

## МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

*Н. А. Перцев, А. Г. Зембильготов*

Теоретически исследован процесс переключения спонтанной поляризации в полимерных сегнетоэлектриках — поливинилиденфториде и его сополимерах. Показано, что важным отличием этих аморфно-кристаллических материалов от обычных сегнетоэлектрических кристаллов является существование внутренних электрических полей, создаваемых межфазными границами. Из-за влияния внутренних полей в полимерах возникает особый механизм переключения поляризации. При этом основная стадия процесса, задающая время переполяризации  $\tau_s$ , состоит в термоактивированном движении доменных стенок, ориентированных перпендикулярно полимерным цепям. Установлено, что скорость движения  $v$  стенки постепенно уменьшается по мере ее перемещения в кристаллите из-за изменения внутреннего поля. Рассчитана зависимость скорости  $v$  от напряженности внешнего и внутреннего полей. Получена система уравнений, позволяющая вычислить время переполяризации  $\tau_s$  полимера. Определена теоретическая полевая зависимость времени  $\tau_s$ , и показано, что она хорошо согласуется с экспериментом.

В последние годы большой интерес проявляется к изучению физических свойств новых сегнетоэлектрических материалов — полимерных сегнетоэлектриков поливинилиденфторида (ПВДФ) и сополимеров на его основе [1]. Важное место в этой области занимают исследования процессов перехода в макроскопически полярное состояние и переключения поляризации полимерных сегнетоэлектриков.

Микроскопические механизмы этих процессов до настоящего времени оставались окончательно не выясненными. С одной стороны, были предложены солитонные модели [2, 3] перехода в полярное состояние ПВДФ, находящегося в сегнетоактивной кристаллической  $\beta$ -форме. В [2] принималось, что молекулярные электрические диполи переориентируются во внешнем поле в результате распространения вдоль каждой отдельной макромолекулы ротационного солитона, обеспечивающего ее поворот вокруг продольной оси на  $60$  или  $180^\circ$  (это эквивалентно движению дисклинационной петли кручения [4]). В работе [3] рассматривалось движение как целого  $180^\circ$ -ной доменной стенки, перпендикулярной полимерным цепям. Однако эти модели предсказывают времена перехода, которые на несколько порядков меньше, чем экспериментальные значения. Дальнейшее же развитие теории [2], выполненное в работе [5] в приложении к переключению поляризации  $\beta$ -ПВДФ, содержит, как будет показано ниже, принципиальную ошибку.

С другой стороны, для описания процесса переполяризации  $\beta$ -ПВДФ в работах [6, 7] применялась феноменологическая теория случайного зарождения и последующего роста электрических доменов, разработанная ранее для монокристаллов обычных сегнетоэлектриков. Использование в [6, 7] большого числа подгоночных параметров не позволяет сделать на основании полученных результатов однозначного вывода о механизме переключения поляризации.

В настоящей работе проведен детальный теоретический анализ процесса переключения поляризации в полимерных сегнетоэлектриках, учитываю-

щий специфику строения этих частично-кристаллических материалов. Установлено, что важную роль здесь играют внутренние электрические поля, создаваемые поляризационными зарядами, существующими на границах между полимерными кристаллитами и аморфной фазой. Выяснено, что сильные внутренние поля препятствуют переходу сегнетофазы в монодоменное состояние при поляризации. Исходя из этого факта, для полимерных сегнетоэлектриков предложен особый микроскопический механизм переключения, который состоит в прорастании остаточных электрических доменов (а не в зарождении новых) и последующем движении доменных стенок, происходящем с постепенно уменьшающейся скоростью. В рамках такого механизма, который существенно отличается от известных механизмов переполаризации сегнетоэлектрических монокристаллов, найдено естественное объяснение наблюдаемые на опыте [8-10] особенности формы импульса тока переключения в полимерных сегнетоэлектриках. Разработана количественная теория переключения, позволяющая правильно описать экспериментальную зависимость [6] времени переполаризации  $\beta$ -ПВДФ от напряженности приложенного электрического поля и объяснить резкое различие между величинами полей активации переключения в полимерных и обычных сегнетоэлектриках.

### 1. Внутренние электрические поля и механизм переключения поляризации

Главные особенности структуры полимерных сегнетоэлектриков заключаются в наличии значительной объемной доли аморфной фазы (около 50 % в ПВДФ) и в сильной анизотропии межатомных взаимодействий, обусловленной цепным строением полимерных молекул. Сегнетоэлектрическая фаза распределена в аморфной матрице в виде ансамбля кристаллитов. Оси  $c$  кристаллитов, параллельные молекулярным цепям, ориентированы вдоль полимерной пленки в одном направлении [1]. В поляризованном материале оси  $b$  направлены преимущественно по нормали к поверхности пленки. Переключение поляризации во внешнем электрическом поле обеспечивается за счет поворота цепей в кристаллической фазе вокруг их продольных осей. В соответствии с ромбической структурой полимерных кристаллов угол поворота должен быть равен  $180^\circ$ . Это подтверждается экспериментально для сополимеров винилиденфторида с трифторэтиленом [11]. В то же время по некоторым данным [12] в чистом  $\beta$ -ПВДФ переполаризация может осуществляться путем трех последовательных поворотов на  $60^\circ$ , что можно объяснить близостью его ромбической решетки к гексагональной [13]. Мы ограничимся исследованием более простого  $180^\circ$ -ного механизма переключения, для которого можно оценить, по данным [2, 3], появляющиеся в теории материальные параметры. Анализ показывает, что основные закономерности переполаризации, обсуждаемые ниже, должны сохраняться и при  $60^\circ$ -ном механизме.

В ПВДФ, как и в обычных сегнетоэлектриках [14], процесс переполаризации должен быть коллективным процессом, идущим неоднородно по объему кристаллической фазы. Поэтому в промежуточном состоянии каждый кристаллит будет разбит на электрические домены, в которых векторы спонтанной поляризации  $P_s$  направлены в противоположные стороны. Как будет показано ниже, простейшая доменная структура кристаллита, достаточная для моделирования переполаризации ПВДФ, включает в себя два домена, разделенные  $180^\circ$ -ной стенкой, перпендикулярной полимерным цепям (рис. 1, б).

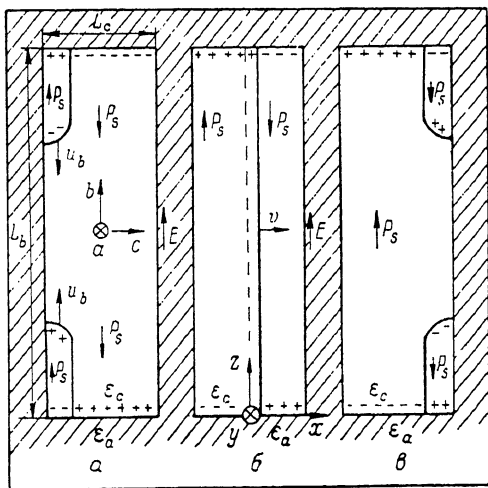
Важную роль в полимерных сегнетоэлектриках, по нашему мнению, играют границы между кристаллической и аморфной фазами. Те границы кристаллитов, которые перпендикулярны поляриной оси  $b$ , несут поверхностную плотность поляризационных зарядов  $\sigma = \pm P_s$  (рис. 1). Поскольку у большинства кристаллитов эти границы соприкасаются с аморфной фазой, а не с электродами, поверхностные заряды должны создавать в сег-

нетофазе распределение внутренних электрических полей. Экранированием этих полей за счет свободных зарядов можно пренебречь, так как в ПВДФ максвелловское время релаксации [15] на несколько порядков больше времени переключения [6-9].

Рассчитаем напряженность  $E_i$  внутреннего поля, действующего на доменную стенку, расположенную в кристаллографической плоскости  $ab$  на расстоянии  $x$  от середины кристаллита (рис. 1, б). Очевидно, что  $E_i(x, y, z)$  достигает наибольших значений в областях выхода стенки на заряженные межфазные границы. Поскольку размеры кристаллита  $L_a, L_b$  и  $L_c$  (рис. 1, а) удовлетворяют неравенству  $L_c \ll L_a, L_b$  [1], в большей части приграничной области ( $z \ll L_a, L_b$ ) поле  $E_i$  не зависит от координаты  $y$ , отсчитываемой вдоль оси  $a$ , и может быть найдено в приближении  $L_a \rightarrow \infty$ . Используя метод изображений [16], позволяющий учесть различие ди-

Рис. 1. Механизм переполяризации полимерного кристаллита, находящегося в аморфной матрице.

а — рост остаточных доменов вдоль полярной оси  $b$ , происходящий с большой скоростью  $u_b$  при включении внешнего электрического поля  $E$ ; б — основная стадия процесса переключения поляризации — движение со скоростью  $v(x)$  доменной стенки, ориентированной перпендикулярно полимерным цепям; в — доменная структура, остающаяся в кристаллите после завершения переполяризации. Знаками «+» и «-» показаны поляризационные заряды на границах кристаллита и в вершинах доменов.



электрических проницаемостей  $\epsilon_a$  и  $\epsilon_c$  аморфной и кристаллической фаз,<sup>1</sup> получаем следующее выражение для поля, действующего на рассматриваемый участок стенки ( $\epsilon_0$  — электрическая постоянная):

$$E_i(x, z) = \frac{P_s}{\pi \epsilon_0 (\epsilon_a + \epsilon_c)} \left[ \arctg \left( \frac{L_c - 2x}{2z} \right) - \arctg \left( \frac{L_c + 2x}{2z} \right) \right]. \quad (1)$$

Распределение (1) по модулю имеет максимум  $E_i^{\max}(x)$  при  $z = 1/2 \sqrt{L_c^2 - 4x^2}$ . Для численных оценок, которые мы будем проводить на примере чистого ПВДФ, примем  $P_s = 0.13$  Кл/м<sup>2</sup> [17],  $\epsilon_c = 3$  [15],  $\epsilon_a \approx (\epsilon - \epsilon_c \varphi_c) / (1 - \varphi_c) = 27$  ( $\epsilon_a$  рассчитана для пленки  $\beta$ -ПВДФ с проницаемостью  $\epsilon$  ( $T = 293$  К) = 15 [18]) и объемной долей кристаллической фазы  $\varphi_c = 0.5$  [1] в рамках модели, описывающей структуру пленки как набор кристаллических и аморфных слоев, нормальных к ее поверхностям),  $L_c = 100$  Å [1]. Тогда для стенки, находящейся вблизи боковой поверхности кристаллита ( $x \rightarrow L_c/2$ ), получим  $E_i^{\max} \approx -2.4 \cdot 10^8$  В/м, что по абсолютной величине превышает уровень внешних полей  $E = (1 \div 2) \cdot 10^8$  В/м, используемых в экспериментах по переключению поляризации в ПВДФ [6-9]. Поскольку  $E_i(x > 0)$  направлено против внешнего поля, это означает, что доменную стенку нельзя полностью удалить из кристаллита. Таким образом, необходимо сделать важный вывод, что кристаллиты  $\beta$ -ПВДФ не переходят в монодоменное состояние в процессе поляризации.

Простейший вариант исходной доменной структуры, существующей перед началом процесса переключения, схематически изображен на рис. 1, а. Здесь учтено, что остаточные домены возникают только вблизи ребер кристаллита, параллельных оси  $a$ , где поле  $E_i$  максимально. Ясно,

<sup>1</sup> В данной работе мы пренебрегаем анизотропией диэлектрических свойств кристаллитов и пьезоэффектом.

что при включении переполаризующего поля  $E$  процесс будет развиваться главным образом за счет роста остаточных доменов, а не зарождения новых, как это предполагалось в [6, 7]. На первой стадии переключения эти домены очень быстро прорастают через всю толщину  $L_b$  кристаллита вдоль полярной оси, так как их вершины несут поляризационные заряды (рис. 1, а) и создают сильные электрические поля, способствующие переполаризации. На второй стадии рост доменов происходит за счет значительно более медленного движения доменных стенок, параллельных оси  $b$  (рис. 1, б). Доменная структура, остающаяся в кристаллите после завершения переполаризации (рис. 1, в), оказывается аналогичной исходной структуре.

Развитые представления о механизме переключения позволяют сделать два вывода относительно макроскопического поведения полимерных сегнетоэлектриков. Во-первых, ток переключения  $i_s(t)$  должен быть максимальным в первый момент времени после выхода поля  $E$  на постоянный уровень ( $t=0$ ), что согласуется с экспериментальными данными для  $\beta$ -ПВДФ [6, 9]. Соответственно становится понятным отличие формы импульса  $i_s(t)$  в  $\beta$ -ПВДФ от зависимости, наблюдаемой, например, в  $\text{BaTiO}_3$ , где  $i_s(t=0)=0$ , поскольку переполаризация начинается с зарождения новых доменов [19]. Во-вторых, согласно теории, время переключения  $\tau_s$  полимерных сегнетоэлектриков определяется стадией движения в кристаллитах доменных границ, удовлетворяющих условию  $\text{div } P_s=0$ .<sup>2</sup> Эту стадию мы и будем анализировать в дальнейшем.

В ПВДФ в силу его цепочечного строения  $180^\circ$ -ные доменные стенки могут быть двух разных типов. В стенке, расположенной в плоскости  $ab$  и ориентированной перпендикулярно цепям ( $ab$ -стенка), направление поляризации изменяется на противоположное путем плавного поворота вектора  $P_s$  в плоскости стенки. Поэтому она имеет заметную ширину  $w \approx 5c \approx 15 \text{ \AA}$  [3] и содержит плотность дисклинационных петель кручения [4]. В отличие от этого  $bc$ -стенка, параллельная цепям, не содержит дефектов. Переориентация  $P_s$  происходит в ней, по-видимому, практически скачком (в пределах периода решетки вдоль оси  $a$ ) и без отклонения направления  $P_s$  от оси  $b$ .

Таким образом, исходя из структурных различий, следует ожидать, что скорости движения  $ab$ - и  $bc$ -стенок будут сильно отличаться друг от друга. Поэтому в следующем разделе мы рассмотрим отдельно движение стенок первого и второго типов.

## 2. Движение доменных стенок в кристаллитах $\beta$ -ПВДФ

Начнем с анализа механизма движения  $180^\circ$ -ной  $ab$ -стенки. Энергетический барьер, преодолеваемый при параллельном перемещении стенки как целого на один период  $c$  решетки, по данным машинного моделирования [3] составляет  $0.06 \text{ Дж/м}^2$ . Отсюда вытекает, что в ПВДФ, где  $P_s = 0.13 \text{ Кл/м}^2$ ,  $ab$ -стенка может двигаться как целое только под действием поля с напряженностью  $E > 8 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ . Поскольку внешнее поле при переполаризации не превышает уровня  $E = 2 \cdot 10^8 \text{ В/м}$  [6-9], а внутреннее поле  $E_i$  в большей части объема кристаллита мало, можно заключить, что в исследуемом случае перемещение стенки не может происходить одновременно по всей ее поверхности. Следовательно, движение  $ab$ -стенки должно осуществляться за счет термоактивированного зарождения выступов (ступенек) на стенке, расширяющихся затем по всей ее площади.

<sup>2</sup> В [5] переключение ПВДФ фактически связывалось с движением заряженной границы домена ( $\text{div } P_s \neq 0$ ). При учете создаваемого ею внутреннего электрического поля, которое игнорировалось в [5], оказывается, что этот процесс завершается за время, много меньшее наблюдаемого на опыте времени  $\tau_s$ , т. е. он не является основной стадией переполаризации.

Подобный термофлуктуационный зародышевый механизм хорошо известен в теории сегнетоэлектрических кристаллов [20-23].

В зависимости от положения стенки в кристаллите (координата  $x$  на рис. 1, б) зарождение ступенек будет происходить либо на заряженных межфазных границах, либо на внутренней части стенки. Действительно, полное поле  $E_w$ , действующее на стенку в приграничной области  $z \ll L_a, L_b$ , определяется выражением

$$E_w(x, z) = \eta(x, z) E + E_i(x, z), \quad (2)$$

где  $E_i$  — внутреннее поле (1), а коэффициент  $\eta \geq 1$  учитывает эффект концентрации приложенного поля в кристаллите, обусловленный большей проницаемостью аморфной фазы ( $\epsilon_a \gg \epsilon_c$ ). При  $z \ll (0.5 L_c - |x|)$  этот коэффициент, найденный из условия непрерывности нормальной составляющей индукции на межфазной границе, равен  $\eta = 2\epsilon_a / (\epsilon_a + \epsilon_c)$ . На первой половине пути ( $x < 0$ ), когда внутреннее поле способствует движению стенки ( $E_i > 0$ ), напряженность  $E_w$  существенно превышает величину  $E$  и энергетически более выгодным является зарождение ступенек в приграничных областях. Переход стенки через середину кристаллита ( $x=0$ ) сопровождается, согласно (1), изменением знака  $E_i$  и постепенным уменьшением полного поля  $E_w$ . Очевидно, что приграничное зарождение во всяком случае продолжает доминировать до точки  $x_r > 0$ , в которой величина

$$\bar{E}_w(x) = (1/S^*) \int_{S^*} E_w(x, z) dy dz$$

снижается до уровня  $E$  ( $S^*$  — площадь ступеньки в момент преодоления потенциального барьера зарождения). При дальнейшем продвижении стенки, когда  $\bar{E}_w(x)$  становится значительно меньше  $E$ , происходит переход к преимущественному образованию ступенек на внутренней части стенки, удаленной от заряженных границ кристаллита.

Как показывают расчеты, обсуждаемые в следующем разделе, для вычисления времени переключения пленки  $\beta$ -ПВДФ достаточно знать скорость движения  $ab$ -стенки на участке пути  $x < x_r$ . Поэтому мы ограничимся анализом механизма приграничного зарождения ступенек.

Исследуем в континуальном приближении энергетику образования одиночной ступеньки на  $ab$ -стенке. Ступенька формируется в результате смещения части стенки площадью  $S$  на один период  $c$  решетки (рис. 2). Изменение  $\Delta\Phi$  термодинамического потенциала системы в этом процессе можно представить в виде следующей суммы:

$$\Delta\Phi = W + \Delta U - A, \quad (3)$$

где  $W$  — поверхностная энергия боковых границ ступеньки;  $\Delta U$  — увеличение энергии деполяризующего поля, обусловленное возникновением поляризационных зарядов на этих границах, а также изменением плотности заряда в зоне выхода ступеньки на границу кристаллита;  $A$  — работа внешнего и внутреннего полей при образовании ступеньки, которую с достаточной точностью можно рассчитать по формуле

$$A = 2P_s c \left[ \frac{2\epsilon_a}{(\epsilon_a + \epsilon_c)} ES + \int_S E_i(x, z) dy dz \right]. \quad (4)$$

Здесь подразумевается, что  $\Delta U$  будет вычислена с учетом всех поверхностных зарядов, распределенных в полосе шириной  $(w+c)$ , включающей в себя зону выхода стенки со ступенькой на границу кристаллита (рис. 2, б).

Рассмотрим структуру и поверхностную энергию боковой границы ступеньки. Ясно, что поверхность границы всюду ориентирована параллельно полимерным цепям (рис. 2, а). Локальное строение границы можно определить, зная из работы [3] амплитуду периодического потенциального

рельефа (рельефа Пайерлса [22, 23]), по которому в кристаллической решетке движется плоская доменная стенка. Анализ показывает, что из-за высокого барьера Пайерлса в ПВДФ вся смещенная часть стенки должна лежать в следующей долине потенциального рельефа. Соответственно в ПВДФ в отличие от обычных сегнетоэлектриков [22] граница ступеньки резкая (рис. 2, б) и ее энергия  $W$  не зависит от амплитуды рельефа Пайерлса. Профиль границы в плоскости стенки также не является плавным в молекулярном масштабе (рис. 2, в).

В этой ситуации величина  $W$  определяется изменением энергий парного взаимодействия соседних макромолекул, лежащих по разные стороны границы, при взаимном смещении областей их скручивания на период решетки  $c$ . Для одной пары будем обозначать такое изменение  $\Delta\mathcal{E}_{a^*}$ , если позиции макромолекул в решетке отличаются на  $a/2$ ,  $b/2$ , и  $\Delta\mathcal{E}_{b^*}$ .

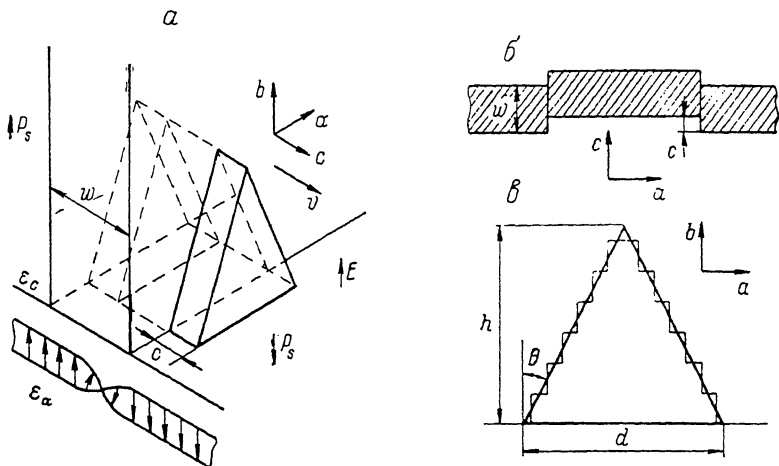


Рис. 2. Термофлуктуационный механизм движения  $180^\circ$ -ной доменной стенки в кристаллите  $\beta$ -ПВДФ.

*a* — общий вид треугольной ступеньки, образующейся на стенке в области ее выхода на заряженную межфазную границу. Схематически показано кручение макромолекулы, пересекающей доменную  $ab$ -стенку шириной  $w$ ; *б* — профиль ступеньки в кристаллографической плоскости  $ac$ , перпендикулярной стенке; *в* — реальный ступенчатый профиль ступеньки в плоскости стенки.

если эти позиции отличаются на  $b$ . Легко показать, что энергия  $W$  не зависит от формы ступеньки и задается только ее высотой  $h$  и шириной основания  $\bar{d}$

$$W = 2\gamma_a h + \gamma_b \bar{d}, \quad (5)$$

где  $\gamma_a = \Delta\mathcal{E}_a/(b/2)$ ,  $\gamma_b = \Delta\mathcal{E}_b/(a/2)$  имеют смысл линейного натяжения границы.

При вычислении в континуальном приближении энергии деполяризации  $\Delta U$  принималось, что поляризационные заряды распределены в пределах полуширины  $(w+c)/2$  боковых границ ступеньки с постоянной поверхностной плотностью  $\sigma(\theta) = 4P_s c \sin \theta / (w+c)$ . Здесь  $\theta$  — угол между осью  $b$  и касательной к сглаженному профилю границы (рис. 2, в), форма которого аппроксимировалась треугольником (рис. 2, а, в). Окончательное выражение для энергии  $\Delta U$ , рассчитанной с учетом существования поляризационных зарядов на границе кристаллита и фиктивных зарядов изображения в аморфной фазе, имеет вид

$$\Delta U = \frac{P_s^2 c^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon_c} \left\{ \sin^2 \theta \sqrt{d^2 + 4h^2} \ln \left( \frac{2\sqrt{e}\sqrt{d^2 + 4h^2}}{w+c} \right) + d \sin \theta [(x \sin^2 \theta - x \sin \theta - \sin \theta + x - 2) \ln(\sin \theta) + (x \cos^2 \theta - 2x \sin^2 \theta + 3) \ln(\cos \theta) - x \ln(1 - \cos \theta) + (x \sin^2 \theta + x \sin \theta + \sin \theta - 1) \ln(1 - \sin \theta) - x \cos^2 \theta \ln(1 + \cos \theta) + x(\sin \theta + \cos \theta - 1) + (x + 1) \ln 4] \right\}, \quad (6)$$

где  $\theta = \arctg(d/2h)$ ,  $\kappa = (\varepsilon_c - \varepsilon_a)/(\varepsilon_c + \varepsilon_a)$  и использовано приближение  $\sqrt{d^2 + 4h^2} \gg (w+c)$ .

Подставляя в (3) формулы (4)–(6), можно получить  $\Delta\Phi$  как функцию размеров ступеньки  $d$  и  $h$ . Критические размеры ступеньки  $d^*$  и  $h^*$ , отвечающие седловой точке функции  $\Delta\Phi(d, h)$ , определяются из системы уравнений

$$\partial\Delta\Phi(d, h)/\partial d = 0, \quad \partial\Delta\Phi(d, h)/\partial h = 0. \quad (7)$$

В свою очередь  $d^*$  и  $h^*$  задают искомую высоту потенциального барьера  $\Delta\Phi^* = \Delta\Phi(d^*, h^*)$ , преодолеваемого в процессе зарождения ступеньки на  $ab$ -стенке. Из формул (3)–(7) следует, что  $\Delta\Phi^*$  можно представить в виде

$$\Delta\Phi^* = kT [\delta / (E + \bar{E}_i)], \quad (8)$$

$T$  — абсолютная температура;  $\delta$  — поле активации, введенное по аналогии с теорией движения доменных стенок в обычных сегнетоэлектриках [20, 21];  $\bar{E}_i = \bar{E}_i(x)$  — эффективное внутреннее поле, заданное соотношением

$$\bar{E}_i(x) = \frac{(\varepsilon_a + \varepsilon_c)}{2\varepsilon_a S^*} \int_{S^*} E_i(x, z) dy dz. \quad (9)$$

Взаимосвязь между высотой барьера  $\Delta\Phi^*$  и скоростью  $v$  стенки при различных режимах ее движения определена в общей теории [21]. Численные оценки, выполненные на основе формул работы [21], показали, что в исследуемой ситуации реализуется режим движения  $ab$ -стенки, удовлетворяющий условиям  $d^* \gg a/2$  и  $d^* \sqrt{2} I/u_a \ll 1$  ( $I$  — частота зарождения ступенек на единице длины стенки,  $u_a$  — скорость бокового расширения ступеньки после преодоления барьера). Поэтому интересующая нас полевая зависимость скорости  $v$ , согласно [21], описывается выражением

$$v = \text{const } E^{\beta/2} \exp[-\delta/2(E + \bar{E}_i)], \quad (10)$$

где мы пренебрегли влиянием внутреннего поля  $E_i$  на предэкспоненциальный множитель.

Поле активации  $\delta$ , играющее основную роль в (10), рассчитывалось нами численно по формулам (3)–(8). При этом для нахождения поверхностной энергии (5) применялась оценка  $\gamma_a = \gamma_b = 3.2 \cdot 10^{-11}$  Дж/м, полученная по данным [2] об энергетике вращения макромолекулы в решетке  $\beta$ -ПВДФ. Для остальных материальных параметров использовались приведенные выше значения. Вычисления, проведенные для стенки в центре кристаллита ( $\bar{E}_i(x=0)=0$ ), показали, что  $\delta$  слабо зависит от напряженности  $E$  внешнего поля и в интервале полей  $E = 10^7 \div 5 \cdot 10^8$  В/м составляет  $\delta = (12 \div 17) \cdot 10^9$  В/м. При типичном значении  $E \simeq 10^8$  В/м критические размеры ступеньки равны  $d^* \simeq 80 \text{ \AA}$  и  $h^* \simeq 100 \text{ \AA}$ , что доказывает справедливость использованных приближений.

Найденное поле активации движения  $ab$ -стенки в ПВДФ на несколько порядков превышает значения  $\delta$ , характерные для сегнетоэлектриков типа  $\text{BaTiO}_3$  ( $\delta \sim 10^6$  В/м [20]). Основная причина такого резкого отличия заключается в том, что линейное натяжение  $\gamma$  границ ступеньки в ПВДФ на два порядка больше, чем в  $\text{BaTiO}_3$ , где  $\gamma$  сравнительно невелико, в частности, из-за низкого барьера Пайерлса ( $10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup> [24]) вместо  $6 \cdot 10^{-2}$  Дж/м<sup>2</sup> в ПВДФ [3]). В то же время  $\delta/2 \approx 7 \cdot 10^9$  В/м по порядку величины близко к эффективному полю активации  $\partial \ln \tau_s / \partial (1/E) \sim \sim 10^9$  В/м переключения ПВДФ [6, 8, 9], что указывает на возможность согласования теории с экспериментом.

Нами был также исследован процесс движения 180°-ной доменной стенки, расположенной в плоскости  $bc$  кристаллита  $\beta$ -ПВДФ. Перемещение  $bc$ -стенки происходит по механизму приграничного зарождения ступенек, образующихся в результате смещения части стенки на  $a/2$ . При этом полевая зависимость скорости ее движения описывается фор-

мулой, аналогичной (10). Поле активации  $\delta'$   $bc$ -стенки вычислялось с помощью процедуры типа (3)—(8). Основное отличие от случая  $ab$ -стенки заключалось в более высоких значениях линейного натяжения границ ступеньки. Натяжения  $\gamma'_b$  и  $\gamma'_c$ , связанные с участками границы, перпендикулярными осям  $b$  и  $c$  соответственно, принимались равными  $\gamma'_b = 5.5 \cdot 10^{-11}$  (по данным работы [2]) и  $\gamma'_c = 15.6 \cdot 10^{-11}$  Дж/м (исходя из плотности энергии  $ab$ -стенки, составляющей  $0.363$  Дж/м<sup>2</sup> [3]). Расчеты показали, что поле активации движения  $bc$ -стенки очень велико:  $\delta' = (90 \div 140) \cdot 10^9$  В/м в интервале внешних полей  $E = (10^7 \div 2) \cdot 10^8$  В/м. Таким образом, скорости движения  $bc$ -стенок малы и их перемещение можно не учитывать при анализе процесса переполяризации  $\beta$ -ПВДФ. Это обстоятельство и было использовано нами при разработке модели переключения (рис. 1).

### 3. Вычисление времени переключения поляризации полимерного сегнетоэлектрика и сопоставление теории с экспериментом

Изложенные представления о микроскопическом механизме переполяризации позволяют описать поведение полимерных сегнетоэлектриков на макроуровне. На основной стадии процесса, когда остаточные домены уже проросли до границ кристаллитов, ток переключения  $i_s(t)$  пропорционален скорости движения  $v(t)$  доменных  $ab$ -стенок в момент времени  $t$

$$i_s(t) = 2P_s \varphi_c L_c^{-1} v(t), \quad (11)$$

где  $\varphi_c$  — объемная доля кристаллической фазы,  $L_c$  — размер кристаллита вдоль оси  $c$ , а величина  $i_s$  дана в расчете на единицу площади полимерной пленки. Согласно формулам (1), (9) и (10), скорость стенки  $v = v(x)$  постепенно уменьшается по мере ее продвижения в кристаллите из-за изменения величины внутреннего поля  $\bar{E}_i(x)$ . Следовательно, ток переключения (11) должен непрерывно снижаться с течением времени, что согласуется с экспериментальными данными [9].

Поскольку  $i_s$  сравнительно долго не обращается в нуль, время переключения  $\tau_s$  полимерного сегнетоэлектрика экспериментально определяется [6, 8-10] (в отличие от обычного случая [19]) как время, проходящее до момента достижения произведением  $i_s(t) \cdot t$  своего максимального значения. Соответственно в теории  $\tau_s$  представляет собой решение уравнения  $d(v(t) \cdot t)/dt = 0$ . Учитывая, что нам известна только координатная зависимость (10) скорости движения  $v(x)$  стенки, это уравнение целесообразно преобразовать к виду

$$\tau_s \left( \frac{dv}{dx} \right) \Big|_{x=x_m} + 1 = 0. \quad (12)$$

В (12) координата  $x_m$  точки максимума произведения  $v(t) \cdot t$  является, как и  $\tau_s$ , неизвестной величиной. Параметры  $\tau_s$  и  $x_m$  связаны между собой очевидным соотношением

$$\tau_s = \int_{x_0}^{x_m} dx/v(x), \quad (13)$$

где  $x_0$  — координата  $ab$ -стенки в начале второй стадии переполяризации (временем протекания первой стадии мы пренебрегаем). Из полученной системы уравнений удобно сначала найти  $x_m$ , а затем время переключения  $\tau_s$ . Подстановка  $\tau_s$  из (13) в (12) приводит к уравнению для координаты  $x_m$ . Анализ показывает, что это уравнение действительно имеет решение, приемлемое с физической точки зрения ( $x_0 < x_m < L_c/2$ ). Таким образом,  $\tau_s$  может быть рассчитано в полном соответствии с экспериментальной процедурой.



Координата  $x_m$  и время  $\tau_s$  определялись численно в интервале полей  $E = (0.8 \div 2.0) \cdot 10^8$  В/м, исследованном экспериментально в [6]. При этом поле активации  $\delta$  во всех точках  $x$  считалось равным своему значению  $\delta(E)$  при  $x=0$ , найденному в предыдущем разделе (т. е. не учитывалось влияние внутреннего поля  $\bar{E}_i(x)$  на величину  $\delta$ ). Для начальной координаты стенки использовалось значение  $x_0 = -L_c/2$ . Эти приближения оправдываются тем, что в силу экспоненциальной зависимости  $v$  от  $x$ , вытекающей из (1), (9), (10), величина интеграла в (13) фактически задается участком пути стенки вблизи  $x_m$ , где  $v$  минимальна. В то же время, согласно расчетам, точка  $x_m$  всегда располагается в центральной части кристаллита, так что  $\bar{E}_i(x_m)$  существенно меньше  $E$  и не может заметно изменить  $\delta(x_m)$ .

Численные значения времени переключения поляризации в  $\beta$ -ПВДФ были найдены только в относительных единицах, поскольку  $\tau_s$  в отличие

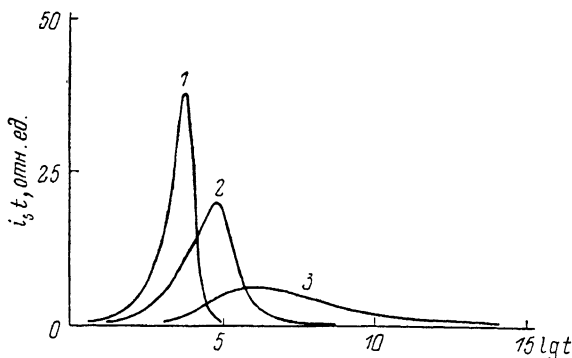


Рис. 3. Теоретическое описание временной зависимости  $i_s(t)$  тока переключения пленки  $\beta$ -ПВДФ.

Расчетные кривые построены в координатах  $i_s(t) \cdot t - \lg t$  при различных значениях напряженности  $E$  переполяризующего электрического поля для  $T = 293$  К. 1 — 200, 2 — 140, 3 — 80 МВ/м.

от  $x_m$  зависит от величины константы в формуле (10). Обработка полученных результатов показала, что теоретическое поле активации переключения  $\alpha = \partial(\ln \tau_s) / \partial(1/E)$  существенно зависит от напряженности  $E$  внешнего поля и в интервале  $E = (0.8 \div 2.0) \cdot 10^8$  В/м изменяется в пределах  $(1.5 \div 6.2) \cdot 10^9$  В/м. Эти значения совпадают по порядку величины с полями активации  $\alpha = (0.45 \div 1.20) \cdot 10^9$  В/м, найденными из экспериментальных кривых  $\tau_s(E)$  [6]. Отметим, что в используемом приближении  $\delta(x) \approx \delta(x=0)$  можно определить и форму импульса тока переключения в ПВДФ. Получаемая при этом теоретическая зависимость произведения  $i_s(t) \cdot t$  от  $\lg t$  имеет вид колоколообразной кривой (рис. 3), подобной тем, которые наблюдаются экспериментально [6]. В согласии с данными экспериментов [6] величина максимума на этой кривой монотонно возрастает, а ее полуширина монотонно убывает с ростом напряженности  $E$  приложенного поля.

Перейдем к выяснению микроскопических характеристик, задающих величину поля активации  $\alpha$  переключения полимерного сегнетоэлектрика. Из формул (10)—(13) вытекает, что  $\alpha$  определенным образом связана с полем активации  $\delta$  движения доменных стенок в кристаллической фазе. Для установления этой взаимосвязи исследуем уравнение (12). Дифференцируя (12) по параметру  $E$ , можно вывести соотношение

$$\frac{\partial(\ln \tau_s)}{\partial E} = - \frac{\partial}{\partial E} \left[ \ln \left( - \frac{dv}{dx} \Big|_{x=x_m} \right) \right]. \quad (14)$$

Подставляя в (14) формулу (10), после несложных вычислений получаем следующее представление для поля активации переключения:

$$\alpha = \frac{\partial (\ln \tau_s)}{\partial (1/E)} \simeq \frac{\delta}{2} \frac{[1 + \partial \tilde{E}_i(x_m)/\partial E]}{[1 + \tilde{E}_i(x_m)/E]^2} - E \left\{ \frac{\partial \delta / \partial E}{2 [1 + \tilde{E}_i(x_m)/E]} - \frac{\partial}{\partial (\ln E)} \left[ \ln \left( - \frac{d\tilde{E}_i}{dx} \Big|_{x=x_m} \right) \right] \right\}, \quad (15)$$

где мы использовали приближение  $E \ll \delta$  и пренебрегли полевой зависимостью предэкспоненты в (10). Формула (15) показывает, что порядок величины  $\alpha$  определяется микроскопическим полем активации  $\delta$ . В то же время  $\alpha$  может в несколько раз отличаться от  $\delta/2$  вследствие влияния внутренних электрических полей  $E_i$  на движение доменных стенок. Этим же фактором обусловлено и появление сильной полевой зависимости  $\alpha(E)$  в исследуемом случае, когда  $\delta$  слабо зависит от  $E$ .

Выше были приведены теоретические оценки поля активации  $\alpha(E)$ , которые заметно отличаются от экспериментальных значений для ПВДФ.

Это связано с тем, что параметр  $\delta$  рассчитан нами недостаточно точно, поскольку при вычислениях для линейного натяжения  $\gamma$  границ ступенек на доменной  $ab$ -стенке использовалась довольно грубая оценка.

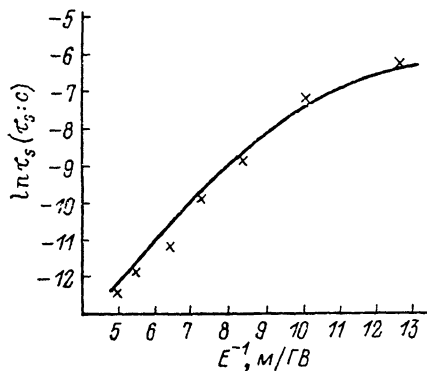


Рис. 4. Сопоставление теоретической и экспериментальной зависимости времени переключения  $\tau_s$  пленки  $\beta$ -ПВДФ от напряженности  $E$  приложенного поля.

Сплошная кривая — теория, точки — эксперимент [°] (все результаты получены при  $T = 293$  К).

Действительно, если выбрать подходящее значение  $\gamma$ , то можно добиться детального согласия теории и эксперимента в отношении полевой зависимости  $\tau_s(E)$  времени переключения ПВДФ (рис. 4). Соответствующая величина  $\gamma = 1.1 \cdot 10^{-11}$  Дж/м менее чем в три раза отличается от первоначальной теоретической оценки  $\gamma = 3.2 \cdot 10^{-11}$  Дж/м, что свидетельствует о допустимости этого подхода.

В заключение сформулируем основные выводы теории, относящиеся к макроскопическим проявлениям процесса переключения поляризации в полимерных сегнетоэлектриках.

1. Очень высокие значения эффективного поля активации переключения  $\alpha = \partial (\ln \tau_s) / \partial (1/E)$  обусловлены большой удельной энергией доменных стенок и высокими потенциальными барьерами, препятствующими их перемещению в полимерных кристаллитах.

2. Нелинейность полевой зависимости времени переполаризации в координатах  $\ln \tau_s - 1/E$  (рис. 4) связана с влиянием электрических полей заряженных межфазных границ на движение доменных стенок в кристаллитах.

3. Кинетика процесса переключения зависит от состояния аморфной фазы, поскольку степень концентрации внешнего электрического поля в кристаллитах растет, а уровень внутренних полей, создаваемых межфазными границами, снижается при увеличении ее диэлектрической проницаемости  $\epsilon_a$ .

Авторы выражают благодарность А. К. Таганцеву, прочитавшему рукопись настоящей статьи, за ценные замечания.

#### Список литературы

- [1] Lovinger A. J. // Science. 1983. V. 220. N 4602. P. 1115—1121.
- [2] Dvey-Aharon H., Sluckin T. J., Taylor P. L., Hopfinger A. J. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 8. P. 3700—3707.
- [3] Reneker D. H., Mazur J. // Polymer. 1985. V. 26. N 6. P. 821—826.
- [4] Pertsev N. A., Vladimirov V. I., Zembilgotov A. G. // Polymer. 1989. V. 30. N 2. P. 265—272.

- [5] Clark J. D., Taylor P. L. // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. N 20. P. 1532—1535.
- [6] Furukawa T., Date M., Johnson G. E. // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. N 3. P. 1540—1546.
- [7] Takase Y., Odajima A., Wang T. T. // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. N 8. P. 2920—2923.
- [8] Furukawa T., Johnson G. E. // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 38. N 12. P. 1027—1029.
- [9] Takase Y., Odajima A. // *Jap. J. Appl. Phys. (Pt 2)*. 1982. V. 21. N 11. P. L707—L708.
- [10] Tajitsu Y., Ogura H., Chiba A., Furukawa T. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 4. P. 554—560.
- [11] Guy I. L., Unsworth J. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 7. P. 532—534.
- [12] Takahashi T., Date M., Fukada E. // *Appl. Phys. Lett.* 1980. V. 37. N 9. P. 791—793.
- [13] Kepler R. G., Anderson R. A. // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. N 3. P. 1232—1235.
- [14] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. Гл. 4. 736 с.
- [15] Broadhurst M. G., Davis G. T., McKinney J. E., Collins R. G. // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. N 10. P. 4992—4997.
- [16] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. Гл. 2. 532 с.
- [17] Al-Jishi R., Taylor P. L. // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. N 3. P. 902—909.
- [18] Takase Y., Tanaka H., Wang T. T., Cais R. E., Kometani J. M. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. N 9. P. 2318—2320.
- [19] Fatuzzo E. // *Phys. Rev.* 1982. V. 127. N 6. P. 1999—2005.
- [20] Miller R. C., Weinreich G. // *Phys. Rev.* 1960. V. 117. N 6. P. 1460—1466.
- [21] Hayashi M. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1972. V. 33. N 3. P. 616—628.
- [22] Бурцев Е. В., Червонобродов С. П. // *ДАН СССР*. 1986. Т. 291. № 4. С. 828—831.
- [23] Darinskii B. M., Sidorkin A. S. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 71. P. 269—274.
- [24] Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов и др. Л.: Наука, 1971.

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

Поступило в Редакцию  
3 мая 1990 г.  
В окончательной редакции  
10 сентября 1990 г.