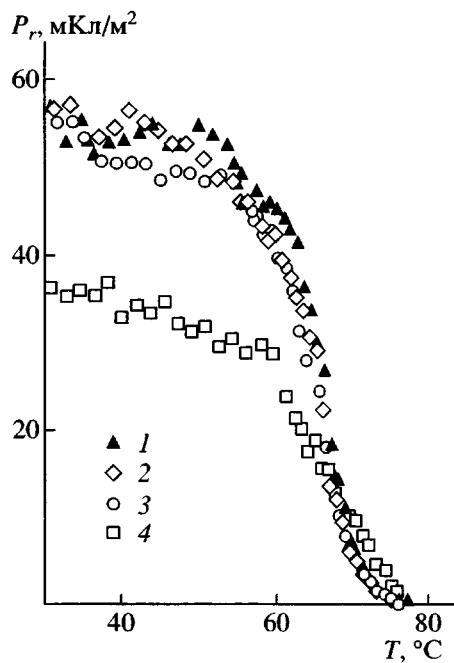


Рис. 19. Температурные зависимости остаточной поляризации в пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 54 : 46 толщиной 1300 (1), 240 (2), 90 (3) и 65 нм (4) [29].

Видно, что понижение толщины пленки приводит к размытию низкотемпературной эндотермы, связываемой с переходом сегнетоэлектрик–параэлектрик. Согласно статистической теории фазовых переходов в рассматриваемых полимерах, усиление их диффузности происходит вследствие повышения несовершенства решетки [55].

Появление в пленках при уменьшении их толщины наряду с полярными кристаллами областей неупорядоченной фазы может быть причиной закономерного снижения максимума диэлектрической проницаемости в области фазового перехода (рис. 12, 13). Согласно классической теории, обратная диэлектрическая восприимчивость χ в области фазового перехода первого рода с характеристической температурой T_0 подчиняется условию

$$\begin{aligned} 1/\chi &= (T_0 - T)/C_1 + \alpha_0 \quad \text{при } T < T_0 \\ 1/\chi &= (T - T_0)/C_2 + \alpha_0 \quad \text{при } T > T_0 \end{aligned} \quad (13)$$

Для совершенных сегнетоэлектрических кристаллов в области фазового перехода при $T = T_0$ величина $\chi \rightarrow \infty$, т.е. $\alpha_0 \rightarrow 0$. В случае рассматриваемых пленок, как видно из рис. 12 и 13, уменьшение их толщины приводит к росту α_0 , что

должно указывать на снижение совершенства формирующихся в пленке кристаллов.

Сопоставление данных рис. 5б и 14б показывает, что возникающая в тонких пленках аморфная фаза может быть одной из причин повышения коэрцитивного поля. В пользу такого вывода можно привести независимые данные авторов работы [56] по характеристикам переключения спонтанной поляризации в блочных пленках сополимера ВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ) состава 80 : 20 с различной термической предысторией. Варьируя режим температурной обработки, получали пленки с разной степенью кристалличности. Увеличение последней, как видно из рис. 20а, существенно изменяет полевые зависимости тока переключения поляризации. Из рис. 20б следует, что рост степени кристалличности, как и в случае рассмотренных выше тонких пленок, приводит к повышению остаточной поляризации и к снижению коэрцитивного поля. Изменение степени кристалличности в рассматриваемом случае происходило из-за утолщения кристалла в продольном направлении (вдоль оси макромолекулы), так как коэрцитивное поле оказывается линейной функцией величины “большого периода” L (рис. 20в).

Если такой вывод является универсальным, то его надо распространять и на тонкие ЛБ-пленки. Это означает, что рост коэрцитивного поля при переходе от толстых к тонким ЛБ-пленкам на рис. 3 предположительно можно связать также с появлением в них областей аморфной фазы. Пробовку такой гипотезы проводили на ЛБ-пленках из ПВДФ [19, 20]. На пленках с различным числом монослоев, переносимых на подложку из кристалла KRS-5, их структурное совершенство оценивали методом колебательной ИК-спектроскопии. Анализ показывает, что ЛБ-пленка с 30 монослоями кристаллизуется в полярной β -фазе, так как в спектрах наиболее высокую интенсивность имеют конформационно-чувствительные полосы 1275, 840, 509 см⁻¹, характерные для фрагментов плоского зигзага в кристалле [12]. Таким образом, в толстой ЛБ-пленке кристаллизация идет, как и в блочном состоянии, в сегнетоэлектрической модификации. В табл. 2, 3 сведены количественные характеристики изменений пикировых и интегральных интенсивностей в функции числа мономолекулярных слоев в ЛБ-пленках. Приведенные интенсивности были нормированы по конформационно-нечувствительной по-

лосе 881 см^{-1} . Спектры показывают, что при этом интенсивность ряда полос заметно (а иногда и существенно) изменяется. Для ПВДФ и его сополимеров долю полярной β -фазы $F(\beta)$ часто оценивают по соотношению оптических плотностей D полос 509 и 530 см^{-1} [12]

$$F(\beta) = \frac{D_{509}}{0.81D_{530} + D_{509}} \quad (14)$$

Как видно, в пленке с 30 монослоями интенсивность полосы 509 см^{-1} оказывается существенно выше, чем для полосы 530 см^{-1} . Это соответствует доле сегнетоэлектрической фазы $F(\beta) = 0.85$. При переходе к пленкам с 15 и 10 монослоями наблюдается инверсия в соотношении интенсивностей названных полос, что указывает на снижение доли β -фазы в ее смеси с α : для $n = 10$ значение $F(\beta) = 0.45$ [19]. Известно, что в α -фазе цепи имеют конформацию $TGTC^-$ и потому в более тонких ЛБ-пленках ПВДФ следует ожидать повышения концентрации фрагментов в такой конформации. Из табл. 2 видно, что оптическая плотность полос $612, 795 \text{ см}^{-1}$, свойственных такой конформации [12], при снижении числа монослоев в пленке увеличивается на порядок. Нарушение конформации плоского зигзага, характерной для сегнетоэлектрической β -фазы, в более тонких пленках видно и по усилению интенсивности в них полос 770 и 813 см^{-1} (табл. 2), характерных для изомеров $T_3GT_3G^-$ [12]. Вероятно, что указанные изомеры играют роль конформационных дефектов для кристаллов β -фазы, так как одновременно с этим (как видно из табл. 3), снижается доля длинных *транс*-последовательностей (полосы 840 и 1275 см^{-1}), которые могут существовать внутри кристалла. При таком процессе сильнее затрагиваются длинные фрагменты в конформации плоского зигзага. Действительно, если интенсивность полосы 840 см^{-1} при трехкратном снижении числа монослоев в ЛБ-пленке уменьшается только на 10% , то для полосы 1275 см^{-1} (более длинные фрагменты в конформации плоского зигзага) она падает уже на 30% .

Анализ полос, чувствительных к фазовому состоянию ПВДФ (табл. 2 и 3), показывает, что ослабление упорядоченности в ЛБ-пленках с низким числом монослоев реализуется и через снижение степени кристалличности. Это следует из повышения в таких пленках оптической плотнос-

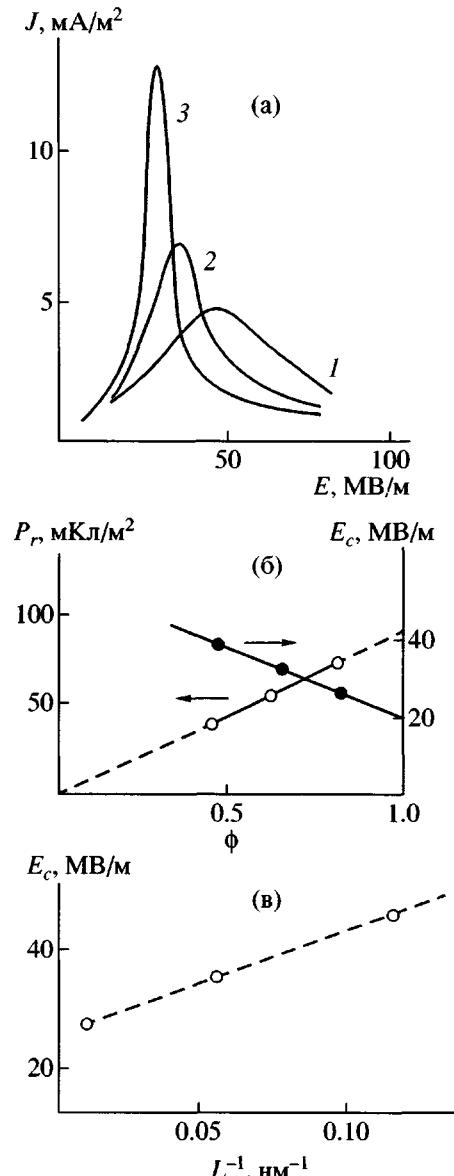


Рис. 20. Кривые плотности поляризационного тока от напряженности электрического поля (а), зависимости остаточной поляризации P_r и коэрцитивного поля E_c от степени кристалличности (б) и зависимость коэрцитивного поля от величины большого периода (в) в изотропных блочных пленках сополимера ВДФ : ТФЭ = 80 : 20 [56]. а – степень кристалличности 43 (1), 60 (2) и 80% (3).

ти полос 600 и 905 см^{-1} (табл. 2), ответственных за аморфную фазу [12]. Такой же вывод следует и из значительного роста оптической плотности полосы 470 см^{-1} , характерной для конформаций плоского зигзага в аморфной фазе [12]. Если увеличение доли аморфной фазы в пленке, как это было показано выше для блочных пленок (рис. 20), приводит к повышению коэрцитивного поля, то

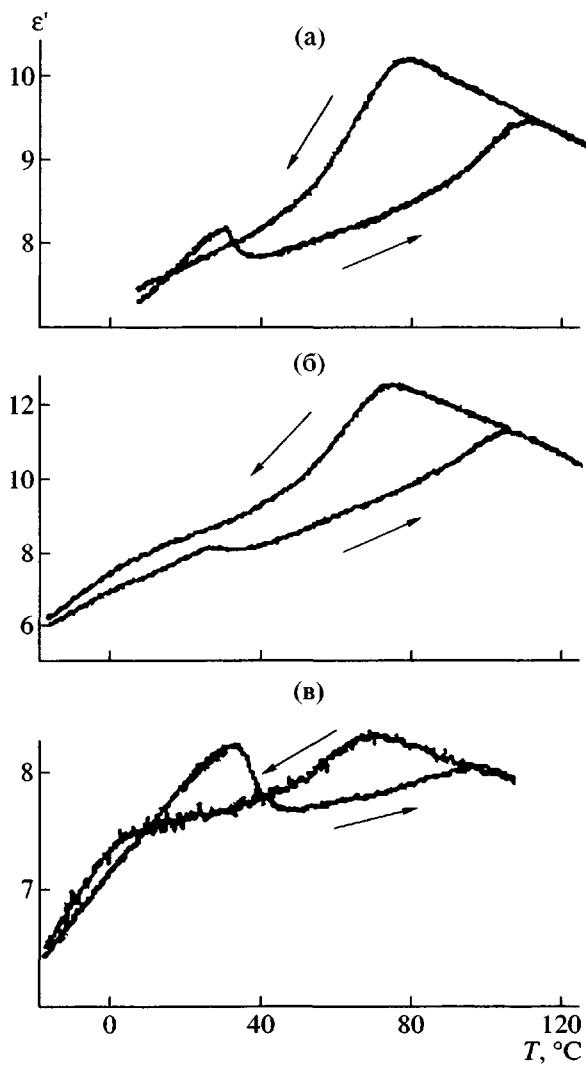


Рис. 21. Температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости в ЛБ-пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 при числе монослоев 30 (а), 7 (б) и 2 (в) [17].

тогда этого следует ожидать и в ЛБ-пленках ПВДФ. Такой анализ был сделан в работе [19]. Оказалось, что снижение числа монослоев с 30 до 15 практически не меняет переключающее напряжение, и гистерезисная кривая оказывается такой же, как и для более толстой пленки (рис. 1). Если исходить из неизменности толщины одного монослоя, то полученный результат означает, что для ЛБ-пленок ПВДФ снижение их толщины также должно сопровождаться повышением коэрцитивного поля. Таким образом, данные для “толстых” ЛБ-пленок ПВДФ укладываются на общую зависимость коэрцитивного поля от толщины (рис. 4) для рассматриваемого класса полимеров.

Сопоставление области спектра 1000–1150 cm^{-1} для ЛБ-пленок указывает на их особенности [19]. Обычно отмечаемая в блочных пленках ПВДФ полоса поглощения 1073 cm^{-1} имеет низкочастотное крыло [12, 19]. Для ЛБ-пленок линии, входящие в это крыло, становятся инструментально разрешимыми [19]. Характеристики упомянутых компонент спектра после разделения приведены в табл. 3. Видно, что по мере снижения числа монослоев в ЛБ-пленке интегральная интенсивность одних полос падает ($1142, 1097, 1035 \text{ cm}^{-1}$), а других ($1115, 1011 \text{ cm}^{-1}$) растет. Поскольку в тонких пленках сильно повышается отношение поверхности к объему, эти линии спектра могут отвечать за поверхностные энергетические состояния в колебательных спектрах.

Увеличение вклада поверхности при снижении толщины ЛБ-пленок может проявиться и на характеристиках фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик. На рис. 21 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости в ЛБ-пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 с 30, 7 и 2 монослоями. Для всех них, как видно, наряду с основным (высокотемпературным) максимумом присутствует еще дополнительный пик – при 30°C. При снижении толщины пленки наблюдается тенденция усиления низкотемпературного перехода (в цикле нагревания), поэтому авторы работы [17] связали его с поверхностным фазовым переходом.

Обширный экспериментальный материал показывает, что два сегнетоэлектрических перехода в этих полимерах наблюдаются не только в тонких пленках, но и в блочном состоянии. Для примера можно сослаться на результаты ряда работ [57–61]. На рис. 22а показаны температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости в блочных пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 65 : 35. Здесь, как и в ЛБ-пленках, отчетливо видны два перехода, различающихся по температуре. Низкотемпературный приходится на ~60°C. Примерно в этой же области температур отмечается сегнетоэлектрический переход и в сополимере винилиденфторида с гексафторпропиленом [57]. Анализ формы линий основного рентгеновского рефлекса в сополимере ВДФ–ТрФЭ (рис. 22б) указывает на присутствие двух компонент, одна из которых (при больших углах) связывается с высокосовершенной

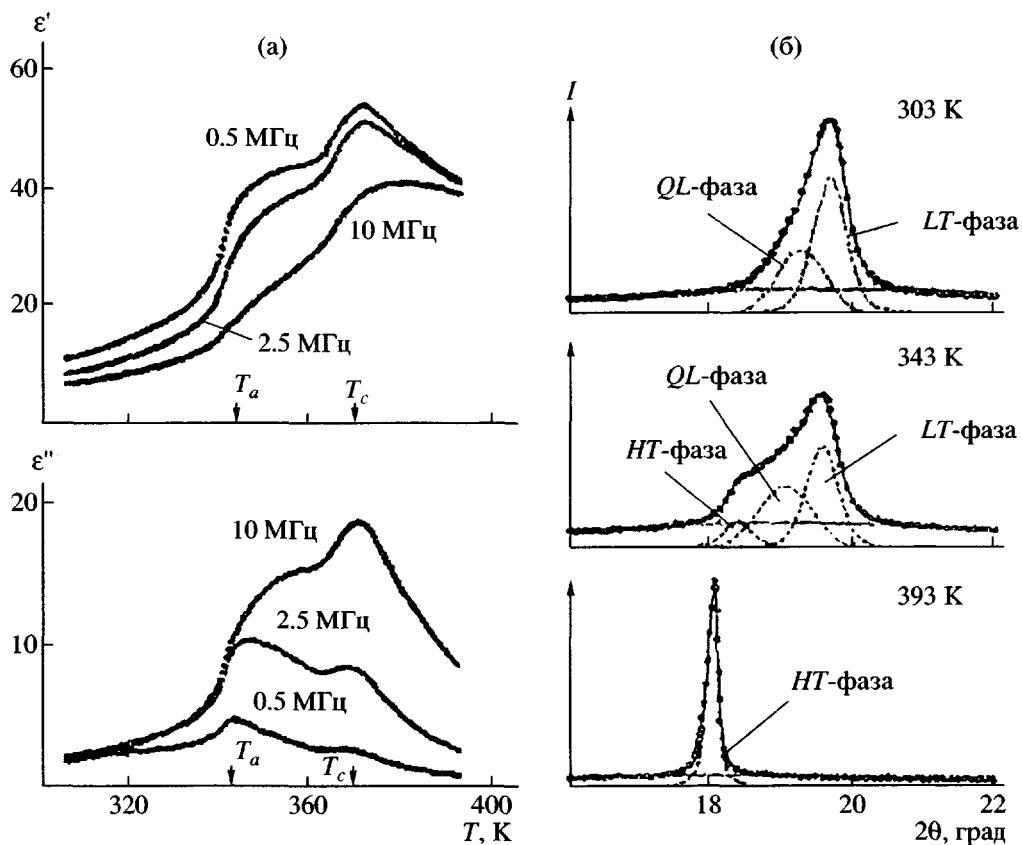


Рис. 22. Температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости (а) и формы рентгеновского рефлекса (б) в блочных пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 65 : 35 [60].

LT-фазой, а другая (при меньших углах) относится к менее совершенной *QL*-фазе. Возможность формирования последней в тонких ЛБ-пленках можно проследить по данным работ [62, 63].

На рис. 23 показаны профили основного межмолекулярного рефлекса для пленок сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 с разным числом монослоев. В обоих образцах рефлекс характеризуется малоугловой асимметрией (как и на рис. 22б для блочной пленки), которая в случае пленки с меньшим числом монослоев оказывается несколько выше. Это означает, что при снижении толщины образца доля в нем несовершенной *QL*-фазы повышается. Несовершенство поверхностной структуры в рассматриваемых пленках было доказано также следующим фактом. На рис. 24 для пленки указанного сополимера со 100 монослоями приведены кривые рентгеновской дифракции рефлекса 110, 200 в области углов, соответствующих 1, 2 и 3 порядку (n) [63]. Рефлекс для второго порядка отсутствует, в то время как таковой для третьего порядка отчетливо наблюдается. Отсут-

ствие рефлексов для четных порядков и их наличие для нечетных порядков авторы работы [63] предложили связать с несовершенством решетки, при котором четные слои оказываются смещены

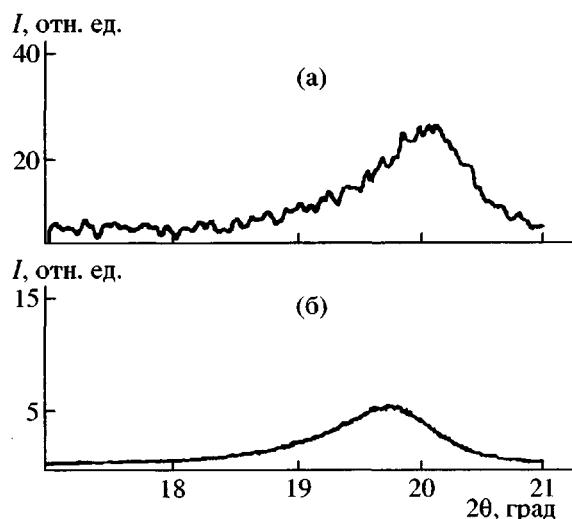


Рис. 23. Рентгеновская дифракция для ЛБ-пленок сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 с 5 (а) и 150 (б) монослоями. $T = 26^{\circ}\text{C}$ [63].

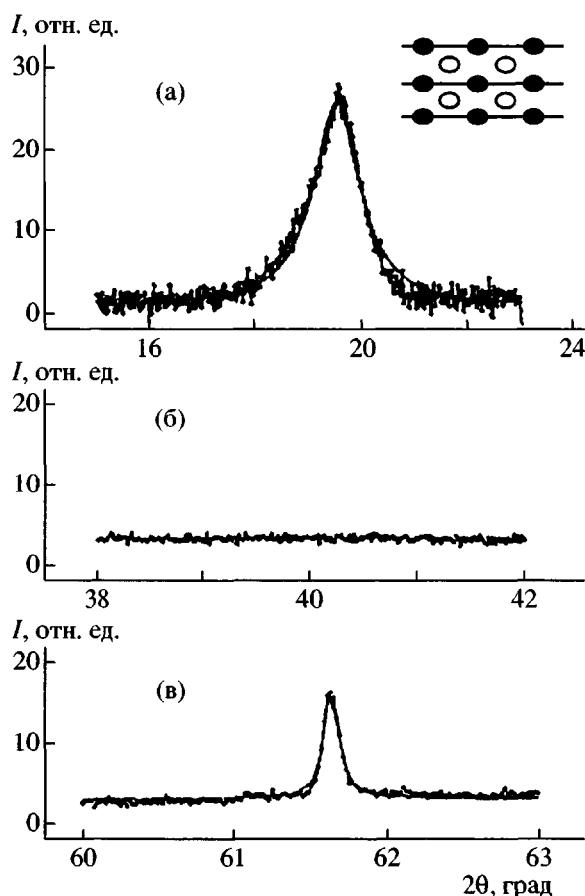


Рис. 24. Дифракционная картина в области межмолекулярного рефлекса 110, 200 для $n = 1$ (а), 2 (б) и 3 (в) в ЛБ-пленке сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 со 100 монослоями [63].

ными на расстояние $a/2$ (рис. 25), вследствие чего возникает “сверхпериодичность” в вертикальном направлении.

Появление несовершенства формирующейся кристаллической структуры ЛБ-пленок рассматриваемых сегнетоэлектрических полимеров видно и по косвенным признакам при измерении в них пьезо- и пироэлектрического эффекта [62]. По характеристикам петли для пьезо- и пироотклика на рис. 2 были рассчитаны пьезо- (d_{33}^{eff}) и пиро- (p_3^{eff}) константы пленки сополимера ВДФ–ТрФЭ, полученные в режиме насыщения [62]. Они представлены в табл. 4, где для сравнения приведены данные и для блочных пленок. В ЛБ-пленках они почти в 2 раза ниже. Существенный результат, касающийся структуры ЛБ-пленок, отражен на рис. 26. Здесь показаны зависимости

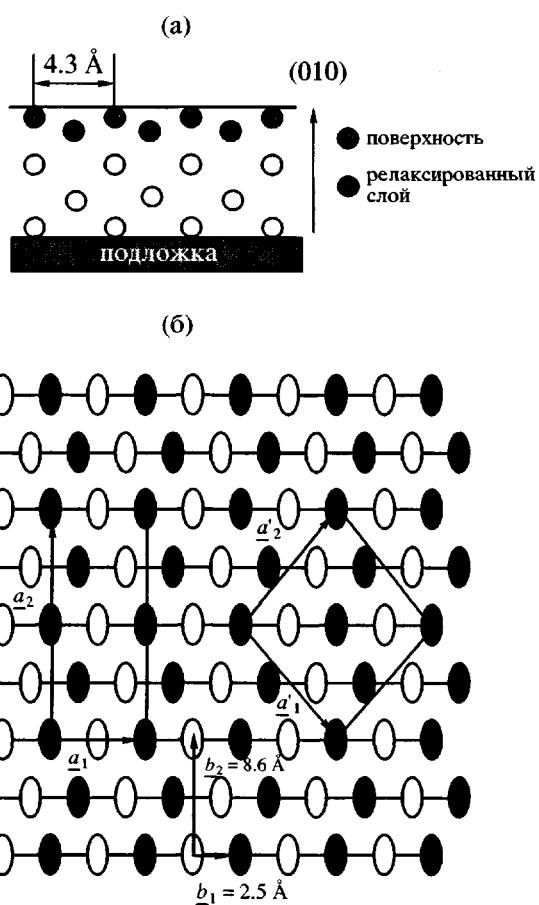


Рис. 25. Схематическое изображение структуры поверхностного слоя (а) и элементарная ячейка (б) в кристаллах пленки сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 [63].

константы d_{33}^{eff} (измеряемой по характеристикам обратного пьезоэффекта) и электрической емкости, образованной пленкой. Видно, что обе величины симметрично поникаются с ростом частоты электрического поля. Отсюда авторы работы [62] пришли к выводу о том, что наблюдаемое пьезоэлектричество носит электрострикционный характер. Действительно [36, 64, 65],

$$d_{33} = 2\epsilon_{33}\epsilon_0 k_{33}P_s, \quad (15)$$

где k_{33} и ϵ_{33} – соответственно компоненты тензоров электрострикции и диэлектрической проницаемости, P_s – спонтанная поляризация. В этом случае снижение пьезоконстанты d_{33}^{eff} при повышении частоты электрического поля на рис. 26 может быть связано с уменьшением ϵ_{33} и k_{33} . В результате возникает ряд следствий. Дисперсию диэлектрической проницаемости ϵ_{33} в наблюданной

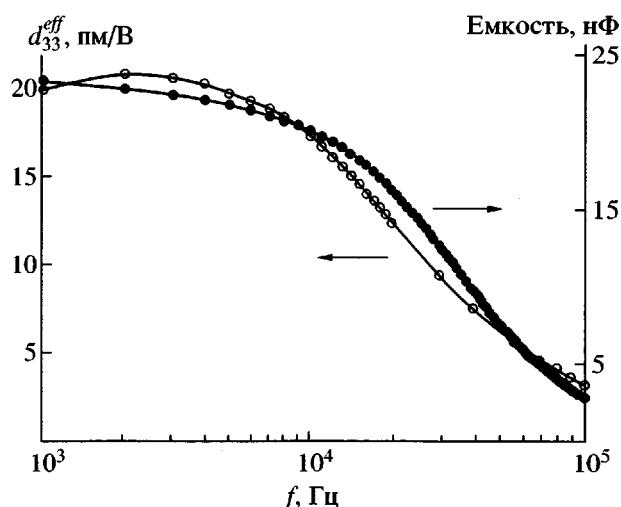


Рис. 26. Сравнение эффективной пьезоэлектрической константы d_{33}^{eff} и электромемкости от частоты электрического поля с напряженностью 6.7 МВ/м [62].

частотной области при комнатной температуре измерения можно объяснить только проявлением релаксационного β -процесса, обусловленного микроброуновским движением сегментов аморфной фазы [12, 66–69]. Электрострикцию, дающую вклад в наблюдаемое пьезоэлектричество [62], согласно выводам работ [64, 65, 70], также следует связывать с проявлением роли неупорядоченной фазы. Все сказанное означает, что в исследованной в работе [62] ЛБ-пленке сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 даже при 30 монослоях возможна кристаллизация не на 100%.

Как было отмечено выше, пирокоэффициент p_3^{eff} в ЛБ-пленке оказывается намного ниже, чем в блочном образце (табл. 4). Известно, что для полимерных сегнетоэлектриков пироэлектрический отклик состоит из суммы двух вкладов [71]:

$$p_3^{eff} = \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_s + e_{33} \alpha_3^{eff}, \quad (16)$$

где первый член характеризует первичный пироэффеクト, а второе слагаемое отражает вторичный вклад путем учета коэффициента линейного расширения α_3^{eff} и пьезоконстанты e_{33} . При отрицательном первом члене снижение измеряемой в эксперименте величины p_3^{eff} может происходить только за счет повышения второго положитель-

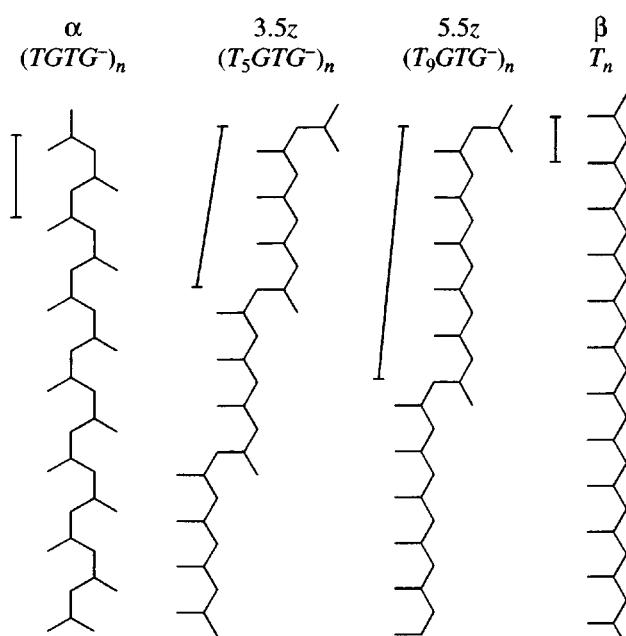


Рис. 27. Молекулярные модели для конформаций цепей в сверхрешетке ПВДФ [72].

ного члена, где особая роль принадлежит α_3^{eff} . Именно повышение последней при переходе от блочной к ЛБ-пленке может быть причиной увеличения вклада вторичного пироэффекта в макроскопический пироотклик. Для кристаллизующегося полимера выше точки стеклования величина коэффициента линейного расширения в первую очередь определяется долей аморфной фазы с повышенным свободным объемом. Поэтому, если считать, как утверждают авторы работы [62], что в ЛБ-пленке более сильно выражен вторичный пироэффект, то это может быть следствием понижения в ней степени кристалличности. Другая причина уменьшения измеряемого в опыте пирокоэффициента – возникновение в объеме пленки специфических протяженных дефектов типа микропор [71]. Возможность формирования такого рода дефектов в ЛБ-пленках ПВДФ обнаружена в работе [20].

Рассмотренные выше спектроскопические данные для ЛБ-пленок ПВДФ [19, 20] показывают, что несовершенство формирующихся в таких пленках структур должно носить характер накопления в цепях кристалла конформационных дефектов (кинк-связей). Из рис. 27 видно, что образование в цепи с конформацией плоского зигзага (правая модель) конформационного дефекта в

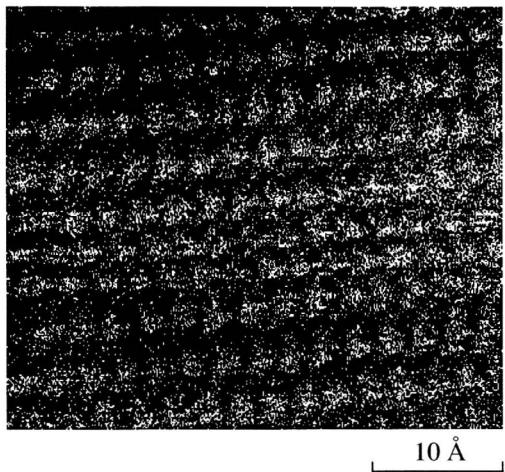


Рис. 28. Картина поверхности ЛБ-пленки с двумя монослоями сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 по данным сканирующей туннельной микроскопии [63].

виде связей *TG* (которые обнаружены в тонких ЛБ-пленках ПВДФ [19, 20]) сопровождается появлением одномерной “сверхпериодичности” с более высоким периодом идентичности [72]. Напомним, что именно это и было обнаружено в ЛБ-пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 (рис. 24, 25). Из рис. 27 следует, что отмеченные кинк-связи должны приводить к появлению изгибов в цепи с конформацией плоского зигзага. Отмеченное изменение микроструктуры можно зарегистрировать структурными методами с межатомным разрешением, например, сканирующей туннельной микроскопией. Такие данные для пленки сополимера ВДФ–ТрФЭ с двумя монослоями приведены на рис. 28. Видно, что обсуждаемые изгибы цепей действительно имеют место.

Накопление в кристаллах конформационных дефектов при уменьшении толщины ЛБ-пленок создает предпосылки для формирования второй малосовершенной *QL*-фазы. Схематически ее микроструктура дана на рис. 29 [58, 59], из которого следует, что такая фаза формируется путем накопления в цепях с конформацией плоского зигзага дефектов в виде кинк-связей. Если низкотемпературный фазовый переход на рис. 21 протекает в этой фазе, то при снижении толщины пленки сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 этот переход должен интенсифицироваться. Сравнение кривых в цикле нагревания на рис. 21а и 21в подтверждает данное предположение. Из этого же

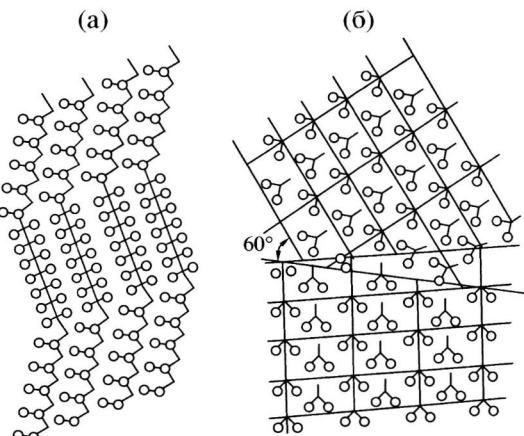


Рис. 29. Формирование *QL*-фазы для сополимера ВДФ : ТрФЭ = 55 : 45 в модели изгибов цепей с конформацией плоского зигзага (а) и в модели 60°-ных доменов (б) [58, 59].

рисунка следует указание на то, что малосовершенная *QL*-фаза является мобильным образованием. Все кривые на рис. 21 свидетельствуют о том, что в цикле охлаждения низкотемпературный переход практически не выявляется. Цикл нагревания при измерениях равносителен протеканию отжига, при котором из-за повышенной подвижности может протекать твердофазный *QL* → *LT*-переход. Иными словами, в обратном цикле охлаждения получается пленка, в которой доля несовершенной *QL*-фазы должна снижаться. Как следствие, низкотемпературный переход, если его связывать с этой фазой, должен ослабляться. Кривые на рис. 21 качественно подтверждают такой вывод. Таким образом, снижение толщины тонких полимерных пленок независимо от способа их получения (центрифугирование или метод Ленгмюра–Блодже) приводит к одному и тому же свойству – понижению состояния их упорядоченности. Данное обстоятельство и является основным фактором, приводящим к повышению коэрцитивного поля при уменьшении толщины сегнетоэлектрических полимерных пленок.

Одно из основных свойств сегнетоэлектрика – переключение в поле его областей спонтанной поляризации. В этой связи следует рассмотреть, как структурные изменения при снижении толщины ЛБ-пленок рассматриваемых полимеров будут сказываться на характеристиках процесса переключения спонтанной поляризации. В терминах соотношения (1) для свободной энергии ди-

намическое поведение сегнетоэлектрика принято описывать уравнением Ландау–Халатникова

$$\gamma \frac{dP}{dt} = -\frac{\partial G}{\partial P}, \quad (17)$$

где γ – коэффициент вязкости, определяющий скорость переключения поляризации P . Для практических применений электрическую индукцию D при переключении обычно описывают соотношением [73, 74]

$$D = D_0 + 2P_s[1 - \exp(-t/\tau_s)^n] \quad (18)$$

(D_0 – мгновенное электрическое смещение, P_s – спонтанная поляризация, τ_s – среднее время переключения, соответствующее максимуму производной $D(t)$ или тока переключения). Показатель n в экспоненте характеризует полуширину пика $\partial D / \partial \lg t$. Как и в неорганических материалах, в полимерных сегнетоэлектриках при изменении напряженности переключающего поля E величина τ_s подчиняется выражению

$$\tau_s = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{E}\right) \quad (19)$$

или

$$\tau_s = \tau_0 \left(\frac{E}{E_0}\right)^{-n} \quad (20)$$

В указанных соотношениях параметры E_a (активационное поле), E_0 и n являются структурно-чувствительными константами, а предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = \tau_\infty$ характеризует условное время переключения при бесконечно большом электрическом поле. Как правило, для описания процессов переключения используют модель зарождения и роста доменов нового направления. В этих терминах выражение для временной зависимости D можно записать в виде [73, 74]

$$D = 2P_s \left[1 - \exp\left(-\int_0^t N_0 R e^{-Rs} F(v(t-s)^m) ds\right) \right] \quad (21)$$

Здесь N_0 – число мест зародышеобразования, R – вероятность зародышеобразования, v – скорость роста, m – размерность роста, F – фактор, зависящий от формы растущего домена.

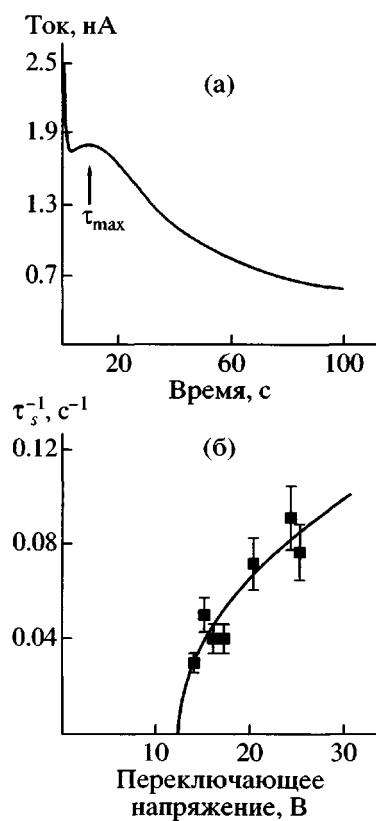


Рис. 30. Кинетика тока переключения при напряжении 24 В (а) и полевая зависимость обратного времени переключения поляризации (б) для пленки сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 с 30 монослоями [33].

В свете рассмотренных выше данных в тонких образцах неорганических и органических (полимерных) сегнетоэлектриков проанализируем, как структурные особенности пленок сказываются на закономерностях процесса переключения. На рис. 30 показана кривая тока переключения поляризации при подаче на ЛБ-пленку сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 импульса противоположной полярности [33]. Как видно, при полях выше коэрцитивного среднее время переключения составляет десятки секунд. Такой же результат был получен ранее и по результатам пироэлектрических измерений [30]. Для пленок того же сополимера ВДФ : ТрФЭ = 75 : 25 с толщиной 100 нм, полученных методом центрифугирования, переключение в субмиллисекундном диапазоне в явном виде не наблюдается [26]. Поэтому можно считать, что высокие времена переключения являются свойством тонких сегнетоэлектрических полимерных пленок. В литературе ведется дискуссия о причинах отмеченного явления [31, 32].

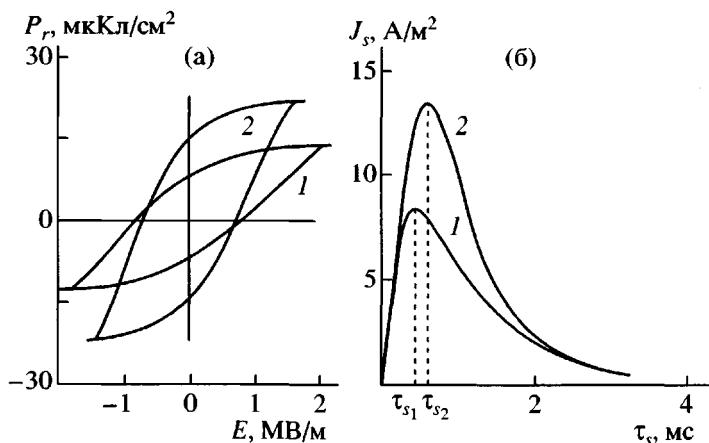


Рис. 31. Гистерезисные кривые (а) и токи переключения (б) при напряженности поля 2.35 МВ/м в образцах сегнетоэлектрической керамики BaTiO_3 с размером зерна 1.5 (1) и 70 $\mu\text{м}$ (2) [75].

Авторы работ [30, 32, 33] считают, что в тонких полимерных пленках регистрируется так называемое собственное переключение, которое не ограничивается процессами зародышеобразования. Последний процесс обычно протекает на дефектах структуры, поэтому в тонких полимерных пленках с идеальной структурой (см. модель на рис. 8) зародышеобразование исключается по причине высокого совершенства кристаллов [32]. Как было отмечено выше, целый ряд данных, однако, показывает, что упомянутая модель структуры полимерного сегнетоэлектрика в тонких пленках не реализуется. Это означает наличие в кристаллах таких пленок несовершенств того или иного рода. Более того, в них, как и в блочных пленках, могут присутствовать области неупорядоченной фазы (рис. 14б). В участках аморфной фазы блочной пленки по границам с кристаллами могут зарождаться домены нового направления при переключении поляризации [13, 68], и потому такие процессы нельзя исключить и для сегнетоэлектрических ЛБ-пленок.

Тем не менее, высокие времена переключения в них (на много порядков выше, чем в блочных пленках) являются установленным фактом [30, 33], поэтому надо рассмотреть возможность альтернативной гипотезы наблюдаемого экспериментального факта. На примере неорганических и полимерных сегнетоэлектриков рассмотрим некоторые общие закономерности процесса переключения спонтанной поляризации. Так как при уменьшении числа монослоев в ЛБ-пленке должен как минимум снижаться размер кристалла в направлении приложенного поля (рис. 8), пред-

ставляет интерес обратиться к литературе, где исследовались такие эффекты. Так, на рис. 3б для кристалла титаната бария показана зависимость времени переключения τ_s от его толщины. Видно, что ее уменьшение приводит к снижению времени переключения. Если считать кристаллы монодоменными, то полученное означает, что уменьшение толщины кристалла создает тенденцию, противоположную той, что имеет место в случае снижения толщины полимерных пленок. В последних может реализоваться текстура поликристалла и потому можно обратиться к результатам работы других авторов [75], где на примере сегнетоэлектрической керамики BaTiO_3 (с текстурой поликристалла) изучено влияние размера зерна на характеристики процесса переключения.

Из рис. 31 следует, что снижение размера зерна приводит к уменьшению как остаточной поляризации, так и ее среднего времени переключения. Напомним, что для тонких полимерных пленок снижение их толщины (и соответственно поперечного размера кристалла) также приводит к уменьшению остаточной поляризации (рис. 5а и 19), но время переключения спонтанной поляризации, наоборот, сильно повышается.

Далее можно рассмотреть данные по влиянию структуры блочных сегнетоэлектрических пленок на характеристики их времени переключения. В таких пленках в изотропном состоянии можно надежно оценить их степень кристалличности. Поэтому вначале рассмотрим влияние такого параметра на процессы переключения. Это было исследовано на блочных пленках сополиме-

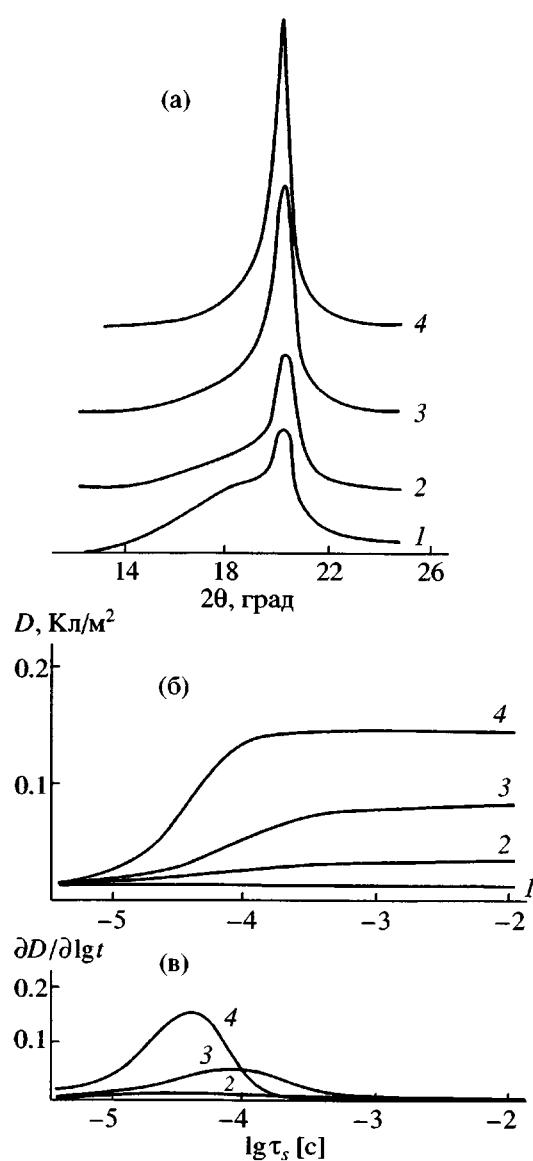


Рис. 32. Характер изменения рентгеновской дифракции (а) и кривые переключения поляризации (б) в изотропных блочных пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 73 : 27 в исходном состоянии (1) и после отжига при 120 (2), 130 (3) и 140, 147°C (4) [76].

ра ВДФ : ТрФЭ = 73 : 27, которые готовили кристаллизацией из метилэтилкетона [76, 77]. Полученные пленки отжигали при повышенной температуре, следя как за структурными изменениями, так и за характеристиками переключения. На рис. 32а видно, что повышение температуры отжига закономерно меняет характер рентгеновской дифракции в области основного межмолекулярного рефлекса 110, 200. Интенсивность гало в области углов рассеяния $2\theta \sim 18^\circ$, которое в явном виде присутствует в исходной

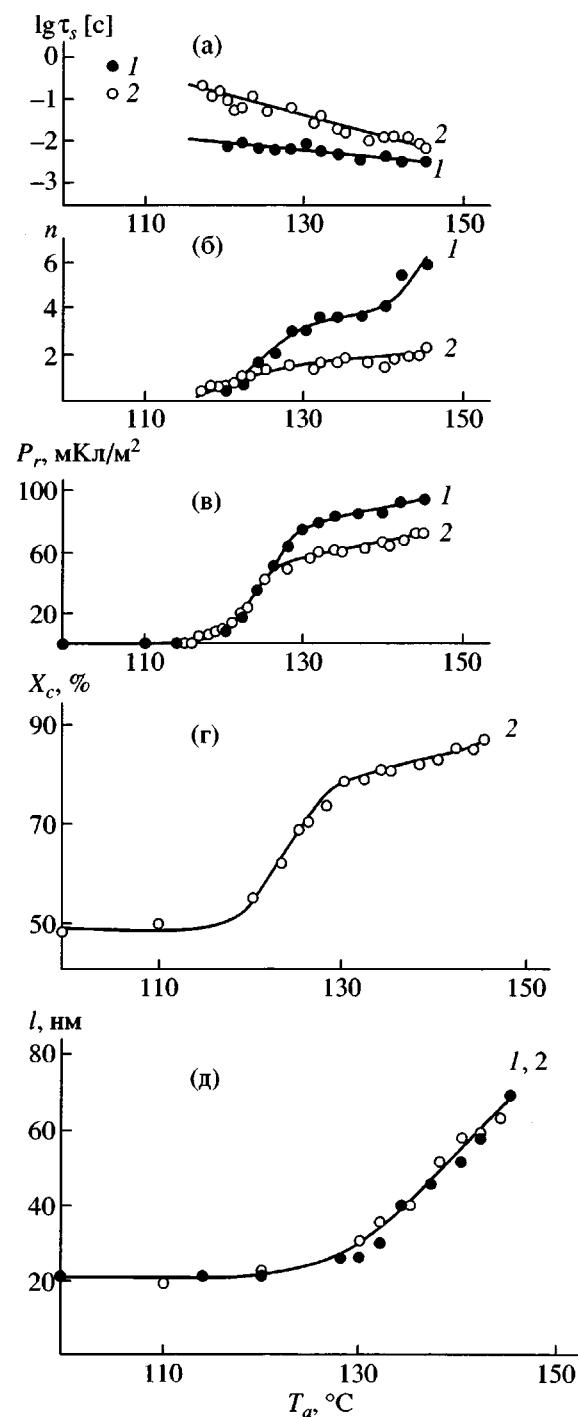


Рис. 33. Влияние температуры отжига в сополимере ВДФ–ТрФЭ на среднее время переключения (а), параметр n экспоненты (б), остаточную поляризацию (в), степень кристалличности (г) и толщину ламеллярного кристалла (д). Образец получен экструзией из расплава (1) или закалкой из расплава (2) [77].

пленке, по мере роста температуры отжига снижается. Совершенствование структуры пленки видно на рис. 33г, 33д. Повышение температуры

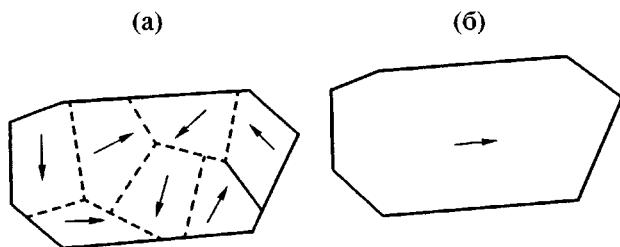


Рис. 34. Схема расположения осей *c*-полярных кристаллов в поляризованных сегнетоэлектрических полимерных пленках с текстурой поликристалла (а) и монокристалла (б).

отжига приводит к увеличению степени кристалличности и толщины ламелярного кристалла. Из рис. 32б и 33а, 33б видно, что это сказывается и на характере переключения спонтанной поляризации. Ее среднее время снижается, параметр *n* в соотношении (20) и остаточная поляризация повышается, а ширина кривой переключения (рис. 32б) уменьшается.

Если считать, что в поле высокой напряженности полярные оси *b* кристаллов β -фазы ориентируются по нормали к поверхности, то структуру поляризованного изотропного образца можно представить, как это показано на рис. 34а. Здесь

стрелки характеризуют направление оси с кристалла в разных доменах. Схема структуры ЛБ-пленки (рис. 8), из которой исходят авторы работ [30, 32, 33], приведена на рис. 34б, т.е. образец должен иметь текстуру монокристалла. Если она действительно имеет место в ЛБ-пленках, то представляет интерес рассмотреть работы, где исследовали переключение спонтанной поляризации в блочных пленках при создании такой текстуры [78–81]. Текстуру монокристалла в пленках как гомополимера ВДФ [78], так и сополимера ВДФ–ТрФЭ [79–83] создавали подбором условий изометрического отжига в пленках после их одноосной вытяжки. Структурные изменения в одноосновывянутой пленке сополимера ВДФ : ТрФЭ = 73 : 27 при определенных температурах отжига сводятся к увеличению размера кристаллов [79]. Особенно надо отметить четырехкратный рост продольного (в направлении осей цепей) размера кристалла, который определяли по ширине рефлекса 001. Одновременно повышается совершенство полярных кристаллов. Цепи, входящие в решетку, имеют конформацию плоского зигзага, поэтому рост интенсивности рамановских полос поглощения, характерных для длинных фрагментов в указанной конформации

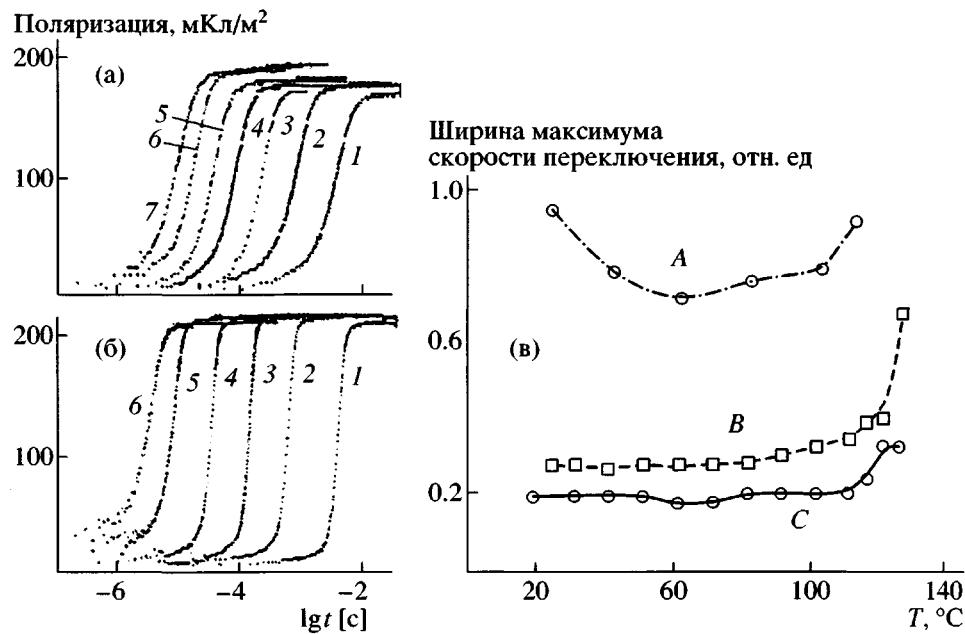


Рис. 35. Кинетика процесса переключения спонтанной поляризации в полях различной напряженности (кривые 1 — 7 (а, б)) и температурные зависимости ширины максимума скорости переключения в пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 75 : 25 с разной структурой (в): А и б – ориентированная с текстурой монокристалла, В – ориентированная с текстурой поликристалла, С и а – неориентированная с текстурой поликристалла [81].

(1289 и 842 см⁻¹), означает снижение числа конформационных дефектов в сегнетоэлектрических кристаллах [79]. Об этом же свидетельствует и снижение интенсивности полосы 811 см⁻¹, свойственной изомерам $T_3GT_3G^-$ [12], которые, согласно рис. 27, являются конформационными дефектами для кристаллов сегнетоэлектрической β -фазы ПВДФ и его сополимеров.

Подобное улучшение структуры кристаллов при рассматриваемом изометрическом отжиге было отмечено и в сополимерах ВДФ : ТФЭ = 94 : 6 [84] и в ПВДФ [78], причем в последнем случае оно проявлялось даже в повышении плотности упаковки цепей в кристалле. Изометрический отжиг в гексагональной фазе ориентированных пленок сополимеров ВДФ : ТрФЭ = 60 : 40 и 80 : 20 [83] сопровождался существенным ростом большого периода и снижением интенсивности малоуглового меридионального рентгеновского рефлекса. Таким образом, все представленные данные указывают на возможность формирования в блочных пленках сегнетоэлектрических полимеров текстуры одиночного кристалла, которая схематически представлена на рис. 34б. Как при этом меняются характеристики процесса переключения поляризации показывает рис. 35. Видно, что переход от неориентированного образца (рис. 35а) к ориентированному с текстурой одиночного кристалла (рис. 35б) делает переключение более дискретным по времени, т.е. максимум скорости переключения спонтанной поляризации будет характеризоваться меньшей полушириной (рис. 35в). Это обстоятельство было отмечено авторами работы [76] и на неориентированных образцах сополимера ВДФ–ТрФЭ по мере повышения в нем совершенства и доли кристаллической фазы (рис. 32б, в).

Таким образом, анализ данных по характеристикам процесса переключения поляризации показывает, что переход к совершенной структуре сегнетоэлектрических полимерных пленок в виде текстуры монокристалла (см. схему на рис. 8) создает тенденцию, при прочих равных условиях, к снижению среднего времени переключения с повышением временной дискретности перехода спонтанной поляризации в новое состояние. Налицо явное несоответствие между ожидаемым поведением, следующим из модели на рис. 8, и характером картины переключения в тонких полимерных ЛБ-пленках, где наблюдается очень вы-

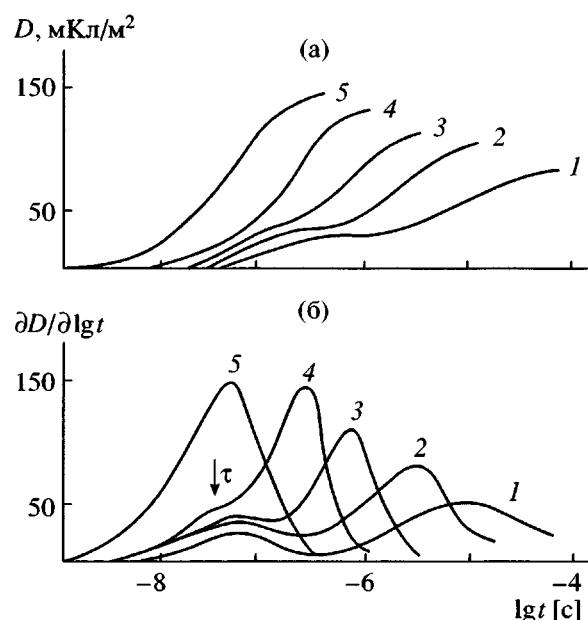


Рис. 36. Кривые переключения спонтанной поляризации в сополимере ВДФ : ТрФЭ = 65 : 35 при 63°C и $E = 75$ (1), 90 (2), 135 (3), 200 (4), 300 МВ/м (5) [85].

сокое среднее время переключения и сильная размытость по времени перехода спонтанной поляризации в новое состояние (рис. 30а). Как показано выше, такое же противоречие при снижении толщины ЛБ-пленок было отмечено и по закономерностям изменения коэрцитивных полей и характеристик фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик. Рассмотренные структурные данные указывают на снижение совершенства кристаллов, формирующихся в более тонких ЛБ-пленках. В соответствии с рассмотренными выше данными это должно приводить к росту как коэрцитивного поля, так и среднего времени переключения спонтанной поляризации. Экспериментальные данные подтверждают такие выводы. Вопрос заключается в том, что наблюдаемые изменения на порядки превышают ожидаемые. В связи с этим рассмотрим причины, объясняющие отмеченные противоречия.

Возможность существования в тонких ЛБ-пленках (как и в блочном состоянии) наряду с кристаллами еще и областей неупорядоченной фазы заставляет проанализировать роль аморфной фазы в особенностях рассматриваемых сегнетоэлектрических явлений. Применительно к блочным пленкам данный вопрос обсуждался в работе [13]. Было показано, что характер дина-

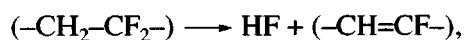
мики в неупорядоченной фазе должен сказываться на характеристиках сегнетоэлектричества, связываемого обычно с полярными кристаллами. Микроброуновское движение сегментов аморфной фазы, которое реализуется при температурах выше точки стеклования, проявляет себя и в экспериментах по переключению спонтанной поляризации. Это отчетливо видно из рис. 36, где представлены кривые переключения в блочных пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 65 : 35 [85]. При выбранной температуре измерения ($T > T_g$) кривые переключения поляризации имеют двуступенчатый характер. Переключение при длительных временах, как видно, с ростом поля укорачивается, т.е. подчиняется соотношениям (19), (20) и таким образом соответствует появлению нового положения спонтанной поляризации в полярных кристаллах.

Быстропротекающее переключение в отличие от предыдущего не зависит от напряженности поля, но зависит от температуры. Временные характеристики такого процесса оказываются сопоставимыми с временами релаксации сегментальной подвижности в аморфной фазе в данном классе полимеров [66–69, 86, 87]. В условиях отсутствия четких фазовых границ в кристаллизующихся полимерах, когда цепь в кристалле и ее продолжение в аморфной фазе связаны ковалентной связью, внутренняя энергия из неупорядоченной фазы может мигрировать в кристалл. В этой ситуации характер подвижности цепей аморфной фазы, расположенных по границам с кристаллитами, должен сказываться на процессах переключения поляризации в кристалле. Экспериментальное обоснование такой гипотезы получено в работе [68], где показано, что снижение активационных параметров движения приграничных с кристаллами сегментов аморфной фазы приводит к повышению остаточной поляризации сегнетоэлектрической пленки на основе сополимера ВДФ–ТФЭ.

Отмеченный эффект может сказываться и на особенностях сегнетоэлектричества в тонких ЛБ-пленках. Выше отмечалось, что снижение их толщины сопровождается повышением вклада в характеристики поверхностных областей. Если в таких пленках присутствуют аморфные области, то важно изменение характера динамики этих областей в поверхности. Ее можно характеризовать, например, температурой стеклования. Изве-

стно, что для свободных пленок (без подложки и напыления) температура стеклования в поверхности оказывается ниже, чем в объеме [8, 88–91]. Другими словами, поверхность может находиться по характеру динамики в высокоэластическом состоянии, в то время как объем – в застеклованном состоянии. В случае рассматриваемых полимеров специфика проведения электрофизических экспериментов требует напыления на поверхность пленки слоя Al обычно толщиной ~100 нм. В этой связи для тонких ЛБ-пленок следует знать, как меняется характер подвижности в ее поверхностных аморфных областях, когда они находятся в контакте с подложкой. Согласно литературным данным, все определяется наличием (или отсутствием) взаимодействия на границе раздела. Если взаимодействия имеют место, то температура стеклования пленки по мере снижения ее толщины повышается [92, 93]. Это соответствует торможению подвижности цепных молекул в поверхностном слое вследствие формирования в нем по границе контакта специфических взаимодействий.

В свете сказанного следует рассмотреть возможность возникновения отмеченных взаимодействий на границе раздела сегнетоэлектрического полимера с напыленным на нем алюминием. Эта проблема обсуждалась в работах [94–98]. Такого рода специфические взаимодействия на отмеченной границе представляются более чем вероятными. Действительно, после комбинированного действия температуры и электрического поля на ПВДФ в поверхности алюминиевого электрода обнаружено появление атомов фтора [94]. Механизм их появления предполагает наличие в поверхности полимера молекул HF, которые диссоциируют. Последние в изученном классе полимеров могут образовываться в результате протекания химической реакции



которая инициируется тепловой энергией или излучением [95]. В рассматриваемом нами случае такая реакция инициируется в процессе вакуумного напыления Al-электрода на сегнетоэлектрическую пленку, так как для ее протекания очень высоких температур не требуется [96]. При таких предположениях мигрирующий ион фтора вступает во взаимодействие с атомами электрода. Если электродом является алюминий, то, согласно

методу рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, именно с Al ионы фтора образуют новые соединения [97, 98].

Согласно сказанному, при снижении толщины рассматриваемых сегнетоэлектрических пленок следует ожидать торможения подвижности цепей в аморфных областях поверхностного слоя. По-видимому, указанная причина для изменения отмеченной подвижности не является единственной, и здесь надо рассматривать дополнительно эффекты топологии. Еще раз подчеркнем, что увеличение вклада поверхности при снижении толщины тонких ЛБ-пленок требует учесть специфику молекулярного движения в поверхностных слоях [7–11, 88–91, 99–104]. Напыленный металлический электрод с толщиной 100 нм должен рассматриваться по отношению к поверхности полимера как топологическая “жесткая стенка”. Для полимеров, находящихся выше точки стеклования, роль такой стенки сводится к тому, что для контактирующих с ней макромолекул понижается их конформационная энтропия. Экспериментально проявление эффектов такой стенки можно наблюдать по характеристикам подвижности аморфной матрицы при введении в нее наполнителя [105]. Если полимер кристаллизуется, то формирующиеся в объеме кристаллы для соседствующих с ними макромолекул аморфной фазы также играют роль “жесткой стенки”. В одной из последних работ [106] прямо показано, что повышение объемной доли кристаллов понижает число подвижных макромолекул в неупорядоченной фазе. Для тонких пленок также обнаружено, что подвижность макромолекул вблизи рассматриваемой “жесткой стенки” при этом тормозится [104], и тем сильнее, чем тоньше пленка [103].

В свете сказанного стоит обратиться к экспериментальным доказательствам гипотезы торможения сегментальной подвижности аморфной фазы в тонких пленках сегнетоэлектрических полимеров. Здесь может оказаться полезным рассмотрение диэлектрических характеристик в тонких сегнетоэлектрических полимерных пленках [28, 29]. Если подвижность макромолекул у поверхности отличается от таковой в объеме, то этот эффект характеризуется различием диэлектрической проницаемости. Для поверхности это ϵ_s , а для объема – соответственно ϵ_v . В пленках сегнетоэлектрических полимеров выше точки стеклования (когда реализуется ориентацион-

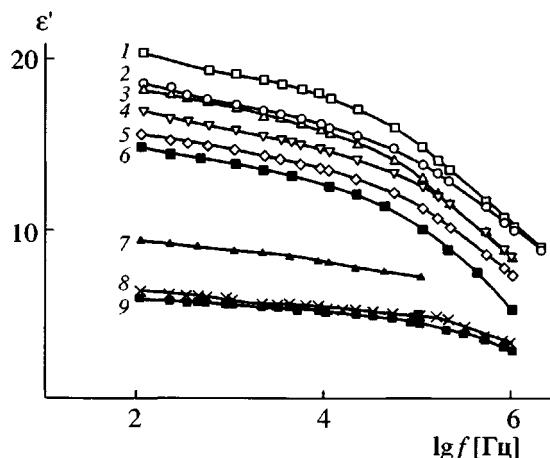


Рис. 37. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости в полученных методом центрифugирования пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 50 : 50. Толщина 23000 (1), 500 (2), 300 (3), 200 (4), 110 (5), 90 (6), 72 (7), 30 (8) и 20 нм (9); температура комнатная [28].

ная поляризация сегментов аморфной фазы) следует ожидать заметной разницы между ϵ_s и ϵ_v . В этом случае возникает, как минимум, двуслойный конденсатор с различными характеристиками слоев [28, 29, 107]. Для последовательного соединения слоев тогда будет справедливо соотношение

$$\frac{d}{\epsilon} = \frac{d_s}{\epsilon_s} + \frac{d - d_s}{\epsilon_v}, \quad (22)$$

где ϵ , ϵ_s и ϵ_v – диэлектрическая проницаемость соответственно всего образца в целом толщиной d , поверхностного слоя толщиной d_s и объема. В случае толстых пленок $d_s \ll d$, и тогда измеряемая в эксперименте величина ϵ отражает характеристики объема. Для тонких пленок указанное неравенство уже несправедливо, и тогда, согласно соотношению (22), снижение в них толщины (при условии $\epsilon_s < \epsilon_v$) должно приводить к уменьшению измеряемой диэлектрической проницаемости. В качестве доказательства справедливости сказанного обратимся к данным рис. 37, где представлены частотные зависимости действительной составляющей линейной диэлектрической проницаемости ϵ' в пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ = 50 : 50 разной толщины [28]. В толстых пленках, как видно, существенно выражена высокочастотная дисперсия, которая связывается с проявлением комбинированного кооперативного микроброуновского движения в аморфной фазе (α_a -процесс) и локализованной подвижности в

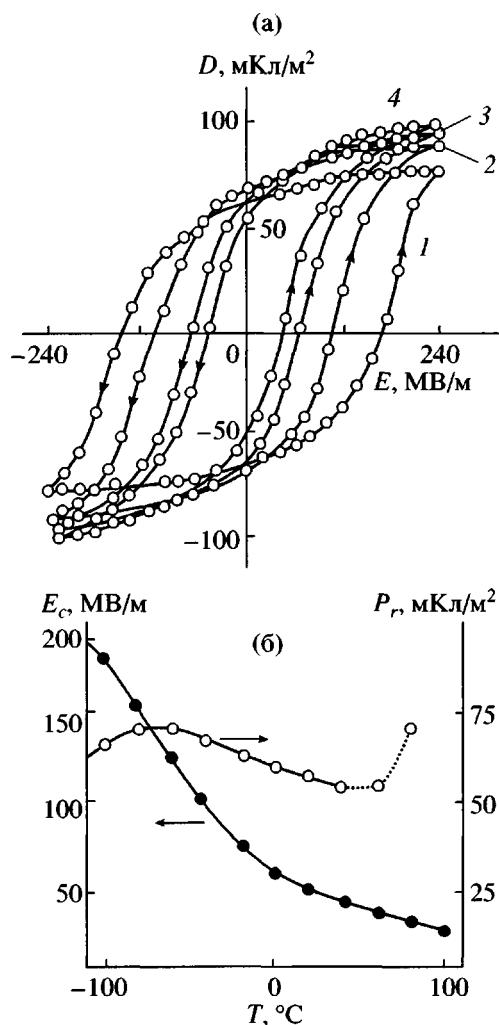


Рис. 38. Влияние температуры на кривые D–E-гистерезиса (а) и на его параметры (коэрцитивное поле E_c и остаточную поляризацию P_r) (б) в однородно-вытянутых поляризованных пленках ПВДФ. $T = -100$ (1), -60 (2), -20 (3) и 20°C (4) [108].

граничных с кристаллами областях (β -переход), характеризуемых средним временем релаксации τ [66–69]. При комнатной температуре измерения низкочастотные значения ϵ' (при выполнении неравенства $\omega t \ll 1$) характеризуют статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_0 . Если считать, что высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ с толщиной пленки не меняется, то из рис. 37 следует, что понижение толщины пленки приводит к уменьшению величины полного диэлектрического поглощения $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$. Для изотропных пленок можно записать

$$\Delta\epsilon = \xi \frac{\pi n}{kT} \mu_e^2, \quad (23)$$

где ξ – фактор внутреннего поля, n – концентрация подвижных диполей с эффективным дипольным моментом μ_e . Как следует из рис. 14 и табл. 2, снижение толщины пленок рассматриваемых полимеров способствует повышению в ней доли аморфной фазы. Это равносильно увеличению n в соотношении (23), что должно бы вызвать рост диэлектрического поглощения. Обратная тенденция, наблюдаемая в эксперименте (рис. 37), заставляет считать, что лимитирующим фактором для уменьшения $\Delta\epsilon$ является понижение эффективного дипольного момента кинетических единиц. Спектроскопические данные (табл. 2, 3) показывают, что снижение толщины ЛБ-пленки сопровождается уменьшением концентрации вытянутых изомеров (конформаций плоского зигзага) и накоплением изомеров в спиральной конформации ($TGTG^-$, $T_3GT_3G^-$). Так как поперечная составляющая дипольного момента в последних ниже, чем в изомерах плоского зигзага, это должно сопровождаться падением μ_e . Оценки показывают, что данный фактор не объясняет наблюданное на опыте понижение диэлектрического поглощения в несколько раз (рис. 37). Поэтому основным фактором, ответственным за более существенное снижение μ_e в тонких пленках, должно быть отмеченное выше торможение подвижности в аморфной фазе поверхностных слоев.

Возникает вопрос, может ли торможение подвижности цепей в аморфных областях ЛБ-пленок объяснить повышение в них коэрцитивного поля и времени переключения поляризации, о котором говорилось выше. В определенной степени ответ на это дает рис. 38, где представлены данные по влиянию температуры на коэрцитивное поле блочной поляризованной пленки ПВДФ [13, 108]. Видно, что понижение температуры сопровождается повышением в несколько раз коэрцитивного поля. Важно отметить, что наиболее существенно коэрцитивное поле растет ниже -30°C . Известно, что в рассматриваемых гибкоцепных полимерах в этой области температур происходит замораживание микроброуновской кооперативной подвижности в аморфной фазе и локализованного движения в межфазных областях [66–69]. Влияние такой динамики на коэрцитивное поле представляется не случайным, так как экспериментально показано, что именно ее активационные параметры определяют особенности формирования остаточной поляризации в

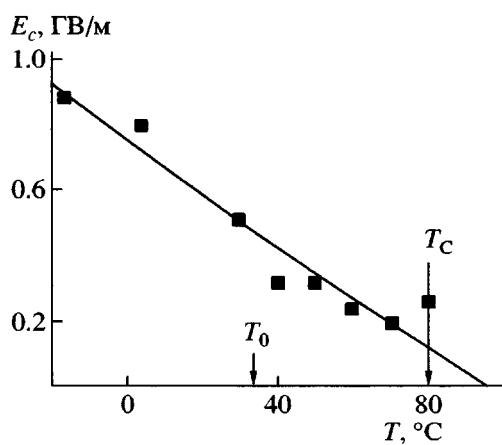


Рис. 39. Зависимость коэрцитивного поля от температуры в ЛБ-пленке сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 с 20 монослоями [30].

рассматриваемых сегнетоэлектрических полимерах [68]. Механизм влияния кооперативной подвижности на процессы переключения поляризации должен осуществляться через повышение вероятности зарождения новых доменов R в формуле (21) [13, 68]. Для сегнетоэлектрической ЛБ-пленки, как следует из рис. 39, уменьшение температуры приводит качественно к такому же росту коэрцитивного поля, хотя оно оказывается на порядок выше. Авторы работы [30] аппроксимировали экспериментальные точки на этом рисунке прямой линией, но при более тщательном рассмотрении видно, что в области температур между T_c и T_0 повышение коэрцитивного поля выражено слабо, но при $T < T_0$ оно составляет уже сотни процентов.

Таким образом, и в ЛБ-пленке, и в блочной пленке отмечена немонотонность температурного изменения коэрцитивного поля. Различие заключается в том, что в первой характерная температура ($\sim 30^\circ\text{C}$) оказывается несколько выше, чем в блочной пленке (рис. 38). Как следует из рис. 21, упомянутая температура T_0 приходится примерно на твердофазное превращение, которое авторы работы [17] связали с поверхностным сегнетоэлектрическим переходом. Структурные данные по блочным пленкам указывают на то, что при охлаждении малосовершенная сегнетоэлектрическая QL -фаза может переходить в LT -фазу [60, 80]. Большее совершенство последней не обеспечивает высокой молекулярной подвижности в ней. Тем самым в поле высокой напряженности уменьшается вероятность зарожде-

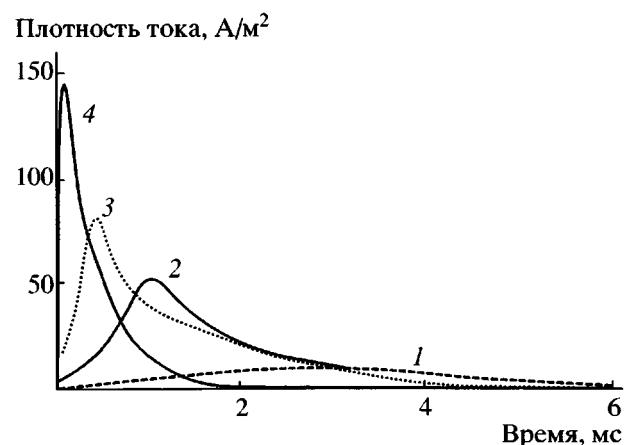


Рис. 40. Температурные зависимости тока переключения спонтанной поляризации в поле 200 ГВ/м в пленке ПВДФ, кристаллизованной в сегнетоэлектрической β -фазе. $T = -63$ (1), -29 (2), 0 (3) и 110°C (4) [108].

ния доменов нового направления, что и приводит к наблюдаемому в эксперименте (рис. 39) более существенному повышению коэрцитивного поля при $T < T_0$.

Если развиваемая концепция справедлива, то торможение сегментальной подвижности в аморфной фазе полимеров должно сопровождаться замедлением процессов переключения спонтанной поляризации. Как следует из рис. 40, это действительно подтверждается экспериментально. Снижение температуры ниже точки стеклования в условиях поля одной напряженности способствует увеличению на порядок среднего времени переключения и значительному временному расширению процесса переключения. Другой способ, с помощью которого в полимерах можно эффективно уменьшать молекулярную подвижность в аморфной фазе, сводится к воздействию на них всестороннего давления. Оно понижает свободный объем и подвижность макромолекул. Анализ процессов переключения рассматриваемых сегнетоэлектрических полимеров в таких условиях показывает [109], что в этом случае изменение кривых переключения при росте давления сводится к следующему. Увеличение давления приводит к повышению среднего времени переключения с одновременным расширением кривой [109], т.е. его рост равносителен понижению температуры (рис. 40). Таким образом, рассмотренные экспериментальные данные также показывают, что молекулярная подвижность цепей в

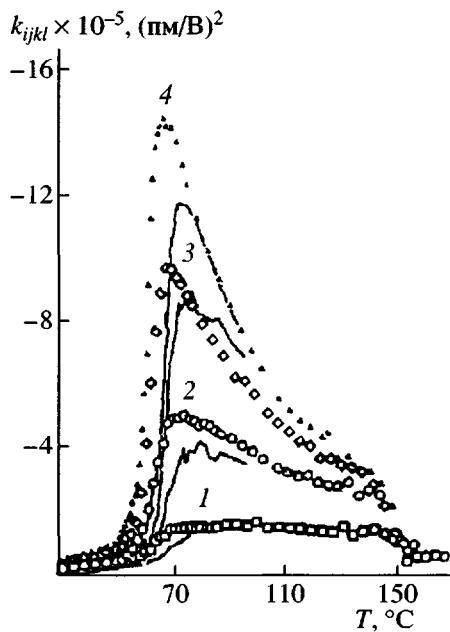


Рис. 41. Температурные зависимости линейного коэффициента электрострикции в неполяризованных пленках разной толщины сополимера ВДФ : ТрФЭ = 54 : 46 толщиной 65 (1), 90 (2), 240 (3) и 1300 нм (4). Сплошные линии – для поларизованных образцов [29].

аморфной фазе является лимитирующим фактором для процессов переключения спонтанной поляризации.

Наряду с приведенными выше диэлектрическими данными (рис. 37), из которых следует вывод о торможении подвижности в неупорядоченных областях при снижении толщины тонких сегнетоэлектрических пленок, можно обратиться по этому поводу к другим независимым результатам. Из табл. 4 следует, что в ЛБ-пленке измеряемый пьезоэффициент d_{33} в 2 раза ниже по сравнению с таковым в блочной пленке. Как было отмечено выше, регистрируемое в ЛБ-пленке авторами работы [62] пьезоэлектричество (как и в блочных пленках [29, 64, 65, 110, 111, 112]) имеет электрострикционную природу. Это означает, что измеряемый в работе [62] пьезомодуль d_{33} подчиняется соотношению (15). В соответствии с ним и при учете литературных данных (например рис. 37) более низкое значение d_{33} в ЛБ-пленках должно быть связано со снижением ϵ_{33} и k_{33} . Роль константы электрострикции для рассматриваемого эффекта демонстрирует рис. 41 [29]. Видно, что по мере снижения толщины пленки константа электрострикции также уменьшается. Особен-

но это проявляется в области перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик, где константа электрострикции характеризует деформацию квадратичную по полю [111]. Если исходить из общего соотношения для константы электрострикции как тензора четвертого ранга, то можно записать [111]

$$x_{ij} = k_{ijkl} P_k P_l, \quad (24)$$

где x_{ij} , P_k , P_l – компоненты деформации и поляризации. С учетом уравнений Максвелла отсюда имеем

$$k_{ijkl} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial X_{kl}} \quad (25)$$

(χ_{ij} и X_{kl} – компоненты тензора диэлектрической восприимчивости и механического напряжения). В терминах соотношения (25) отмеченное снижение константы электрострикции при уменьшении толщины сегнетоэлектрических пленок означает слабое изменение диэлектрической проницаемости при механическом нагружении пленок.

Возможность такого изменения обсуждалась ранее [64, 65]. Она приписывается специальному строению кристаллизующихся полимеров, в которых наряду с кристаллической фазой присутствует еще и аморфная фаза. Последняя характеризуется пониженной энергией межмолекулярного взаимодействия, поэтому в ее цепях под действием механического напряжения могут протекать, с одной стороны, поворотно-изомерные переходы, а с другой – обратимая деформационно-индукционная кристаллизация [64, 65, 113–118]. Если такие молекулярные перегруппировки сопровождаются изменением дипольного момента кинетических единиц и их концентрации, то это должно приводить к изменению диэлектрической проницаемости. В соответствии с соотношением (25) такие явления обусловливают появление электрострикции в рассматриваемых кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимерах.

Как следует из рис. 42а, отмеченные молекулярные перегруппировки при механическом нагружении лимитируются специфической кооперативной подвижностью в аморфной фазе, которая регистрируется диэлектрическим методом (рис. 42б). Действительно, высокое значение константы электрострикции в ПВДФ реализуется

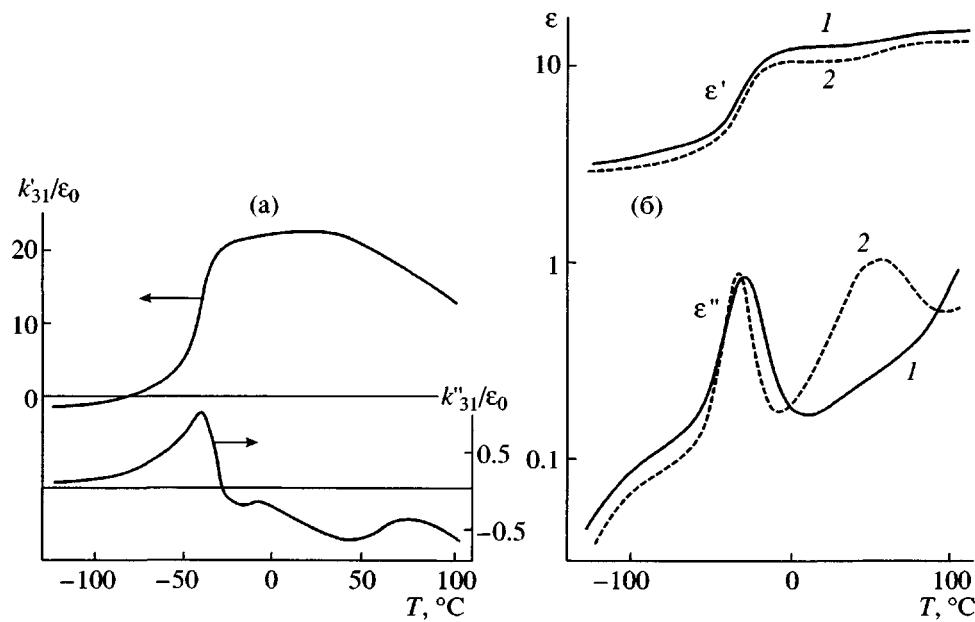


Рис. 42. Температурные зависимости компонент комплексной константы электрострикции (а) и диэлектрической проницаемости (б) для ориентированной (1) и изотропной (2) пленок ПВДФ [112].

только выше точки стеклования. Ниже нее она становится практически нулевой и может даже изменить знак. В этой связи понижение константы электрострикции при уменьшении толщины пленок сополимеров ВДФ–ТрФЭ (рис. 41) [29, 62] следует связывать с торможением молекулярной подвижности в неупорядоченных областях полимеров. Как видно, такой же вывод был получен и при анализе характеристик диэлектрической релаксации в тонких пленках упомянутых сополимеров.

По-видимому, отмеченное торможение цепных сегментов аморфной фазы при снижении толщины сегнетоэлектрических пленок – один из факторов, приводящий к высокому времени переключения их спонтанной поляризации (рис. 30). Действительно, если исходить из солитонного механизма процесса поляризации через распространение кинк-дефекта [119], то рассчитанное время переключения поляризации оказывается на много порядков ниже, чем наблюдаемое в эксперименте даже для блочных пленок. Это означает, что лимитирующим в таком процессе является не распространение кинк-дефекта, а его возникновение в кристалле, т.е. кинетические характеристики процесса переключения спонтанной поляризации лимитируются стадией зарождения доменов нового направления. Вероятность зародышеобразования, как отмечалось, опреде-

ляется интенсивностью динамики в приграничных с кристаллами аморфных участках. Поэтому если в тонких ЛБ-пленках такая динамика тормозится, низкая скорость зародышеобразования новых доменов будет повышать время переключения поляризации, что и наблюдается в эксперименте.

Вывод о подавлении сегментальной подвижности аморфной фазы при снижении толщины блочных пленок, которое для сополимера ВДФ–ТрФЭ отмечалось по частотным зависимостям действительной компоненты диэлектрической проницаемости (рис. 37), не опровергается температурно-частотными зависимостями и мнимой ее компоненты для ЛБ-пленки сополимера ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30 (см. рис. 4 в работе [107]). Отмеченная подвижность требует присутствия повышенного свободного объема V_f , поэтому в тонких пленках следует ожидать его снижения. Данное обстоятельство может менять условия поляризации, если учитывать, что рассматриваемые диэлектрики не являются идеальными, так как они обладают конечной проводимостью. Последняя определяется, с одной стороны, присутствием исходных ионогенных примесей, а с другой – появлением дополнительных носителей как вследствие их инжекции из электрода, так и путем диссоциации молекул НF, образующихся при высоких полях поляризации [120, 121]. Как пока-

зывают результаты ряда работ [122–131], эти носители заряда сказываются на кинетике процесса поляризации, поскольку в равновесном состоянии они меняют локальное электрическое поле вблизи переключаемого домена. Дрейф носителей в кристаллизующихся полимерах должен осуществляться по аморфным областям, которые характеризуются повышенным свободным объемом. В данном случае подвижность заряда объемом V^* будет пропорциональна коэффициенту поступательной диффузии D_t , определяемому соотношением [132]

$$D_t \sim \exp(-V^*/V_f) \quad (26)$$

Если при снижении толщины пленок рассматриваемых полимеров в их аморфной фазе уменьшается величина свободного объема V_f (вследствие торможения кооперативной подвижности в аморфной фазе), то, в соответствии с формулой (26), коэффициент диффузии и дрейфовая подвижность носителей снижаются. Иными словами, в поле высокой напряженности для получения нового равновесного распределения носителей в формирующемся пространственном заряде надо ожидать больших времен. Это может быть одной из причин как высокого коэрцитивного поля (рис. 4), так и повышенных времен переключения остаточной поляризации (рис. 30) в ЛБ-пленках сегнетоэлектрических полимеров.

Поскольку в тонких пленках усиливается вклад в макроскопические свойства поверхностного слоя с отличными от объема свойствами [88–93], актуальным является определение толщины упомянутого слоя. Для рассматриваемых сегнетоэлектрических полимеров были проведены такие оценки [28, 29], исходя из их диэлектрических свойств. Пользуясь формулой (22), оценили толщину приповерхностного слоя d_s и его диэлектрическую проницаемость ϵ_s . Для обеих пленок результаты оказались близкими: в случае сополимеров состава 50 : 50 и 54 : 46 значения $d_s = 10$ и 12 нм, а $\epsilon_s = 4.1$ и 4.0 соответственно [28, 29]. Это означает, что подвижность макромолекул в поверхностном слое действительно заторможена. Если принять такое значение d_s и для ЛБ-пленок сополимеров ВДФ : ТрФЭ = 70 : 30, то из рис. 4 следует, что область независимости коэрцитивного поля от числа монослоев ЛБ-пленок примерно соответствует отмеченной выше толщине поверхностного слоя с заторможенной подвижно-

стью. Таким образом, в рассматриваемых сополимерах повышение коэрцитивного поля (и падение остаточной поляризации) при снижении толщины пленок надо относить к увеличению объема, занятого макромолекулами с ограниченной подвижностью. Очевидно, что при толщине ЛБ-пленок $d < d_s$ весь объем пленки будет занят макромолекулами в заторможенном состоянии. В этом случае коэрцитивное поле не должно зависеть от числа монослоев в ЛБ-пленке, что экспериментально отражено на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ структурных характеристик в тонких сегнетоэлектрических полимерных пленках показывает, что снижение их толщины приводит к понижению степени кристалличности и накоплению в макромолекулах конформационных дефектов. Такой эффект возникает в результате увеличения вклада в макроскопические свойства поверхностных областей, движение макромолекул в которых заторможено вследствие специфических взаимодействий на границе алюминий–полимер, а также из-за снижения их конформационной энтропии “жесткой стенкой” слоя напыленного электрода. Усиление заторможенности цепной подвижности при уменьшении толщины сегнетоэлектрических пленок ингибирует зарождение и рост доменов нового направления в поле высокой напряженности, что экспериментально проявляется в увеличении коэрцитивного поля и времени переключения спонтанной поляризации. Толщина слоя полимера с повышенной заторможенностью макромолекул сополимеров ВДФ–ТрФЭ оценивается в 10–12 нм. Для тонких ЛБ-пленок с толщиной ниже указанной не отмечено проявление размерного эффекта, так как коэрцитивное поле оказывается постоянной величиной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayashi T., Ito S., Onogi Y., Yamamoto M., Matsumoto A. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 5. P. 607.
2. Matsui J., Mitsuishi M., Miyashita T. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 381.
3. Dhanabalan A., Mendonca C.R., Balogh D.T., Misoguti C.J.L., Constantino J.A., Zilio S.C., Oliveira O.N. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5277.

4. Штыков С.Н., Клинов Б.Н., Науменко Г.Ю., Мельников Г.В., Смирнова Т.Д., Глуховской Е.Г., Русанова Т.Ю., Горин Д.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1689.
5. Огарев В.А., Дукер В.А., Нинхэм Б.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1505.
6. Голоудина С.М., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 633.
7. Jean Y.C., Cao H., Dai G.H., Suzuki R., Ohdaira T., Kobayashi Y., Hirata K. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 116. № 2. P. 251.
8. Ngai K.L., Rizos A.K., Plazek D.J. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 235–237. P. 435.
9. Doruker P., Mattice W.L. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 194.
10. Satomi N., Takahara A., Kajiyama T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4474.
11. Tsui O.K.C., Wang X.P., Ho J.Y.L., Ng T.K., Xiao X. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 11. P. 4198.
12. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
13. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 821.
14. Palto S.P., Blinov L.M., Bune A., Dubovik E., Fridkin V.M., Petukhova N., Vekhovskaya K., Yudin S. // Ferroelectrics. 1996. V. 184. P. 127.
15. Blinov L.M., Vekhovskaya K., Palto S.P., Sorokin A.V. // Crystallogr. Rep. 1996. V. 41. P. 310.
16. Palto S.P., Blinov L.M., Dubovik E., Fridkin V.M., Petukhova N., Sorokin A.V., Vekhovskaya K.A., Yudin S.G., Zlatkin A. // Europhys. Lett. 1996. V. 34. P. 465.
17. Bune A., Fridkin V.M., Ducharme S., Blinov L., Palto S.P., Sorokin A.V., Yudin S.G., Zlatkin A. // Nature. 1998. V. 391. P. 874.
18. Палто С.П. Дис. д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т кристаллографии РАН, 1998.
19. Кочервинский В.В., Локшин Б.В., Палто С.П., Андреев Г.Н., Блинов Л.М., Петухова Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1290.
20. Кочервинский В.В., Локшин Б.В., Палто С.П., Юдин С.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 245.
21. Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм А. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 247.
22. Merz W.J. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. № 8. P. 938.
23. Scott J.F. // Phase Trans. 1991. V. 30. P. 107.
24. Scott J.F. // Ferroelectrics Rev. 1998. V. 1. P. 1.
25. Tanaka M., Makino Y. // Ferroelectrics Lett. 1998. V. 24. P. 13.
26. Kimura K., Ohigashi H. // J. Appl. Phys. Jpn. 1986. V. 25. P. 383.
27. Glatz-Reichenbach J., Li-jie., Schilling D., Schreck E., Dransfeld K. // Ferroelectrics. 1990. V. 109. P. 309.
28. Xu H. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. P. 2259.
29. Urayama K., Tsuji M., Nieher D. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 22. P. 8269.
30. Ducharme S., Fridkin V.M., Bune A.V., Palto S.P., Blinov L.M., Petukhova N.N., Yudin S.G. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 1. P. 175.
31. Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 1. P. 019701-1.
32. Ducharme S., Fridkin V.M. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 1. P. 019702-1.
33. Vizdrik G., Ducharme S., Fridkin V.M., Yudin S.G. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 0941XX-1.
34. Kanzig W. // Phys. Rev. 1955. V. 98. P. 549.
35. Lobo R.P.S.M., Mohallem N.D.S., Moreira R.J. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 5. P. 1343.
36. Lines M.E., Glass A.M. The Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon, 1977.
37. Setter N., Cross L.E. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 8. P. 4356.
38. Arlt G., Hennings D., de With G. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 4. P. 1619.
39. Arlt G. // Ferroelectrics. 1990. V. 104. P. 217.
40. Kruger J.K., Prechtl M., Legrand J.F. // Ferroelectrics. 1990. V. 109. P. 315.
41. Tashiro K., Takano K., Kobayashi M., Chatani Y., Tadokoro H. // Polymer. 1984. V. 25. № 2. P. 195.
42. Lovinger A.J., Furakawa T., Davis G.T., Broadhurst M.G. // Polymer. 1983. V. 24. P. 1225.
43. Lovinger A.J., Furakawa T., Davis G.T., Broadhurst M.G. // Polymer. 1983. V. 24. P. 1233.
44. Humprey K.J., Garner G.M., Whatmore R.W. // Ferroelectrics. 1987. V. 76. P. 383.
45. Moreira R.L., Sant-Gregoire P., Latour M. // Phase Transitions. 1989. V. 14. P. 243.

46. Moreira R.L., Sant-Gregoire P., Lopez M., Latour M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1989. V. 27. № 3. P. 709.
47. Moreira R.L., Lobo R.P.S.M., Medeiros-Ribeiro G., Rodrigues W.N. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1989. V. 32. № 5. P. 953.
48. Tanaka H., Yukawa H., Nishi T. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 8. P. 2469.
49. Latour M., Almairac R., Moreira R.L. // *IEEE Trans. Electric Insul.* 1989. V. 14. № 3. P. 443.
50. Lovinger A.J., Furukawa T., Davis G.T., Broadhurst M.G. // *Polymer*. 1983. V. 24. № 10. P. 1233.
51. Takahashi Y., Furukawa T. // *J. Appl. Phys. Jpn. Pt 1.* 2000. V. 39. № 64. P. 3511.
52. Bune A.V., Ducharme St., Fridkin V., Blinov L., Palto S., Petukhova N., Yudin S. // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. № 26. P. 3975.
53. Hayakawa R., Wada Y. // *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.* 1976. V. 19. P. 321.
54. Wada Y., Hayakawa R. // *Ferroelectrics*. 1981. V. 32. № 1–4. P. 115.
55. Odajima A. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 57. № 1–4. P. 159.
56. Tasaka S., Miyata S. // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. P. 906.
57. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1636.
58. Tashiro K., Takano K., Kobayashi M., Chatani Y., Tadokoro H. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 57. P. 297.
59. Tashiro K., Takano K., Kobayashi M., Chatani Y., Tadokoro H. // *Polymer*. 1984. V. 25. № 2. P. 195.
60. Ogura H., Tohriyama S., Hanaki A., Sasaki S., Kase K., Chiba A. // *J. Appl. Phys. Jpn. Pt 1.* 1991. V. 30. № 11A. P. 2819.
61. Tashiro K., Tanaka R., Kobayashi M. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 2. P. 514.
62. Bune A.V., Zhu C., Ducharme S., Blinov L.M., Fridkin V.M., Palto S.P., Petukhova N.G., Yudin S.G. // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 85. № 11. P. 7869.
63. Choi J., Borca C.N., Dowben P.A., Bune A., Poulsen M., Pebbley S., Adenwalla S., Ducharme S., Robertson L., Fridkin V.M., Palto S.P., Petukhova N.N., Yudin S.G. // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. № 8. P. 5760.
64. Кочервинский В.В. // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. № 4. С. 699.
65. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 11. С. 1922.
66. Ishida Y., Watanabe M., Yamafuji K. // *Kolloid Z.* 1964. V. 200. № 1. P. 48.
67. Zhang X., Furukawa T. // *Acta Polymerica Sinica*. 1995. V. 4. № 2. P. 161.
68. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1669.
69. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 27.
70. Tasaka S., Miyata S. // *Ferroelectrics*. 1981. V. 32. № 1–4. P. 17.
71. Nix E.L., Nanayakkara J., Davies G.R., Ward I.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1988. V. 26. P. 127.
72. Takahashi Y., Tadokoro H., Odajima A. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. P. 1318.
73. Furukawa T., Date M., Johnson G.E. // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. P. 1540.
74. Furukawa T., Date M., Ohuchi M., Chiba A. // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 56. № 5. P. 1481.
75. Mitoseriu L., Ricinschi D., Harnagea C., Okuyama M., Tsukamoto T., Tura V. // *J. Appl. Phys. Jpn. Pt 1.* 1996. V. 35. № 9B. P. 5210.
76. Tajitsu Y., Ogura H., Chiba A., Furukawa T. // *J. Appl. Phys. Jpn.* 1987. V. 26. № 4. P. 554.
77. Kodama H., Takahashi Y., Furukawa T. // *Ferroelectrics*. 1997. V. 203. P. 433.
78. Takase Y., Scheinbeim J.I., Newman B.A. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1990. V. 28. P. 1599.
79. Tashiro K., Tanaka R., Ushitora K., Kobayashi M. // *Ferroelectrics*. 1995. V. 171. P. 145.
80. Hikosaka M., Sakurai K., Ohigashi H., Keller A. // *J. Appl. Phys. Jpn. Pt 1.* 1994. V. 33. № 1A. P. 214.
81. Konno A., Shiga K., Suzuki R., Koda T., Ikeda S. // *J. Appl. Phys. Jpn. Pt 1.* 2000. V. 39. № 9B. P. 5676.
82. Ohigashi H., Omote K., Gomyo T. // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 66. № 24. P. 3281.
83. Lopez Cabarcos E., de las Rivas B., Ezquerra T.A., Baltá Calleja F.J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 18. P. 6157.
84. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1518.
85. Tajitsu Y., Masuda T., Furukawa T. // *J. Appl. Phys. Jpn.* 1987. V. 26. P. 1749.
86. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1127.

87. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1925.
88. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Stevens J.R., Dutcher J.R. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 2002.
89. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Dutcher J.R. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 5705.
90. Mattsson J.A., Forrest J.A. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. P. 53.
91. Mattsson J.A., Forrest J.A., Borgesson L. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 4. P. 5187.
92. Van Zanten J.H., Wallace W.E., Wu W.-li // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. № 3. P. 2053.
93. Grohens Y., Broghly M., Labbe C., David M.O., Schults J. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 2929.
94. Felux-Vandorpe M.-C., Maitrot M., Ongaro R. // J. Appl. Phys. 1985. V. 18. P. 1385.
95. Kozaki M., Obeshima H., Ieda M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 29. P. 1012.
96. Lovinger A.J., Freed D.J. // Bull. Am. Phys. Soc. 1980. V. 25. P. 221.
97. Jilis H.P., Boyle K.M., Long R.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1978. V. 19. P. 468.
98. Wu P.K., Yang G.-R., Ma X.F., Lu T.-N. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 508.
99. Aubouy M., Guiselin O., Raphael E. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7261.
100. Doye J.P.K., Frenkel D. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 22. P. 10033.
101. Forrest J.A., Svanberg C., Revesz K., Rodahl M., Tonell L.M., Kasemo B. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 2. P. 1226.
102. Fryer D.S., Nealey P.P., de Pablo J.J. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 17. P. 6439.
103. Fryer D.S., Peters R.D., Kim E.J., Tomaszewski J.E., Nealey P.P., de Pablo J.J. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 5627.
104. Lin E.K., Kolb R., Satija S.K., Wu W.-li. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 11. P. 3753.
105. Фабуляк Ф.Г. Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров. Киев: Наукова думка, 1991.
106. Qian R. // J. Macromol. Sci., Phys. 2001. V. 40. № 6. P. 1131.
107. 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.
108. Furukawa T., Date M., Fukada E. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. P. 1135.
109. Matsushige K., Takemura T. // Proc. 55 Meeting of the Am. Chem. Soc. "Structure – Properties Relationships of Polymer Solids". Atlanta, GA, 1983. P. 115.
110. Furukawa T., Seo N. // J. Appl. Phys. Jpn. Pt 1. 1990. V. 24. P. 675.
111. Urayama K., Kircher O., Bohmer R., Neher D. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 11. P. 6367.
112. Furukawa T., Aiba J., Fukada E. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 3615.
113. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Овчинников Ю.К., Трофимов Н.А., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1829.
114. Kaji K. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. S. 311.
115. Vickers M.E., Fischer H. // Polymer. 1995. V. 36. № 13. P. 2667.
116. Tsubakihara S., Yasuniwa M. // Polym. J. 1996. V. 28. № 7. P. 563.
117. Orts W.J., Marchessault R.H., Bluhm T.L., Hamer G.K. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 26. P. 5368.
118. Ребров А.В., Дубинский В.А., Некрасов Ю.П., Бонарцева Г.А., Stamm M., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 2. С. 347.
119. Dvey-Aharon H., Sluckin T.J., Taylor P.L., Hopfinger A.J. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 3700.
120. Eisenmenger W., Schmidt H., Dehlen B. // Braz. J. Phys. 1999. V. 29. № 2. P. 295.
121. Sele H., Eberle H., Compf B., Eisenmenger W. // CEIDP Ann. Rep. 1992. V. 29. P. 87.
122. Becker A., Stein M., Jungnickel B.-J. // Ferroelectrics. 1995. V. 171. P. 111.
123. Ikeda S., Fukada E., Jimbo M., Koyama K., Wada Y. // J. Appl. Phys. Jpn. 1985. V. 24. P. 865.
124. Leal Ferreira G.F., Moreno R.A. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 472.
125. Ikeda S., Fukada T., Wada Y. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 2026.
126. Womes M., Bihler E., Eisenmenger W. // IEEE Trans. Electric Insul. 1989. V. 24. P. 461.
127. Eberle G., Bihler E., Eisenmenger W. // IEEE Trans. Electric Insul. 1991. V. 26. P. 69.

128. Sessler G.M., Das-Gupta D.K., DeReggi A.S., Eisenmenger W., Furukawa T., Giacometti J., Gerhard-Multhaup R. // IEEE Trans. Electric Insul. 1992. V. 27. P. 872.
129. Закревский В.А., Сударь Н.Т. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 6. С. 1167.
130. Bauer-Gogonea S., Bauer S., Gerhard-Multhaup R. // Brazil. J. Phys. 1999. V. 29. № 2. P. 306.
131. Sessler G.M., Yang G.M. // Brazil J. Phys. 1999. V. 29. № 2. P. 233.
132. Biscoglio M. // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 9070.

Electrophysical Properties of Ultrathin Films of Ferroelectric Polymers

V. V. Kochervinskii

*Troitsk Institute for Innovation and Thermonuclear Research State Center of the Russian Federation,
Troitsk, Moscow oblast, 142190 Russia*

Abstract—The effect of structural changes in thin films of ferroelectric polymers, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its copolymers, on their electrophysical properties is analyzed. A comparison of the data available for various groups of compounds indicates that a reduction in the thickness of the polymer film and a decrease in the grain size of classical inorganic polycrystalline ferroelectrics give rise to worsening of their structural order. For Langmuir films, this phenomenon makes itself evident as accumulation of kink defects as helical conformations $TGTG^-$ and $T_3GT_3G^-$ in chains occurring in planar zigzag conformations. Chain segments in these conformations form a second imperfect ferroelectric phase that is characterized by a decreased order-disorder transition temperature. Simultaneously, the degree of crystallinity is reduced. As a result, the coercive field and the switching time of spontaneous polarization increase. A comparison of these parameters for films with those for block oriented films possessing a single-crystal texture is performed. For the latter samples, switching times appear to be several orders of magnitude shorter than those for thin Langmuir films, with other conditions being the same. It is supposed that in the latter case, surface properties whose characteristics may differ appreciably from bulk properties of the material play an important role. It is inferred that new domains nucleate in amorphous phase regions adjoining crystals. For Langmuir films, this process is suppressed because of hindered cooperative mobility of amorphous phase segments. This is related to the fact that strong specific interactions that reduce the micro-Brownian mobility may develop at the electrode–polymer film boundary. Moreover, a “rigid” wall created by an electrode evaporated on the polymer surface lowers the conformational entropy of macromolecular segments in amorphous phase regions adjoining the electrode. As a consequence of these effects, the surface polymer layer formed in thin films controls the macroscopic properties of the film as a whole. Once a certain critical thickness of the film is achieved, all macromolecules appear to be in the hindered state. For the ferroelectric films under examination, this thickness corresponds to a region where the coercive field ceases to depend on the film thickness.