

# Диэлектрическая спектроскопия в ультратонких полимерных сегнетоэлектрических пленках

© К.А. Верховская, А.А. Плаксеев, А.М. Лотонов\*, Н.Д. Гаврилова\*, С.Г. Юдин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
Москва Россия

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: kira@ns.crys.ras.ru

Исследования диэлектрической дисперсии проведены для пленок сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом, полученных по технологии Ленгмюра–Блоджетт. Для всех пленок разного состава и разной толщины имеет место дебаевский тип диэлектрической релаксации. Изучено явление критического замедления. Обнаружено, что время релаксации  $\tau$  и кинетический коэффициент  $\xi$  зависят от толщины пленки.

Работа поддержана INTAS (грант № 1000008-8091).

PACS: 77.22.-d, 77.22.Ch, 77.55.+f, 77.84.Jd

## 1. Введение

В отличие от [1] в настоящей работе исследовались пленки сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ) разного состава (75/25, 70/30, 60/40, 55/45) и разной толщины от 2 до 50 nm, приготовленные методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Структура, фазовый переход и сегнетоэлектрические свойства таких пленок П(ВДФ–ТрФЭ) были детально описаны в [2,3]. Как и объемные пленки П(ВДФ/ТрФЭ), полученные из раствора методом центрифугирования и ранее подробно изученные [4], они обнаруживают спонтанную поляризацию в полярной орторомбической фазе 2nm и фазовый переход первого рода в неполярную фазу. Для состава 55/45 температура фазового перехода при нагревании равна  $T_c = 70^\circ\text{C}$ , при охлаждении —  $60^\circ\text{C}$ , т.е. температурный гистерезис составляет  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ . Как известно, для составов 60/40, 70/30 и 75/25 эти значения больше [5]: для 60/40  $T_c = 90^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ ; для 70/30  $T_c = 105^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 34^\circ\text{C}$ ; для 75/25  $T_c = 130^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 45^\circ\text{C}$ . Структура пленок ЛБ изучена методами рентгеновской и нейтронной дифрактометрии, а также в сканирующем туннельном микроскопе [3]. Соплимер состоит из углеродных цепей с расстоянием  $\sim 2.6 \text{ \AA}$  между группами  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ . Дипольный момент направлен перпендикулярно цепи.

## 2. Методика эксперимента

Пленка ЛБ образуется путем переноса молекулярных слоев сополимера с поверхности воды на поверхность стекла с напыленным в качестве электрода алюминием (нижний электрод). На приготовленную таким образом пленку напыляется верхний Al-электрод. Тонкие пленки сегнетоэлектрика П(ВДФ/ТрФЭ) приготавливались горизонтальным методом Ленгмюра–Шеффера. Пленки ЛБ получались из раствора сополимера в диметил-

сульфоксиде (DMSO) с концентрацией 0.01%, иногда использовался циклогексанон (CHXN). В технологии ЛБ в зависимости от условий приготовления возможны случаи, когда переносится не один монослой, а несколько. Методом атомной силовой микроскопии была оценена толщина пленки при одном переносе, и она составляла 1.8 nm [6].

Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  выполнены в частотном диапазоне  $10^{-1} - 2 \cdot 10^7 \text{ Hz}$  и в температурном интервале  $20 - 130^\circ\text{C}$  на спектрометре Novoscontrol Technologies. На образец подавалось измерительное напряжение 0.2–1 V. При измерениях пленка находилась в термостате в атмосфере паров азота. Температура стабилизировалась с точностью  $\approx 0.01^\circ$ .

## 3. Результаты и обсуждение

Дисперсионная формула Дебая для комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  имеет вид

$$\epsilon^* = \epsilon(\infty) + \frac{\Delta\epsilon}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\Delta\epsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

где  $\epsilon(0)$  и  $\epsilon(\infty)$  — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости,  $\Delta\epsilon = \epsilon(0) - \epsilon(\infty)$  — глубина дисперсии,  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота,  $\tau$  — время релаксации. Значение  $\tau$  получается из уравнения Ландау–Халатникова [7]. Для малых значений  $P$  и  $E$  это уравнение имеет вид

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\alpha P, \quad (2)$$

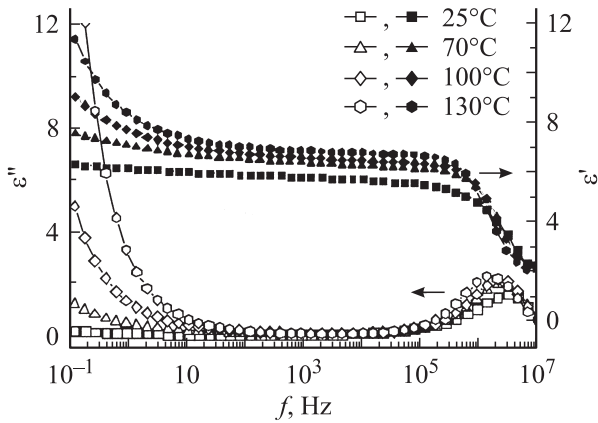
$$\alpha = \frac{1}{\epsilon_0 C} (T - T_c), \quad (3)$$

где  $P$  — спонтанная поляризация,  $\alpha$  — коэффициент Ландау–Гинзбурга,  $E$  — внешнее поле,  $\xi$  — кинетический коэффициент,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницае-

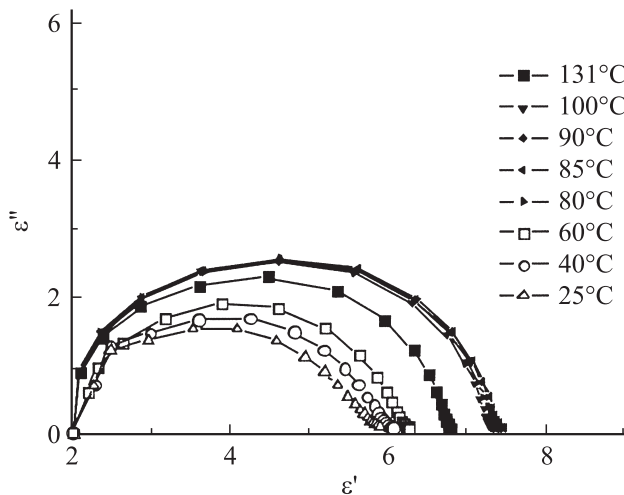
мость вакуума,  $C$  — константа Кюри–Вейсса. Из (2) и (3) получаем выражения для  $\tau$  вблизи фазового перехода при  $T < T_C$  [8]

$$\tau = \frac{\xi}{2\alpha} = \varepsilon_0 \frac{\xi C}{2(T_C - T)}. \quad (4)$$

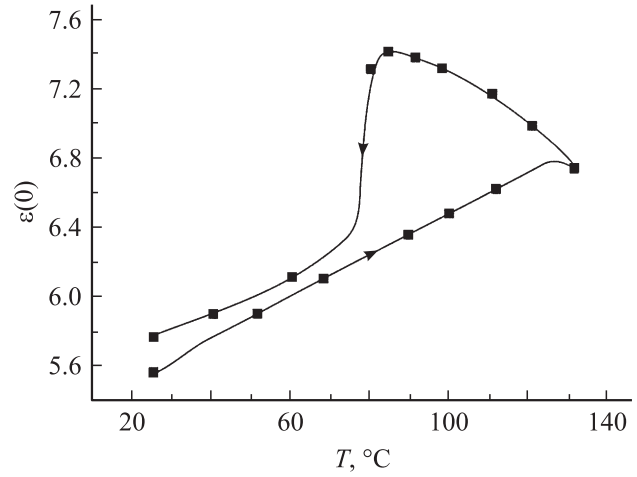
На рис. 1 и 2 приведены частотные зависимости  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  и диаграммы Коула–Коула для пленки ЛБ П(ВДФ/ТрФЭ) 75/25 при разных температурах. Обнаружено, что эти данные согласуются с релаксационной функцией, полученной в теории Коула–Коула (модификации теории Дебая при наличии спектра времен релаксации). Однако графические вычисления ширины спектра показали, что релаксации в пленках ЛБ близки к монодисперсным. Так как дипольные группы  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  жестко связаны с основной полимерной цепью и ориентированы перпендикулярно оси цепи, движения диполей вызваны поворотом молекулярных цепей. Пик



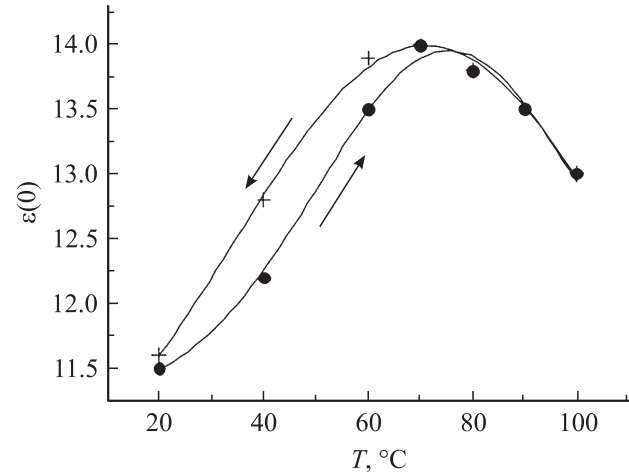
**Рис. 1.** Частотные зависимости  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  для пленки ЛБ П(ВДФ/ТрФЭ) состава 75/25 толщиной 18 нм при различных температурах.



**Рис. 2.** Диаграммы Коула–Коула  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для пленки ЛБ П(ВДФ/ТрФЭ) состава 75/25 толщиной 18 нм при различных температурах (при охлаждении).



**Рис. 3.** Температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(0)$  при нагревании и охлаждении для пленки ЛБ П(ВДФ/ТрФЭ) состава 75/25 толщиной 18 нм. Стрелки показывают направление изменения температуры.



**Рис. 4.** Температурная зависимость  $\varepsilon(0)$  при нагревании и охлаждении для пленки ЛБ П(ВДФ/ТрФЭ) состава 55/45 толщиной 36 нм. Стрелки показывают направление изменения температуры.

$\varepsilon''$  сдвигается в сторону низких частот при повышении температуры (рис. 1). Время релаксации  $\tau$  определялось по формуле  $\tau = 1/2\pi f_m$ , где  $f_m$  — частота, при которой наблюдается пик  $\varepsilon''$ . Экспериментальные значения  $\tau$  для исследованных пленок ЛБ находились в интервале  $3 \cdot 10^{-8} - 8 \cdot 10^{-7}$  с (см. таблицу). На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(0)$ , полученные из диаграмм Коула–Коула. Зависимости  $\varepsilon(0)(T)$  и  $\varepsilon(T)$  обнаруживают температурный гистерезис при фазовом переходе и аналогичны зависимостям  $\varepsilon(f, T)$ , наблюдавшимся ранее для пленок ЛБ сополимеров 75/25 и 55/45, измеренным на частоте  $f = 1$  kHz [5].

Время релаксации  $\tau$  и кинетический коэффициент  $\xi$  для пленок ЛБ сополимера П(ВДФ–ТрФЭ) разного состава и толщины

Состав пленки ЛБ П(ВДФ/ТрФЭ)	Число переносов	Растворитель	Толщина, nm	$f_{\max}$ , Hz	Время релаксации $\tau$ , s	Кинетический коэффициент $\xi$ , $V \cdot m \cdot s \cdot C^{-1}$
75/25	10	DMSO	18	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^2$
70/30	10	DMSO	18	$10^6$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$6.4 \cdot 10^2$
70/30	20	DMSO	36	$5 \cdot 10^6$	$3.2 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^2$
70/30	30	DMSO	54	$5 \cdot 10^6$	$3.2 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^2$
70/30	1	DMSO	1.8	$5 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^3$
70/30	2	DMSO	3.6	$2 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^3$
70/30	1	CHXN	3.6	$2.5 \cdot 10^5$	$6.3 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^3$
70/30	2	CHXN	7.2	$6 \cdot 10^5$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^3$
60/40	10	DMSO	18	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^2$
55/45	5	CHXN	18	$10^6$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$6.4 \cdot 10^2$
55/45	10	CHXN	36	$1.5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^2$

Как видно из рис. 5 и 6,  $\tau$  увеличивается с ростом температуры при приближении к фазовому переходу в соответствии с (4), что отражает явление критического замедления. Рис. 6 иллюстрирует температурную зависимость  $1/\tau$  для пленки ЛБ 55/45 при нагревании и охлаждении, которая обнаруживает температурный гистерезис в области фазового перехода. Следует отметить, что для ультратонких пленок ЛБ в один и два переноса явление критического замедления выражено очень слабо (рис. 5). В соответствии с (4) были определены значения кинетического коэффициента  $\xi$  для пленок ЛБ разной толщины (константа Кюри–Вейсса  $C = 10^3$  К [5]).

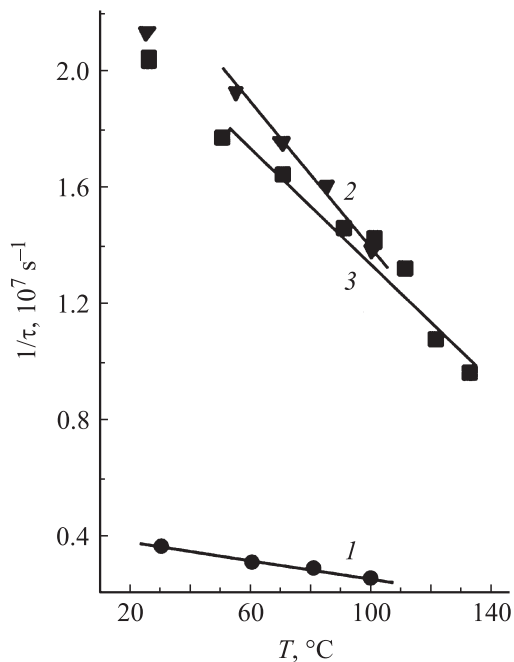


Рис. 5. Температурные зависимости  $1/\tau$  для пленок состава 70/30 толщиной 7.2 (1) и 54 nm (2) и для пленки состава 75/25 толщиной 18 nm (3).

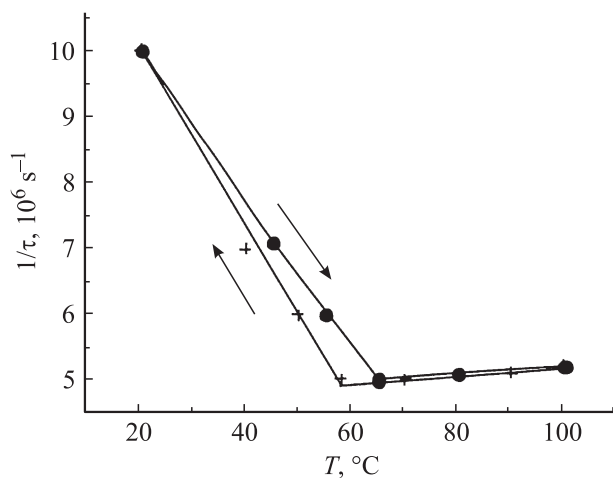


Рис. 6. Температурные зависимости  $1/\tau$  для пленки состава 55/45 толщиной 36 nm при нагревании и охлаждении. Стрелки показывают направление изменения температуры.

Как видно из таблицы, для пленок ЛБ в один и два переноса время релаксации  $\tau$  и величина  $\xi$  в несколько раз превышают значения  $\tau$  и  $\xi$  для более толстых пленок ЛБ. В случае нанопленок это можно объяснить эффектом сцепления полярных молекул с подложкой, что означает наличие преимущественного направления поляризации.

#### 4. Заключение

Исследования процесса переключения [2] позволили оценить величину  $\xi \approx 10^8 - 10^{11} V \cdot m \cdot s \cdot C^{-1}$  и соответственно получить высокие значения времени переключения  $t_0 \approx 10^{-3} - 10$  s. Эти значения на много порядков больше величин  $\tau$  и  $\xi$ , полученных из измерений диэлектрической релаксации, что вызвано разной природой кинетического параметра  $\xi$  в различных явлениях:

диэлектрической релаксации и сегнетоэлектрического переключения.

## Список литературы

- [1] А.М. Лотонов, А.С. Иевлев, Н.Д. Гаврилова, К.А. Верховская, С.Г. Юдин. ФТТ **48**, 1101 (2006).
- [2] В.М. Фридкин. УФН **176**, 203 (2006).
- [3] Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто, А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм. УФН **170**, 247 (2000).
- [4] T. Furukawa. Phase Trans. **18**, 143 (1989).
- [5] К.А. Верховская, Н.И. Кузнецова, Н.Д. Гаврилова, А.М. Лотонов. Высокомолекуляр. соединения Б **44**, 1422 (2002).
- [6] A. Tolstousov, R.V. Gaynutdinov, R. Tadros-Morgane, S.G. Yudin, A.L. Tolstikhina, H. Kliem, S. Ducharme, V.M. Fridkin. Ferroelectrics **354**, 99 (2007).
- [7] Л.Д. Ландау, И.Т. Халатников. ДАН СССР **96**, 496 (1954).
- [8] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 239 с.